

theoretischen Theile angedeutet worden. Hier sei nur noch erwähnt, dass durch diese Reaction die sämtlichen bisher bekannt gewordenen Umwandlungen der Knallsäure, bei denen sich Harnstoff- oder Guanidinderivate bilden, ihre einfachste Erklärung finden.

Die Entstehung von Säurederivaten der Isocyansäure durch Einwirkung von Säurechlorid auf knallsaures Salz muntert von neuem auf zum Studium der Wechselwirkung zwischen letzterem und Halogenalkylen, da auf diese Weise eventuell zu Alkylderivaten der Isocyansäure, zu Isocyansäureäthern gelangt werden könnte. Gegenwärtig bin ich mit Versuchen über das sogenannte Brom- und Jodnitroacetonitril beschäftigt.

Zürich. Chem. Laborat. d. Polytechnikums (Prof. A. Hantzsch).

882. J. Traube: Ueber die Dissociationshypothese von Arrhenius.

(Eingegangen am 27. November.)

Seit langer Zeit hat auf dem Gebiete der theoretischen Chemie keine Theorie so sehr das allgemeine Interesse beansprucht, als die neue Theorie der Lösungen von van't Hoff und Planck.

Der Kampf der Meinungen bewegt sich hier vornehmlich um die besonders von Arrhenius ausgebildete Dissociationshypothese, welche zur Stütze der Theorie nothwendig erschien, aber sehr viele unserer bisherigen fundamentalen Anschauungen — um einen Ausdruck Ostwald's zu gebrauchen — »geradezu auf den Kopf stellte.«

Ich will versuchen, gegen diese Hypothese einige Einwände geltend zu machen.

1. Die Hypothese widerspricht unseren Affinitätsbegriffen.

Es ist bis jetzt keine genügende Erklärung abgegeben worden, weshalb und durch welche Kräfte gerade die Moleküle der Stoffe, bei welchen die stärksten Affinitäten angenommen wurden, in ihren Lösungen in Atome und Atomgruppen zerlegt werden¹⁾.

¹⁾ Einen gelegentlichen Versuch Ostwald's (Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 270, 1888) kann ich kaum als genügend ansehen. Wenn Ostwald meint: »Je energischer ein Stoff zu reagiren im Stande ist, um so leichter spaltet

2. Vorgänge, für welche wir bisher sehr einfache Erklärungen hatten, wie die Status-nascendi-Erscheinungen in Lösungen, sind im Lichte der neuen Hypothese kaum verständlich.

3. Die Erscheinungen der Verdampfung, der Diffusion, der Endosmose führen zu einer neuen Hilfshypothese, welche das wieder aufhebt was die Arrhenius'sche Dissociationshypothese behauptet.

Um zu verstehen, warum in sehr verdünnten Lösungen von K, Cl oder H, H, H, PO₄ die Chlor- bzw. Wasserstoffatome nicht in gasförmigem Zustande entweichen, warum bei der freien Diffusion¹⁾, oder bei der Diffusion durch eine Membran²⁾, nicht die schnell wandernden Atome auf weitere Strecken diffundiren, als diejenigen mit geringerer Geschwindigkeit, nimmt Arrhenius³⁾ an, dass die verschiedenen Ionen in Folge ihrer elektropositiven und elektronegativen Ladungen derart von einander abhängig sind, dass dieselben »nicht ohne sehr grossen Aufwand von Energie in merkbarem Grade von einander getrennt werden können«.

Dies heisst doch eigentlich Nichts weiter als: Eine Dissociation annehmen, die in Wirklichkeit keine Dissociation ist.

4. Die Diffusionsbeobachtungen Rüdorff's nöthigen zu einer Auffassung über die Constitution vieler Doppelsalze, welche wenigstens zweifelhaft erscheint. So dürfte die Auffassung Ostwald's⁴⁾, über beisp. das Doppelsalz 2 KCN + Ni(CN)₂ als Salz einer nicht existenzfähigen Säure H₂Ni(CN)₄ nicht allgemein angenommen werden.

5. Die Versuche Rüdorff's⁵⁾, im Einklang mit früheren Versuchen von Raoult⁶⁾, über die Gefrierpunktserniedrigung von Gemischen von Salzlösungen stehen nicht im Einklang mit der Dissociationshypothese.

Die Gefrierpunktserniedrigung der gemischten Lösung wird gleich oder kleiner als die Summe der Gefrierpunktserniedrigungen der Con-

er seine Atome ab u. s. w.«, so ist doch zu erwidern, dass eine Dissociation, bei welcher auf jede Spaltung der Atome eine Wiedervereinigung anderer kommt, sehr verschieden ist von einer Dissociation im Sinne von Arrhenius.

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 620, (1888).

²⁾ Rüdorff, diese Berichte XXI, 4 u. 1885 (1888).

³⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 632 und 638 (1887), 632 sagt Arrhenius, dass die Ionen »in ihren Bewegungsrichtungen von einander unabhängig sind«, siehe den Widerspruch ibid. 638.

⁴⁾ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 901 u. f. (1889).

⁵⁾ Rüdorff, diese Berichte XXIII, 1846 (1890).

⁶⁾ Raoult, Ann. chim. phys. [6] 8, 302 (1886).

stituenten gefunden, je nachdem keine Einwirkung der Salze oder eine Doppelsalzbildung erfolgt.

6. Die Farbenercheinungen in Lösungen sprechen gegen die Dissociationshypothese.

Wenn jedem Metallatom und jedem sonstigen Ion in Lösung eine bestimmte charakteristische Färbung zukommt¹⁾, ist es vom Standpunkt der Dissociationstheorie unverständlich, weshalb dasselbe Eisenatom in den allerverdünntesten Lösungen von Schwefelcyaneisen roth, von Berlinerblau blau, von Eisenvitriol grün und von Eisenchlorid gelb gefärbt ist. Auch gegen die Erklärung des Farbenwechsels bei Kupferchloridlösungen etc. vom Standpunkte der Dissociationstheorie lassen sich Einwände geltend machen.

7. Die additiven Eigenschaften der Lösungen sprechen nicht für, sondern gegen die Dissociationshypothese.

Diese Hypothese würde verlangen, dass sämtliche Eigenschaften in verdünnten Lösungen additiver Natur sind. Der Umstand, dass manche Eigenschaften additiver Natur sind, verträgt sich auch mit anderen Annahmen.

8. Die Hydrattheorie steht im Widerspruch mit der Dissociationshypothese. Die Dissociationshypothese leugnet das Vorkommen von Krystallwasser in den meisen Lösungen, nicht nur in verdünnten, denn Raoult's kryoskopische Beobachtungen beziehen sich oft auf 10- und sogar 15procentige Lösungen; die nach Arrhenius²⁾ aber meist so gute Uebereinstimmung zwischen i berechnet, und i beobachtet, würde zu der Annahme nöthigen, dass auch in diesen Concentrationen kein Krystallwasser vorhanden ist. Hervorragende Anhänger der Theorie scheinen denn auch selbst in vielen concentrirteren Lösungen Krystallwasser zu bezweifeln.

Es wäre aber zunächst sehr auffallend, wenn in den Tabellen von Arrhenius diejenigen Stoffe, welche in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur krystallwasserfrei krystallisiren oder nur schwierig Krystallwasser aufnehmen, fast immer die beste Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten i -Werthen zeigen, und vor allem diejenigen Stoffe, welche nach Bestimmungen Arrhenius', van't Hoff's und de Vries' die grössten Abweichungen zeigen, solche sind, bei denen unter gewöhnlichen Umständen krystallwasserhaltige Moleküle vorkommen. Siehe auch die Versuche

¹⁾ So schliesst Ostwald (Zeitschr. für physik. Chem. 3, 601 [1889]) selbst aus dem Umstande, dass Lösungen von $2 \text{ KCN} + \text{Ni}(\text{CN})_2$ gelb sind, dass Nickel in ihnen nicht als Ion vorhanden sein könne, «denn alle Salze, welche unzweifelhaft Nickelionen enthalten, sind grün gefärbt».

²⁾ Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 1, 640 (1887).

von Krannhals¹⁾, desgleichen die Curven aus Gefrierpunkt und Moleculardepression von Raoult²⁾.

Auch sei an die vielen sonstigen Anomalien erinnert, die fast immer nur in Lösungen solcher Stoffe hervortreten, welche in festem Zustande mit Krystallwasser verbunden sind, desgleichen an den Umstand, dass das anormale Verhalten der Lösung in vielen Fällen auf solche Hydrate führt, welche in festem Zustande bereits isolirt sind, und dass es in einzelnen Fällen sogar gelungen ist, Hydrate zu isoliren, nachdem man ihre Existenz auf Grund des Verhaltens ihrer Lösung vorausgesagt hatte³⁾.

Einwände wie die Verschiebung der Curvenmaxima und -minima mit der Temperatur, oder der Umstand, dass verschiedene Eigenschaften häufig zu verschiedenen Hydraten führen, sind nicht stichhaltig; das Gleichgewicht in der Anziehung zwischen gelöstem Stoff und Krystallwasser ist selbstverständlich ein sehr labiles, auch ist hinreichend bekannt, dass die verschiedenen Moleküle Krystallwasser durch verschieden starke Affinität festgehalten werden.

9. Die Aggregationshypothese spricht gegen die Dissociationstheorie.

Die Erscheinungen der Vergasung, unsere Vorstellungen über die Valenz und viele andere Umstände lassen kaum eine andere Deutung zu, als die Annahme von Molecularcomplexen in homogenen Flüssigkeiten und concentrirten Lösungen.

¹⁾ Krannhals, Zeitschr. für physik. Chem. 5, 254 (1890). Krannhals findet ein besonders unregelmässiges Verhalten in Bezug auf die Abnahme des Leitvermögens mit der Concentration nur bei den letzten vier von folgenden untersuchten Salzen: KCl, NaCl, KBr, Ba(NO₃)₂, KClO₃, KNO₃, NaNO₃, Na₂SO₄, MgSO₄, BaCl₂ und K₄Fe(CN)₆.

²⁾ Raoult, Ann. chim. phys. [6], 289 u. f. (1886). Die betreffenden Curven aus Gefrierpunkt und Moleculardepression entfernen sich mit zunehmender Concentration von der Abscissenachse bei Stoffen wie C₂H₃O₂Na, H₂SO₄, MgSO₄, ZnSO₄ etc., sie nähern sich derselben bei NaNO₃, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, AgNO₃ etc. (Molekülcomplexbildung).

³⁾ Es ist fast überflüssig, auf die so mannigfaltigen übereinstimmenden Beobachtungen bei Schwefelsäure bezw. Alkohol-Wassergemischen hinzuweisen, oder auch auf die Löslichkeitserscheinungen so vieler Salze, Isobutylalkohol, Wasser etc., oder auch noch auf die kryoscopischen Curven von Rüdorff bei krystallwasserhaltigen Salzen! vgl. beisp. Pickering, Chem. News 59, 248; 60, 253 und 278, (1889); Journ. Chem. Soc. 64, (1890) und Refer. Zeitsch. physik. Chem. 6, 95, (1890). — Mendelejeff, Zeitschr. physik. Chem. 1, 273, (1887). — Graham, Ann. Chem. Pharm. 123, 90. — Pfeiffer, Wied. Ann. 25, 240, (1885). — Raoult, Ann. Chim. Phys. [6], 8, 298 u. f., (1886) oder Ostwald, Lehrb. allgem. Chem. 1, 407 u. f., (1885).

Die nach Arrhenius' Tabellen aber meist gute Uebereinstimmung von i beobachtet, und i berechnet, zwingt¹⁾ selbst für die meisten oft 10- und 15-procentigen Lösungen (Concentrationen Raoult's) zu der Annahme eines so gut als völligen Zerfalls der Komplexe. Ja, selbst in 65-procentigen Lösungen von Silbernitrat muss bei Zugrundelegung der Dissociationshypothese ein völliger Zerfall der Komplexe angenommen werden. Die concentrirtesten Lösungen von Silbernitrat²⁾ zeigen (wie voraussichtlich alle genügend löslichen Salze) eine Moleculardepression, welche sehr annähernd die Hälfte derjenigen für verdünnte Lösungen ist. Dies nicht genügend zu beobachtende einfache Zahlenverhältniss ist auf Grund der Dissociationshypothese, in Anbetracht der Uebereinstimmung von i ber. und beob. für verdünnte Lösungen, nur verständlich, wenn in den concentrirtesten Lösungen von Silbernitrat etc. kaum irgend welche Molekülcomplexe angenommen werden.³⁾

10. Die Dissociationsgesetze für Gase sind nicht allgemein übertragbar auf Lösungen.

Die Dissociationsformel Ostwald's $\frac{\mu_\infty - \mu_v}{\mu_v^2} = \text{constant}$ oder $\frac{m^2}{(1-m)_v} = k$ hat in der Geschichte der Dissociationshypothese eine grosse Rolle gespielt. Sie sollte »für alle binären Elektrolyte gültig« sein und »wenn die Dissociationstheorie der Elektrolyte richtig ist, das gesammte Verhalten der elektrischen Leitfähigkeiten binärer Elektrolyte ausdrücken«⁴⁾. Die Gültigkeit dieser Formel beschränkt sich aber nur auf die organischen Stoffe mit kleinem Leitvermögen.

Selbst hier kann ihre Gültigkeit nicht auffallen; wie es mir scheint, wird dieselbe auch in diesen Fällen besser durch die früher von Ostwald aufgestellte Formel $\mu_v^2 = v \text{ constant}$ ersetzt⁵⁾. Wenn auch für Hunderte von Säuren die Formel vortrefflich stimmt, so hätten

1) Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 1, 638 u. f. (1887).

2) Raoult, Zeitschr. physik. Chem. 2, 489, (1888).

3) Nur da, wo (beispielsweise MgSO_4 , FeSO_4 , Cd-Salze) keine Uebereinstimmung zwischen i berechnet und beobachtet erzielt wird, wird die Hülfsypothese nöthig, nach welcher in diesen Fällen noch Molekülcomplexe vorhanden sind (Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 1, 639 u. f., 1887). Das exceptionelle Verhalten der Chloride von Calcium, Strontium, Baryum etc. (vergl. Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 491, 1888; van't Hoff und Reicher, ibidem 3, 202, 1889; de Vries, ibidem 3, 103, 1889) macht eine weitere Hülfsypothese erforderlich. Hülfsypothese folgt auf Hülfsypothese. Wie stimmt hiermit die Erwiderung Ostwald's auf gelegentliche Einwände von E. Wiedemann (Zeitschr. für physik. Chem. 2, 243, 1888): »Diesen gehäuftten Hypothesen gegenüber begnügt Arrhenius sich mit einer einzigen«?

4) Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 277, 1888.

5) Ostwald, ibidem 2, 278.

ebenso viel Hunderte von Salzen und Säuren dem gegenüber gestellt werden können, für welche die Formel absolut keine Gültigkeit hat. Obwohl Ostwald anfangs diese theilweise Ungültigkeit der Formel¹⁾ glaubt durch einige nebensächliche Sätze erklären zu können, scheinen doch später erhebliche Bedenken hervorgetreten zu sein; wenigstens sprechen hierfür gelegentliche Bemerkungen von Arrhenius²⁾, wie namentlich eine neuere Arbeit von Noyes³⁾ (aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium Leipzig), in welcher auf Grund der Ungültigkeit obiger Formel für Elektrolyte »die genaue (!) Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Dissociation« in Zweifel gezogen wird.

Wie es mit den Folgerungen aus jener Formel steht, zeigt der folgende Punkt.

11. Die Erscheinungen der Thermochemie stehen in Widerspruch mit der Dissociationshypothese.

Arrhenius⁴⁾ stellt mit Hilfe obiger und anderer aus der Gas- theorie abgeleiteten Formeln die Dissociationswärmen fest, d. h. die Wärmewirkung, welche mit der Spaltung der Moleküle in Ionen verbunden ist. Früher⁵⁾ meinte er wohl mit Recht, dass diese Spaltung »mit einem grossen Aufwand von Energie vereint« sein müsse. Die Berechnung ergibt aber jetzt häufig keine Wärmeabsorption, sondern eine Wärmeerzeugung, ein Ergebniss, welches durch spätere Versuche von Krannhals⁶⁾ mehr als bestätigt wurde. Arrhenius meint, es könne zwar »als eigenthümlich auffallen, dass die Dissociationswärme oft negativ« sei, aber bei den Gasen liege auch beim Ueber- gang von Ozon (O_3) in Sauerstoff (O_2) ein analoger Fall vor!

Auch bezüglich der Neutralisationswärmen finde ich grosse Widersprüche zwischen den Ausführungen Ostwald's⁷⁾ und Arrhenius⁸⁾, mir scheint die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung nicht so befriedigend, wie Arrhenius.

12. Die Erscheinungen der elektrolytischen Leitung sprechen nicht für sondern gegen die Dissociationstheorie.

Ich will hier von den Widersprüchen der Theorie von Clausius und Arrhenius absehen.

1) Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 280.

2) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 4, 104 u. 105, 1889.

3) Noyes, Zeitschr. für physik. Chem. 6, 249 u. 261, 1890.

4) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 4, 103 u. 104, (1889).

5) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 1, 639, (1887).

6) Krannhals, Zeitschr. für physik. Chem. 5, 258, (1890).

7) Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 592, (1889).

8) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 4, 105, (1889).

Der Umstand, dass bei den organischen Säuren das moleculare Leitvermögen mit der Verdünnung erheblich wächst, wird auf zunehmende Dissociation zurückgeführt. In sehr verdünnten Lösungen der Essigsäure finden sich also die Radicale CH_3COO und H . Es ist daher nicht recht verständlich, weshalb Arrhenius sich gegen die Spaltung des Zuckers in Ionen sträubt¹⁾, dieselbe ist kaum wunderbarer als die der Essigsäure, ausserdem vergisst Arrhenius, dass er dieselbe annehmen muss, denn es ist ein Irrthum, anzunehmen, dass alle organischen indifferenten Stoffe kein eignes Leitvermögen haben. Jeder Stoff ist durch ein bestimmtes mit der Concentration abnehmendes, moleculares Leitvermögen charakterisirt, dessen Grösse von Stoff zu Stoff ausserordentlich variirt, und oft dem der Salze sehr nahe kommt. In verdünnten Lösungen von Aether würden also freie Sauerstoffatome und C_2H_5 -radicale umherschwimmen, von Acetamid vielleicht CH_3CO und Amidradicale in den Ammoniumverbindungen haben wir den NH_4 komplex u. s. f.

13. Die Capillaritätserscheinungen führen zu denselben Ergebnissen. Sehr einfache Gesetzmässigkeiten, welche sich mir ergeben haben²⁾, auch Beziehungen der Capillarität zum elektrolytischen Leitvermögen, sind die beste Bürgschaft, dass die so verschiedene Abnahme der Capillarität bei vielen organischen und nicht organischen Stoffen mit der Concentration der Lösung in einer mehr oder weniger schnell fortschreitenden Dissociation begründet ist. Die Annahme einer Dissociation im Sinne von Arrhenius würde aber in diesem Falle dazu führen, in den Lösungen aller organischen Stoffe, theilweise in grösseren Concentrationen nur schwimmende CH_3 , C_2H_5 , NH_2 , CO , CH_3CO , OH , SH u. s. w. radicale sowie H , O , S , Cl u. s. w. Atome anzunehmen.

14. Die Erscheinungen des osmotischen Drucks nach den Arbeiten Raoult's stehen im Widerspruch mit der Dissociationshypothese.

Diese Behauptung wird gewiss am meisten verwundern. Aber, man lese die Arbeit Raoult's: Ann. Chim. Phys. [6] 8, 289 u. f. 1886³⁾ und urtheile, ob die wichtigen Ergebnisse dieser Arbeit durch die Versuche Arrhenius'⁴⁾ hinreichend widerlegt sind. Nach den Resultaten Raoult's erscheint es mir höchst wahrscheinlich, dass der osmotische Coëfficient sämmtlicher organischen Stoffe in hinreichend verdünnten Lösungen gleich oder sehr nahe dem-

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 500, (1888).

²⁾ Wegen des Umfangs jener Abhandlung werde ich an anderer Stelle über die bezüglichen Resultate berichten.

³⁾ Auch die Arbeit Raoult's, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 489, (1888).

⁴⁾ Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 500, (1888).

jenigen der Salze ist. Leider steht selbst die kryoscopische Methode so sehr den capillarimetrischen und elektrolytischen Methoden an Empfindlichkeit nach, dass nach Arrhenius¹⁾ selbst $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{6}$ normale Lösungen von Alkoholen, Fettsäuren, Estern u. s. w. nicht mehr kryoscopisch untersucht werden könnten. Hier beginnt aber erst die Dissociation für diese Stoffe, wie Capillarität und Leitvermögen genügend zeigen. Für diese capillaractiven und elektrolytisch nicht leitenden Stoffe kann daher der Werth der osmotischen Coefficienten nicht als Endwerth, sondern als constanter Anfangswerth angesehen werden. Anders bei Stoffen wie Zucker, Oxalsäure²⁾, Weinsäure u. s. w.

Hier zeigt Capillarität und Leitvermögen schon in höheren Concentrationen eine Dissociation³⁾ an, dementsprechend beobachtet Raoult bei all diesen Stoffen in den verdünnten Lösungen eine mehr oder weniger plötzliche Vergrößerung der Moleculardepression⁴⁾.

Noch anders bei den Salzen. Hier zeigt Capillarität und Leitvermögen, dass meist die Dissociation schon in 1 procentigen Lösungen grösstentheils vollendet ist. Dementsprechend verlaufen auch Raoult's Curven in ihrer Richtung nur abweichend, je nachdem das Salz in festem Zustande krystallwasserhaltig oder krystallwasserfrei ist.

Wie charakteristisch ist das Verhalten der Silbernitratlösungen⁵⁾; der Werth für 60 procentige Lösungen ist die Hälfte von dem für 2 procentige Lösungen. Raoult meint mit Recht, dass ein ähnliches

¹⁾ vgl. Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 493, (1888).

²⁾ Raoult, Zeitschr. für physik. Chem. 2; 489, (1888).

³⁾ Wenn ich hier von Dissociation rede, meine ich natürlich keine Dissociation im Sinne von Arrhenius, sondern eine Dissociation der Molekülkomplexe.

⁴⁾ Raoult sagt: »Chaque courbe entre $C = 0$ et $C = -1^0$ (Gefrierpunkt) présente une forme particulière qu'aucun expérimentateur n'a observée jusqu'ici. Cette forme est celle d'un arc, qui se relève à l'approche de l'axe des ordonnées, plus ou moins rapidement suivant la nature de la substance dissoute«. Für Alkohol finden wir von $C = -1$ bis $-0.2^0 M \frac{C}{P}$ wachsend von 18.4 bis 19.8; für Weinsäure wächst $M \frac{C}{P}$ von $C = -1.3$ bis -0.3^0 von 19.8 bis 23.2; beim Rohrzucker steigt $M \frac{C}{P}$ von $C = -0.5$ bis -0.3^0 , von 20.5 auf 25.5 und dabei handelt es sich um eine ca. 3 procentige Zuckerlösung! Für Oxalsäure steigt sogar von $C = -0.9$ bis $-0.2^0 M \frac{C}{P}$ von 25.6 bis 33.4! Und nun vergleiche hiermit die Curven von Capillarität und Leitvermögen!

⁵⁾ Vergl. u. a. Raoult, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 489 (1888).

Verhalten alle anderen genügend löslichen Salze zeigen würden. Was nun für Silbernitrat bei 60 pCt. beginnt, und bei 2 pCt. beendigt ist, nämlich die Dissociation der Komplexe, das beginnt eben für organische Stoffe bei 2 pCt. und darunter, d. h. in Concentrationen, wo die osmotischen Methoden unsicher wurden.

Ein Blick auf die Tabellen Raoult's zeigt, dass zwischen den Curven des osmotischen Druckes für unorganische und organische Stoffe ganz ähnliche Beziehungen bestehen, wie zwischen denen für Capillarität und Leitvermögen. Der osmotische Druck würde also nach den Beobachtungen Raoult's auch für eine Dissociation der organischen Stoffe sprechen. Die Beobachtungen Raoult's werden unterstützt durch die Arbeiten von Klobukow¹⁾, Magnanini²⁾, Paternò³⁾, Eykman u. a.⁴⁾.

15. Die Tabellen von Arrhenius über die Beziehung von osmotischem Druck und Leitvermögen sind nicht einwandfrei. Ostwald's hypothetische Berechnung von μ_{∞} für organische Stoffe mit all ihren wichtigen Folgerungen ist höchst bedenklich.

Sowohl die Theorie van't Hoff's, soweit dieselbe den Satz Avogadro's betrifft, wie die Dissociationshypothese stützte sich vornehmlich auf die von Arrhenius veröffentlichte Haupttabelle, Zeitschr. für physik. Chem. 1, 634 (1887).

Die vortreffliche Uebereinstimmung fällt aber bis auf weitere Versuche grossentheils in sich zusammen.

Betreffs der Salze und Mineralsäuren ist auf die Ausnahmen (Chloride, Sulfate, Cadmiumverbindungen u. s. w.) hinzuweisen, die trotz aller erneuten Versuche bestehen bleiben.

2) nimmt Arrhenius an, dass Raoult »1 g des untersuchten Körpers in 1 L« gelöst habe (ibid. S. 633). Demgemäss sind seine Berechnungen von $\frac{\mu_0}{\mu_{\infty}}$ ausgeführt worden.

Raoult hat aber bereits früher ausdrücklich bemerkt, dass er meist 1 und $\frac{1}{2}$ normale Lösungen untersucht habe; er bestätigt dann auch später⁵⁾, dass er nicht 1 g, sondern 8 bis 162 g im Liter gelöst habe!

¹⁾ Klobukow, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 489 (1888). Auch bei diesen untersuchten neuen, wenn auch nicht ganz reinen Zuckerarten Fischer's ist das Ansteigen der Moleculardepression mit wachsender Verdünnung bemerkenswerth.

²⁾ Magnanini, Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 347 (1889), siehe das Verhalten des Aethylpyrrols, Phenetols u. s. w.

³⁾ Paternò, Zeitschr. für physik. Chem. 5, 94 (1890).

⁴⁾ Eykman, Zeitschr. für physik. Chem. 4, 510 (1889)

⁵⁾ Raoult, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 489 (1888).

Dies führt wegen der Ungültigkeit des Blagden'schen Gesetzes in vielen Fällen in Bezug auf die Moleculardepression zu Fehlern von 20, 30 und noch mehr Procent! Auch die Werthe $\frac{\mu_0}{\mu_\infty}$ sind infolgedessen sämtlich erheblich zu gross bestimmt.

Arrhenius ¹⁾ scheint später sich gegen diese Einwände nicht verschliessen zu können, und Noyes ²⁾ sieht sich, wie bereits erwähnt, zur Erklärung veranlasst, dass für die Elektrolyte »die genaue Proportionalität zwischen Dissociation und Leitfähigkeit« zweifelhaft ist.

Wo bleibt aber dann die Uebereinstimmung zwischen Leitvermögen und osmotischem Druck?

Denn, wenn spätere Tabellen ³⁾ Arrhenius' die Möglichkeit offen lassen, dass für die Elektrolyte die Uebereinstimmung noch einigermaassen ist ⁴⁾, lässt sich vorläufig über die Nichtelektrolyte überhaupt Nichts aussagen.

Die Uebereinstimmung der beiden i -Werthe für Nichtelektrolyte kann nicht auffallen, denn Arrhenius setzt $\alpha = \frac{\mu_0}{\mu_\infty}$ stets gleich oder nahezu gleich 0.

Diese Berechnungsweise basirt auf der rein hypothetischen Aufstellung des Werthes μ_∞ für Nichtelektrolyte durch Ostwald.

Wie mir aber scheint, liegt kein Grund vor, die Gültigkeit des Gesetzes von Kohlrausch $\lambda = (u + v)$ auch auf Nichtelektrolyte zu übertragen.

Wenn der Unterschied von μ für HCl—NaCl und HBr—NaBr constant ist, so ist es ein sehr gewagter Schluss, zu folgern, dass auch der Unterschied von $C_2H_3O_2Na$ — $C_2H_4O_2$ gleich dem von $C_3H_5O_2Na$ — $C_3H_6O_2$ sein müsse.

Das nach Ostwald ⁵⁾ in »eminenter« Weise von der Constitution abhängige Leitvermögen der organischen Stoffe spricht gegen die Uebertragbarkeit des Gesetzes von Kohlrausch auf Nichtelektrolyte. Keineswegs kommt demselben Radical in verschiedenen Verbindungen dieselbe Leitfähigkeit zu, auch handelt es sich doch nicht nur um Säuren und deren Salze!

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 4, 105 (1889).

²⁾ Noyes, Zeitschr. für physik. Chem. 6, 250 und 261 (1890).

³⁾ Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 494 u. f. (1888).

⁴⁾ Schon die Zunahme der Temperaturcoefficienten des Leitvermögens mit der Verdünnung, sowie die Zunahme der Geschwindigkeit der Ionen mit derselben sprechen dafür, dass selbst bei den Elektrolyten keine strenge Proportionalität zwischen Dissociation und Leitvermögen besteht.

⁵⁾ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 415 (1889).

Auch die ausserordentlich geringe Convergenz der Werthe $\frac{\mu_2}{\mu_0}$ für 2 Nichtelektrolyte bis in die höchsten Verdünnungen hinauf, eine Convergenz, die weit ab liegt von dem meist der Einheit nahekommenden hypothetischen Werthe von $\frac{\mu_\infty}{\mu'_\infty}$ spricht gegen die Hypothese¹⁾. Ebenso ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass beisp. in Lösungen von Essigsäure von 1 : 15000 die Dissociation nur bis etwa 40 pCt. vorgeschritten sein sollte. Wie gross werden da die Verdünnungen sein, wo der Endzustand erreicht würde?

Es erscheint kaum zweifelhaft, dass für die Nichtelektrolyte, wesentlich eine andere Leitung in Betracht kommt²⁾, als für die stark dissociationsfähigen Körper. Hier handelt es sich namentlich um die Geschwindigkeit der gesammten Molekel, mehr oder weniger unabhängig von Dissociations- und Associationsprocessen.

Ich will mich auf diese Einwände beschränken.

Arbeiten, wie von Grätz³⁾, Hoffmeister⁴⁾, Hentschel⁵⁾, Eykman⁶⁾, Arrhenius⁷⁾, Raoult und Recoura⁸⁾, Ramsay⁹⁾, Heycock und Neville¹⁰⁾ scheinen mir doch Manches zu enthalten, was sich besser mit anderen Annahmen als mit der Dissociationshypothese von Arrhenius vertragen würde.

Desgleichen muss es mir genügen, in Bezug auf die Theorie von Planck¹¹⁾, welcher unabhängig von Arrhenius zu derselben Hypothese geführt wurde, hier zu erwähnen, dass auch Ostwald gelegentlich in Bezug auf Folgerungen dieser Theorie meinte, »als wenn

1) Vergl. Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 170; 241; 369; (1889), so ist beisp. für $\frac{\text{Ameisensäure } \mu_6}{\text{Essigsäure } \mu'_6} = 3.51 \frac{\mu_{1024}}{\mu'_{1024}} = 2.93$; $\frac{\mu_\infty}{\mu'_\infty}$ soll aber = 1.03 sein!

2) Vergl. hierüber Clausius, Poggendorf's Annalen 101, 354 (1851).

3) Grätz, Wiedemann's Annalen 40, (1890). Grätz hält auch die Ausdehnung der Dissociationstheorie auf geschmolzene Salze für nöthig.

4) Hoffmeister, vergl. Ref. Zeitschr. für physik. Chem. 2, 860 (1888). Die Colloidfällungen durch Salze sind schwer verständlich vom Standpunkte der Dissociationstheorie.

5) Hentschel, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 311 (1888). Widerspruch der Dissociationshypothese mit dem Hauptgesetze Raoult's.

6) Eykman, Zeitschr. für physik. Chem. 4, (1889). Man lese S. 518 u. f.

7) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 2, (1888). Man lese S. 503.

8) Raoult und Recoura, Zeitschr. für physik. Chem. 5, 423 (1890).

9) Ramsay, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 36, (1889). Man beachte die halben Atomgewichte $\frac{1}{2}$ K, $\frac{1}{2}$ N.

10) Heycock und Neville, Zeitschr. für physik. Chem. 6, 191 (1890).

11) Vergl. Planck, Wiedemann's Annalen 34, 139 (1888).

die Zeit für eine rein deductive Behandlung dieser Probleme noch nicht gekommen sei¹⁾, — so bemerkenswerth sind einzelne Widersprüche zwischen Theorie und Erfahrung.

Ja, die Discussion zwischen Planck²⁾ und E. Wiedemann veranlasst mich zu der Annahme, dass Planck's Theorie erst dann mit der Erfahrung übereinstimmt, wenn er die Dissociationshypothese fallen lässt. Seine Erwiderung an E. Wiedemann scheint mir eher hierfür, als für das Gegentheil zu sprechen.

Hannover, den 15. November 1890.

583. F. W. Semmler³⁾: IV. Ueber das in der *Asa foetida* enthaltene ätherische Oel⁴⁾.

(Eingegangen am 27. November.)

Von den in der Natur vorkommenden ätherischen Oelen enthält nur eine geringe Anzahl Schwefel ohne Stickstoff; ein schwefelhaltiges und stickstoffreies Oel liefert die *Asa foetida*. Hlasiwetz⁵⁾ hat im Jahre 1849 dasselbe einer weitgehenden Untersuchung unterzogen und gefunden, dass Hexenylsulfid und Hexenyldisulfid in demselben enthalten seien. Ich habe die schwefelhaltigen und stickstofffreien Oele einer erweiterten neuen Untersuchung unterzogen, da ich fand, dass Vieles, was darüber bekannt ist, zum Theil ganz umgestossen, zum Theil berichtigt werden muss.

Ich bezog meine Rohöle aus der Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig und verfügte daher über ein durchaus reines Destillat. 2 Rohöle wurden untersucht, beide aus verschiedenem Rohmaterial.

Spec. Gewicht des Oels I. Sendung bei 22° C. = 0.9843; spec. Gewicht des Oels II. Sendung = 0.9789 bei 12° C. Optisch activ; 9° 15' links ablenkend bei 100 mm Säulenlänge.

Rohöl I. Sendung:

0.126 g Substanz gaben	0.301 g Kohlensäure	= 65.16 pCt. Kohlenstoff.
0.126 » » »	0.115 » Wasser	= 10.14 » Wasserstoff.
0.401 » » »	0.625 » Baryumsulfat	= 21.41 » Schwefel.
		3.29 pCt. Sauerstoff.

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. **2**, 511 (1888).

²⁾ Planck, Zeitschr. für physik. Chem. **2**, 343 1888; s. a. **1**, 577 (1887).

³⁾ Vergl. diese Berichte XXIII, 1098, 1803 und 2965.

⁴⁾ Die ausführliche Arbeit wird demnächst im Archiv für Pharmacie erscheinen.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. **71**, 23.