

Um die Ergebnisse, die bei 0° C mit stark bewegten Keimen gewonnen waren, noch weiter zu stützen, machte Verf. noch einige Versuche bei dieser Temperatur in anderer Anordnung, indem er zunächst im Versuchsgefäß einen Kristallkuchen ausschied, dann die übersättigte Lösung dazu brachte und unter Umrühren die Kristallisation vorstatten gehen ließ. Bei diesen mit ruhenden Keimen ausgeführten Kristallisationen konnte, da die Oberfläche der als Keim wirkenden Kristallfläche kleiner war, als bei den mit bewegten Keimen ausgeführten Versuchen, die stärkere Konzentrationsabnahme im ersten Augenblick nicht beobachtet werden. Dagegen zeigte sich in Uebereinstimmung mit den früheren Versuchen, daß bei 0° die Reaktion nach der zweiten Ordnung verläuft. Der Uebergang des Kristallisationsvorgangs von einer Reaktion zweiter Ordnung liegt nach den Versuchen des Verf. bei ungefähr 13° C.

Es wurden nun noch eine Reihe von Auflösungs- und Kristallisationsversuchen in Kaliumsulfatlösungen unter Zusatz von Farbstoffen ausgeführt. Während die Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen durch Zusatz von Farbstoffen nicht beeinflusst wird, wirkt dieser auf die Kristallisationsgeschwindigkeit stark bremsend. Diese verzögernde Wirkung beruht wahrscheinlich darauf, daß der Farbstoff dadurch, daß er vom Kristall adsorbiert wird, die zur Kristallisation erforderliche Substanz aus der adsorbierten Schicht verdrängt. Dabei wird in den Lösungen bei Anwesenheit von Farbstoff mit derselben Geschwindigkeitskonstante eine scheinbare, bei höherer Konzentration liegende Gleichgewichtslage erreicht, wie bei Abwesenheit desselben das wirkliche Gleichgewicht sich einstellt. Das Auftreten des scheinbaren Gleichgewichtes kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß der Farbstoff mit dem Kaliumsulfat in der adsorbierten Schicht eine Art Verbindung bildet, welche sich mit ihren Dissoziationsprodukten in der Lösung, dem Kaliumsulfat und dem Farbstoff, sehr schnell ins Gleichgewicht setzt. Nur dann, wenn in der Lösung mehr Kaliumsulfat ist, als dem Dissoziationsgleichgewicht der Verbindung entspricht, kann dieses kristallisieren. Ist das geschehen, so ist das scheinbare Gleichgewicht erreicht. Dann befinden sich nebeneinander im Ungleichgewicht festes Kaliumsulfat und die Adsorptionsverbindung, und der Dissoziationsdruck der Verbindung ist höher, als der Lösungsdruck des Kaliumsulfats. Es müßte also die Verbindung freiwillig zerfallen und das Kaliumsulfat sich weiter ausscheiden. Von der Geschwindigkeit, mit welcher nun die Adsorptionsverbindung in ihre Bestandteile zerfällt, wird es dann abhängen, ob nach Erreichung des scheinbaren Gleichgewichtes die Konzentration der Lösung an Kaliumsulfat noch bis zum stabilen Gleichgewicht heruntergeht.

Grube.

Magini, R., Ueber die Messungen der Oberflächenspannung. (Rend. R. Accad. dei Lincei [3] 20, 1, 30–37, 1911.)

Verfasser studiert den Einfluß der Luft auf die Oberflächenspannung des Wassers, indem er die Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen anwendet. Das Wasser ist frisch destilliert und gelüftet. Es geht aus den Versuchen hervor, daß nach Beseitigung aller anderen Einflüsse auch die reine Luft die Oberflächenspannung des Wassers herabdrückt.

Aequimolekulare Lösungen der Stereoisomeren: Fumar- und Maleinsäure weisen die gleiche Ober-

flächenspannung auf (0,25 n Lösungen in 95 prozentigem Alkohol).

Absoluter Aethylalkohol gibt bei 15° $\alpha = 2,378 \text{ mg/mm} = 23,33 \text{ dyne/cm}$. Bei niedrigeren Temperaturen kann man Bestimmungen in flüssigem Alkohol bis zum Schmelzpunkt (–112°) ausführen, und man bemerkt dann, daß die Oberflächenspannung eine lineare Funktion der Temperatur ist. Auch unter der Schmelztemperatur (112°) scheinen in der zähen Flüssigkeit (Glas) die gefundenen Werte auf derselben Geraden zu liegen.

Vz.

Ebler, E., und Fellner, M., Ueber die Adsorption radioaktiver Substanzen durch Kolloide. Methoden zur Anreicherung und Isolierung radioaktiver Substanzen. (Zeitschr. f. anorg. Chem. 78, 1–30, 1912.)

Verfasser zeigen in dieser sehr gründlichen, durch quantitativ-experimentelles Material reichlich gestützten Untersuchung, daß den Gelen (hier insbesondere dem SiO_2 -Gel) eine ganz hervorragende Fähigkeit zur Adsorption radioaktiver Substanzen zukommt. Es sollen hier nur in großen Zügen einige bedeutungsvolle Allgemeinergebnisse der vorliegenden Arbeit behandelt werden. Genaueres muß in der Originalabhandlung nachgelesen werden¹⁾.

Von großer Wichtigkeit für die Anreicherung bzw. Trennung radioaktiver Substanzen von anderen Beimengungen erwies sich die „fraktionierte Adsorption“, die darin besteht, daß man z. B. Lösungen, welche in der Volumeneinheit geringere Mengen radioaktiver Substanzen enthalten, mit Kieselsäuregel [verwendet wurde ein solches der annähernden Zusammensetzung $4 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ — also mit etwa 18–19 Proz. Wasser²⁾] schüttelt, hierauf die Kieselsäure abdekantiert und mit Flußsäure verjagt, dann eindampft, den erhaltenen aktiven Rückstand löst und die Lösung mit neuer Kieselsäure behandelt, ein Verfahren, welches man bis zur gewünschten Reinheit der Präparate öfters wiederholt. In vielen Fällen ist diese Trennungsmethode (z. B. vom Barium) den gewöhnlichen analytischen Methoden, die häufig mit nicht unbedeutenden Materialverlusten verbunden sind, vorzuziehen; denn sie ist einfacher und führt in größeren Radioaktivitätsintervallen zum gleichen Ziele.

Die experimentelle Bestimmung der vom SiO_2 -Gel adsorbierten Mengen radioaktiver Substanz im Vergleich mit dem nicht adsorbierten Anteil erfolgte nun in der Weise, daß Verfasser die Aktivität des aus dem Gel nach obigem Verfahren gewonnenen Rückstandes, sowie die Aktivität des Eindampfrückstandes der überstehenden Flüssigkeit (cf. oben) elektrometrisch prüften (Wulf'sches Quarzfadenelektrometer mit direkt aufgesetzter Ionisierungskammer). Die Aktivität des adsorbierten Anteiles³⁾ überwog die des nichtadsorbierten jedesmal erheblich. Dieser hier für das Experiment ausgenutzten Adsorptionsfähigkeit des Gels der Kieselsäure für radioaktive Stoffe kommt auch in der Natur eine große Bedeutung, u. a. bei der Verteilung der Radioelemente in radioaktiven Mineralquellen auf die verschiedenen Quellenbestandteile⁴⁾, zu (Gas, Wasser, Sedimente, Mutterlaugen, Absätze in Quellspalten usw.). Mitwirkend sind hierbei noch

¹⁾ Vgl. auch den in der Abteilung Chemie auf der 83. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte (Karlsruhe 1911) von E. Ebler gehaltenen Vortrag. Ref. Koll.-Zeitschr. 9, 158 (1911).

²⁾ Das Gel wurde vorzugsweise durch Hydrolyse von Siliziumtetrachloriddampf gewonnen. Vgl. E. Ebler und M. Fellner. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 44, 1915 (1911).

³⁾ Gemessen in Volt-Stunden.

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 72, 260 (1911).

andere anorganische Kolloide, wie Eisen-, Mangan-, Aluminiumhydroxyd, Arsenverbindungen usw., wenn auch in geringerem Maße als die Kieselsäure. Die adsorbierende Eigenschaft des Mangandioxydhydrates für Radiumsalze wurde von den Verfassern gleichfalls geprüft und erkannt.

Großes theoretisches Interesse beansprucht sodann die auf dem angedeuteten Wege der fraktionierten Adsorption möglicherweise durchführbare Abtrennung des inaktiven Bleis aus Radiobleigemischen. Gelingt diese Trennung vollkommen, so wäre die Grundlage geschaffen für die Erbringung des direkten experimentellen Beweises, daß Blei das inaktive Endprodukt der Radiumzerfallsreihe ist.

Auch die Aufnahme von Radiumemanation durch Kieselsäuregel und -sol wurde von den Verfassern

eingehend untersucht. Die experimentellen Daten können an dieser Stelle nicht wiedergegeben werden.

Die fraktionierte Adsorption gestattet ferner eine Trennung der Bestandteile von Uran-Uran X-Gemengen, also u. a. eine Gewinnung hochaktiver Uran-X-Präparate.

Medizinisches Interesse verdient die von den Verfassern ausgesprochene Möglichkeit, bestimmte radioaktive Stoffe an bestimmter Stelle im Organismus zur Wirkung zu bringen, indem man die radioaktiven Substanzen durch Adsorption an solche organische Kolloide bindet, die im Körper an bestimmten Orten unter Abgabe der radioaktiven Substanz zerfallen.

W. Bachmann.

Arbeiten über allgemeine Kolloidchemie.

Slade, R. E., Ueber Natriumaluminatlösungen. (Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 261—265, 1911.)

Aus der elektrischen Leitfähigkeit von Natriumaluminatlösungen, die durch Sättigung von Natronlauge mit gelatinösem Aluminiumhydroxyd entstehen, folgert A. Hantzsch, aus ihrer Gefrierpunktniedrigung folgern A. A. Noyes und W. R. Whitney, daß hier das Salz einer ein basischen Säure vorliegt. Im Gegensatz dazu fand W. Herz (Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 155, 1900) das Atomverhältnis von Aluminium zu Natrium gleich 1:3, was auf ein dreibasisches Verhalten des Aluminiumhydroxyds hindeuten würde. Verfasser schließt sich auf Grund eigener Versuche der erstgenannten Annahme an und wendet auf die hier vorwaltenden physiko-chemischen Verhältnisse theoretische Ueberlegungen an.

Carl Schorr.

Herz, W., Die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds. (Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 403, 1911.)

Verfasser hält gegenüber den vorstehend referierten Mitteilungen R. E. Slade's, dem er mangelhafte Versuchstechnik vorwirft, das Ergebnis seiner früheren Arbeit aufrecht. Er verweist ferner auf die Möglichkeit, daß beim Altern des Aluminiumhydroxyds Formen entstehen könnten, die in Natronlauge noch schwerer löslich sind, als wie es im Verhältnis Aluminium zu Natrium gleich 1:3 zum Ausdruck kommt.

Carl Schorr.

Slade, R. E., Die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Natronlauge. (Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 1, 1912.)

Mit Sorgfalt ausgeführte Löslichkeitsbestimmungen ergeben, daß Aluminiumhydroxyd in dünner Schicht — bei fast gleichem Wasserverlust — viel rascher altert, d. h. seine Löslichkeit vermindert, als in dicker Schicht. Das von W. Herz gefundene Verhältnis von Aluminium zu Natrium gleich 1:3 scheint nur ein Zufall zu sein, indem das zufällige „Alter“ des Herz'schen Hydroxyds diesem Atomverhältnis entsprach. Dagegen wird die Beobachtung von Herz bestätigt, daß die gelöste Menge Aluminiumhydroxyd der Konzentration der Natronlauge proportional ist.

Carl Schorr.

Cambi, L., Ueber die amorphen Zustände des Siliziums. (Rend. R. Accad. dei Lincei [5] 20, I, 440—442, 1911.)

Aus schwarzem Siliziumsulfid gewinnt Verfasser Produkte, die als amorphes Silizium zu betrachten

sind. Dasselbe besitzt andere physikalische Eigenschaften als das von anderen Forschern geschilderte amorphe Silizium; es hat eine klare gelbrote Farbe, besitzt bei einem Prozentsatz von 96 Si ein spezifisches Gewicht von 2,08. Bei Erhitzung verliert es allmählich seine Eigenschaften. Nach Verfasser sind die Zustände des Siliziums bedingt durch das Vorhandensein von Gemischen unbeständiger Formen, die zum Uebergang in die beständige Form (kristallinisches Silizium) Neigung zeigen.

Vz.

Pappadà, N., Ueber die Koagulation des Kupferferrozyanids. (Gazz. chim. ital. 41, II, 470—475, 1911.)

Zwischen diesem Kolloid und dem Berlinerblau besteht eine große Analogie. Die Elektrolyten bewirken fast augenblicklich Ausflockung eines Niederschlages von der gleichen Farbe der Lösung. Die an verschiedenen konzentrierten Lösungen ausgeführten Versuche ergaben, daß Lösungen von nicht dissoziierten organischen Verbindungen in keiner Konzentration die Koagulation des Kupferferrozyanids bewirken. Letzteres ist ein negatives Kolloid; die Koagulation wird durch die Natur des Kations bedingt, bei einwertigen Kationen steigt die Wirkung mit dem Zunehmen des Atomgewichts vom Li zum Cs, also ist die Größenordnung $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$. Das Anion übt auf die Koagulation keinen merklichen Einfluß. Die Koagulationswirkung steigt mit der elektrischen Ladung des Kations in folgender Ordnung: $\text{M}''' > \text{M}'' > \text{M}'$ an.

Vz.

Pappadà, N., Ueber die Koagulation des Ferrihydroxyds. (Gazz. chim. ital. 21, II, 476—495, 1911.)

Verfasser untersucht die koagulierende Kraft von Elektrolyten auf verschiedene verdünnte, mit der Graham'schen Methode dargestellte Ferrihydroxydlösungen, da sich in verdünnten Hydrosolen das Verhalten der verschiedenen Elektrolyte leichter bestimmen läßt. Nach monatelanger Dialyse erhält man vollständig chlorfreie Lösungen. Auch hier bewirken die Elektrolyte eine sofortige Koagulation. Die Versuche lassen auf ein analoges Verhalten wie bei den übrigen kolloiden Lösungen schließen; nur wird in diesem Falle die Koagulation durch das Anion hervorgerufen, man muß also in folgedessen annehmen, daß die kolloiden Teilchen des Ferrihydrats mit positiver Elektrizität geladen sind. Die einwertigen Anionen Cl' , Br' , J' ,