

höchst empfindlichen Assimilationsapparats mit ihren Folgen das Krankheitsbild beherrscht.

Von diesem Standpunkt aus rückt die bekannte Erscheinung der durch Rauchgase bewirkten Chlorophyllausbleichung für die Kausalerklärung in den Hintergrund, läßt sich jedoch ohne weiteres in den gegebenen Rahmen einfügen. Viele fluoreszierende organische Farbstoffe sind bei Sauerstoffgegenwart sehr lichtempfindlich und können, wie ich besonders beim Eosin und Chlorophyll nachwies, durch geringe Mengen neutralen Natriumsulfits lange Zeit vor Ausbleichung geschützt werden; hierbei wird das Sulfit in titrimetrisch meßbarem Maße zu Sulfat oxydiert. In diesem Fall stellt das Sulfit den Acceptor für die photooxydative Energie dar; fehlt dieses, so wird der Farbstoff selbst zum Acceptor, d. h. er bleicht infolge Oxydation aus. Daß die Chlorophyllausbleichung in der Pflanzenzelle auf dieselbe Weise zustande kommt, konnte ich wie folgt zeigen: Grüne Blätter, die auf irgendeine Weise abgetötet werden, bleichen in starker Belichtung in kurzer Zeit aus; damit ist eine meßbare Sauerstoffabsorption verbunden derart, daß Ausbleichgeschwindigkeit und Sauerstoffverbrauch in streng linearer Proportion zu der vorhandenen Sauerstoffmenge stehen. Kolloidale, d. h. nicht fluoreszierende Chlorophyllösungen haben eine ungleich geringere Ausbleichgeschwindigkeit wie molekulardisperse, fluoreszierende.

Werden diese Befunde auf die Ausbleichung schwefeldioxydkrankter Blätter übertragen, so ergibt sich, daß dieses Symptom seine Ursache analog der Protoplasmaschädigung in der Ablenkung der mittels des Chlorophylls zustande gekommenen Photooxydationsenergie auf den Farbstoff selbst hat, wobei übrigens die Carotine in die Oxydation mit hineingerissen werden. Damit wird auch erwiesen, daß die Ausbleichung nicht durch direkte Einwirkung der schwefligen Säure auf das Farbstoffmolekül zustande kommt, eine oft schon geäußerte Ansicht, die im übrigen schon dadurch widerlegt ist, daß, wie eingangs gezeigt wurde, im Dunkeln keine Ausbleichwirkung in grünen Zellen durch Bisulfit eintritt.

Somit stellen Plasmaschädigung und Chlorophyllausbleichung zwei getrennte Folgeerscheinungen der Assimilationshemmung dar, die ihrerseits ihre Ursache in der Einwirkung der schwefligen Säure hat. Häufig liegen Zelltod und Chlorophyllausbleichung zeitlich nahe beieinander; ebenso häufig erblickt man jedoch an rauchkranken Blättern abgestorbene, noch grüne Partien, eine Erscheinung, die auf sekundäre Ursachen, wie lokalen Wassermangel, zurückgeführt werden kann. Ebenso muß die verschiedene Rauchgasresistenz der einzelnen Pflanzenarten auf sekundäre, zum Teil im anatomischen und morphologischen Aufbau begründete Momente zurückgeführt werden.

Die Folgen der Schwefeldioxydeinwirkung auf grüne Pflanzen stellen nach alledem keinen pathologischen Einzelfall dar: dieselben Symptome müssen bei jeder Art von Hemmung der Kohlensäureassimilation auftreten, solange eine Lichteinstrahlung in die grüne Zelle erfolgt. Im vorstehenden habe ich dies für die Entwicklung von Phenylurethan gezeigt, dem sich sicher noch eine Reihe anderer Substanzen anschließen werden. Am einfachsten kann eine Assimilationshemmung durch Kohlensäureentzug bei Fortdauer der Belichtung erzielt werden; es ist schon lange bekannt, daß grüne Blätter unter diesen Umständen rasch absterben. Schon Jost (1895) hat diese Erscheinung vermutungsweise auf eine Vergiftung durch das Chlorophyll zurückgeführt.

In diesem Zusammenhang mag noch eine Beobachtung an den hochorganisierten Blättern einer Landpflanze

geschildert werden: Zur Untersuchung kamen die abgeschnittenen Blätter der Liliaceenpflanze *Hemerocallis*, bei der die eine Blathälfte rein weiß, die andere normal grün war. Die Blätter kamen kurze Zeit in eine Atmosphäre mit geringem Schwefeldioxydgehalt, wurden dann unter der Luftpumpe von überschüssigem Schwefeldioxyd befreit und nach 24 stündigem Aufenthalt im Dunkeln, wo sich keine Schädigungssymptome bemerkbar machten, zum Teil in diffuses Tageslicht gestellt, zum Teil im Dunkel belassen. Nach 3–6 Tagen zeigten die grünen Hälften der Lichtblätter deutliche Schädigung in Form fleckiger Schrumpfung, während die weißen Hälften bis zu drei Wochen vollständig frisch blieben, so lange wie die Dunkelkontrollen, deren gesamte Blattoberfläche bis zu diesem Zeitpunkt normal geblieben war. Der Einfluß des Chlorophylls machte sich also entscheidend bemerkbar.

Ich glaube daher, die inneren Ursachen der besonders starken Giftigkeit der schwefligen Säure für belichtete grüne Pflanzen erklären zu können: Es liegt eine Kette einzelner Prozesse vor, derart, daß die eigentliche Wirkung der schwefligen Säure lediglich in einer Hemmung der Kohlensäureassimilation besteht; dadurch wird die photooxydative Energie des Chlorophylls, die normalerweise in der Kohlensäure ihren Acceptor findet, auf andere Acceptoren abgelenkt. Diese sind einmal im Protoplasma als Ganzem, ferner im Chlorophyll selbst gegeben, so daß Zelltod und Chlorophyllausbleichung die Folgen eines oxydativen Eingriffs darstellen, während die schweflige Säure selbst an den Prozessen nur mittelbar beteiligt ist.

Für die Land- und Forstwirtschaft bedeutet dieser Befund eine grundsätzliche Erhärtung der bislang mehr als Erfahrungstatsache gewerteten Feststellung, daß die Rauchgaseinwirkung bei Sonnenschein *ceteris paribus* schwerere Folgen nach sich zieht als bei bedecktem Himmel. Denn es zeigt sich im Experiment, daß die photooxydative Wirkung des Chlorophylls in direktem Sonnenlicht derjenigen im diffusen Tageslicht um ein Vielfaches überlegen ist. [A. 213.]

## Neuere Untersuchungen zum Wachstum und zur Auflösung von Kristallen.

Von Prof. Dr. K. SPANGENBERG, Kiel.

Referat über einen am 28. Jan. 1926 vor dem Bezirksverein Schleswig-Holstein des Vereins deutscher Chemiker gehaltenen Vortrag.

(Eingeg. 11. Febr. 1926.)

Nach der Erkenntnis des strukturellen Aufbaues der kristallisierten Materie wird die Lösung der Frage nach Werden und Wachsen der Kristalle immer dringender notwendig. Trotz der mannigfachen Probleme, die ihre Entstehung, d. h. die Keimbildung, birgt, führt die Notwendigkeit makroskopisch messender Untersuchungsweise zunächst zur Lösung der Frage nach den Wachstumsvorgängen, bzw. ihrer Umkehrung, den Auflösungsvorgängen, die sich an großen Kristallen verfolgen lassen.

Die eigentlichen experimentellen Arbeiten zu dieser Frage beginnen mit F. Becke<sup>1)</sup> und führten A. Johnson<sup>2)</sup> in konsequenter Durchführung des angenommenen Prinzips der konstanten Verschiebungsgeschwindigkeiten der vom „Lösungsmittel angetriebenen“ Flächen zu seiner kinematischen Theorie des Kristallwachstums. Der Vortr. erläuterte an Beispielen die Grundzüge und Folgerungen

<sup>1)</sup> F. Becke, *Tscherm. Mitt.* 11, 349 [1890].

<sup>2)</sup> A. Johnson, *Wachstum u. Auflösung der Kristalle*. Leipzig 1910.

dieser grundlegenden Sätze, die den geometrischen Verlauf eines Wachstums- oder Lösungsvorganges an irgendwie gestaltetem Ausgangskörper bei bekannten Verschiebungsgeschwindigkeiten bis zu dem in der Form sich nicht mehr ändernden „Endkörper“ des Wachstums bzw. der Lösung abzuleiten gestatten. Insbesondere wurden die schon von Johnson betonten, von R. Groß<sup>3)</sup> in erweiterter Form erläuterten geometrisch vollkommen umkehrbaren Beziehungen zwischen Wachstum von konvexen und Lösung von konkaven Formen einerseits sowie Lösung konvexer und Wachstum konkaver Formen andererseits an Hand von bildlichen Darstellungen besprochen.

Nach kurzer Schilderung experimenteller Hilfsmittel ging der Vortr. zum Bericht über die Erfolge der Arbeiten über, die auf dem Boden der geschilderten Theorie zur Feststellung ihrer Grundlagen unternommen worden sind. Es wurde von Schülern von Johnson<sup>4)</sup> zunächst die Messung von Verschiebungsgeschwindigkeiten<sup>5)</sup> bei der Lösung von konvexen Steinsalzkrystallen sowie die Feststellung der auftretenden Endkörper experimentell erledigt. Unter Mithilfe konkaver Ausgangsformen versuchte N. Groß<sup>6)</sup> am Gips eine Bezugsfläche der Lösungsgeschwindigkeiten aufzustellen<sup>7)</sup>.

Wichtige Stützen für die Grundannahmen der Theorie bildeten die Ergebnisse, die der Vortr. zusammen mit F. Gille<sup>8)</sup> durch Messung der V. G. von Würfel-, angeschliffenen Oktaeder- und Rhombendodekaederflächen in reinen und harnstoffhaltigen Lösungen erhielt. Mit der Änderung der Verhältnisse der V. G. ging, durch Leitfähigkeitsmessungen belegt, die Zunahme von Komplexionenbildung bei steigendem Gehalt an Harnstoff in der Lösung parallel. Auffallend war vor allem, daß die nach theoretischen Vorstellungen von Valetton<sup>9)</sup> vermutlich besonders große V. G. des Oktaeders wesentlich kleiner als die des Rhombendodekaeders war.

( $v_{100} : v_{111} : v_{110} = 1 : 3,2 : 6,8$  bei etwa 33°).

Sodann konnte der Vortr.<sup>9)</sup> unter Benützung kugelförmiger Ausgangskörper am Kalialaun bei 29° und 19°, bei sehr geringen analytisch nicht mehr meßbaren Übersättigungen die V. G. für Oktaeder (111), Rhombendodekaeder (110), Würfel (100), Triakisoktaeder (221), Ikositetraeder (112) und Pentagondodekaeder (210) messen:

bei 19° }  $v_{111} : v_{110} : v_{100} : v_{221} : v_{112} : v_{210} = 1 : 6,3 : 4,1 : 9,0 : 15,6 : 26,5$   
 bei 29° }  $= 1 : 4,8 : 5,3 : 9,5 : 11,1 : 26,7$

Der Vortr. erläuterte durch Demonstration der erhaltenen Wachstumskörper die Einzelheiten der aufeinanderfolgenden Wachstumsstadien. Er verwies darauf, wie im Gegensatz zu den bei Anwesenheit von Keimen bei labilen Übersättigungen unternommenen Wachstumsversuchen an Chlornatriumkugeln von R. Groß und H. Möller<sup>10)</sup> alle an die Kugel sich zunächst als kleine tangierende Flächen anlegenden Formen sich weiterhin verbreitern bis zum Verschwinden von zwischen ihnen je nach den Versuchsbedingungen mehr oder

weniger zahlreich entstehenden Subindividuen. Nach ihrem Zusammenstoßen in Kanten nimmt der Vorgang den Verlauf, wie ihn die kinematische Theorie fordert.

Im Gegensatz zu den eben erwähnten Versuchen von R. Groß und H. Möller stehen auch die schönen Wachstumskörper, die W. Schnorr<sup>11)</sup> in ungerührter Lösung bei monatelanger Versuchsdauer und, wie bei Chlornatrium notwendig, geringsten aber metastabilen Übersättigungen erhielt. Sie zeigen wie die noch schöneren und flächenreicheren Wachstumskörper, die von einem Schüler des Vortr.<sup>12)</sup> in bewegter NaCl-Lösung erhalten wurden, daß die Reihenfolge der V. G. die folgende ist (mit zunehmender Geschwindigkeit): Würfel, Oktaeder, Pyramidenwürfel (210), Rhombendodekaeder. Messungen hat W. Schnorr<sup>†</sup> nicht anstellen können, sie werden im Kieler Institut für Mineralogie soeben durchgeführt.

Ferner gab der Vortr. die bisherigen Ergebnisse einer von einem andern Schüler<sup>13)</sup> mit kugeligem Ausgangskörper begonnenen Messungen der V. G. von Kalichromalaun (bei 30°) bekannt. Sie zeigen zunächst nur die Verhältnisse der V. G. von Rhombendodekaeder und Würfel, da die Flächen des Ikositetraeders und Oktaeders, Triakisoktaeders sowie Pentagondodekaeders zwar ebenso wie beim Kalialaun im Anfangsstadium auftreten, aber schwieriger zur Messung zu bringen sind. Besonders bemerkenswert ist beim Chromalaun die vom Vortr. auch bei Kalialaun bereits beobachtete starke Änderung der Verhältnisse der V. G. mit steigender Übersättigung<sup>14)</sup>.

Schließlich wurden die Wachstumskörper gezeigt, die der Vortr. beim Ausheilen von Hohlhalbkugeln von Kalialaun erhalten hatte<sup>15)</sup>. Sie zeigen, daß bei der bisherigen Versuchstechnik eine Ausbildung der von der Theorie erwarteten Flächen mit maximaler V. G. nicht erfolgt, sondern daß sich regelmäßige Anordnungen konvexer Subindividuen bilden, deren weiteres Ausheilen zurzeit noch verfolgt wird.

Ganz anders verlaufen aber die Versuche, die bei der Auflösung von Hohlhalbkugeln von Kalialaun in etwa 1%-untersättigter Lösung vom Vortr. erhalten werden konnten<sup>16)</sup>. Wie es die Theorie verlangt, entstehen vollkommen ebene Flächen, die sich zunächst als kreisförmige Segmente in der Hohlkugel bemerkbar machen, bis sie in Kanten aneinander stoßend, einen negativen Kristall umschließen. Sie entsprechen den beim Wachstum der Konvexkugel beobachteten Formen Oktaeder, Rhombendodekaeder, Würfel, Triakisoktaeder, Ikositetraeder, Pentagondodekaeder. Die Zwischengebiete der Kugel bleiben<sup>17)</sup> vollkommen glatt und anscheinend mit dem ursprünglichen Krümmungsradius erhalten. Der Vortr. entwickelte auch die Methode<sup>18)</sup>, nach der durch Aufeinanderfolge von Wachstum lediglich an der konvexen Seite einer Halbkugelschale und Lösung lediglich an der konkaven Seite eine direkte Messung der L. G. dieser Flächen erfolgen kann.

Bis dahin muß die Frage noch offen bleiben, ob bei gleichem Abstände vom Sättigungspunkte, wie z. B.

<sup>3)</sup> R. Groß, Abhandl. math.-phys. Kl. Königl. Sächs. Ges. der Wiss. Leipzig 35, 137 [1918].

<sup>4)</sup> Vor allem W. Schnorr, Ztschr. f. Krist. 54, 289 [1915].

<sup>5)</sup> Weiterhin abgekürzt mit V. G.; Wachstumsgeschwindigkeit = V. G.; Lösungsgeschwindigkeit = L. G.

<sup>6)</sup> N. Groß, Ztschr. f. Krist. 57, 145 [1922].

<sup>7)</sup> Die Einführung einer geschlossenen Bezugsfläche der V. G. wurde von R. Groß (l. c.) für notwendig erachtet. Valetton (Ztschr. f. Krist. 59, 159) und Spangenberg (ebenda 61, 220) halten die V. G. nicht für stetige Funktionen der Richtung.

<sup>8)</sup> K. Spangenberg, Ztschr. f. Krist. 59, 375 [1924].

<sup>9)</sup> Ders., ebenda 61, 189 [1925].

<sup>10)</sup> R. Groß und H. Möller, N. Jahrb. f. Min., B. B. 53, Abt. A, S. 95 [1925].

<sup>11)</sup> W. Schnorr †, hinterlassene Tagebuchblätter und Belegmaterial. (Veröffentlichung durch den Verf. erfolgt in Kürze in der Ztschr. f. Krist.).

<sup>12)</sup> A. Neuhaus.

<sup>13)</sup> O. Günther.

<sup>14)</sup> Dieselbe Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitsverhältnisse vom Übersättigungsgrad der Lösung hat A. Johnson (l. c.) am NaCl und R. Groß und H. Möller, (l. c.) am KCl beobachtet.

<sup>15)</sup> K. Spangenberg, Zentralbl. f. Min. 1925, Abt. A, S. 338.

<sup>16)</sup> Noch unveröffentlicht.

<sup>17)</sup> Bis auf vizinal gestreifte Gebiete in den Zonen [110] zwischen Oktaeder- und Rhombendodekaederflächen.

Valeton<sup>18)</sup> annehmen möchte, die V. G. gleicher Flächen für Wachstum und für Lösung unter sonst gleichen Bedingungen identisch sind. Bei der oben erwähnten Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverhältnisse vom Übersättigungsgrad und den bisherigen Messungen bei starken Übersättigungen kann dies kaum erwartet werden.

Gerade die letzten Versuche zeigen deutlich, wie die Grundlagen der Johnsen'schen Theorie richtig sein müssen und wie diese uns weiterhin zu führen imstande ist. So umfangreich aber auch das bisher auf Grund dieser Experimente gesammelte Material erscheinen mag, so genügt es doch erst gerade, um sich qualitative Vorstellungen über das Zustandekommen der so stark verschiedenen V. G. zu machen. Bekanntlich genügt zu einer quantitativen Reaktionsgleichung keinesfalls die von Noyes-Nernst aufgestellte Diffusionstheorie, nach der die Reaktionsgeschwindigkeit an der Grenze Kristall-Lösung unendlich schnell erfolgen soll<sup>19)</sup>. Auch die Berthoud'sche Formulierung<sup>20)</sup>, das ist dieselbe, die Valeton<sup>21)</sup> neuerdings wieder verwendet, kann trotz ihrer Brauchbarkeit für die Diskussion der zugrunde zu legenden Verhältnisse nicht genügen. Berthoud nimmt wie der Verf. eine von Flächenart zu Flächenart verschiedene „Reaktionsgeschwindigkeit“ der Gitternetzebene mit der Lösung an. Dadurch ist die z. B. beim Wachstum in der Übersättigung  $C_2$  an der Fläche angreifende „wirksame“ Übersättigung  $C_1$  von Form zu Form verschieden. Man erhält daher einen stationären Zustand zwischen Verbrauch durch Anlagerung und Zustrom durch Diffusion und leitet sehr einfach ab, daß die V. G. sein muß<sup>22)</sup>:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{s + k} (C_2 - C_0), \text{ wo } D \text{ der Diffusionskoeffizient, } s \text{ die}$$

Dicke der (jedenfalls schon in mäßig gerührter Lösung unter 0,0001 mm dünnen) am Kristall an allen Flächen gleichmäßig vorhandenen Schicht, in der Stofftransport nur durch Diffusion, nicht durch Rührung oder Konvektion, erfolgt.  $k$  soll der „Reaktionskoeffizient“ einer Flächenart sein, d. h. die Geschwindigkeit der Anlagerung soll stets proportional der „wirksamen“ Übersättigung sein.  $C_2$  ist die in der Lösung außerhalb der Diffusionsschicht vorhandene Übersättigung,  $C_0$  die Sättigungskonzentration. Für Lösungsvorgang ist Entsprechendes einzusetzen.

Gegen die Richtigkeit der einfachen Proportionalität<sup>23)</sup> der V. G. mit der Übersättigung spricht das oben erwähnte experimentelle Ergebnis, daß die Verhältnisse der V. G. zweier Flächenarten mit variabler Übersättigung durchaus nicht konstant sind, vielmehr ganz empfindlich schwanken. Ehe wir daher in den Besitz von Zahlenwerten für „ $k$ “, d. i. die von uns so sehr gesuchte „Kristallisationskraft“ kommen, muß noch sehr viel experimentelles Material bei genau bestimmten konstanten Über- oder Untersättigungen, Temperaturen, Rührbedingungen ( $s$  in der Formel) gesammelt werden. Auch

die bisher nur als gering festgestellte Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Konzentration und Temperatur wird von Fall zu Fall mit neuen Methoden geprüft werden müssen<sup>24)</sup>.

Qualitativ ist natürlich schon jetzt zu sagen, daß die Kräfte, die die Reaktion zwischen Gitternetzebene und Lösung in ständigem dynamischen Austausch betreiben, dieselben sind wie die, die die Einzelbausteine der Kristallgitter zusammenhalten, also zum mindesten bei Ionengittern einfachen elektrischen Anziehungs- und Abstoßungskräften entsprechen. Die Verschiedenheit des „ $k$ “ für verschiedenartige Netzebenen läßt sich zwar qualitativ sodann verstehen, sie kann aber wie die Ergebnisse bei Alaun und bei Natriumchlorid zeigen nicht in quantitativer Weise durch die Netzdichte allein (Bravais), auch nicht mit Valeton<sup>25)</sup> durch die Art der Ionenverteilung allein gegeben sein. Auch die scheinbar so einleuchtenden Vorstellungen von Niggli<sup>26)</sup> dürften nach der geringen V. G. des (210) beim Steinsalz nicht die alleingültige Annahme für die Abstufung der V. G. enthalten. Es scheint, daß allen diesen Vorstellungsarten, die eine Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeiten erläutern wollen, ein und derselbe Fehler anhaftet: Sie gehen nur von dem Gitter allein aus und berücksichtigen nicht den Zustand, der den Netzebenen in der Lösung gegenübertritt. Der Vortr. hat bereits früher<sup>27)</sup> die Ansicht ausgesprochen, daß der elektrostatische Zustand in der Lösung, die „Hydratation“ der Ionen, der Polarisationszustand des Wassers an Netzebenen, die mit gleicher Ladung besetzt sind, sowie die Dimensionen des mittleren Abstandes der Ionen in der Lösung ein bedeutungsvolles Moment bilden müssen, das gleichzeitig mit den strukturellen Verschiedenheiten die beobachtbaren Unterschiede der V. G. bedingt. Wenn dies richtig ist, — die bisherigen Ergebnisse sprechen in keinem Punkte dagegen — dann steht allerdings noch ein weiter Weg bis zum quantitativen Verständnis der verschiedenen V. G. bevor. Das Experiment muß diesen Weg geschickt zu ebnen suchen. Dann werden uns weitere Geheimnisse der „Kristallisationskraft“ offenbar werden. [A. 31.]

## Die Größe der Energiequanten im Vergleich zu den bei chemischen Reaktionen freiwerdenden Energiemengen.

Von Dr.-Ing. HERMANN MAYER, Düsseldorf.

(Eingeg. 30. Nov. 1925.)

Bei der grundlegenden Bedeutung, die die zur Quantentheorie gewordene Quantenhypothese bereits heute für große Zweige der Chemie z. B. die Photochemie hat und noch weiterhin durch die Entwicklung der an das Bohrsche Atommodell, das ja unmittelbar aus ihr hervorgegangen ist, anknüpfenden Vorstellungen und Theorien gewinnen wird, erscheint es erwünscht, diese bisher fast nur von Physikern gehandhabte fruchtbare Theorie auch dem Verständnis des Chemikers näher zu bringen. Voraussetzung dafür, daß man mit dem Begriff

<sup>18)</sup> J. J. P. Valetton, Ztschr. f. Krist. 60, 1 [1924].

<sup>19)</sup> Vgl. hierzu K. Spangenberg, Ztschr. f. Krist. 59, 386 ff. [1924], sowie diese Ztschr. 36, 510 [1923].

<sup>20)</sup> A. Berthoud, Journ. Chim. phys. 10, 634 [1912].

<sup>21)</sup> J. J. P. Valetton, Ztschr. f. Krist. 59, 388 ff. [1924].

<sup>22)</sup> Weil der Zustand stationär sein soll, muß sein

$$\frac{dx}{dt} = k(C_1 - C_0) = \frac{D}{s} (C_2 - C_1).$$

Durch Eliminieren von  $C_1$  erhält man die oben gebrachte Formulierung.

<sup>23)</sup> H. C. Burger (Dissert. Utrecht 1918: Oplossen en groeien van Kristallen) hat für schwerlösliche Substanzen zu beweisen versucht, daß „ $k$ “ eine von der Konzentration unabhängige Konstante sei. Dieser Beweis ist anfechtbar; eine Übertragung auf leichter lösliche Substanzen ist offenbar überhaupt nicht statthaft.

<sup>24)</sup> Sollte die bei besseren Versuchsbedingungen beabsichtigte Nachprüfung der Experimente von S. Taber (Amer. J. of science 41, 532 [1919] deren Richtigkeit ergeben, so dürfte neben den obengenannten Faktoren, die bereits in der von Lösungsgenossen freien, reinen Lösung eine Änderung der „Tracht“ herbeizuführen vermögen, außerdem noch die bislang als geringfügig betrachtete Abhängigkeit der Löslichkeit von dem Druck (allseitigem und einseitigem) nicht außer Betracht gelassen werden.

<sup>25)</sup> J. J. P. Valetton, Phys. Ztschr. 21, 606 [1920].

<sup>26)</sup> P. Niggli, Z. anorg. Ch. 110, 58 [1920].

<sup>27)</sup> K. Spangenberg, Ztschr. f. Krist. 59, 390 ff. [1924].