

macie LXIX, 125) und mit dem Cynanchol, das A. Butlerow aus dem Saft der *Cynanchum acutum* (*Mélanges physiques et chimiques du Bulletin de l'Academie Imp. de St. Petersburg, Tome IX, pag. 381*) darstellte. Doch ist es mit keinem von beiden identisch.

Zwar ist die Elementarzusammensetzung des Morrenols und des Cynanchols sehr ähnlich (Cynanchol: C = 81.65, H = 11.11), doch schmilzt ersteres bei 168°, letzteres bei 135—140°.

Das Asclepion von List schmilzt bei 104° und enthält 74.8 pCt. Kohlenstoff und 10.77 pCt. Wasserstoff.

Wir glauben in Folge dessen zur Annahme berechtigt zu sein, dass unser Morrenol ein bisher unbekannter Körper ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Buenos Ayres, im Mai 1891. Oficina quimica municipal.
Privatlaboratorium des Prof. Dr. Arata.

300. J. Traube: Zur Dissociationshypothese.
Ueber den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen von
Nichtelektrolyten und Elektrolyten.

(Eingegangen am 8. Juni.)

Im Anschluss an eine soeben in diesen Berichten¹⁾ erschienene Veröffentlichung habe ich über die Ausführung der kryoscopischen Methode noch die folgenden Einzelheiten mitzuthemen.

Die Richtigkeit der Thermometerangaben in der Nähe des Nullpunkts wurde in der Weise geprüft, dass durch Loslösung eines Quecksilberkügelchens in dem oberhalb der Theilung befindlichen Quecksilberbehälter meines Thermometers eine Verlegung des Nullpunkts vorgenommen wurde; die Ergebnisse waren dieselben.

Die täglichen Bestimmungen des Nullpunkts erwiesen sich als dringend erforderlich, zumal wiederholt bei grösserem Wechsel der Zimmertemperatur Aenderungen bis 0.01 ja 0.02° beobachtet wurden.

Eine Hauptbedingung für Erzielung guter Resultate war das Arbeiten unter genau gleichen Verhältnissen.

Als Temperatur der Kältemischung wählte ich zweckmässig 3 bis 4° C. Zu grosse Reibung des Rührers am Thermometergefässe vermied ich, und zog es vor, die dringend erforderlichen ständigen Vibrationen des Thermometers durch Bewegung der Stativklammer herbeizuführen.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1321, 1891.

Es wurde bereits erwähnt, dass bei Wasser und verdünntesten Lösungen der definitive Quecksilberstand erst nach 5—10 Minuten erreicht wurde; bei den concentrirten Lösungen trat dieser höchste Quecksilberstand schon nach 2—3 Minuten ein, blieb dann abgesehen von den concentrirtesten Lösungen einige Minuten constant, um allmählich, in Folge der Eisausscheidung zu sinken. Der so beobachtete Gefrierpunkt war daher wohl mit einem, wenn auch geringen so doch constanten, von der Grösse der Eisausscheidung abhängigen Fehler behaftet, so dass eine Correctur erforderlich war. Der Fehler war aber keineswegs der mit der Eisausscheidung verbundenen grösseren Concentrirung der Lösung proportional, sondern ganz wesentlich geringer wohl schon deshalb, weil das mehr oder weniger fein vertheilte Eis ja einen grösseren Theil der concentrirten Lösung fest einschloss. Um den Fehler zu bestimmen, wurden einmal Lösungen grösstentheils in Eis verwandelt, das Eis mit eingeschlossener Lösung aufgethaut, und die Gefrierpunkte dieser wieder verflüssigten Lösung mit der ursprünglichen Lösung verglichen. Dann aber wurde ein grosser Theil, auch der concentrirtesten Lösungen 10 und 20 Minuten beobachtet, und das Sinken des Gefrierpunkts in den ersten und letzten 10 Minuten nach vorhergegangenen kräftigen Rühren und Vibriren des Thermometers festgestellt. Es ergab sich so, dass für Gefrierpunktserniedrigungen von 2° C. die Correction nur $0.02-0.025^{\circ}$, bei 1° nur 0.015° , bei 0.5° nur 0.01° , bei 0.3° nur 0.005° betrug und bei 0.05° schon vernachlässigt werden konnte. Diese Correctionen wurden bei den von mir veröffentlichten Werthen angebracht. Für die verdünntesten Lösungen empfahl es sich, nicht nur den nach 10 Minuten langem ständigen Vibriren und Rühren erreichten höchsten Quecksilberstand mit demjenigen des Wassers zu vergleichen, sondern es zeigte sich, dass auch die in gleichen Zeitintervallen nach 3 und 5 Minuten gemessenen relativen Quecksilberhöhen bei gleichartiger Bewegung der Flüssigkeit und des Thermometers dasselbe Resultat ergaben. Indem ausserdem noch die Quecksilberhöhe durch Fallenlassen des Quecksilbers festgestellt wurde, war es möglich, auch $\frac{1}{128}$ ja selbst $\frac{1}{256}$ moleculare Lösungen mit einer Annäherung zu untersuchen, welche jedenfalls 0.005° Fehler ausschloss.

Obwohl ich es für richtiger halte, mit Rüdorff, Raoult und de Coppet¹⁾ Lösungen zu wählen, bei denen der Gehalt der Lösung an ungelöster Substanz auf 100 g Wasser bezogen wird, habe ich mit Hrn. Arrhenius Grammmolekeln pro Liter der Lösung gewählt, und zwar nur deshalb, um einen bequemen Vergleich mit dem elektrischen Leitvermögen durchführen zu können, welches bekanntlich stets auf moleculare bezw. äquivalente Lösungen berechnet wurde.

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. II, 493, 1888.

Gefrierpunkte wässriger Lösungen:

No.	M	Grammmoleküle im Liter der Lösung										
		2	1	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32	1/64	1/128		
1.	59	—	—	0.978	0.500	0.263	0.143	0.082	0.050	0.028		
2.	94	—	—	—	0.490	0.261	0.145	0.080	0.042	0.025		
3.	60	—	1.910	0.988	0.528	0.285	0.155	0.086	0.054	0.023		
4.	32	—	1.998	1.006	0.528	0.278	0.158	0.088	0.038	0.018		
5.	46	4.188	1.998	1.001	0.523	0.280	0.160	0.089	0.038	0.018		
6.	88	—	—	—	0.523	0.278	0.160	0.091	0.050	0.030		
7.	132	—	—	1.058	0.545	0.288	0.160	0.089	0.040	0.020		
8.	165.5	—	—	1.035	0.525	0.288	0.167	0.088	0.040	0.020		
9.	58	—	—	0.987	0.512	0.282	0.158	0.081	0.035	0.020		
10.	116	—	—	—	—	—	—	0.093	0.042	0.026		
11.	182	—	—	—	—	—	0.150	0.082	0.046	0.020		
12.	342	—	—	—	0.551	0.280	0.157	0.086	0.054	0.028		
13.	118	—	—	—	0.523	0.286	0.170	0.096	0.043	0.020		
14.	90	—	—	—	0.701	0.390	0.224	0.136	0.080	0.040		
15.	74.5	6.94	3.423	1.740	0.903	0.486	0.268	0.152	0.082	0.041		
16.	174	—	—	—	1.040	0.575	0.322	0.180	0.098	0.059		
17.	120	—	—	1.012	0.554	0.315	0.179	0.104	0.063	0.035		

¹⁾ Den Rohrzucker habe ich aus der vorhergehenden Arbeit in diesen Tabellen nochmals aufgenommen, weil ich in jener ersten Mittheilung die kleine Correction, von welcher oben die Rede war, nicht angebracht hatte.

Moleculardepressionen $(M \cdot \bar{P})_{,1}^C$

No.	Grammmoleküle im Liter der Lösung										
	2	1	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32	1/64	1/128		
1.	—	—	19.6	20.0	21.0	22.9	26.2	32.0	35.8		
2.	—	—	—	19.6	20.9	23.2	25.6	26.9	32.0		
3.	—	19.1	19.8	21.1	22.8	24.8	27.5	34.6	29.4		
4.	—	20.0	20.1	21.1	22.2	25.3	28.2	24.3	23.0		
5.	20.9	20.0	20.0	20.9	22.4	25.6	28.5	24.3	23.0		
6.	—	—	—	20.9	22.2	25.6	29.1	32.0	38.4		
7.	—	—	21.2	21.8	23.0	25.6	28.5	25.6	25.6		
8.	—	—	20.7	21.0	23.0	26.7	28.2	25.6	25.6		
9.	—	—	19.7	20.5	22.6	25.3	25.9	22.4	25.6		
10.	—	—	—	—	—	—	29.8	26.9	33.3		
11.	—	—	—	—	—	24.0	26.2	29.4	25.6		
12.	—	—	—	22.0	22.4	25.1	27.5	34.6	35.8		
13.	—	—	—	20.9	22.9	27.2	30.7	27.5	25.6		
14.	—	—	—	28.0	31.2	35.8	43.5	51.2	51.2		
15.	34.7	34.2	34.8	36.1	38.9	42.9	48.6	52.5	52.5		
16.	—	—	—	41.6	46.0	51.5	57.6	62.7	75.5		
17.	—	—	20.2	22.2	25.2	28.6	33.3	40.3	44.8		

Die vorstehenden Tabellen bedürfen keiner Erläuterung. Die erste Horizontalcolumnne bezeichnet die Anzahl Grammmoleküle bezw. den Theil eines solchen, welcher in 1 L der Lösung enthalten war. Die Präparate stammen aus der Fabrik von C. Kahlbaum, Berlin.

Was die Genauigkeit der Resultate betrifft, so halte ich namentlich in den grösseren Verdünnungen Fehler von 0.005^0 bei den Gefrierpunkten für ausgeschlossen; das Gesamtergebnis wird daher keinesfalls von den Fehlerquellen beeinflusst, wenngleich die absoluten Werthe der Moleculardepression in der äussersten Verdünnung $= 1/128$ nicht auf grosse Zuverlässigkeit Anspruch machen können.

Die folgende Zusammenstellung zeigt den Grad der Uebereinstimmung meiner Ziffern mit denjenigen Raoult's¹⁾:

Magnesiumsulfat			Oxalsäure			Rohrzucker		
Gr.-Mol. pro 1 L Lösung	$\frac{M}{P}$		Gr.-Mol. pro 1 L Lösung	$\frac{M}{P}$		Gr.-Mol. pro 1 L Lösung	$\frac{M}{P}$	
	R.	T.		R.	T.		R.	T.
$1/2$	20.3	20.2	$1/4$	26.3	28.0	$1/4$	20.2	22.0
$1/4$	21.5	22.2	$1/8$	29.9	31.2	$1/8$	22.8	22.4
$1/8$	23.9	25.2	$1/16$	33.2	35.8	$1/16$	26.5	25.1

Meine Zahlen liegen daher zwar meist etwas höher als diejenigen Raoult's, doch ist der Curvenverlauf ein sehr ähnlicher. Ein Gleiches ergibt sich, wenn man die Zahlen von mir auf die jüngst veröffentlichten Tabellen von Pickering²⁾ bezieht; die Differenzen sind hier zwar aus mir noch unbekanntem Gründen nicht unwesentlich grösser als diejenigen von Raoult und mir, dennoch kann die Uebereinstimmung in den Gesamtergebnissen als recht befriedigend angesehen werden. Namentlich möchte ich hervorheben, dass sowohl Pickering wie ich bei einer grösseren Anzahl von Nichtelektrolyten in der Verdünnung $1/64$ und $1/128$ nach anfänglicher Zunahme eine Abnahme der Moleculardepression beobachteten. Bei $1/256$ Verdünnung³⁾ scheint je-

¹⁾ Vergl. Raoult, Zeitschr. für physik. Chem. II, 489, 1888. »Die Werthe für Zucker wurden aus der gezeichneten Curve berechnet.« Ann. chim. phys. [6], 8, 313.

²⁾ Pickering, diese Berichte XXIV, 1469, 1891.

³⁾ Ich sehe wegen der Unsicherheit der absoluten Werthe bei $1/256$ Verdünnung von deren Veröffentlichung ab; immerhin gab die Untersuchung auch dieser Verdünnung wichtige Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Resultate.

doch wieder eine Zunahme zu erfolgen. Ich möchte aber dieses Resultat mit einiger Vorsicht erwähnen, wengleich die Versuchsergebnisse zu übereinstimmend waren, als dass ich sie, wenigstens in der Mehrzahl der Fälle, auf Fehlerquellen zurückführen möchte.

Was endlich die Uebereinstimmung mit den Werthen des Hrn. Arrhenius¹⁾ betrifft, so ist dieselbe recht mangelhaft; ebenso nicht befriedigend mit denen des Hrn. Beckmann²⁾; immerhin möchte ich hervorheben, dass nicht nur die Werthe des Hrn. Beckmann u. a.³⁾ sondern selbst bei weitem die meisten Werthe des Herrn Arrhenius sowohl bei Elektrolyten wie Nichtelektrolyten in der grössten Verdünnung die Tendenz einer Zunahme erkennen lassen.

Als ein geradezu auffallendes Resultat meiner hier vorliegenden Versuche muss aber die Thatsache bezeichnet werden, dass nicht nur die bisher als constant betrachteten Werthe der Moleculardepression bei den Nichtelektrolyten, sondern auch bei den Elektrolyten mit der Verdünnung eine ausserordentliche Zunahme erfahren, um sich — anscheinend — verschiedenen constanten Endwerthen zu nähern, deren Bestimmung, wie mir scheint, von grösster Bedeutung ist; die Versuche sollen nach dieser Richtung hin von mir fortgesetzt werden.

Die 3 von mir zunächst untersuchten Salze sind als Typen für verschiedene Klassen der Salze untersucht worden; es unterliegt keinem Zweifel, dass die von Raoult gefundenen Gesetzmässigkeiten in grössern Verdünnungen weit klarer zum Ausdruck kommen müssen, als dies bis jetzt der Fall ist.

Ganz besonders möchte ich noch hinweisen, bei den ersten 12 so verschieden constituirten Stoffen, auf die meist annähernd gleiche Grösse der Moleculardepression in den Verdünnungen 1 bis $\frac{1}{32}$; nach den Untersuchungen der 3 Alkohole zu schliessen, scheint dies speciell bei Körpern derselben Reihe der Fall zu sein. Rührt dies Anwachsen der Moleculardepression von einer mit der Verdünnung zunehmenden Dissociation complexerer Moleküle her, so dürfte jenes Ergebniss um so beachtenswerthere Schlüsse gestatten⁴⁾.

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chemie II, 495, 1888.

²⁾ Beckmann, Zeitschr. für physik. Chemie II, 723 und 724, 1888.

³⁾ Siehe hierüber die von mir: diese Berichte XXIII, 3527, 1890 citirten Arbeiten von Klobukow, Magnanini, Paternò, Eykman u. A.

⁴⁾ Vgl. hierüber gewisse Sätze (S. 50 — 51) meiner soeben in Liebig's Ann. Chem. Pharm. erscheinenden Abhandlung: Ueber Capillaritätsconstanten organischer Stoffe in wässrigen Lösungen.

Auch für die Methode der Moleculargewichtsbestimmung für practische Zwecke sind die vorliegenden Ergebnisse nicht zu vernachlässigen; sie scheinen weitere Aussichten nach dieser Richtung hin zu eröffnen; ganz besonders aber, und dies war der Zweck der vorliegenden Untersuchung, zeigen die Resultate, auf wie überaus schwachen Grundlagen die Hypothese der elektrolytischen Dissociation fundirt ist.

Hannover, den 1. Juni 1891.

**301. J. Traube: Zur Dissociationshypothese.
Ueber elektrisches Leitungsvermögen und Gefrierpunkt.**

(Eingegangen am 8. Juni.)

In vorhergehenden Mittheilungen glaube ich gezeigt zu haben, dass die Schlüsse, welche Hr. van 't Hoff aus dem Verhalten der Rohrzuckerlösung gezogen hat, einzuschränken sind, wenigstens soweit dieselben für die Hypothese der elektrolytischen Dissociation in Betracht kommen.

Ausser dem osmotischen Verhalten der Rohrzuckerlösung, sowie den von Hrn. Nernst¹⁾ gelegentlich kritisirten thermodynamischen Beweisen ist es aber vor Allem ein Umstand, welcher Hrn. van 't Hoff²⁾ unter Annahme der Dissociationshypothese zu der Aufstellung des Satzes von Avogadro für verdünnte Lösungen veranlasst hat: nämlich die von Hrn. Arrhenius aufgefundenen nahen Beziehungen zwischen Gefrierpunkt und elektrolytischem Leitvermögen.

Derartig einfache Beziehungen, wie Hr. Arrhenius annimmt, bestehen aber überhaupt nicht, weder bei Elektrolyten, noch bei Nichtelektrolyten.

Das Urtheil, welches ich bereits früher über die Tabellen des Hrn. Arrhenius³⁾ gefällt habe, ist durch meine Versuche mehr als bestätigt worden.

Meine Mittheilungen über die absolut unzulässige, den Tabellen zu Grunde gelegte Ostwald'sche Berechnung von μ_{∞} für Nichtleiter⁴⁾ und über die Fehler, welche aus den abweichenden Concentrationen, für welche die beiden i -Werthe der ersten Haupttabelle berechnet wurden⁴⁾, entspringen, möchte ich noch hinzufügen, dass auch

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. VI, 17, 1890.

²⁾ van 't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. I, 501, 1887.

³⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. I, 633, 1887 und II, 495, 1888.

⁴⁾ J. Traube, diese Berichte XXIII, 3527, 1890 und XXIV, 742, 1891.