

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. Nernst<sup>1)</sup> gelegentlich kritisirten thermodynamischen Beweisen ist es aber vor Allem ein Umstand, welcher Hrn. van 't Hoff<sup>2)</sup> 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. Arrhenius<sup>3)</sup> 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  $\mu_{\infty}$  für Nichtleiter<sup>4)</sup> und über die Fehler, welche aus den abweichenden Concentrationen, für welche die beiden  $i$ -Werthe der ersten Haupttabelle berechnet wurden<sup>4)</sup>, entspringen, möchte ich noch hinzufügen, dass auch

<sup>1)</sup> Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. VI, 17, 1890.

<sup>2)</sup> van 't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. I, 501, 1887.

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

<sup>4)</sup> J. Traube, diese Berichte XXIII, 3527, 1890 und XXIV, 742, 1891.

eine sehr fehlerhafte Berechnungsweise der zweiten Tabelle <sup>1)</sup>, eine nicht immer berechnete Aufstellung der den Tabellen zu Grunde gelegten Werthe für das Leitvermögen, vor Allem aber eine fehlerhafte Beobachtung der kryoskopischen Werthe das Ihrige dazu beitragen, wenn die meisten Werthe mit Fehlern von 20, 30, ja sogar 50 pCt. behaftet sind.

Die von mir befolgte elektrolytische Methode war diejenige von Kohlrausch in der von Hrn. Ostwald <sup>2)</sup> beschriebenen Form. Die Elektroden, 10 mm breit und 50 mm lang, waren in einer Entfernung von etwa 1 mm fest durch Glasperlen zusammengehalten; die Constante des Apparates wurde wiederholt mittelst  $\frac{1}{50}$  Chlorkaliumlösung bestimmt; das Leitvermögen des Wassers wurde in Abzug gebracht.

Leider hatten meine Elektroden nicht die vortheilhafte Form und Grösse, wie beispielsweise bei Pfeiffer <sup>3)</sup> u. A.; infolge dessen erhielt auch ich wegen der Polarisationserscheinungen <sup>4)</sup> bei den eigentlichen Nichtleitern meist zu wenig scharfe Resultate, als dass mir die Veröffentlichung in den meisten Fällen geboten erscheint.

Es kam mir aber bei diesen Stoffen auch weniger auf absolut zuverlässige Werthe an, als auf die Constatirung der Thatsache, dass die eigentlichen Nichtleiter, wie Rohrzucker, Harnstoff, Phenol, die Alkohole etc. ein elektrolytisches Verhalten zeigten, welches abgesehen von meist vorhandenen und erklärlichen quantitativen Verschiedenheiten der Werthe  $\mu$  sich in nichts unterschied von dem von Hrn. Ostwald so sorgfältig studirten Verhalten der organischen Säuren. Bei all diesen Stoffen habe ich ein in den meisten Concentrationen mit wachsender Verdünnung zunehmendes moleculares Leitvermögen feststellen können; übrigens hätte es hier meiner eigenen Feststellung kaum bedurft, wie aus den folgenden mitveröffentlichten Werthen von Fock <sup>5)</sup> sowie denen von Pfeiffer über Alkohol-Wassergemische hervorgeht.

<sup>1)</sup> Vergl. meine Anmerkung, diese Berichte XXIV, S. 1325. Hr. Arrhenius hat thatsächlich, um die Grammmolekeln pro Liter der Lösung zu erhalten, die Anzahl Gramme auf 100 ccm Wasser durch das Moleculargewicht der gelösten Substanz dividirt. Diese Zahlen wurden auf die — entsprechenden? — Concentrationen des Leitvermögens bezogen, vergl. Zeitschr. f. physik. Chem. II, 501, die Berechnung aus Raoult's Zahlen mit S. 489, 493, 494, 495 derselben Zeitschrift. Im Gegensatze hierzu vergl. die richtige Berechnung von Beckmann, dieselbe Zeitschr., Bd. II, 736.

<sup>2)</sup> Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. II, 561, 1888.

<sup>3)</sup> Pfeiffer, Wiedemann's Annalen XXV, 295, 1885.

<sup>4)</sup> Vergl. hierüber die Abhandlung von Pfeiffer, Kohlrausch, Wiedemann's Annalen XXVI, sowie Reichert, Fresenius' Zeitschr. XXVIII, 10, 1889.

<sup>5)</sup> Fock, Fresenius' Zeitschr. XXIX, 48, 1890.

Sämmtliche Werthe sind angegeben in Quecksilbereinheiten  $\times 10^{-7}$ .

Moleculare Concentration	Acetamid $\mu_{15}$	Paraldehyd $\mu_{15}$	Moleculare Concentration	Rohrzucker (Fock) Leitvermögen
$\frac{1}{2}$	0.355	0.176	1	0.02054
$\frac{1}{4}$	0.380	0.283	$\frac{1}{2}$	0.01835
$\frac{1}{8}$	0.405	0.380	$\frac{1}{5}$	0.01425
$\frac{1}{16}$	0.490	0.563	$\frac{1}{10}$	0.01283
$\frac{1}{32}$	0.589	0.701	$\frac{1}{20}$	0.01158
$\frac{1}{64}$	0.736	1.120	$\frac{1}{40}$	0.01032
			$\frac{1}{60}$	0.00896
			Wasser	0.00637

Wenngleich schon wegen der hier keineswegs einwandfreien und sehr erheblichen Correction der Werthe auf Grund des Leitvermögens des angewandten Wassers<sup>1)</sup> auf die absolute Richtigkeit derartiger Werthe trotz des beobachteten scharfen Tonminimums kein grosses Gewicht zu legen ist, so zeigen doch diese Werthe Hrn. Ostwald und Arrhenius, wie bedenklich es ist, in Bezug auf das Leitvermögen bei den organischen Stoffen nur an Säuren, Basen und Salze zu denken. Wenn hier aus der Zunahme der Werthe  $\mu$  mit fortschreitender Verdünnung auf eine fortschreitende Dissociation in Ionen geschlossen wird, so würde es nur consequent sein, dieselbe Erscheinung bei Zucker, Alkohol etc. auch auf dieselbe Ursache zurückzuführen. In welcher Weise hier allerdings die Dissociation in Ionen vor sich geht, wie die Werthe  $\mu_{\infty}$  zu berechnen sind, da Hr. Ostwald selbst findet, dass das Leitvermögen in Bezug auf organische Stoffe keine additive, sondern eminent constitutive Eigenschaft ist, wie die gerade bei den schlechtest leitenden Säuren so erfolgreich angewandte Formel  $\frac{\mu_{\infty}(\mu_{\infty} - \mu_v)}{\mu_v^2} \cdot v = c$  auch hier anzuwenden ist, wie endlich hier der Werth  $i$  berechnet werden soll, das sind Fragen, deren Beantwortung ich Hrn. Ostwald und Hrn. Arrhenius überlassen muss.

Als Beispiele der organischen Säuren habe ich die weniger gut leitende Bernsteinsäure und die gut leitende Oxalsäure gewählt. Der Index von  $\mu$  bezeichnet die Beobachtungstemperatur.

<sup>1)</sup> F. Kohlrausch, Wiedemann's Annalen XXVI, 191, 1885 und Berthelot, Ann. chim. phys. [6] 23, 19, 1891; vergl. auch die Kritik der Dissociationshypothese in dieser Arbeit von Berthelot.

Bernsteinsäure				Oxalsäure C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Concentration	$\mu_5$	$\mu_{18}$	$\mu_{25}$ Ostwald	$\mu_{15}$	$\mu_{25}$ Ostwald
1/2	—	—	—	59	—
1/4	3.77	4.88	—	84	—
1/8	5.56	7.36	—	119	—
1/16	7.99	10.09	11.40	175	—
1/32	11.39	14.91	16.03	213	267
1/64	15.52	20.03	22.47	255	299
1/128	21.49	28.89	31.28	275	324
1/256	29.06	38.94	43.50	298	346
1/512	39.68	52.43	59.51	317	364
1/1024	54.37	69.32	81.64	319	383
1/2048	75.16	99.12	109.5	362	409
1/4096	91.75	116.44	—	388	—
1/8192	—	129.43	—	441	—
1/16384	—	150.37	—	502	—
1/32768	—	—	—	603	—
1/65536	—	—	—	683	—

Die Werthe von Ostwald finden sich Zeitschr. f. physik. Chem. III, 1889, S. 281 und 282. Ob Hr. Ostwald berechtigt ist, bei den organischen Säuren die Constanz der Endwerthe  $\mu_\infty$  anzunehmen, möchte ich sehr bezweifeln; in welcher schwierigen Lage ihn speciell das Verhalten der Oxalsäure bringt, darüber lese man seine eigenen Ausführungen Seite 280 u. f.; aber selbst angenommen, seine mehr als willkürlich gewählten Werthe  $\mu_\infty = 365$  für Oxalsäure und  $\mu_\infty = 356$  für Bernsteinsäure seien richtig, so ergeben sich unter Zuhilfenahme der kryoskopischen Werthe meiner vorigen Arbeit die folgenden beiden  $i$ -Werthe<sup>1)</sup>:

Concentration	Bernsteinsäure		Oxalsäure	
	10 $i$ (kryosk.)	10 $i$ (elektr.)	10 $i$ (kryosk.)	10 $i$ (elektr.)
1/4	11.5	10.1	15.4	12.3
1/8	12.4	10.2	16.9	13.2
1/16	14.7	10.2	19.3	14.8
1/32	16.6	10.3	23.5	15.8
1/64	14.9	10.4	27.7	17.0
1/128	13.8	10.6	27.7	17.5

<sup>1)</sup> Arrhenius, Zeitschr. für physikal. Chem. I, 633, 1887.

Man erkennt, da der Fehler in den correspondirenden Werthen kaum mehr als einige Zehntel betragen kann, dass bei diesen, wie bei allen anderen organischen Stoffen an eine Uebereinstimmung der beiden  $i$ -Werthe gar nicht zu denken ist.

Dass bei den Salzen die Verhältnisse nicht anders liegen, zeigen die in meiner vorhergehenden Abhandlung von mir untersuchten drei Salze. Die Concentration ist hier angegeben in Aequivalenten:

Concentration	Chlorkalium		Kaliumsulfat		Magnesiumsulfat
	$\mu_{25}$ Traube	$\mu_{25}$ Walden	$\mu_{25}$ Traube	$\mu_{25}$ Walden	$\mu_{25}$ Walden <sup>1)</sup>
$\frac{1}{4}$	—	—	62.6	—	—
$\frac{1}{8}$	97.8	—	82.2	—	—
$\frac{1}{16}$	117.0	—	98.5	—	—
$\frac{1}{32}$	128.9	127.6	112.5	116.1	68.3
$\frac{1}{64}$	133.8	131.1	121.2	123.0	77.6
$\frac{1}{128}$	138.0	133.3	128.9	128.4	86.6
$\frac{1}{256}$	144.4	135.1	136.7	132.7	95.2
$\frac{1}{512}$	149.5	136.7	142.3	136.4	103.0
$\frac{1}{1024}$	150.5	137.8	146.4	139.3	109.3
$\frac{1}{2048}$	155.7	—	152.6	—	—
$\frac{1}{4096}$	163.8	—	159.3	—	—
$\frac{1}{8192}$	163.8	—	176.1	—	—

Concentration	Chlorkalium		Kaliumsulfat, $\frac{1}{2} K_2SO_4$		Magnesiumsulfat, $\frac{1}{2} MgSO_4$ <sup>2)</sup>	
	10 i (kryosk.)	10 i (elektr.)	10 i (kryosk.)	10 i (elektr.)	10 i (kryosk.)	10 i (elektr.)
	$\frac{1}{4}$	—	—	24.9	19.0	13.6
$\frac{1}{8}$	21.0	17.0	27.8	21.8	15.4	—
$\frac{1}{16}$	23.2	18.3	31.2	24.1	18.0	—
$\frac{1}{32}$	26.3	19.2	33.9	26.1	21.8	16.1
$\frac{1}{64}$	28.4	19.5	40.8	27.4	24.2	17.1
$\frac{1}{128}$	28.4	19.8	—	28.5	—	17.9

<sup>1)</sup> Die Werthe von Walden finden sich Zeitschr. für physikal. Chem. II, 59 und 71, 1888 und I, 535.

<sup>2)</sup> Für Chlorkalium wurde der Werth  $\mu_{\infty} = 140.3$  von Ostwald, für Kalium- und Magnesiumsulfat die Werthe  $\mu_{\infty} = 139.3$  bez. 109.3 der Berechnung mittelst der von mir gefundenen Werthe  $\mu$  zu Grunde gelegt.

Ich glaube, dass ich mir nach diesen — typischen — Beispielen eine Neuberechnung der Tabellen des Hrn. Arrhenius erlassen darf.

Es würde nicht einmal der Benutzung meines Zahlenmaterials bedürfen, um zu zeigen, dass eine Beziehung zwischen Leitvermögen und Gefrierpunkt, wie Hr. Arrhenius dieselbe gefunden zu haben glaubt, keinesfalls besteht.

Hannover, den 4. Juni 1891.

### 302. Ossian Aschan: Ueber die Hydrirung der Benzoëssäure.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Nachdem ich im Jahre 1889 bei der Untersuchung der in dem Erdöl von Baku vorkommenden Säuren die Hexanaphtencarbonsäure isolirt hatte <sup>1)</sup>, für welche die Zusammensetzung  $C_7H_{12}O_2$  einer Hexahydrobenzoëssäure festgestellt wurde, bin ich bestrebt gewesen, die letztgenannte Verbindung synthetisch darzustellen. Damals lag über die Hydrirung der Benzoëssäure nur eine vor längerer Zeit ausgeführte Arbeit von Herrmann <sup>2)</sup> vor. Dieser Forscher hatte die Einwirkung von Natriumamalgam in saurer Lösung studirt und gefunden, dass die Benzoëssäure hierbei grösstentheils in Benzaldehyd, resp. dessen Reductionsproducte, Benzylalkohol und einen hydrobenzoïnartigen Körper übergeht, zugleich constatirte er auch die Bildung einer öligen Säure, die er Benzolinsäure nannte und der er die Formel  $C_7H_{10}O_2$  einer Tetrahydrobenzoëssäure zuschrieb.

Ich habe nun vor etwa zwei Jahren die Arbeit von Herrmann wiederholt und seine Resultate bestätigen können, nur erhielt ich aus 100 g Benzoëssäure nicht mehr als etwa 8 g der hydrirten Säure, welche die Baeyer'sche Kaliumpermanganatreaction in eminenter Weise zeigte. Sie wurde in den Methylester übergeführt, eine bei 185—187° (uncorr.) siedende Flüssigkeit, deren Geruch zugleich an Benzoësäureester und Fettsäureester erinnerte.

Mit der Untersuchung der höheren Homologen des Hexanaphtencarbonsäure beschäftigt <sup>3)</sup>, führte ich damals die Arbeit auf diesem Gebiete nicht weiter; der erhaltene Methylester wurde bei Seite gestellt und in einem Gefäss unter Korkverschluss aufbewahrt. Als ich nun nach Jahresfrist den Inhalt untersuchte, fand ich den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 867.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 132, 75.

<sup>3)</sup> Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung, welche schon beendet ist, werde ich bald berichten.