

koeffizienten Durch Extrapolation dieser Formel und der ebenfalls von A. Einstein aufgestellten Diffusionsformel für Emulsionen auf Lösungen mit großen Molekülen läßt sich die Zahl  $N$  der Moleküle im Grammolekül bestimmen. Bei einer einprozentigen Zuckerlösung findet man  $N = 70 \times 10^{22}$ . E. M.

Duclaux, Jacques, und Wollman, Frau E., **Osmotischer Druck der Kolloide.** (Compt. rend. 152, 1580 - 1583, 1911.)

Wie Versuche gezeigt haben, ist der osmotische Druck kolloider Lösungen im allgemeinen der Konzentration nicht proportional, sondern ändert sich viel rascher als diese. Mit den meisten der zur Zeit bestehenden Theorien über die Kolloide ist diese Tatsache schwer vereinbar, denn danach müßte angenommen werden, daß der osmotische Druck der Lösung der Anzahl der Teilchen, d. h. ihrer Konzentration proportional sei, da jedes Teilchen so wie ein gewöhnliches Molekül einen Druck ausübt. Der Widerspruch ließe sich heben, wenn es sich um konzentrierte Lösungen handelte, dann könnten die Abweichungen wie bei einem stark komprimierten Gas erklärt und durch eine ähnliche Theorie wie die van der Waals'sche verstanden werden. Bei den Kolloiden treten diese aber schon in äußerst verdünnten Lösungen und bei den geringsten Drucken auf. Die Erscheinung kommt also der kolloiden Natur der Lösung selbst zu, denn der osmotische Druck eines Kristalloids wie Zucker bleibt der Konzentration bis zu einem Gehalt von 34 Proz. und einem Druck von 25 Atmosphären streng proportional. Die Verfasser untersuchen nun die Beziehung zwischen Konzentration und Druck in den weitesten Grenzen an einer kolloiden Lösung von Nitrozellulose in Azeton, die noch in Konzentrationen von nahezu 20 Proz. flüssige Lösungen gibt. Als halbdurchlässige Membran diente denitriertes Kollodium. Die Genauigkeit der Messungen betrug etwa 5 Proz. Die Konzentration ist durch den Trockenrückstand bei 100° bestimmt und in Grammen pro Liter ausgedrückt, der Druck in Zentimeter Wasser. Die am weitesten voneinander entfernten Drucke stehen im Verhältnis von 1:1500. Die Messungen ergeben für:

|               |        |      |      |      |      |      |       |      |
|---------------|--------|------|------|------|------|------|-------|------|
| $c$           | = 1,16 | 3,65 | 8,33 | 18,8 | 46,2 | 67,2 | 106,3 | 141  |
| $P$           | = 0,62 | 2,68 | 10   | 25,4 | 105  | 210  | 502   | 963  |
| $\frac{P}{c}$ | = 0,53 | 0,70 | 0,96 | 1,35 | 2,27 | 3,13 | 4,72  | 6,83 |

Das Verhältnis  $\frac{P}{c}$  ist also nichts weniger als konstant und die Änderungen sind auch für schwache Konzentrationen stark wie für hohe. Setzt man 0,45 als Grenzwert des Verhältnisses für unendlich kleine Konzentrationen, so hat sich dieser Wert schon für eine Konzentration von 0,8 Proz. und einem Druck von 0,01 Atmosphären verdoppelt, während die entsprechende Verdoppelung bei einem Gas, etwa Stickstoff, erst bei 1000 Atmosphären erreicht wäre, wo seine Dichte der des Wassers gleichkommt. Daß die Erscheinungen also nicht vergleichbar sind, zeigt auch eine Betrachtung der Formel von van der Waals, deren Anwendung hier unannehmbare Ergebnisse liefert. Berechnet man sie für die Konzentrationen 1 Proz., 4,5 Proz. und 8 Proz., so führt sie für die Temperatur von 25° zu der Beziehung

$$(P - 0,0225 c^2) \left( \frac{1}{c} - 0,0076 \right) = 0,795.$$

Sie würde für die Konzentration von 10 Proz. zu  $P = 556$  führen anstatt 450, für  $c = 132$  gibt sie einen unendlichen Druck, obwohl man bis  $c = 180$  gehen kann, und für die geringsten Drucke gibt sie das Verhältnis  $\frac{P}{c} = 0,795$  statt 0,45. Sie steht aber auch

in Widerspruch zur Theorie, indem sie zu der Annahme eines negativen inneren Druckes führt, da der Koeffizient zu dem Ausdruck von  $c^2$  negativ ist. Eine Theorie, die diesem besonderen Verhalten der kolloiden Lösungen Rechnung trägt, ist schon aufgestellt worden (Journ. de Chim. phys. 7, 433; Koll.-Zeitschr. 7, 93); sie ist bis jetzt die einzige annehmbare. Sie betrachtet die Kolloide als eine besondere Klasse von Elektrolyten. Damit würde übereinstimmen, daß diese Theorie, die für wässrige Lösungen aufgestellt ist, auch auf Lösungen von Nitrozellulose in Azeton anwendbar ist, denn diese zeigen eine merkliche elektrische Leitfähigkeit, eine Tatsache, die nach den übrigen Theorien sich um so weniger voraussehen ließ, als die Nitrozellulose in trockenem Zustand ein beinahe vollkommener Isolator ist ein einfach an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Häutchen hat bei 25° C einen spezifischen Widerstand von  $2,10^7$  Megohm fast wie das Glas und da sie zu einer Reihe von Körpern gehört, die in gewöhnlicher Lösung die Elektrizität nicht leiten. E. M.

Duclaux, J., **Anwendung der kinetischen Gastheorie auf die Untersuchung der Erscheinungen der Katalyse.** (Compt. rend. 152, 1176 - 1179, 1911.)

J. Duclaux geht von dem Gedanken aus, daß in Gasräumen von molekularen Dimensionen, die miteinander durch kleinste Oeffnungen in Verbindung stehen, Drucke und Temperaturen sehr verschieden sein können. Die Temperatur eines Gases ist ja durch die mittlere kinetische Energie seiner Molekel bestimmt. Diese haben nicht alle die gleiche Geschwindigkeit. Versteht man unter der Temperatur eines Molekels eine seiner lebendigen Kraft proportionale Größe, so enthält ein bestimmtes Gasvolumen Moleküle aller Temperaturen. Nach der bekannten Maxwell'schen Formel ist die Anzahl der Molekel, die wärmer oder

kälter als die Gasmasse sind, sehr beträchtlich. Beispielsweise hat der hundertste Teil der Moleküle eines Gases von 300° absoluter Zählung (= +27° C) eine höhere Temperatur als 800° C, und der tausendste Teil mehr als 1300° C. Denkt man sich einen abgeschlossenen Gasraum von sehr kleinen Dimensionen in Verbindung mit einem gewissen Gasvolumen, und nimmt man an, daß ein sehr warmes Molekül eindringt, so wird, wenn die Oeffnung klein genug ist, dieses Molekül nicht wieder heraustreten, ohne seinen Ueberschuß an lebendiger Kraft den anderen mitgeteilt zu haben, so daß die Temperatur in dem kleinen Gasraum merklich ansteigen wird. Enthält er z. B. 10 Moleküle, so wird durch den Eintritt eines Moleküls von 1300° C die mittlere Temperatur von 27° auf 150° ansteigen. Das kann ungefähr  $10^7$  mal in einer Sekunde geschehen, wenn die Oeffnung einen Durchmesser von  $1 \mu\mu^2$  hat. Der Eintritt zweier Molekel von 1300° nacheinander ( $10^4$  mal in der Sekunde) erhöht die Temperatur von 27° auf 250° usw. Umgekehrt wird es bei sehr