

8. I. Traube: Über den Haftdruck. Beitrag zur Theorie der Lösungen.

(Eingeg. am 8. Dez. 1908: vorgetr. v. Verfasser in der Sitzung v. 10. Juni 1908.)

In einer ausführlichen Experimentalarbeit, welche soben in den Verhandl. d. Deutsch. Physik. Ges. erschienen ist¹⁾, bin ich zu Schlüssen gelangt, deren Bedeutung wohl auch für den Chemiker hinreichend groß ist, um den Wunsch zu rechtfertigen, in gedrängter Kürze den Inhalt jener Arbeit hier mitteilen zu dürfen.

Es handelt sich um eine Kritik der modernen Lösungstheorien, sowohl der osmotischen, als auch der elektrolytischen Dissoziationstheorie. Gegen beide Theorien erhebe ich den Vorwurf, daß in ihnen ein Energiefaktor vernachlässigt worden ist, dessen Berücksichtigung ebenso notwendig ist, wie diejenige der elektromotorischen Kraft in der Elektrochemie. Es handelt sich um den Intensitätsfaktor der Lösungstheorie, eine Größe, welche wir den Haftdruck nennen wollen.

Wird in einem Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, ein Stoff, beispielsweise Zucker oder Alkohol, gelöst, so wird der Energieinhalt des Systems Wasser um eine gewisse Größe geändert. Diese Änderung ist einmal proportional der Zahl der gelösten Teilchen, also einem Kapazitätsfaktor, zweitens aber einem Intensitätsfaktor, und zwar dem Drucke, mit welchem die Stoffe in dem System Lösung haften.

Nur der Kapazitätsfaktor ist in den Lösungstheorien beachtet worden, nicht aber der Intensitätsfaktor.

Worauf ist dieser fundamentale Irrtum zurückzuführen?

W. Gibbs hat ein wichtiges Prinzip thermodynamisch begründet, nach welchem Stoffe, welche die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels vermindern, das Bestreben haben, sich in der Oberfläche zu konzentrieren und umgekehrt.

Dieses Prinzip erhält von mir die Form:

Je mehr ein Stoff die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels verringert oder vergrößert, um so geringer oder größer ist sein Haftdruck.

Danach ist die Oberflächenspannungsdifferenz von Lösung und Lösungsmittel ein Maß des Haftdruckes, welcher pro Mol zu berechnen ist.

¹⁾ Vergl. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 480 [1908], sowie auch die physiologische und biologische Begründung meiner Ansichten in Pflügers Arch. d. ges. Physiol. **123**, 419 [1908].

Salze, Rohrzucker usw. erhöhen die Oberflächenspannung des Wassers, denn ihr Haftdruck ist groß; Alkohole, Fettsäuren, Ester usw. erniedrigen dieselbe; ihr Haftdruck ist gering, und nimmt in homologen Reihen ab mit wachsendem Molekulargewicht.

Ganz diesem Verhalten entsprechend, verlaufen die osmotischen Vorgänge in pflanzlichen und tierischen Zellen nach Overtons¹⁾ Versuchen.

Die Übereinstimmung ist so bemerkenswert, daß ich in folgender Tabelle die von mir bei etwa 15° in mg/mm gemessenen Capillaritätskonstanten $\gamma = \frac{r h s}{2}$ (für Wasser $\gamma = 7.30$) neben den osmotischen Ergebnissen Overtons mitteilen möchte.

Osmose	Lösungen von	1-norm. γ	0.5-norm. γ	0.25-norm. γ
Kaum merklich	Rohrzucker	—	7.40	7.35
	Dextrose	7.42	7.36	7.33
	Mannit	—	7.36	7.33
	Glykokoll	—	7.35	7.32
Sehr langsam	Natriumacetat	7.34	7.32	7.31
	Harnstoff	7.33	7.31	7.30
	Thioharnstoff	7.31	7.30	7.30
	Glycerin	7.26	7.28	7.29
Langsam	Glykol	7.04	7.18	7.24
Ein wenig schneller (etwa gleich schnell)	Acetamid	6.92	7.10	7.20
Schnell (Geschwindigkeit zunehmend, in homologen Reihen mit wachsendem Molekulargewicht)	Methylalkohol	6.56	6.89	7.05
	Äthylalkohol	5.67	6.29	6.73
	Propylalkohol	4.32	5.15	5.89
	i-Butylalkohol	2.70	3.60	4.49
	i-Amylalkohol	—	—	3.05
	Dimethyl- äthylcarbinol	—	3.63	4.35
	Phenol	—	4.48	5.31
	Anilin	—	—	5.30
	Propylamin	4.63	5.26	5.91
	Methylacetat	4.70	5.51	6.12
	Äthylacetat	—	4.23	5.07
	Butyraldehyd	—	4.26	5.12
	Paraldehyd	—	4.28	5.10
	Aceton	5.51	6.04	6.48
	Acetonitril	6.14	6.64	6.97
	Acetaldoxim	5.80	6.35	6.73

¹⁾ Overton, Vierteljahrtschr. Naturf. Ges. Zürich **44**, 88 [1899]; vergl. auch Höbe, Physik. Chem. der Zellen und Gewebe II, S. 162.

Daraus folgte ich ¹⁾, daß nicht der osmotische Druck, sondern die Differenz der Oberflächenspannungen die treibende Kraft der Osmose ist ²⁾.

Danach wird der Haftdruck das treibende Agens bei der Osmose. Stoffe von geringem Haftdrucke (Alkohole usw.) diosmieren leichter, als Stoffe mit großem Haftdruck (Salze usw.), und wenn wir eine äquimolekulare, wäßrige Lösung von beispielsweise Amylalkohol von einer ebensolchen Zuckerlösung trennen, so herrscht nicht, wie die osmotische Theorie uns glauben machen will, osmotisches Gleichgewicht; denn zwar die Zahl der Teilchen auf beiden Seiten der Membran ist die gleiche, aber die treibende Kraft ist nach Gibbs Prinzip für den Amylalkohol weit größer, als für den Zucker, und eben deshalb gibt es auch keine semipermeablen Membranen für die wäßrigen Amylalkohollösungen!

Nun übersehen wir auch den verhängnisvollen Irrtum bei der Aufstellung der osmotischen Theorien.

Man hat nur Stoffe mit einander verglichen (Salze, Zucker, Harnstoff, Mannit usw.), bei denen der Haftdruck annähernd gleich groß ist ³⁾. (Siehe die vorübergehende Tabelle.) Bei allen anderen Stoffen war der Deus ex machina die mangelnde Semipermeabilität. Aber weshalb die Membranen diese Unterschiede der Semipermeabilität zeigten, diese Frage blieb ungeklärt.

Trotz der relativ geringen Unterschiede der Oberflächenspannung wäßriger Salzlösungen lassen sich doch die Ionen nach der Größe der Oberflächenspannung ihrer molekularen, wäßrigen Lösung in eine Reihe ordnen.

Nach meinen ausgedehnten capillaren Messungen ⁴⁾ ist die Reihenfolge der bekannteren Ionen in Bezug auf die Größe des Haftdruckes die folgende:

Haftdruck: $H < Cs < Rb < NH_4 < Li$ (im Hydratzustande) $< K < Na < Li$ (wasserfrei).

Haftdruck: $ClO_4 < CNS < J, ClO_3 < NO_3 < Cl, Br < OH < F < SO_4 < CO_3 < MoO_4 < WO_4$.

¹⁾ Vergl. Pflügers Arch. l. c.

²⁾ Über die Wirkung der Membranen siehe ebenda.

³⁾ Für Stoffe, wie Zuckerarten, Harnstoff, Glykokoll usw. ist der molekulare Haftdruck nahezu gleich groß, für die binären Salze der Alkalimetalle schwankt der mol. Haftdruck innerhalb der engen Grenzen 0.05 bis 0.20. Für eine $\frac{1}{4}$ -n. Amylalkohollösung ist dagegen die Oberflächenspannungsdifferenz zum reinen Lösungsmittel 100-mal so groß, als für eine 0.25-n. Chlornatriumlösung.

⁴⁾ Siehe l. c. Verh. d. Phys. Ges.

Hydrate haben aus erklärlichen Gründen einen geringeren Haftdruck, als die entsprechenden wasserfreien Verbindungen; Hydratationsfähigkeit und Haftdruck (siehe Tabelle rechts unten) gehen parallel; das wasserfreie Lithium hat danach einen noch größeren Haftdruck als Natrium.

Sind die Annahmen der osmotischen Theorie richtig, so müssen äquimolekulare Salzlösungen isosmotisch sein. Sind dagegen meine Annahmen richtig, so muß sich auch bei den rein osmotischen Vorgängen obige Reihenfolge der Ionen zeigen, denn wenn auch die Haftdruckdifferenzen weit geringer sind als bei den wäßrigen Lösungen vieler organischer Stoffe, so sind sie doch vorhanden.

Nach Höber¹⁾ nimmt die hämolysierende Kraft ab von SO_4 : Cl : Br , NO_3 : J und ferner von Li , Na : Cs , Rb : K und nach de Vries²⁾ plasmolytischen Untersuchungen ist die Reihenfolge (in der Alkalireihe) NO_3 — Cl — SO_4 , sowie K — NH_4 — Na — Li unverkennbar.

Es gibt nun kaum eine Eigenschaft der Lösungen, in Bezug auf welche nicht obige Haftdruckreihen der Ionen vollkommen oder angenähert sich geltend macht.

Folgende Zusammenstellung mag unter Hinweis auf meine ausführlicheren Abhandlungen und die dort angegebene Literatur hier genügen:

Hydratationsfähigkeit: $\text{Cs} < \text{Rb} < \text{NH}_4 < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$.

Löslichkeitsverminderung: $\text{NO}_3 < \text{ClO}_3 < \text{J} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{OH} < \text{SO}_4 < \text{CO}_3$
und $\text{H} < \text{Cs} < \text{Rb} < \text{NH}_4 < \text{Li} (\text{hydr.}) < \text{K} < \text{Na}$.

Kompressibilität: $\text{J} > \text{NO}_3 > \text{Br} > \text{Cl} > \text{OH} > \text{SO}_4 > \text{CO}_3$; $\text{H} > \text{NH}_4 > \text{Li} (\text{hydr.}) > \text{K} > \text{Na}$.

Dampfdruckverminderung und Siedepunkterhöhung: $\text{NO}_3 < \text{ClO}_3 < \text{CNS} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J} < \text{SO}_4 < \text{OH} < \text{CO}_3 < \text{MoO}_4 < \text{WO}_4$; $\text{Cs} < \text{Rb} < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$.

Gefrierpunktserniedrigung: $\text{NO}_3 < \text{CNS} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J} < \text{OH} < \text{SO}_4 < \text{CO}_3$; $\text{Cs} < \text{Rb} < \text{K} < \text{NH}_4 < \text{Na} < \text{Li} < \text{H}$.

Zunahme der inneren Reibung: $\text{NO}_3 < \text{Br} < \text{Cl} < \text{OH} < \text{SO}_4$; $\text{Cs} < \text{Rb} < \text{NH}_4 < \text{K} < \text{H} < \text{Na} < \text{Li}$.

Diffusionskoeffizient: $\text{H} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Na} > \text{Li}$.

Ionengeschwindigkeit und elektrisches Leitvermögen: $\text{ClO}_3 < \text{NO}_3 < \text{Cl}$, J , $\text{Br} < \text{OH}$; $\text{H} > \text{Cs}$, $\text{Rb} > \text{NH}_4$, $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$.

Zersetzungsspannung: $\text{J} < \text{Br} < \text{NO}_3 < \text{OH} < \text{F} < \text{SO}_4$.

Elektrochemischer Gegensatz: OH , F , Cl , Br , J ; H , Cs , Rb , NH_4 , K , Na , Li .

Verminderung der spezifischen Wärme: $\text{NO}_3 < \text{J} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{OH} < \text{SO}_4$, CO_3 ; $(\text{NH}_4) < \text{Na} < \text{K} < \text{H}$.

¹⁾ Höber, Biochem. Ztschr. 14, 215 [1908].

²⁾ De Vries, Ztschr. für physik. Chem. 2, 427 [1888] und 3, 109 [1889].

Lösungswärme: $\text{ClO}_4, \text{ClO}_3, \text{NO}_3, \text{CNS}, \text{Br}, \text{J}, \text{Cl}$.

Neutralisationswärme: $\text{J}, \text{NO}_3 < \text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_3 < \text{F}$.

Drehung der Polarisationssebene: $\text{CNS}, \text{J} < \text{NO}_3 < \text{Cl} < \text{Br} < \text{SO}_4 < \text{MoO}_4 < \text{WO}_4$.

Volumen: $\text{J} > \text{ClO}_3 > \text{NO}_3 > \text{Br} > \text{Cl} > \text{OH} > \text{F}$.

Reaktionsbeschleunigung: $\text{J} < \text{Br} < \text{NO}_3 < \text{ClO}_3 < \text{Cl} < \text{SO}_4$.

Die Kritik der Ergebnisse dieser Tabelle und die Ausdehnung dieser Betrachtungen auch auf Lichtbrechung, Lichtabsorption, Valenz usw. siehe l. c.

Wenn somit der Haftdruck der Ionen ebenso sehr die verschiedensten Eigenschaften der Lösungen beeinflusst, wie etwa der Einfluß der elektromotorischen Kraft auf die elektrochemischen Eigenschaften sich geltend macht, so zeigt sich dieser Einfluß in noch weit höherem Maße da, wo die Haftdruckdifferenzen wesentlich größer sind, nämlich bei den wäßrigen Lösungen zahlreicher organischer Stoffe.

Von meinen diesbezüglichen Ergebnissen seien nur kurz die folgenden hervorgehoben:

Da der Binnendruck der meisten organischen Flüssigkeiten nicht sehr verschieden ist, so führt meine Theorie zu dem Satze, daß die Verbindung von geringerer Oberflächenspannungserniedrigung in Wasser, also größerem Haftdrucke, auch die größere Löslichkeit hat. Dieser Satz hat sich ausnahmslos bestätigt. (Ameisensäureester und Isomere; normale, iso- und tertiäre Stoffe; Aldehyde und Ketone usw.).

Auf die Beziehung von Teilungskoeffizient und Oberflächenspannung wurde zuerst von mir¹⁾ hingewiesen.

Meine erneuten Untersuchungen über den Teilungskoeffizienten zwischen Benzol und Wasser unter Verwendung einer sehr empfehlenswerten capillaren Methode und gleichzeitiger Bestimmung der Oberflächenspannung der wäßrigen Phase führten zu dem höchst bemerkenswerten Satz, daß erst, wenn der durch die Oberflächenspannung gemessene Haftdruck des betreffenden Stoffes in Wasser unter einen gewissen Schwellenwert sinkt, ein Eintritt in das Benzol stattfindet. Erst dann findet eine Verteilung statt. Da beispielsweise der Haftdruck von Äthylalkohol oder Essigsäure oberhalb jenes Schwellenwertes liegt, gehen diese Stoffe, selbst wenn sie in größten Mengen in Benzol gelöst werden, vollständig in das Wasser über.

Auf die Beziehungen von Adsorption und Oberflächenspannung hat bereits Freundlich²⁾ hingewiesen. Ich habe dessen Untersuchungen

¹⁾ I. Traube, Pflügers Arch. l. c.

²⁾ Freundlich, Ztschr. für physik. Chem. 57, 385 [1907].

in Bezug auf die Adsorption von Tierkohle unter Benutzung einer capillaren Methode auf namentlich indifferente Verbindungen ausgedehnt und weise hier nur auf die Ergebnisse der ausführlichen Arbeit hin.

Meine vaporimetrischen Messungen an wäßrigen Lösungen flüchtiger, organischer Stoffe führten im völligen Einklang mit der Erwartung zu dem Satze, daß: Stoffe von gleichem Siedepunkte in wäßriger Lösung einen um so größeren Dampfdruck haben, je geringer ihr Haftdruck ist; Stoffe von gleichem Haftdruck haben einen um so größeren Dampfdruck, je niedriger der Siedepunkt ist.

Die Beziehungen von Ionengeschwindigkeit und Haftdruck sind auch bei den wäßrigen Lösungen der organischen Säuren unverkennbar vorhanden; bemerkenswert ist die Zunahme der Ionengeschwindigkeit bei den Anionen mit wachsendem Haftdruck und die Abnahme jener Geschwindigkeit mit zunehmendem Haftdruck bei den Kationen.

Besonders interessant ist das Kapitel der Neutralisationswärmen.

Wenn das Gesetz der Neutralisationswärmen für starke Säuren und starke Basen gültig ist, so ist dies auch nach meinen Anschauungen nicht auffällig, da sich zeigt, daß die Haftdruckdifferenz von beisp. $\text{NaCl} - \text{HCl}$ annähernd gleich ist $\text{NaNO}_3 - \text{HNO}_3$, $\text{LiCl} - \text{HCl}$ usw. Wenn aber die Essigsäure mit Natron dieselbe Wärmetönung, und Valeriansäure mit Natron eine noch etwas größere Wärmetönung ergibt als die starken Säuren, so ist dies eine Tatsache, die man nicht so leicht hin abtun kann, wie dies zurzeit von Hrn. Ostwald¹⁾ geschehen ist.

Nach den hier gegebenen Erörterungen ist jener Umstand darin begründet, daß wegen des weit geringeren Haftdrucks der Essigsäure usw. die Arbeit, welche erforderlich ist, um die Essigsäure vom Lösungsmittel zu trennen, um so viel geringer ist, als die entsprechende Arbeit für Salzsäure usw., als dem Unterschied der Ionisationsarbeiten entspricht. Die Ionisationsarbeit ist aber keineswegs, wie Hr. Ostwald annimmt, gleich Null.

Je stärker ein Stoff oder seine Ionen am Lösungsmittel haften, um so größer ist im allgemeinen auch der Ionisationsgrad. Alkalisalze mit zwei basischen Säuren, sowie die Chloride bzw. Chlorate der alkalischen Erden haben einen größeren Haftdruck und sind dementsprechend stärker ionisiert als die binären Alkalisalze. Diese wiederum, sowie die starken Mineralsäuren sind entsprechend

¹⁾ Ostwald, Ztschr. für physikal. Chem. 3, 588 [1889].

ihrem größeren Haftdrucke stärker ionisiert als die schwachen organischen Säuren usw. Die Sulfate der Magnesiumgruppe sind weniger ionisiert als die entsprechenden Chloride und haben auch einen entsprechend geringeren Haftdruck; der Haftdruck des nicht ionisierten Quecksilberchlorids ist negativ, d. h. die Oberflächenspannung seiner wäßrigen Lösungen geringer als diejenige des Wassers.

Besonders bemerkenswert sind die Beziehungen zwischen den Volumgrößen und dem Haftdruck.

In folgender Tabelle finden sich für eine Anzahl organischer Verbindungen unter v_{273} die Molekularvolumina bei 0°, unter v_l die molekularen Lösungsvolumina für wäßrige Lösungen bei 15° und unter P die molekularen Haftdrucke bei 15°. Sämtliche Größen sind von mir bestimmt worden.

	v_{273}	v_l	P	$\frac{v_{273}}{10\sqrt{P}}$	$\frac{v_l}{10\sqrt{P}}$	$\frac{\Delta v}{\sqrt{P}}$
Ameisensäure	37.0	34.5	-0.46	5.4	5.1	14.7
Methylalkohol	39.5	37.0	-0.74	4.6	4.3	11.6
Acetonitril	49.1	46.2	-1.16	4.5	4.3	12.9
Essigsäure	56.1	51.0	-1.25	5.0	4.5	14.3
Äthylalkohol	57.1	52.8	-1.63	4.5	4.1	12.5
Allylalkohol	66.5	63.3	-2.20	4.5	4.3	12.2
Propionsäure	72.9	66.7	-2.48	4.6	4.3	14.0
Propylalkohol	73.3	68.9	-2.98	4.3	4.0	12.2
Methylacetat	77.4	71.7	-2.59	4.8	4.4	13.7
Propylamin	81.0	71.2	-2.67	5.0	4.4	14.8
Buttersäure	89.9	82.6	-3.99	4.5	4.1	14.0
i-Butylalkohol	90.6	84.8	-4.60	4.2	4.0	13.0

Es ist somit für Stoffe von geringem Haftdruck das Molekularvolumen und das molekulare Lösungsvolumen der Quadratwurzel des Haftdruckes proportional.

Ganz derselbe Satz gilt in Anbetracht der früher von mir gefundenen Beziehungen¹⁾ auch für die Molekularrefraktionen und die Valenzsummen. Die Quadratwurzel des Haftdruckes ist also = der Summe der Valenzen (siehe die letzte Spalte in obiger Tabelle).

Die Kontraktion des Kovolumens ist in wäßrigen Lösungen einfach dem Haftdrucke parallel; sie ist offenbar, wie die Oberflächenspannung, ein genaues Maß des Haftdruckes. Leider ist jene Kontraktion einstweilen nicht sehr genau bestimmbar.

Kolloide, wie Eiweiß nsw., sind Stoffe, deren Haftdruck in Bezug auf Wasser, wie derjenige emulgierter Stoffe

¹⁾ Traube, diese Berichte **40**, 734 [1907].

nahezu = 0 ist. Aus dieser Annahme, welche aus dem capillaren Verhalten von wäßrigen Kolloidlösungen (Eiweiß, Peptonen usw.), sowie Emulsionen abgeleitet wurde, erklärt sich das gesamte Verhalten der Kolloide, wie die Bildung der Oberflächenhäute, ihr aktives und passives Verhalten in Bezug auf die Löslichkeitsbeeinflussung und vor allem ihr Verhalten hinsichtlich des osmotischen Druckes.

Das Verhalten der Kolloide leitet mich über zu den mannigfaltigen physiologischen, pathologischen und biologischen Bestätigungen meiner Ansichten.

Es ist hier nicht der Ort, darauf einzugehen; indem ich aber auf meine diesbezüglichen Veröffentlichungen¹⁾ verweise, darf ich wohl behaupten, daß die physiologische und biologische Bestätigung nicht minder gewichtig ist, als die physikalisch-chemische, und meinen theoretischen Ansichten einen ganz bedeutenden Vorsprung sichert vor denen der osmotischen Theorie, die in der Physiologie zu mancherlei Enttäuschungen geführt hat.

Endlich noch einige Bemerkungen zur Theorie der elektrolitischen Dissoziation.

Die Vernachlässigung des Haftdrucks rächt sich hier bitter. Man muß an die fundamentale Tatsache erinnern, daß man eine Energiegröße um den gleichen Betrag erhöhen kann sowohl durch Vergrößerung des Kapazitäts- wie des Intensitätsfaktors.

In der Theorie von Arrhenius wurde aber nur der Kapazitätsfaktor vergrößert, die Teilchenzahl, ohne zu bedenken, daß die Vergrößerung des anderen Faktors, des Haftdruckes, dieselbe Wirkung beispielsweise auf die Gefrierpunktskurven ausübt. So sind zunächst die berechneten Dissoziationskoeffizienten in quantitativer Hinsicht sehr angreifbar. Aber selbst zugegeben, daß in großen Verdünnungen der bekannte Verlauf der Gefrierpunktskurven lediglich oder größtenteils auf die Vermehrung bzw. Verminderung der Teilchenzahl zurückzuführen wäre, so geht zum mindesten das Ansteigen der Gefrierpunktskurven in konzentrierten Lösungen im wesentlichen den Haftdrucken der Ionen parallel, und man erkennt, daß die Berücksichtigung des Haftdruckes auch die konzentrierten Lösungen umfaßt.

Je größer der Haftdruck von Lösungsmittel und Gelöstem ist, um so größer ist aber auch die Ionisation.

¹⁾ Traube, Pflügers Arch. d. ges. Physiol. **105**, 541 und 559 [1904]; **123**, 419 [1908]; Traube und Blumenthal, Arch. für exper. Pathol. u. Therap. **2**, 117 [1905]; Bickel, Deutsch. med. Woch. **1905**, Nr. 28 und Traube, Biochem. Ztschr. **10**, 371—403 [1908].

Der Haftdruck ist die ionisierende Kraft. Die Bildung eines Ions in wäßriger Lösung führt gleichzeitig zur Bildung eines Ionenhydrats, und mache ich in Anlehnung an frühere Ausführungen ¹⁾ die einfachste Annahme, daß immer in einem gegebenen Zeitmoment ein Molekül bzw. ein Ion mit dem benachbarten Wasserteilchen sich zu einem höchst labilen Monohydrat vereinigt, so gelangt man zu den Gesetzen von Raoult und van't Hoff, unter Beibehaltung der alten Anschauungen von Clausius, und unter Vermeidung derjenigen von Arrhenius, welcher zwischen den chemischen und elektrostatischen Kräften der Ionen einen Gegensatz herstellt, der den Anschauungen von Faraday und Helmholtz diametral entgegengesetzt ist. Die Theorie von Arrhenius scheint mir danach auf einem fundamentalen Irrtume zu beruhen.

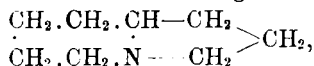
Charlottenburg, Technische Hochschule.

9. Karl Löffler und Hans Kaim: Synthese des inaktiven δ -Coniceins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1908.)

A. W. Hofmann ²⁾ erhielt durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Coniin ein Bromconiin, welches das Brom in der Imidgruppe substituiert enthält. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei 160° stellte er daraus unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein Conicein dar, welches tertiär und gesättigt war. Er hielt diese Base für α -Conicein; Lellmann ³⁾ fand jedoch, daß diese Base mit α -Conicein nicht identisch ist, und nannte sie zur Unterscheidung von diesem und den übrigen Coniceinen δ -Conicein. Er nahm für die Konstitution derselben folgende Formel an:



¹⁾ Siehe die Theorie von Traube und Poynting u. a. Mein Grundriß der Physik. Chem. Stuttgart, 1904 (Enke). Es ist sehr interessant, daß A. Werner (diese Berichte **40**, 4133 [1907]), von ganz anderen Betrachtungen ausgehend, in Bezug auf die Existenz labiler Monohydrate zu ganz analogen Schlüssen gelangt. Auch aus den Berechnungen der molekularen Wirkungssphäre von van der Waals ergibt sich die Existenz jener labilen Monohydrate.

²⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte **18**, 5, 109 [1885].

³⁾ Lellmann, Ann. d. Chem. **259**, 193.