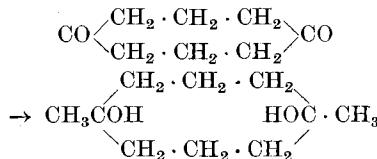


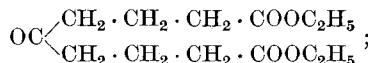
## Versuche zur Synthese des Acht-ringes.

Das zweite Ziel, welches ich gleichzeitig verfolgte, betraf die Synthese von Kohlenstofffachtringen, speziell des 1,5-Dimethylcyclooctadiens (1,5). Dies Ziel erscheint mir jetzt aussichtsreicher, obwohl ich es anfänglich für viel komplizierter als das erste gehalten habe. Meine Versuche gehen darau hinaus, ein Cyclooktadien, sei es nun das 1,5 oder ein isomeres, synthetisch zu gewinnen. Dieses würde sich wahrscheinlich mit Grignards Reagens umsetzen zu

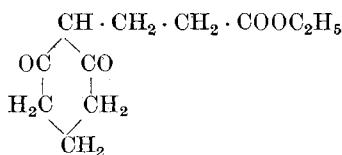


und daraus leicht 2 Mol. Wasser abspalten.

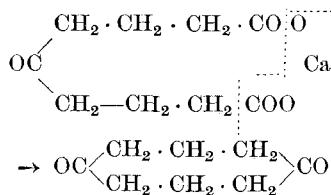
So ließ ich Trimethylenbromid auf das von Perkin jun. bereitete Dinatriumsalz des Trimethylendimalonesters einwirken, man hätte auf diese Weise zu der Cyclooctandiecarbonsäure gelangen können; der Weg, wie man cyclische Carbonsäuren in Ketone umwandeln kann, ist ja bekannt. Trimethylenbromid schließt indessen nicht den Achtring, sondern verkettet 2 Mol. Trimethylendimalonester. Weiter wurde aus 2 Mol. Jodpropionsäureester und Dinatriumacetondicarbonsäureester der Homohydrochelidonsäureester dargestellt.



Dieser Ester kondensiert sich unter Alkoholaustritt bei der Einwirkung von Natriumäthylat zu einem Ring. Dieser Ring hätte der Achtring sein können, allein man mußte in Rücksicht ziehen, daß hier auch die Möglichkeit für die Bildung des Sechsringes vorlag. Die Entscheidung war leicht zu treffen. Im zweiten Fall mußte ein Dihydroresorcin-derivat.



entstehen, dieses konnte man aus Natriumdihydroresorcin und Jodpropionsäureester synthetisch erhalten. Bei der Realisation zeigte sich, daß die beiden Körper aus Homohydrochelidonsäure und Dihydroresorcin identisch waren. Die trockene Destillation des Calcium- oder Bleisalzes der Homohydrochelidonsäure



ergab so geringe Ausbeuten an teerigem Öl, daß die Versuche über die Homohydrochelidonsäure da-

mit aufgegeben werden müssten. Diese Beispiele, die ich einer größeren Anzahl von unbefriedigend verlaufenen Versuchen entnommen habe, zeigen zur Genüge, mit wie großen Schwierigkeiten die Synthese von Achtringen verknüpft ist.

Über neuere Resultate will ich noch nicht referieren.

Ich möchte zum Schluß auf ein Ziel hinweisen, welches dem Kautschukchemiker bei seinen Experimenten vorschweben muß. Ich habe gezeigt, daß aus dem Kautschuk und der Guttapercha ohne große Schwierigkeit die Lävulinsäure entsteht, andererseits ist bekannt, daß dieselbe Säure aus Kohlehydraten bzw. Stärke gewonnen werden kann. Diese pflanzenphysiologischen Beziehungen sind für die Technik von weittragendster Bedeutung; gelänge es nämlich, die Lävulinsäure durch geeignete Reduktion in Kautschuk zurückzuverwandeln, so wäre die Möglichkeit gegeben, aus Stärke Kautschuk zu bereiten, und die Landwirtschaft könnte ihre stärkeführenden Produkte in lukrativerer Weise als bisher verwenden. Die ungeheuren Schwierigkeiten, die der Realisierung des Problems entgegenstehen, sind mir wohl bewußt, die bisherigen herrlichen Erfolge der deutschen Chemie und Technik lassen mich aber in dieser Richtung voll Vertrauen in die Zukunft blicken.

# Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1906.

Von EMIL ABEL.

(Eingeg. den 12.4. 1907.)

Wir folgen dem Einteilungsprinzip unserer Berichte über die Vorjahre und beginnen mit der Übersicht über die Arbeiten aus dem Gebiete der Elektrochemie nicht wässriger Lösungen. Hierbei soll, wie auch stets im folgenden, nicht sowohl möglichste Vollständigkeit, als vielmehr tunlichst bündige Hervorhebung der wichtigsten gewonnenen theoretischen Ergebnisse den leitenden Gesichtspunkt bilden.

P. Walden, wohl der tätigste und erfolgreichste Forscher auf genanntem Gebiete, hat in einer Reihe groß angelegter Untersuchungen, die sich über einen langen Zeitraum erstreckten, großenteils aber im Berichtsjahre zur Publikation gelangten, das elektrochemische Verhalten von Lösungen in organischen Solvenzien einer systematischen Bearbeitung unterzogen und nicht nur ein überaus großes und wertvolles Zahlenmaterial erbracht, sondern auch eine beträchtliche Anzahl überraschender Regelmäßigkeiten und Gesetzmäßigkeiten aufzeigen können. Die doppelt große Mannigfaltigkeit in der Wahl von Lösungsmittel und Gelöstem umging Walden dadurch, daß er „der Vielheit und Variabilität der Lösungsmittel eine Einartigkeit des aufzulösenden Elektrolyten entgegenstellte“; er wählte Tetraäthylammoniumjodid als „Normalelektrolyten“, und an der Hand dieses durch das Verhalten verschiedener Medien gleichsam willkürlich gezogenen „Querschnittes“ unter-

suchte er dessen Lösungen in den mannigfachsten organischen Solvenzien (Alkohole, Aldehyde, Säuren, Säureanhydride, Säurechloride und -bromide, Ester, Säureamide und -amine, Nitrile, Rhodanide, Senföle, Nitro- und Nitrosoverbindungen, Aldoxime, Ketone usw.) in bezug auf Leitfähigkeit<sup>1)</sup>, innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen<sup>2)</sup>, Molekulargröße<sup>3)</sup> des gelösten Normal-elektrolyten und schließlich hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen dem Lösungsvermögen der einzelnen Lösungsmittel und deren übrigen chemischen und physikalischen Eigenschaften<sup>4)</sup>. Von den mannigfach aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten sei die sehr annähernde Konstanz des Produktes aus maximalem Äquivalentleitvermögen und dessen Temperaturkoeffizienten und aus maximaler Leitfähigkeit und innerer Reibung, welch letztere Konstanz sich sogar als von der Temperatur unabhängig erwies, besonders hervorgehoben. Zur Eruiierung der Molekulargröße, die zu einem Vergleich zwischen dem aus Leitfähigkeits- und osmotischen Bestimmungen berechneten Dissoziationsgrade führen sollte, bediente sich Walden ebullioskopischer Messungen, und die gleiche Methode verwertete er im Verein mit M. Centnerszwer<sup>5)</sup>, um den Molekulargrundzustand einiger Salze in Pyridinlösungen festzustellen. Hier hatte Schröder<sup>6)</sup> vor einiger Zeit auf einige Anomalien hingewiesen, die jedoch von Walden und Centnerszwer in keinem Falle bestätigt werden konnten; das Verhalten der Salze in Pyridinlösungen erwies sich den Lösungen in flüssigem Schwefelkohlenstoff merklich analog. Die Erwagung, ob die Raoult-van't Hoff-Bekmannsche Formel für die molekulare Siedepunktserhöhung auch auf Lösungsmittel mit anormaler Dampfdichte anwendbar wäre, bewog E. Beckmann<sup>7)</sup> gleichfalls zur Prüfung des ebullioskopischen Verhaltens einer Reihe von organischen Lösungsmitteln, und zwar insbesondere aliphatischer Säuren; die Untersuchung führte zu dem theoretisch notwendigen und auch wohl schon bekannten Resultate, daß die Siedekonstante auch in solchen Fällen sich nach der vielbenutzten thermodynamischen Formel

$$E = \frac{0,02 T^2}{w}$$

berechnen läßt. Einen ähnlichen Nachweis, teilweise in Anschluß an frühere Arbeiten Beckmanns<sup>8)</sup>, führte auch G. M. Lewis<sup>9)</sup>, welcher auf thermodynamischem Wege zeigen konnte, daß die Raoult-schen Gesetze unmittelbar auch auf Lösungsmittelgemische mit konstantem Siedepunkt übertragbar seien, sofern die üblichen Voraussetzungen, genügende Verdünnung und Gültigkeit der Gasgesetze für die Dämpfe, zutreffen. Im Vereine mit Gib<sup>10)</sup> und Gabel<sup>11)</sup> untersuchte E. Beckmann,

- 1) Z. physikal. Chem. **54**, 129 (1906).
- 2) Z. physikal. Chem. **55**, 207 (1906).
- 3) Z. physikal. Chem. **55**, 281 (1906).
- 4) Z. physikal. Chem. **55**, 683 (1906).
- 5) Z. physikal. Chem. **55**, 321 (1906).
- 6) Z. anorg. Chem. **44**, 1 (1904).
- 7) Z. physikal. Chem. **57**, 129 (1906.)
- 8) Z. physikal. Chem. **53**, 129 (1905).
- 9) J. Am. Chem. Soc. **28**, 766 (1906).
- 10) Z. anorg. Chem. **51**, 96 (1906).
- 11) Z. anorg. Chem. **51**, 236 (1906).

dem bekanntlich in der Vervollkommenung der ebullioskopischen Methode eine führende Stellung zu kommt, in dem von ihm konstruierten Apparate die Molekulargröße einiger anorganischer Verbindungen in siedendem Chinolin, dann in Brom, flüssigem Chlor, in Zinn-tetrachlorid, Arsentrichlorid, Phosphortrichlorid, Antimontrichlorid, ferner die des Indigo<sup>12)</sup> gleichfalls in siedendem Chinolin und einigen anderen organischen Solvenzien, nicht ohne gleichzeitig seine ebullioskopischen Resultate mit den auf kryoskopischem Wege erhaltenen zu vergleichen. — P. h. W. Robertson<sup>13)</sup> führte kryoskopische Messungen an Kohlenwasserstoffen in Phenollösungen durch.

Für den Parallelismus, welcher nach der Nernst-Thomson'schen Hypothese zwischen Dielektrizitätskonstante und dissoziierender Kraft besteht, finden sich in den bereits referierten Arbeiten P. Waldens<sup>14)</sup> wertvolle Anhaltspunkte; man vergleiche in dieser Hinsicht auch die mathematisch gehaltenen Ausführungen von M. Brillouin<sup>15)</sup>.

Auf die ausgedehnten Untersuchungen von B. D. Steele, D. McIntosh und E. H. Archibald<sup>16)</sup> über die Rolle der verflüssigten Halogenwasserstoffsäuren als leitende Lösungsmittel wurde schon im Vorjahr hingewiesen. Das Halogen Jod löst nach G. N. Lewis und P. Wheler<sup>17)</sup> KJ unter Bildung von Lösungen, die den Strom ebenso gut leiten, wie die bestleitenden wässrigen Lösungen, doch zeigte ihre molekulare Leitfähigkeit insofern eine Anormalität, als sie ein Maximum aufweist; bei dieser Gelegenheit werfen die Autoren eine wichtige Frage auf: Welcher Art ist die wahrscheinlich gar nicht so unbeträchtliche Eigenleitfähigkeit des Jods? Ist die Leitfähigkeit metallischer oder elektrolytischer Natur? Welche sind die Ionen? Eine Beantwortung kann zunächst noch nicht gegeben werden. — Das elektrische Leitvermögen von Gemischen aus Brom und Äther behandelt W. Plotnikow<sup>18)</sup>, das von Lösungen der Kaliumhalogenide in Äthyl- und Methylalkohol D. Steinquist<sup>19)</sup>.

In einer sehr ausführlichen Studie, die sich ihrerseits wieder an frühere Veröffentlichungen der Verfasser anschließt, verfolgen H. C. Jones, E. C. Bingham, L. MacMaster<sup>20)</sup> den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung von Lösungen gewisser Salze in Lösungsmittelgemischen von Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton; sie legen das Hauptgewicht auf die Beziehung zwischen den bei den einzelnen Mischungen auftretenden Fluiditäts- und Leitfähigkeits-

12) Berl. Berichte **39**, 264 (1906).

13) Proc. Chem. Soc. **22**, 82 (1906); J. chem. soc. **89**, 567 (1906).

14) Z. physikal. Chem. **54**, 129 (1906).

15) Ann. Chim. [8] **7**, 289 (1906).

16) Z. physikal. Chem. **55**, 129 (1906).

17) Z. physikal. Chem. **56**, 179 (1906).

18) Z. physikal. Chem. **57**, 502 (1906).

19) Arkiv für Kemi **2**, Heft 25, 1 (1906). — Einzelne, dem Ref. schwer zugängliche Publikationen wurden, wie im Vorjahr, so auch heuer nach dem Chem. bzw. Phys.-Chem. Zentralbl. referiert.

20) Am. Chem. J. **36**, 325 (1906); Z. physikal. Chem. **57**, 193, 257 (1906).

minimas bzw. -maximas und ziehen zu deren Erklärung Änderungen der Dimensionen der Ionenhüllen heran; von den vielen weiteren Details der Arbeit sei nur noch erwähnt, daß die Verfasser in Lösungen von Kobaltchlorid in einzelnen Aceton-gemischen einen negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit aufzeigen konnten, einen der nicht so sehr häufigen Fälle der Abnahme elektrolytischer Leitfähigkeit mit der Temperatur, die jedoch die Theorie<sup>21)</sup> vorherschen läßt. Die Fortsetzung und Weiterführung dieser Arbeit hat Jones im Vereine mit Ch. A. R ou l l e r<sup>22)</sup> unternommen. Aus einer Untersuchung D u t o i t s<sup>23)</sup>, an der eine Reihe von Mitarbeitern beteiligt ist, läßt sich entnehmen, in welchem Umfange das K o h l r a u s c h-sche Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen und das O s t w a l d-sche Verdünnungsgesetz in Lösungen von Salzen in einer Reihe von organischen und anorganischen Lösungsmitteln gültig ist; in großen Verdünnungen gelangt man zu einer sehr guten Bestätigung der elektrolytischen Dissoziations-theorie. Daß das Massenwirkungsgesetz für verdünnte ätherische Lösungen von  $\text{HNO}_3$  gilt, konnte P. B o g d a n<sup>24)</sup> durch eine Reihe von Verteilungs-versuchen nachweisen.

In einer Notiz, über die schon im Vorjahr berichtet wurde, ventilierte E. B a u r<sup>25)</sup> die Frage der Verteilung eines Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln und gelangte zu der Vermutung, daß die Jonenkonzentrationen im Verteilungsgleichgewichte sich verhalten wie die dritten Potenzen der bezüglichen Dielektrizitätskonstanten; einzelne Gesetzmäßigkeiten, auf die von P. Walden<sup>26)</sup> in seinen bereits zitierten Arbeiten hingewiesen worden war, die aber nach Ansicht des Ref. einer weitergehenden Verallgemeinerung nicht wohl fähig sind, schienen nun B a u r s Ansicht zu bekräftigen<sup>27)</sup>; eine Folge dieser Auffassung wäre das Nichtauftreten elektrischer Doppelschichten (Potentialdifferenzen) an der Berührungsfläche zweier verschiedenphasiger Lösungen. Anderer Anschauung ist E. A b e l<sup>28)</sup>; er zeigt weiterhin auf Grund thermodynamischer Betrachtungen, daß ein Vergleich zwischen der Größe der Lösungstensionen eines Elementes in zwei verschiedenen Lösungsmitteln nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse nicht durchführbar erscheine; indem galvanische Kombinationen, aufgebaut aus Lösungen in zwei verschiedenen Solvenzien, über das Verhältnis der bezüglichen Lösungstensionen keinen Aufschluß zu geben vermögen, und weist darauf hin, daß diese bereits vielfach diskutierte Frage bisher eine mißverständliche Beurteilung erfahren haben dürfte. Hierher scheinen dem Ref. auch — wenigstens so-

<sup>21)</sup> Arrhenius, Z. physikal. Chem. **4**, 96 (1889).

<sup>22)</sup> Am. Chem. J. **36**, 427 (1906).

<sup>23)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 642 (1906).

<sup>24)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 489 (1906).

<sup>25)</sup> Z. f. Elektrochem. **11**, 860 (1905).

<sup>26)</sup> Z. physikal. Chem. **54**, 129; **55**, 683 (1906).

<sup>27)</sup> E. B a u r, Über die Beziehung zwischen elektrolytischer Dissoziation und Dielektrizitätskonstante; Z. f. Elektrochem. **12**, 725 (1906).

<sup>28)</sup> Z. physikal. Chem. **56**, 612 (1906).

<sup>29)</sup> Vortrag auf der IX. Generalvers. d. Am. Elektroch. Ges.; Chem. Zentralbl. 1907, I, 220.

weit er sich aus dem ihm bloß im Referat zugänglichen Bericht ein Urteil bilden konnte — die von L. K a h l e n b e r g und A. S. M c D a n i e l<sup>29)</sup> ausgeführten Messungen über Potentialdifferenzen zwischen Mangan- bzw. Bleisuperoxyd und verschiedenen wässerigen und nichtwässerigen Lösungen zu gehören. Gänzlich unberührt von diesem Einwande bleibt indessen eine hübsche Untersuchung von I. H u n t W i l s o n<sup>30)</sup>, der an Ketten aus methyl- und äthylalkoholischen  $\text{AgNO}_3$ -Lösungen die N e r n s t-sche Formel für Konzentrationsketten sehr gut bestätigt fand. Hingegen kann der Ref. einer sehr ausführlichen, ins biologische Gebiet hinübergregenden Arbeit M. C r e m e r s<sup>31)</sup> über die Ursachen der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, die sich zugleich als Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten darstellen soll, in mehrfacher Beziehung nicht bepflichten; eine nähere Kennzeichnung des abweichenden Standpunktes muß hier unterbleiben.

Das gemeinsame Merkmal der vorstehend genannten Arbeiten liegt in der Frage nach der Beeinflussung des Verhaltens der Lösung durch die Natur des Lösungsmittels. Diese Frage ergibt sich aber nicht nur bei — ich möchte sagen — unstetiger Veränderung des lösenden Mediums, wie sich eine solche durch den Wechsel des Solvens ausdrückt, sondern gewissermaßen auch bei dessen stetiger Variierung, hervorgerufen durch Eingriffe in das Lösungssystem von nicht so weittragender Bedeutung, daß wir hiermit geradezu den Begriff eines radikalen Vertauschens des Lösungsmittels verbinden würden. Als exakter Maßstab einer derartigen Veränderung des Mediums darf wohl dessen Dampfdruck gelten; ein Lösungsmittel ist vom thermodynamischen Standpunkte dann unverändert, wenn (bei gleicher Temperatur) dessen Dampfdruck der gleiche geblieben ist. Von diesem strengen Standpunkte variiert, nach den bekannten Prinzipien der Dampfdruckbeeinflussung, die Natur des Solvens notwendig schon mit jeder Variation der Konzentration des Gelösten. Liegt aber diese Variation in solchen Breiten, daß die relative Dampfdruckerniedrigung, die das Lösungsmittel hierdurch erfährt, nur eine ganz geringfügige ist, so wird mit großer Annäherung das Medium als „unverändert“ gelten können, und zwar in um so höherem Grade, je größer die Verdünnung der Lösung ist. Auch unter diesem Gesichtswinkel betrachtet, nimmt also das so weit und erfolgreich ausgebauten Gebiet d e r v e r d ü n n t e n L ö s u n g e n eine exzeptionelle Stellung ein gegenüber dem wohl viel allgemeineren, aber bei weitem komplizierteren Falle b e l i e b i g k o n z e n t r i e r t e r L ö s u n g e n, bei denen die im eben genannten thermodynamischen Sinn auftretende „Veränderung“ des Lösungsmittels in molekulartheoretischem Sinne die Frage nach der „Beteiligung“ des Lösungsmittels aufwirft. Und dies wieder naturgemäß sowohl für wässerige als für nichtwässerige Lösungen.

Daß — zunächst bei wässerigen Lösungen, auf die sich ja aus naheliegenden Gründen das Interesse der Forscher vorerst konzentriert — diese Beteiligung des Lösungsmittels in einer H y d r a -

<sup>30)</sup> Am. Chem. J. **35**, 78 (1906).

<sup>31)</sup> Z. f. Biol. **41**, 562 (1906).

tation sowohl der Moleküle als der Ionen gelegen ist, kann nun wohl nach den Forschungen Jones und seiner Schüler als erwiesen betrachtet werden. In einer nun auch in deutscher Sprache erschienenen Arbeit<sup>32)</sup>, über die schon im Vorjahr berichtet wurde<sup>33)</sup>, resumiert Jones die bisher erhaltenen Ergebnisse und präzisiert auch deren Stellung zur allgemeinen Theorie der (verdünnten) Lösungen. Die Tatsache, daß ein Teil des Wassers mit der gelösten Substanz verbunden ist und daher nicht als Lösungsmittel wirkt, muß die „aktive Masse“ des Wassers geringer als die effektiv vorhandene erscheinen lassen; unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird sich wohl, vielleicht in Zusammenhang mit der van der Waals'schen Gasgleichung, späterhin eine Theorie der konzentrierten Lösungen entwickeln lassen. Von der alten Hydrattheorie, als deren überragendster Vertreter wohl der jüngst verstorbene Mendelejew gelten kann, die aber den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes nicht standhalten konnte, unterscheidet sich die neue Hydrattheorie dadurch fundamental, daß sie der gelösten Substanz die Bildung einer ganzen Reihe von Hydraten zuschreibt, deren Zusammensetzung nach dem Massenwirkungsgesetze von der Konzentration der Lösung abhängig ist. Ähnliche Anschauungen wurden in den letzten Jahren auch von W. Biltz entwickelt; über den Arbeitsanteil beider Forscher entspann sich eine Polemik<sup>34)</sup>, die jedoch sachlich kaum von Interesse ist.

Einen hübschen Beitrag zur Hydratation in Lösung lieferte G. N. Lewis<sup>35)</sup>; er zeigte, welche Rolle die aktive Masse des Wassers beim Farbwechsel einer Kobalt- oder Kupferchloridlösung spielt, die mit einem farblosen Chlorid versetzt wird. Material zu dieser Frage, aber auf völlig verschiedenem Wege, wird auch von G. Buchbök<sup>36)</sup> einerseits, von I. Livingston, R. Morgan und C. W. Kanolts<sup>37)</sup> andererseits erbracht; beide bedienen sich im Prinzip der von Nernst und einzelnen seiner Schüler ausgearbeiteten Methode, eine wässrige Lösung in Gegenwart von Nichtelektrolyten zu elektrolysieren und durch sehr genaue Analysen die Konzentrationsänderungen an den Elektroden in bezug auf den Nichtelektrolyten festzustellen. Beide kommen zu dem Resultate ziemlich weitgehender Anlagerung des Lösungsmittels an die Ionen; so berechnet Buchbök für unendlich verdünnte Salzsäure eine Verknüpfung von  $4H_2O$ -Molekülen an 1 Cl'-Ion; aus Morgan und Kanolts mit Pyridin- und Alkoholhaltigen  $AgNO_3$ -Lösungen ausgeführten Versuchen folgt eine Anlagerung von Pyridin- bzw. Alkoholmolekülen an  $Ag$ -Ionen, und hier berühren sich diese Forscher wohl auch einigermaßen mit den von Jones<sup>38)</sup> in Aussicht gestellten weiteren Untersuchungswegen, welche die schon jetzt in bejahendem Sinne zu beantwortende Frage betreffen sollen, ob gelöste Stoffe imstande sind, sich auch mit anderen Lösungsmitteln als mit Wasser zu verbinden,

<sup>32)</sup> Z. physikal. Chem. **55**, 385 (1906).

<sup>33)</sup> Am. Chem. J. **34**, 290 (1905).

<sup>34)</sup> Z. physikal. Chem. **56**, 463, **57**, 244 (1906).

<sup>35)</sup> Z. physikal. Chem. **56**, 223 (1906).

<sup>36)</sup> Z. physikal. Chem. **55**, 563 (1906).

<sup>37)</sup> J. Am. Chem. Soc. **28**, 572 (1906).

<sup>38)</sup> Z. physikal. Chem. **55**, 385 (1906).

eine Frage, die einer Theorie konzentrierter nichtwässriger Lösungen naturgemäß vorangehen muß.

Und noch von ganz anderer Seite her wird die Hydrattheorie gestützt. Wenn nämlich die Ionen Wasserhüllen mit sich führen, so muß diese Erscheinung in der Beweglichkeit der Ionen oder, mit anderen Worten, in der elektrolytischen Leitfähigkeit zum Ausdruck gelangen; dies zeigte Ch. G. Carroll<sup>39)</sup> für wässrige und auch für methylalkoholische Lösungen, indem er gewisse Beziehungen zwischen der Beweglichkeit verschiedener Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln an der Hand einer plausiblen Annahme von Kugelhüllen aus mitgeführtem Lösungsmittel ungewöhnlich erklären konnte. Und da im allgemeinen mit steigender Temperatur eine Abspaltung von Wassermolekülen und damit eine Erhöhung der Ionenbeweglichkeit eintritt, so müssen die stärkst hydratisierten Ionen den größten Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens haben; diesen bündigen Schluß findet H. C. Jones<sup>40)</sup> gut bestätigt. — Übrigens läßt sich auch der oben erwähnte Befund Waldens<sup>41)</sup> von der Konstanz des Leitfähigkeit<sup>42)</sup>-Viscosität-Produktes im Sinne mitgeführter assoziierter Flüssigkeitsteilchen verwerten, wodurch diese merkwürdige Beziehung eine wohlmotivierte Deutung findet; man vergleiche hierüber die Bemerkungen von P. Walden<sup>43)</sup> und auch von N. Lemcke<sup>44)</sup>.

So ist es denn erfreulich zu verfolgen, wie sich allmählich der Theorie idealer, d. i. äußerst verdünnter wässriger Lösungen das allgemeinere und größere Problem der Theorie beliebiger Lösungen anfügt. Stets ja entwickelt sich die Theorie in aufsteigender Linie vom Einfacheren, Durchsichtigeren zum Komplizierteren, Verwickelteren; an Einfachheit und Durchsichtigkeit aber hat kaum eine Theorie je mehr geleistet als die van't Hoff-Arrhenius'sche der verdünnten wässrigen Lösungen. Und gleich wie im Vorjahr, so sei auch heuer an dieser Stelle betont, daß sich alle Ergänzungen und Ausgestaltungen nicht gegen, sondern nur neben dieser Theorie entwickeln können und entwickeln werden. Bedauerlich ist es daher, wenn arbeits tüchtige Männer, wie L. Kahleberg, ihre Arbeitskraft und ihr experimentelles Geschick fort dauernd in den Dienst einer wenig fruchtbaren Sache stellen, wie dies auch im Berichtsjahre geschehen ist<sup>45)</sup>; er wird von E. Cohen<sup>46)</sup> widerlegt. Auch H. E. Armstrong<sup>47)</sup> Anschauungen über den Ursprung der osmotischen Vorgänge wird man kaum beipflichten können.

Zur Theorie der Lösungen bringen I. E. Trevor<sup>48)</sup>, G. N. Lewis<sup>49)</sup> und I. I. van

<sup>39)</sup> Am. Chem. J. **36**, 594 (1906).

<sup>40)</sup> Am. Chem. J. **35**, 445 (1906).

<sup>41)</sup> Z. physikal. Chem. **55**, 207 (1906).

<sup>42)</sup> Gemeint ist Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung.

<sup>43)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 77 (1906).

<sup>44)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 1134 (1906).

<sup>45)</sup> The Journ. of Phys. Chem. **10**, 141 (1906).

<sup>46)</sup> Chemisch Weekblad **3**, 290 (1906).

<sup>47)</sup> Proc. royal Soc. **78A**, 264 (1906).

<sup>48)</sup> The Journ. of phys. Chem. **10**, 392 (1906).

<sup>49)</sup> J. Am. Chem. Soc. **28**, 569 (1906).

Laar<sup>50)</sup> Beiträge auf mathematischer, Earl of Berkeley und E. G. I. Hartley<sup>51)</sup>, W. Spence<sup>52)</sup> und P. S. Barlow auf experimenteller Grundlage indem sie um möglichst präzise Messung des osmotischen Druckes bemüht sind, und zwar letzterer in verdünnter wässriger<sup>53)</sup> und alkoholischer<sup>54)</sup>, die erstgenannten insbesondere in konzentrierter Lösung. — A. Thiel<sup>55)</sup> beschreibt einen Versuch zur Demonstration der Osmose.

Schon mehrfach wurde vorhin der thermodynamischen Forschungsrichtung gedacht und der unbedingten Sicherheit des Zutreffens ihrer Postulate. Diese strenge Thermodynamik wurde im Berichtsjahre in einer hochbedeutsamen Arbeit Nernsts<sup>56)</sup> durch eine hypothetische Annahme ergänzt, die den längst vergeblich gesuchten Schlüssel birgt zur Lösung der großen Frage nach dem Zusammenhang zwischen Wärme (Gesamtenergie [U]) und Affinität (A) bei chemischen Prozessen. Geleitet durch Beobachtungen an konzentrierten Systemen schloß Nernst, daß A und U nicht nur, wie bekannt, beim absoluten Nullpunkte der Temperatur, sondern auch in nächster Nähe des absoluten Nullpunktes einander gleich seien, und durch diese schon an und für sich sehr plausible Annahme ward er in den Stand gesetzt, die thermodynamisch unbestimmte Integrationskonstante J vorauszuberechnen, die sich durch Integration der die Beziehung zwischen A und U enthaltenden Gibbs-Helmholz'schen Gleichung:

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

ergibt. Es zeigte sich, daß die Integrationskonstante J und mit ihr — wie man vielleicht mit einer gewissen Berechtigung sagen kann — in weiterer Folge auch die chemischen Gleichgewichte additiver Natur sind, indem sich J darstellen läßt als Summe gewisser, den einzelnen an der Reaktion beteiligten reinen Stoffen zu kommenden Stoffkonstanten, den sogen. „chemischen Konstanten“, die sich ihrerseits wieder aus rein physikalischen (thermischen) Messungen ermitteln lassen. So ist denn hiermit mit einem Schlag der Weg eröffnet, um nicht nur wie bisher die Änderung des Gleichgewichtes mit der Temperatur, sondern das Gleichgewicht selbst auf Grund von Wärmemessungen vorhersagen zu können, ein Resultat, dessen Bedeutung auch vom Standpunkte der theoretischen Elektrochemie gar nicht überschätzt werden kann; denn ist die Reaktionsenergie vorausberechenbar, so ist es auch die elektromotorische Kraft, die ja bekanntlich ein Maß der freien Energie darstellt. In der Tat konnte so Nernst auf einem Wege, der in seinen Anfängen bis auf gewisse Eigen-

<sup>50)</sup> Z. physikal. Chem. **54**, 750 (1906); die Ausführungen gelten der Hydrattheorie.

<sup>51)</sup> Proc. royal Soc. **77A**, 156 (1906).

<sup>52)</sup> Proc. royal Soc. **77A**, 234 (1906).

<sup>53)</sup> Proc. Cambridge Phil. Soc. **13**, 229 (1906).

<sup>54)</sup> Phil. Mag. [6] **11**, 595 (1906).

<sup>55)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 229 (1906).

<sup>56)</sup> Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906, 1.

schaften der reinen Salzsäure, des reinen Wasserstoffs und des reinen Chlors zurückführt, die elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette in vorzüglicher Übereinstimmung mit der direkten Messung berechnen (1,168 Volt für 6fach normale HCl, bei 30°, während Dolezalek<sup>57)</sup> seinerzeit 1,160 Volt gefunden hatte).

Die hohe Bedeutung der Nernstschen Arbeit, die außerdem noch vielfache Hinweise auf Gesetzmäßigkeiten enthält, die im einzelnen hier nicht angeführt werden können, zeigte sich schon im Berichtsjahre darin, daß sie alsbald eine Reihe von weiteren Publikationen zur Folge hatte, die teils rechnerisch, teils experimentell neues Belegmaterial erbrachten. Abgesehen von ergänzenden Berechnungen, die Nernst<sup>58)</sup> selbst anstelle, sei auf E. C. Binghams Ausführungen über die Beziehung zwischen Dampfdruck und chemischer Zusammensetzung<sup>59)</sup> und zwischen Verdampfungswärme und Siedepunkt<sup>60)</sup> hingewiesen, ferner auf die ein ähnliches Thema behandelnden Rechnungen v. Jüptners<sup>61)</sup>, sowie von Ph. A. Guye<sup>62)</sup>, in welchen die auch von Nernst herangezogene, bekannte van der Waals'sche Dampfdruckformel neuerlich diskutiert wird. Letztere gibt die von O. Brüll<sup>63)</sup> gemessenen Dampfspannungen flüssigen Ammoniaks gut wieder. Auf die neue und durch die genannten Arbeiten verifizierte Form, welche die Troutonsche Regel der Konstanz des Quotienten aus molekularer Verdampfungswärme und absoluter Siedetemperatur durch Nernst erhalten hat, kann hier nur hingewiesen werden.

In experimenteller Beziehung erhielt das neue Wärmetheorem eine weitere Bestätigung durch die Arbeiten, welche Nernst im Vereine mit v. Wartenberg über die Dissoziation des Wasserdampfes<sup>64)</sup> und der Kohlensäure<sup>65)</sup>, im Vereine mit K. Jellinek<sup>66)</sup> über das N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gleichgewicht ausgeführt hatte, und auf die teilweise schon im vorjährigen Berichte hingewiesen werden konnte. Hier möchte ich nur noch das elektrochemisch wichtigste Resultat hervorheben, daß sich die elektromotorische Kraft der Knallgaskette sowohl aus dem Dissociationsgleichgewichte des Wasserdampfes, als auch aus dem neuen Wärmesatze übereinstimmend zu 1,232 Volt für 17° ergab (mit einer Unsicherheit von wenigen Millivolts); nach mancherlei Schwankungen und Abänderungen dürfte der angegebene Wert nunmehr als ziemlich feststehend und endgültig angesehen werden können; er erhält übrigens eine wesentliche

<sup>57)</sup> Z. physikal. Chem. **26**, 334 (1898).

<sup>58)</sup> Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. Berlin 1906, 933.

<sup>59)</sup> J. Am. Chem. Soc. **28**, 717 (1906).

<sup>60)</sup> J. Am. Chem. Soc. **28**, 723 (1906).

<sup>61)</sup> Z. physikal. Chem. **55**, 738 (1906).

<sup>62)</sup> Z. physikal. Chem. **56**, 461 (1906).

<sup>63)</sup> Ann. de Phys. [4] **21**, 170 (1906).

<sup>64)</sup> Z. physikal. Chem. **56**, 513, 534 (1906).

<sup>65)</sup> Z. physikal. Chem. **56**, 548 (1906).

<sup>66)</sup> W. Nernst, Über die Bildung von NO bei hohen Temperaturen, Z. anorg. Chem. **49**, 213 (1906); K. Jellinek, Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickoxyd und Abhängigkeit derselben von der Temperatur, Z. anorg. Chem. **49**, 229 (1906).

Stütze durch Kombination des von Vogel von Falkenstein<sup>67)</sup> untersuchten Gleichgewichtes des Deacon-Prozesses mit dem Chlor-Wasserstoff-Gleichgewichte, wie es sich aus der Chlorknallgaskette berechnet, dann durch die bekannten Messungen H a b e r s<sup>68)</sup> über das Kohlenelement und die Knallgaskette bei hohen Temperaturen, zu denen nun H a b e r im Verein mit L. B r u n e r<sup>69)</sup> einen Nachtrag bringt, der die inzwischen bekannt gewordenen N e r n s t - v. W a r t e n b e r g schen Ergebnisse verwertet<sup>70)</sup>. Und noch von ganz anderer Seite erhielt die in Rede stehende Zahl eine überraschende Bestätigung, nämlich durch eine mit großer Präzision durchgeführte thermodynamische Überlegung G. N. L e w i s<sup>71)</sup>, welcher aus dem von ihm ermittelten<sup>72)</sup> Silber-Silberoxyd-Sauerstoffgleichgewicht und auf Grund einiger ergänzender elektromotorischer Bestimmungen das Potential der Sauerstoffelektrode fast übereinstimmend mit obiger Angabe berechnen konnte. Erwägt man die Weite des für einen theoretisch nicht geschulten Chemiker kaum übersehbaren Umweges, auf welchem dieses Resultat in bestem Einklange mit Ergebnissen erhalten wurde, die selbst wieder nur durch das Band logischer Verkettungen mit direkten Experimentalzahlen zusammenhängen, und bedenkt man, daß die Weite des Weges die Sicherheit der gewonnenen Schlüsse nicht zu beeinträchtigen vermag, so wird wohl niemand ohne ein Gefühl der Bewunderung an den Erfolgen vorbeigehen können, welche die physikalische Chemie in verhältnismäßig kurzer Zeit errungen hat. Und so verläßlich sind die solcher Art gezogenen Folgerungen, daß ebenso wie sich für eine gegebene Temperatur der betreffende Gleichgewichtszustand vorhersagen läßt, man umgekehrt aus dem analytisch festgelegten Gleichgewichte die betreffende Temperatur bestimmen kann. Auf diese Weise können chemische Reaktionen thermometrische Dienste leisten; man ersehe darüber v. W a r t e n b e r g s Arbeit<sup>73)</sup> über die Festlegung hoher Temperaturen mit Hilfe der beiden Wärmesätze. — Einen sehr guten Überblick über die Postulate der Thermodynamik findet man in den exakt durchgeführten Studien I. N. B r ö n - s t e d s<sup>74)</sup> zur chemischen Affinität.

Mit anderer Versuchsanordnung als bei Nernst - v. W a r t e n b e r g , aber mit ähnlichen Resultaten wurde das Wasserdampf- und Kohlensäuredissoziationsgleichgewicht auch von I. L a n g - m u i r<sup>75)</sup>, und wieder in anderer Weise und auch von etwas anderem Standpunkte aus von L. L ö w e n s t e i n<sup>76)</sup> untersucht. An dieser Stelle sei

<sup>67)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 763 (1906).

<sup>68)</sup> Z. f. Elektrochem. **11**, 593 (1905).

<sup>69)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 78 (1906).

<sup>70)</sup> Vgl. auch Z. f. Elektrochem. **12**, 415 (1906); Z. anorg. Chem. **51**, 245, 289, 356 (1906), auf welche Publikationen H a b e r s und seiner Mitarbeiter weiter unten zurückgekommen werden soll.

<sup>71)</sup> J. Am. Chem. Soc. **28**, 158 (1906); Z. physikal. Chem. **55**, 465 (1906).

<sup>72)</sup> J. Am. Chem. Soc. **28**, 139 (1906); Z. physikal. Chem. **55**, 449 (1906).

<sup>73)</sup> Berichte der Deutsch. Physikal. Ges. **4**, 97 (1906).

<sup>74)</sup> Z. physikal. Chem. **55**, 371; **56**, 645 (1906).

<sup>75)</sup> J. Am. Chem. Soc. **28**, 1357 (1906).

<sup>76)</sup> Z. physikal. Chem. **54**, 707, 715 (1906).

noch weiterhin einzelner Arbeiten gedacht, welche, Gasgleichgewichte und Gasreaktionsgeschwindigkeiten betreffend, wohl nicht mehr streng in den Rahmen dieses Berichtes gehören, dennoch aber ihres Interesses halber nicht unerwähnt bleiben sollen; hier möchte ich nennen: F. H a b e r und F. F l e i s c h m a n n<sup>77)</sup> und W. M o l d e n - h a u e r<sup>78)</sup>, über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf MgCl<sub>2</sub>, S. t. J a h n s<sup>79)</sup>, F. r. F i s c h e r s und F. r. B r a e h - m e r s<sup>80)</sup>, F. r. F i s c h e r s und H. M a r x<sup>81)</sup>, E. W a r b u r g s und G. L e i t h a u s e r s<sup>82)</sup> von recht verschiedener Fragestellung ausgehende Beiträge zur Kenntnis und Darstellung des Ozons, bzw. des Stickoxyds, A. F i n d l a y s<sup>83)</sup> Notiz über die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Teslaentladung, ganz insbesondere aber jene Untersuchungen, die zur Klärung des technisch so bedeutsamen Problems der Verwertung des Stickstoffs der Luft beigetragen haben, ein Thema, das auf der letztjährigen (XIII). Hauptversammlung der deutschen Bunsengesellschaft zur Diskussion gestellt war. Zur befragten Frage sprachen F o e r s t e r<sup>84)</sup>, N e r n s t<sup>85)</sup>, L e B l a n e<sup>86)</sup>, K l a u d y<sup>87)</sup>, E r l w e i n<sup>88)</sup>. Man wird bemerken, welch unmittelbar befruch- tenden Einfluß auf diesen Gegenstand, soweit er die Stickstoffverwertung durch Luftverbrennung betraf, jene Ergebnisse ausgeübt haben, die in Ver- folg der Untersuchung des N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gleichgewichtes erhalten worden waren. Und in diesem Zusammen- hange sei auch auf eine Reihe schöner Experi- mentaluntersuchungen verwiesen, die A. G r a u und F. r. R u ß<sup>89)</sup> ganz jüngst über die Luftverbren- nung im elektrischen Flammenbogen veröffentlichten.

Im vorangehenden wurden wesentlich drei große Arbeitsgruppen herausgegriffen, je nachdem sie die Elektrochemie n i c h t w ä s s e r i g e r Lösungen, die Konstitution k o n z e n t r i e r t e r w ä s s e r i g e r Lösungen und sich anschließende Fragen und endlich t h e r m o d y n a m i s c h e oder thermodynamisch zugängliche Probleme betrafen. Daß hiermit keineswegs scharfe Trennungslinien, höchstens Richtungslinien gegeben werden sollten, wie sie der Forschungstätigkeit die Wege zu weisen pflegen, liegt auf der Hand. Insbesondere thermodynamische Erwägungen wird man auch im folgenden aller- orten aufzeigen können. Gleichwie im Vorjahr so- llen auch heuer die weiteren Arbeiten, soweit sie wässerige Lösungen betreffen, vom Standpunkte einer Zweiteilung referiert werden, je nachdem sie die V o r g ä n g e i m I n n e r n d e s E l e k t r o - l y t e n oder V o r g ä n g e a n d e n E l e k t r o -

<sup>77)</sup> Z. anorg. Chem. **51**, 336 (1906).

<sup>78)</sup> Z. anorg. Chem. **51**, 369 (1906).

<sup>79)</sup> Z. anorg. Chem. **48**, 260 (1906).

<sup>80)</sup> Berl. Berichte **39**, 940 (1906).

<sup>81)</sup> Berl. Berichte **39**, 2557 (1906).

<sup>82)</sup> Ann. der Phys. [4] **20**, 734, 743, 751 (1906).

<sup>83)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 129 (1906).

<sup>84)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 525, 529 (1906).

<sup>85)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 527 (1906).

<sup>86)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 541 (1906).

<sup>87)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 545 (1906).

<sup>88)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 551 (1906).

<sup>89)</sup> Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien, math.-nat. Kl., **115**, IIa, Dez. 1906.

den behandeln. Wir beginnen mit der erstgenannten Gruppe:

W. Palmaer<sup>90)</sup> gibt eine etwas modifizierte Ableitung der bekannten Kohlrauschschen Gesetze der unabhängigen Wanderung der Ionen und überträgt dieselbe auf beliebige Elektrolyten, soweit dieselben nur zwei Ionenarten zu entsenden vermögen; auch schlägt derselbe<sup>91)</sup> ein einfaches Modell zur Illustration der Konzentrationsänderungen während der Elektrolyse vor. Eine insbesondere für Unterrichtszwecke nützliche Ableitung der fundamentalen van't Hoff'schen Gesetze für verdünnte Lösungen gibt R. Luther<sup>92)</sup>. Durch recht ingeniose Modifikation ihrer schon im Vorjahr referierten neuen Methode zur Messung der Überführungszahlen<sup>93)</sup>, die sehr genaue Resultate liefert, konnten R. B. Denison und B. D. Steele<sup>94)</sup>, zwei sehr verdiente Forscher auf diesem Gebiete, die Hydrolysenkonstante schwächer (organischer) Säuren, sowie in weiterer Folge die Dissoziationskonstante der betreffenden Basen berechnen. Wie an der Hand der Leitfähigkeitsänderung die Verseifung von Methylacetat durch Natronlauge verfolgt werden kann, zeigt J. Walker<sup>95)</sup>, während Hollard<sup>96)</sup> aus der Art der Variation der Leitfähigkeit bei Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf die Bildung komplexer Salze schließt. Die Arbeiten P. H. Blackman<sup>97)</sup>, welcher den Begriff der „Atomleitfähigkeit“ einführt, und von J. C. Sammis<sup>98)</sup>, welcher Leitfähigkeit und „chemische Aktivität“ parallel setzt, seien bloß der Vollständigkeit halber genannt.

Die Suche nach dem Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Viscosität von Lösungen führte W. R. Bousfield<sup>99)</sup> und T. H. Laby und G. A. Corse<sup>100)</sup> zu interessanten molekularetheoretischen Betrachtungen und Aufstellung des Begriffes „Ionenradius“, wobei auch manches Argument zugunsten hydratisierter Ionen gewonnen wird. E. C. Bingham<sup>101)</sup> schreibt der Fluidität eines Gemisches analog der Leitfähigkeit additive Eigenschaft zu; daß dann die Viscosität eine hyperbolische Funktion der Zusammensetzung ist, folgt aus rein algebraischen Gründen.

Die Nernstsche Theorie der Diffusion von Elektrolyten wird von R. G. Durrant<sup>102)</sup> an einer großen Zahl von Säure- und Salzlösungen vollinhaltlich bestätigt. Zur Bekräftigung und Demonstration der elektrolytischen Dissoziationstheorie geben auch die zahlreichen Diffusionsver-

suche von G. Brunni und B. L. Vanzetti<sup>103)</sup> reiches Material.

F. Kohlrausch<sup>104)</sup> konnte zeigen, daß die Leitfähigkeit des Wassers durch Becquerelstrahlen nur eine kaum nennenswerte Erhöhung erfährt, die wahrscheinlich einer etwas vermehrten Löslichkeit der Gefäßwände zuzuschreiben ist, ferner auch<sup>105)</sup>, daß die Leitfähigkeit wässriger  $\text{RbBr}_2$ -Lösungen keine tieferen Anomalitäten aufweist. In einer Notiz L. Bruners<sup>106)</sup> findet man den kürzesten Weg verzeichnet, der von den Beweglichkeiten der Ionen zu deren absoluter Geschwindigkeit führt, F. Bartram<sup>107)</sup> publiziert in Fortsetzung früherer Arbeiten mit der Theorie gut übereinstimmende Werte der Leitfähigkeiten wässriger Lösungen von Salz- und Säuregemischen, H. Dannenmeier<sup>108)</sup> gibt eine Anwendung der Ionentheorie auf physiologische Probleme, G. Brizard<sup>109)</sup> bringt Angaben über das Leitvermögen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in Mischungen aus Schwefelsäure und Wasser. Einen Versuch zur Erklärung der scheinbaren (?) großen Beweglichkeiten von  $\text{H}^-$  und  $\text{OH}^-$ -Ion in Wasser, der sich indes auf recht hypothetische Annahmen bezüglich der molekularen Konstitution wässriger Lösungen stützt, wird man bei W. Sutherlan<sup>110)</sup> finden; da ist der schon im Vorjahr erwähnte Standpunkt H. Dannenmeiers<sup>111)</sup> zu dieser Frage ein ungleich exakterer und begründeter, zumal hierzu gerade aus allerjüngster Zeit durch Hantusch und Kenneth S. Caldwell<sup>112)</sup> eine sehr bemerkenswerte Bestätigung vorliegt.

Die große Frage nach der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für starke Elektrolyte hat im abgelaufenen Jahre, wie auch nicht anders erwartet werden konnte, eine Erledigung, doch immerhin einige ergänzende Aufklärung gefunden. M. Lewin<sup>113)</sup> schließt aus Versuchen über Löslichkeitsbeeinflussungen, daß auch die starken Elektrolyte sich dem Massenwirkungsgesetze in verdünnter Lösung fügen, nur daß die obere Grenze der Gültigkeit dieses Gesetzes erheblich tiefer liegt als für schwache Elektrolyte; ähnlich wird das Problem von H. M. Dawson<sup>114)</sup> durch Verteilungsversuche angegangen. Daß für schwerlösliche starke Elektrolyte, wie  $\text{AgCl}$ , das Massenwirkungsgesetz (Konstanz des Löslichkeitsproduktes) strenge Gültigkeit hat, konnte R. C. Wells<sup>115)</sup> auf Grund seiner von ihm ausgearbeiteten „nephelometrischen“ Methode<sup>116)</sup> neuerdings nachweisen. Zahlreich sind ferner die Belege, die sich auf die Verwertung des Massenwirkungsgesetzes für schwache

<sup>90)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 509 (1906).

<sup>91)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 511 (1906).

<sup>92)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 97 (1906).

<sup>93)</sup> Proc. royal Soc. **76A**, 556 (1905); Z. physikal. Chem. **57**, 110 (1906).

<sup>94)</sup> Proc. Chem. Soc. **22**, 162 (1906); J. Chem. soc. **89**, 999, 1386 (1906).

<sup>95)</sup> Proc. royal Soc. **78A**, 157 (1906).

<sup>96)</sup> Bll. Soc. Chim. Paris (3) **35**, 1240 (1906).

<sup>97)</sup> Phil. Mag. [6] **11**, 416, **12**, 150 (1906); Chem. News **94**, 176 (1906); siehe auch Chem. News **93**, 248.

<sup>98)</sup> The Journ. of Phys. Chem. **10**, 593 (1906).

<sup>99)</sup> Proc. royal Soc. **77A**, 377 (1906).

<sup>100)</sup> Proc. Cambr. Phil. Soc. **13**, 288 (1906).

<sup>101)</sup> Am. Chem. J. **35**, 195 (1906).

<sup>102)</sup> Proc. royal Soc. **78A**, 342 (1906).

<sup>103)</sup> Atti K. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 705 (1906).

<sup>104)</sup> Ann. der Phys. [4] **20**, 87 (1906).

<sup>105)</sup> Ann. der Phys. [4] **20**, 96 (1906).

<sup>106)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 188 (1906).

<sup>107)</sup> Z. physikal. Chem. **56**, 225 (1906).

<sup>108)</sup> Pflügers Arch. **114**, 108 (1906).

<sup>109)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 1082 (1906).

<sup>110)</sup> Phil. Mag. [6] **12**, 1 (1906).

<sup>111)</sup> Z. f. Elektrochem. **11**, 249 (1905).

<sup>112)</sup> Z. physikal. Chem. **58**, 575 (1907).

<sup>113)</sup> Z. physikal. Chem. **55**, 113 (1906).

<sup>114)</sup> Z. physikal. Chem. **56**, 605 (1906).

<sup>115)</sup> The Journ. of Phys. Chem. **10**, 79 (1906).

<sup>116)</sup> Am. Chem. J. **35**, 99 (1906).

Elektrolyte beziehen, wobei zur Festlegung der Dissoziationskonstanten sehr verschiedenartige Wege eingeschlagen wurden. Die Methode der Inversion des Rohrzuckers und der Katalyse von Methylacetat verwandten Fr. Fichter und H. Müller<sup>117)</sup> zu Affinitätsmessungen an einbasischen ungesättigten Fettsäuren, auf calorimetrische Weise bestimmte E. Salm<sup>118)</sup> in Fortsetzung früherer Arbeiten die Stärke verschiedener Indicatoren, ein in Hinblick auf analytische Fragen sehr verdienstliches Unternehmen, das auch von F. H. Eijdeman<sup>119)</sup> in Angriff genommen wurde, während Walker<sup>120)</sup> und seine Schüler ihre Untersuchungen betreffend die Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte fortführten, ein Gegenstand, der in sehr ausführlicher Weise auch von H. Lundén<sup>121)</sup> behandelt wird. Hierher gehören auch die Arbeiten von H. Ley und A. Hantzsch<sup>122)</sup> über den Zustand von Pseudosäuren in wässriger Lösung, dann von H. Ley und K. Schäffer<sup>123)</sup> über Silbersalze von Säureamiden und Säureimiden, beide mit erheblichem Tatsachenmaterial, die letztere insbesondere auch ein hübsches Beispiel, welch mannigfacher Methoden sich die physikalische Chemie zur Erforschung der Konstitution wässriger Lösungen zu bedienen vermag. Und wie Affinitätskonstanten über die Konstitution gelöster (organischer) Säuren Aufschluß zu geben imstande sind, zeigt R. Wegscheider<sup>124)</sup> in Weiterführung seiner nun schon sehr zahlreichen Arbeiten auf diesem wichtigen Gebiete. Über die Affinitätskonstante einiger Produkte der Eiweißspaltung berichtet A. Kanzl<sup>125)</sup>. Zur physikalischen Chemie des Oxyhämoglobins bringen E. Abel und O. v. Fürtth<sup>126)</sup> einen Beitrag, der sein auf elektromotorischem Wege ermitteltes Alkalibindungsvermögen zum Gegenstand hat.

Eine schöne Arbeit lieferte I. Sand<sup>127)</sup>, indem er an dem Beispiel der Hydrolyse von Dichromat und Polymolybdat illustrierte, wie die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration durch Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der eine Jodid-Jodatlösung Jod in Freiheit setzt, bestimmt werden könnte; die Methode ist offenbar mehrfacher Verallgemeinerung fähig. An dieser Stelle sei auch eines Destillationsverfahrens gedacht, welches von A. Naumann<sup>128)</sup> und seinen Schülern speziell in bezug auf Hydrolyse von Ammoniumsalzen ausgearbeitet wurde, und

einer ähnlichen Methode von E. G. Hill<sup>129)</sup>. Theoretisch ungleich bedeutsamer sind die Mitteilungen von F. Dolezalek und K. Finkh<sup>130)</sup> zur Thermodynamik der heterogenen Hydrolyse, eine erfolgreiche Exemplifizierung jener thermodynamischen Überlegungen, welche Dolezalek<sup>131)</sup> über die Energieänderungen bei Konzentrationsverschiebungen in konzentrierten Lösungen seinerzeit angestellt hatte; die experimentelle Bestätigung erfolgte an dem Beispiel der Hydrolyse von Bleidisulfat.

W. Böttger<sup>132)</sup> setzte seine sehr exakten Löslichkeitsstudien fort und zwar an den schwerlöslichen Salzen AgCl, AgBr und AgCNS; die Löslichkeit wurde nach der klassischen Methode durch Leitfähigkeitsbestimmungen ermittelt und ergab sich in sehr guter Übereinstimmung mit der thermodynamischen Berechnung. Hier seien ferner genannt: H. W. Foote und G. A. Menges<sup>133)</sup> Löslichkeitsbestimmungen an schwerlöslichen Barium- und Calciumsalzen und M. Trautz<sup>134)</sup> und A. Anschütz<sup>135)</sup> Ermittlungen der Löslichkeit von Bariumhalogenaten. — Cuprosulfat und sein Gleichgewicht mit Kupfer und Cuprisalz wurde neuerdings von F. Foerster und F. Blankenburg<sup>136)</sup> behandelt.

Aus dem Gebiete der Kryoskopie und Ebulioskopie seien die außerordentlich exakten Untersuchungen von H. N. Morse, I. C. W. Frazer, B. S. Hopkins<sup>136)</sup>, E. I. Hoffmann und W. L. Kennon<sup>137)</sup> hervorgehoben, welche ihre schon im Vorjahr referierte wichtige Arbeit<sup>138)</sup> über den osmotischen Druck konzentrierter Rohrzuckerlösungen unter sorgfältiger Berücksichtigung aller Fehlerquellen mit wesentlich gleichem Hauptresultate fortsetzen. Zur Theorie der Gefrierpunktserniedrigung liegen Bemerkungen von W. D. Bancroft<sup>139)</sup> und I. B. Geibel<sup>140)</sup> vor; auch Meyer Wildermann<sup>141)</sup> überaus heftige und ungerechtfertigte Polemik gegen Nernst und Hausrath<sup>142)</sup> sei genannt. Sehr sorgfältige ebulioskopische Messungen mit reichem und vorzüglich stimmendem Zahlenmaterial röhren von S. M. Jonston<sup>143)</sup> her.

(Schluß folgt.)

<sup>117)</sup> Liebigs Ann. **348**, 256 (1906).

<sup>118)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 99 (1906).

<sup>119)</sup> Recueil trav. chim. Pays-Bas **25**, 83 (1906).

<sup>120)</sup> Proc. royal Soc. **78A**, 82, 103, 140 (1906); vgl. auch Z. physikal. Chem. **56**, 575 (1906), sowie auch Trans. Faraday Soc. 1. Jan. 1906.

<sup>121)</sup> Z. physikal. Chem. **54**, 532 (1906).

<sup>122)</sup> Berl. Berichte **39**, 3149 (1906).

<sup>123)</sup> Berl. Berichte **39**, 1259 (1906).

<sup>124)</sup> Monatshefte f. Chem. **26**, 1231 (1905).

<sup>125)</sup> Z. f. physiol. Chem. **47**, 476 (1906).

<sup>126)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 349 (1906).

<sup>127)</sup> Berl. Berichte **39**, 2038 (1906).

<sup>128)</sup> J. prakt. Chem. [2] **74**, 218, 249 (1906); siehe auch ebenda, S. 209, wo die bisherigen Verfahren zur Bestimmung der Hydrolyse übersichtlich zusammengestellt sind.

<sup>129)</sup> Proc. Chem. Soc. **22**, 204 (1906); J. chem. soc. **89**, 1273 (1906).

<sup>130)</sup> Z. anorg. Chem. **50**, 82 (1906).

<sup>131)</sup> Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. 1903, 90; Z. f. Elektrochem. **9**, 473 (1903).

<sup>132)</sup> Z. physikal. Chem. **56**, 83 (1906).

<sup>133)</sup> Am. Chem. J. **35**, 432 (1906).

<sup>134)</sup> Z. physikal. Chem. **56**, 236 (1906).

<sup>135)</sup> Berl. Berichte **39**, 4428 (1906).

<sup>136)</sup> Am. Chem. J. **36**, 1 (1906).

<sup>137)</sup> Am. Chem. J. **36**, 39 (1906).

<sup>138)</sup> Am. Chem. J. **34**, 1 (1905); vgl. auch Z. f. Elektrochem. **11**, 621 (1905).

<sup>139)</sup> The Journ. of Phys. Chem. **10**, 319 (1906).

<sup>140)</sup> Z. physikal. Chem. **55**, 315 (1906).

<sup>141)</sup> Ann. der Phys. [4] **19**, 432 (1906).

<sup>142)</sup> Ann. der Phys. [4] **17**, 1018 (1905).

<sup>143)</sup> Trans. of the Soc. of Edinburgh **45**, I, 193 (1906).