

Der Vorstand nimmt dasselbe einstimmig an und beauftragt das Bureau mit dem weiteren Verfolg dieser Angelegenheit.

2. Der Vorstand nimmt Kenntniss von einer an den Präsidenten der Gesellschaft, Hrn. Aug. Kekulé in Bonn a. Rh., gerichteten Beschwerde des Hrn. C. Stoehr über die Publications-Commission und erklärt sich mit dem Verhalten der letzteren gegen den Beschwerdeführer ausdrücklich einverstanden.

3. Der Vorstand beschliesst zur Wiederherstellung der durch Feuer zerstörten Universitäts-Bibliothek in Toronto beizusteuern, indem er der Universität Toronto von den im Besitz der Gesellschaft befindlichen früheren Jahrgängen der Berichte je ein Exemplar pro Jahr sowie die beiden General-Register zur Verfügung stellt.

4. Der Schriftführer berichtet über den derzeitigen Stand der sub 4 im Protokoll der Vorstands-Sitzung vom 23. November 1890 erwähnten Nomenclatur-Angelegenheit.

Um eine praktische Prüfung der von verschiedenen Seiten gemachten Vorschläge zu einheitlicherer Gestaltung der chemischen Nomenclatur zu ermöglichen, werden der Redaction 500 *M* zur Verfügung gestellt.

Der Vorsitzende:
A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

359. Svante Arrhenius: Bemerkungen über einige, gegen die Hypothese der elektrolytischen Dissociation erhobene Einwände.

(Eingegangen am 27. Juni.)

In seiner letzten Schrift¹⁾ gegen die Hypothese der elektrolytischen Dissociation hat Herr J. Traube einige von ihm ausgeführte Bestimmungen über den Gefrierpunkt verdünnter Rohrzucker-Lösungen mitgetheilt, welche mit den von Raoult ausgeführten Messungen übereinstimmen sollen und mit der Dissociationshypothese oder wohl richtiger mit dem van't Hoff'schen Gesetz nicht in Einklang zu bringen sind. Speciell stehen diese Messungen von Herrn Traube in Wider-

¹⁾ J. Traube, diese Berichte XXIV, 1326 (1891).

spruch mit den von mir ausgeführten Untersuchungen über denselben Gegenstand.

Vorläufig sei bemerkt, obgleich Hr. Traube anderer Ansicht ist, dass, wenn Rohrzucker nicht die von der Theorie verlangte Gefrierpunktserniedrigung ergeben würde, dieser Umstand für das van't Hoff'sche Gesetz nicht besonders viel grössere Bedeutung haben würde, als wenn ein anderer Körper diese Abweichung zeigte. Denn das van't Hoff'sche Gesetz beruht nicht nennenswerth auf den Pfeffer'schen Messungen über den osmotischen Druck des Rohrzuckers, sondern beinahe ausschliesslich auf den vielen Beobachtungen über die Regelmässigkeiten im Dampfdruck, Gefrierpunkt und Siedepunkt der Lösungen. Die Sätze von der Grösse des osmotischen Drucks, welche sich aus diesen Regelmässigkeiten mit aller Strenge ableiten lassen, und welche theilweise nur mangelhaft durch Versuche bestätigt sind, bieten vielmehr eine sehr lehrreiche Illustration zur Erläuterung der theoretischen Begriffe.

Die Mittheilung von Hrn. Traube's Versuchen hat mich veranlasst, neue Messungen auszuführen, um meine alten Werthe betreffs des Verhaltens verdünnter Rohrzucker-Lösungen zu controliren.

Dabei benutzte ich den Apparat von Beckmann. Die Lösungen wurden überkühlt, bis sie spontan Eis ausschieden. Ich erhielt in dieser Weise die constantesten Werthe des Gefrierpunkts ¹⁾. Die Ueberkühlung betrug für die betreffenden Lösungen im Mittel 3° und war für alle Lösungen, wie für das reine Wasser, sehr nahe gleich. Aus der latenten Wärme des Wassers und dem Wasserwerth der Lösung sammt Thermometer und benetzten Glaswänden (20 g Wasser wurden benutzt, das übrige entsprach 3.5 g Wasser) kann man leicht einen theoretischen Werth für die, wegen der durch Ausfrieren hervorgebrachten Konzentrationsänderung, anzubringende Correction berechnen. Sie betrug 4.4 pCt., welche von den direct beobachteten Werthen abgezogen sind, und wurde durch Versuche mit der concentrirtesten Lösung controlirt ²⁾.

Es mag auch erwähnt werden, dass wegen der geringen zu beobachtenden Gefrierpunktserniedrigungen sehr darauf geachtet wurde, dass in der umgebenden Kältemischung immer genug Eis vorhanden war, um den Luftmantel unten zu umgeben und um an dem Deckel des äusseren Gefässes dicht anzuliegen. Meine so erhaltenen Resultate sind mit aus meinen älteren Beobachtungen mittelst Interpolation berechneten Ziffern verglichen und in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt. In dieser Tabelle sind einige Beobachtungen

¹⁾ Dies gilt natürlich nur für äusserst verdünnte Lösungen, wie die hier in Frage kommenden.

²⁾ Vergl. Pickering, Journ. Chem. Soc. 1890, 333.

von Hrn. Tammann aufgenommen, welche er im vorigen Winter über denselben Gegenstand ausgeführt und freundlichst zu meiner Verfügung gestellt hat, wofür ich ihm hier meinen besten Dank ausspreche.

Gramm-Moleküle pro Liter	Gefrierpunkt	Berechnet ¹⁾	Moleculare Erniedrigung	Berechnet ¹⁾
Beobachtungen von Tammann.				
0.197	— 0.409	— 0.408	20.8	20.7
0.0985	— 0.203	— 0.208	20.6	21.1
0.0492	— 0.100	— 0.101	20.3	20.5
0.0246	— 0.048	— 0.049	19.5	20.2
Beobachtungen von mir.				
0.130	— 0.265	— 0.270	20.4	20.8
0.0643	— 0.131	— 0.132	20.5	20.7
0.0278	— 0.055	— 0.056	20.0	20.2

Die Uebereinstimmung zwischen diesen Ziffern ist so gut, wie sie überhaupt erwartet werden kann, indem die grösste Abweichung 0.005⁰ beträgt. Ich glaube folglich gegen Herrn Traube's Messungen die Richtigkeit der meinigen aufrecht erhalten zu dürfen ²⁾.

Nun will Hr. Traube die Genauigkeit seiner Messungen über Rohrzucker in der Weise wahrscheinlich machen, dass er behauptet, »seine Versuchsergebnisse stehen im besten Einklang mit denjenigen von Raoult«. Raoult hat nun theils einige Messungen über Rohrzucker mit allen nöthigen Daten gegeben ³⁾, theils hat er später eine mit diesen Messungen nicht sehr gut übereinstimmende Curve ohne Zifferangaben gezeichnet ⁴⁾. Ich gebe unten die Versuchsergebnisse Raoult's, verglichen mit entsprechenden aus Hrn. Traube's Ziffern und Raoult's eigener Curve durch Interpolation berechneten Werthen.

¹⁾ Durch Interpolation aus meinen früheren Bestimmungen (Ztschr. f. phys. Chem. 2, 493, 1888). Die beiden Ziffern für äusserste Verdünnung haben eine kleine Extrapolation nöthig gemacht.

²⁾ Hr. Traube bezweifelt auch meine Berechtigung die Concentration in Gmmol. pr. Lit. anstatt wie Raoult zu berechnen. Es möge hier darauf hingewiesen werden, dass Raoult selbst seine ältere Berechnungsweise verlassen hat (Vergl. Ann. chim. phys. 6, 20, 335, 1890).

³⁾ Raoult, Ann. chim. phys. 5, 28, 135 (1833).

⁴⁾ Raoult, Ann. chim. phys. 6, 8, 313 (1886).

Gramm Rohrzucker in 100 g Wasser	Gefrierpunkt			Moleculare Erniedrigung		
	beobachtet ¹⁾	berechnet (Traube)	Differenz	beobachtet ¹⁾	berechnet (Traube)	berechnet (Raoult ²⁾)
38.46	— 2.31	— 2.41	— 0.10	20.5	21.4	21.6
32.07	— 1.73	— 1.98	— 0.25	18.4	21.1	21.3
16.25	— 0.85	— 0.99	— 0.14	17.9	20.8	20.7
10.62	— 0.55	— 0.67	— 0.12	17.7	21.6	20.5
—	— 0.200 ³⁾	— 0.187	+ 0.013	—	24.0	25.6

Die letzte Ziffer (0.200) ist aus der Curve von Raoult genommen; sie zeigt, dass auch bei sehr verdünnten Lösungen die Uebereinstimmung nicht besonders gross ist. Die in der Tabelle angegebenen Differenzen (bis zu 0.25 ⁰⁾ geben einen sicheren Anhaltspunkt, um zu beurtheilen, ob die Versuchsergebnisse von Hrn. Traube wirklich mit denjenigen von Raoult in bestem Einklang stehen und auch, ob Raoult's »Angaben grösseres Vertrauen verdienen, als die irgend eines Beobachters auf kryoskopischem Gebiete nach ihm«.

Hr. Traube behauptet nun weiter, dass Hrn. Pickering's Resultate mit den seinigen übereinstimmen (obgleich die Pickering'schen Beobachtungen erst etwas später veröffentlicht sind, ist Hr. Traube durch Briefwechsel mit Hrn. Pickering im Stande gewesen, seinen Schluss zu ziehen). Leider hat Hr. Pickering bisher keine Beobachtungen über Rohrzucker für sehr verdünnte Lösung mitgetheilt, und Hr. Traube keine über andere Substanzen.

Hr. Traube hat aber solche Messungen angestellt, denn man kann nicht anders folgende Aeusserung deuten: »Was für Rohrzucker gefunden wurde, gilt auch für sämtliche anderen organischen Stoffe. Der Versuch bestätigte meine Annahme, dass der osmotische Coëfficient sämtlicher organischer Stoffe in hinreichend verdünnten Lösungen gleich oder sehr nahe demjenigen vieler Salze wird ³⁾«. Für Rohrzucker hat nun Hr. Traube betreffs einer Lösung vom Gefrierpunkte 0.04 die moleculare Erniedrigung $36.8 = 1.95 \cdot 18.9^4)$ gefunden, eine Ziffer, welche wirklich denjenigen von binären Salzen in 0.1-normaler Lösung (z. B. LiCl 36.7, NaCl 36.4) äusserst nahe kommt. — Nebenbei sei bemerkt, dass die wahrscheinlich richtige Ziffer für Rohrzucker (nach Tammann, vgl. oben) etwa $19.5 = 1.03 \cdot 18.9$ ist.

¹⁾ Raoult, Ann. chim. phys. 5, 28, 135 (1883).

²⁾ Raoult, Ann. chim. phys. 6, 8, 313 (1886).

³⁾ J. Traube, loc. cit. Die Kursivirung ist von Hrn. Traube.

⁴⁾ 18.9 ist der theoretische Werth für nicht dissocierte Körper in wässriger Lösung nach van't Hoff's Gesetz.

Nun ist es für die binären Salze charakteristisch, dass sie in äusserster Verdünnung eine moleculare Erniedrigung von $37.8 = 2 \cdot 18.9$ besitzen. Nach Hrn. Traube's angeführter Aeusserung müsste man also erwarten, dass, in Uebereinstimmung mit seinen Versuchen, »sämmliche organischen Stoffe« in sehr verdünnter Lösung (ebenso verdünnte wie die von Hrn. Traube untersuchte verdünnteste Zucker-Lösung) eine Molecularerniedrigung von sehr nahe $37.8 = 2 \cdot 18.9$ besässen, wie er thatsächlich für Rohrzucker gefunden hat (36.8). Hr. Pickering, dessen Werthe mit Hrn. Traube übereinstimmen sollen, hat nun bei äusserster Verdünnung¹⁾ Werthe gefunden (für 7 untersuchte organische Nichtelektrolyte), welche zwischen 20.4 ($= 1.08 \cdot 18.9$) und 17.8 ($= 0.94 \cdot 18.9$) liegen und im Mittel 19.3 ($= 1.02 \cdot 18.9$) ergeben.

Man wird wohl daraus den Schluss ziehen dürfen, dass die Pickering'schen Ziffern ausserordentlich viel besser mit dem van't Hoff'schen Gesetz als mit Hrn. Traube's Speculationen übereinstimmen, da 1.02 jedenfalls viel näher an 1 als an 2 liegt.

Die Ziffern von Hrn. Pickering stimmen ebenso gut mit der van't Hoff'schen Theorie wie die früher beobachteten, so dass die Situation im Ganzen unverändert ist. Nun hat er geringere Concentrationen benutzt, als jemand vor ihm, und auch für die grössten Verdünnungen die Gültigkeit des van't Hoff'schen Gesetzes nachgewiesen. Bei der äussersten Verdünnung der wässrigen Lösungen sind die Abweichungen vom Gesetz nicht grösser als die Versuchsfehler. Um einen Begriff von der Grösse derselben zu geben, habe ich folgende Daten über Gefrierpunkte aus zwei Beobachtungsreihen von Hrn. Pickering über Schwefelsäure in wässriger Lösung genommen (7 Ziffern von 18 unter 0.6^0)²⁾.

Procent H ₂ SO ₄	Beobachtet ³⁾	Beobachtet ⁴⁾	Differenz in 0.0001 ⁰
1.3977	0.5581	0.5502	79
1.0244	0.4166	0.4114	52
0.3562	0.1597	0.1552	45
0.1539	0.0672	0.0718	46
0.1401	0.0617	0.0668	51
0.0519	0.0255	0.0276	21
0.0264	0.0157	0.0136	21

¹⁾ Die grösste Verdünnung entspricht dem Gefrierpunkt 0.02, während die verdünnteste Rohrzuckerlösung bei Hrn. Traube's Versuchen den Gefrierpunkt 0.029 hatte. . Diese Berichte XXIV, 1471 (1891).

²⁾ Pickering, Journ. Chem. Soc. 1890, 363.

³⁾ u. ⁴⁾ Siehe Fussnoten 1 u. 2 auf S. 2258.

Hiernach zu urtheilen hat Hr. Pickering seine Versuchsfehler sehr erheblich unterschätzt, indem er dieselben im Mittel gleich 0.0006 angiebt¹⁾. Vielmehr kann man wohl behaupten, dass die Abweichungen für die grösste angewandte Verdünnung ebenso gross sind, wie sie wegen der Versuchsfehler erwartet werden können. Für Benzollösungen giebt es leider bisher keine Möglichkeit die Grösse der Versuchsfehler zu schätzen; aus dem Gang der von Hrn. Pickering beobachteten Ziffern scheinen sie viel grösser zu sein, als für wässrige Lösungen.

Hr. Pickering scheint auch einzusehen, dass seine Ziffern nicht gern als für seine Ansichten beweisend angesehen werden könnten²⁾, indem er zufügt: »Ein noch erheblicherer Einwand gegen die Gastheorie der Lösungen, als durch die auszugsweise hier mitgetheilten Resultate, ist in den plötzlichen Aenderungen zu finden, welche diese Beobachtungen bei gründlicherer Untersuchung ergeben«. Nun hat Hr. Sydney Lupton³⁾ neulich die Frage, ob Hrn. Pickering's Behauptung über das Vorkommen von plötzlichen Aenderungen in den von ihm entworfenen Curven berechtigt ist, einer viel gründlicheren Untersuchung unterworfen, als Hr. Pickering sie ausgeführt, ist aber dabei zu dem genau entgegengesetzten Resultate gekommen.

Kürzlich hat Hr. Pickering Versuche angestellt über den Gefrierpunkt von Essigsäure mit Zusatz von zwei fremden Körpern (z. B. H_2SO_4 und H_2O) und ist dabei zu Resultaten gekommen, wonach eine Zusammenlagerung von Molekülen (H_2O und H_2SO_4) unter diesen Verhältnissen wahrscheinlich erscheint. Dies, meint nun Hr. Pickering, sollte im Streit mit der Dissociationshypothese stehen. Ich habe schon früher Gelegenheit gehabt darauf hinzuweisen, dass diese Meinung gar nicht berechtigt ist⁴⁾, so dass ich hier nicht näher auf diesen Umstand einzugehen brauche.

Hr. Pickering scheint jedenfalls seine älteren Einwände verlassen zu haben. Um zu zeigen, wie veränderlich diese gewesen sind, möge es mir erlaubt sein, dieselben in aller Kürze durchzugehen. Zuerst griff er einen empirischen Satz von Raoult sehr scharf an, indem er Abweichungen von »45 600 pCt.« zwischen Beobachtung und Rechnung nachgewiesen zu haben glaubte⁵⁾. Diese Abweichungen legte er der van't Hoff'schen Theorie zu Last, indem er nicht wusste, dass diese Theorie grade jenen Satz von Raoult umgestürzt

¹⁾ Pickering, loc. cit. 356.

²⁾ Pickering, diese Berichte XXIV, 1475.

³⁾ Sydney Lupton, Phil. Mag. Ser. 5, Vol. 31, p. 424 (1891).

⁴⁾ Arrhenius, diese Berichte XXIV, 227.

⁵⁾ Pickering, Phil. Mag. 5 Ser. 29, 500 (1890).

hatte¹⁾. Die Unhaltbarkeit dieser Argumente hat Hr. Pickering jetzt zugegeben²⁾. Weiter zog er den ganz unberechtigten Schluss aus der van't Hoff'schen Theorie, dass die moleculare Erniedrigung bei zunehmender Concentration abnehmen muss. Dagegen behauptete er, dass »jede bekannte Abweichung in der entgegengesetzten Richtung liegt«³⁾. Nach dieser Aeußerung scheinen die Versuche von Raoult, Beckmann, Eykman, mir u. A. ihm unbekannt gewesen zu sein. In seiner vorletzten Arbeit findet er nun durch eigene Versuche, dass seine frühere Aeußerung unrichtig war, indem in den weitaus meisten Fällen das Gegentheil zutrifft, und jetzt muss dieser Befund als Argument gegen die Dissociationshypothese dienen⁴⁾. Zuletzt bestimmte er die Gefrierpunkte von verdünnten Schwefelsäure-Lösungen (in Wasser) und meinte, die so gefundenen Werthe geben den besten Beweis gegen die neuen Ansichten⁵⁾. Nachdem ich dieselben Ziffern aus der Theorie berechnet hatte⁶⁾, konnte er nicht verneinen, dass die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung »sehr schlagend« ist⁷⁾; jetzt aber ist »es nicht berechtigt die Unregelmässigkeiten der Gefrierpunkte durch die Unregelmässigkeiten in den Werthen der Leitfähigkeiten zu erklären«⁸⁾. Ausserdem ist auch Hr. Pickering wegen des »Mangels an gesunder Logik« bei den Gegnern (want of sound logic)⁹⁾ »überrascht« worden. Es ist wohl kein Zweifel, dass Hr. Pickering noch sehr viele verschiedene Umstände ausfindig machen wird, welche ihm gegen die Dissociationshypothese zu streiten scheinen.

Hr. Fitzgerald hat kürzlich auch einige Einwände gegen die Dissociationshypothese geltend gemacht. Ich kann hier nur einige Hauptpunkte berühren. An einer Stelle äussert er: »Diese unnöthige absolute Unabhängigkeit (der Bewegung der Ionen) ist zu dem Zwecke eingeführt, . . . um das, was als complicirt bekannt ist, in unsachgemässer Art einfach zu machen¹⁰⁾«. Nun dürfte es wohl unzweifelhaft sein, dass man Hypothesen oder Theorien einführt, »um das, was als complicirt bekannt ist, einfach zu machen«, und eine Hypothese ist um so besser, je grösser die Verschiedenheit zwischen der Complicirtheit in den

¹⁾ Eykman, Ztschr. f. phys. Chem. 3, 113 u. 203 (1889).

²⁾ Pickering, Ztschr. f. phys. Chem. 7, 385 (1891).

³⁾ Pickering, Phil. Mag. 5, 29, 500 (1890).

⁴⁾ Pickering, diese Berichte XXIV, 1469.

⁵⁾ Pickering, Journ. Chem. Soc. 1890, p. 354.

⁶⁾ Arrhenius, Zeitschr. für phys. Chem. 7, 397 (1891).

⁷⁾ Pickering, Zeitschr. für phys. Chem. 7, 414 (1891).

⁸⁾ Pickering, diese Berichte XXIV, 1475.

⁹⁾ Pickering, Nature, Vol. 44, 489 (1891).

¹⁰⁾ Fitzgerald, Zeitschr. f. phys. Chem. 404 (1891).

älteren Anschauungen und der Einfachheit in den neuen Erklärungen ausfällt. Hr. Fitzgerald's Opposition ist mir deshalb vollkommen unverständlich und sie wird dies noch mehr, wenn er sagt »in allen wesentlichen Beziehungen ist meine Theorie dieselbe wie die andere« (die Dissociationshypothese). Ich habe vergebens in Hr. Fitzgerald's »Theorie«¹⁾ etwas nachgesucht, was an die Dissociationshypothese erinnern könnte. Diese Hypothese ist durch folgende Behauptung ersetzt: »Some bodies may be much better able to produce pressure (osmotischer Druck) than others, because of their being more easily polarised, i. e. turned into an effective direction. A molecule which could be easily turned into an effective direction (eine elektrolytische Molekel) would be about twice as effective as a molecule which went about in a biggledy-piggledy way; and one would consequently expect electrolytes to produce more, nearly double, the osmotic pressure that other bodies did.« Es sollte also der Umstand, dass die Moleküle eines Elektrolyten leicht (durch elektrische Kräfte) gerichtet werden können, unabhängig davon dass sie gar nicht gerichtet sind, den osmotischen Druck (die Gefrierpunktserniedrigung) doppelt so gross machen als in normalen Fällen, wo die Moleküle nicht leicht gerichtet werden können. Es scheint Hr. Fitzgerald entgangen zu sein, dass einige Elektrolyte, wie Essigsäure, normalen osmotischen Druck ausüben, andere wie Chlornatrium den doppelten, wiederum andere wie Chlorcalcium den dreifachen etc.

Dies möge genügen, um eine Vorstellung von Hr. Fitzgerald's Theorie zu geben. Die Dissociationshypothese hat mit ihr gar nichts gemeinsam.

Upsala, den 25. Juni 1891.

Nachschrift. In der letzten Abhandlung von Hr. Pickering befinden sich einige Daten über verdünnte Rohrzucker-Lösungen, welche bei der Abfassung obenstehender Zeilen wegen eines Druckfehlers meiner Aufmerksamkeit entgangen sind²⁾. Es steht nämlich sowohl im Text als auch in der Tabelle H unrichtig »100 H₂O« anstatt »1000 H₂O«. Corrigirt man diesen offenbaren Fehler, so erhält man folgende Ziffern von Hr. Pickering, welche mit entsprechenden, aus Hr. Traube's und aus meinen älteren Beobachtungen interpolirten Werthen verglichen sind.

¹⁾ Fitzgerald, Fifth Report of the committee, appointed for the purpose of considering the subject of Electrolysis in its Physical and Chemical bearings p. 6, 1890.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1588 (1891).

Zahl der Moleküle auf 1000 H ₂ O	Gefrier- punkt	Moleculare Gefrierpunktserniedrigung			
		Raoult's Berechnungsweise		Meine Berechnungsweise	
	nach Pickering	nach Pickering	nach Traube	nach Pickering	nach Arrhenius
1 (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	— 0.1101	19.8	27.4	20.1	20.5
3 »	— 0.3313	20.0	23.1	20.7	20.5
5 »	— 0.5578	20.1	21.5	21.3	21.0

Während die grösste Abweichung zwischen Hrn. Pickering's und meinen Ziffern 2 pCt. beträgt, erreicht diejenige zwischen Hrn. Traube's und Hrn. Pickering's Ziffern 38 pCt. Wenn Hrn. Pickering's Ziffern für richtig gehalten werden — die Uebereinstimmung zwischen Tammann's, Pickering's und meinen beiden Beobachtungsreihen ist ausgezeichnet, und Hr. Pickering wird von Hrn. Traube als Autorität erwähnt — so kommen in Hrn. Traube's beobachteten Ziffern Fehler von 0.042^o vor, also 21mal grösser als Hr. Traube selbst für möglich hält.

Hr. Traube setzt in einer späteren Abhandlung¹⁾ die Veröffentlichung von seinen, betreffs verdünnter Lösungen mit den Beobachtungsdaten aller anderen Forscher in Widerspruch stehenden Ziffern fort. Als Vergleich mit den letzten Ziffern von Hrn. Traube mögen diejenigen von Hrn. Pickering über dieselben Substanzen dienen. Hr. Pickering hat Beobachtungen für $\frac{1}{90}$ -normale Lösungen, mit diesen sind die Traube'schen Mittelwerthe für die Concentrationen $\frac{1}{64}$ und $\frac{1}{128}$, welche also für etwa $\frac{1}{96}$ -normale Lösung gelten, verglichen. (Die Differenz zwischen der Molecular-Depression für $\frac{1}{90}$ - und $\frac{1}{96}$ -normale Lösung dürfte wohl nicht 1 pCt. des Betrages erreichen.) Die Zahlen sind:

	Pickering	Traube	Differenz in pCt.
Aethylalkohol	18.2	23.7	30
Aceton	19.1	24	26
Harnstoff	18.2	32	76
Phenol	20.3	29.4	45
Oxalsäure	36.5	51.2	40.

Ob diese Uebereinstimmung »als recht befriedigend angesehen werden kann«, möge der Leser beurtheilen. Wie die Schlüsse²⁾ beschaffen sind, welche auf Ziffern beruhen, deren Unrichtigkeit bis zu

¹⁾ J. Traube, diese Berichte XXIV, 1856 (1891).

²⁾ J. Traube, diese Berichte XXIV, 1858 und 1864 (1891).

76 pCt. erreichen kann, darauf brauche ich wohl nicht näher einzugehen.

In einem Aufsätze im letzten Heft dieser Berichte hat auch Hr. Eykman¹⁾ für äusserste Verdünnung von Rohrzucker einen Werth der Moleculardepression von sehr nahe 20 gefunden, genau wie alle anderen Beobachter ausser Traube und Raoult.

360. Ed. Bourgeois: Ueber die Tolylnaphtylsulfide.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Vor Kurzem erhielt F. Krafft (diese Berichte XXIII, 2368) das α - β -Dinaphtylsulfid, indem er ein Gemenge von α -Bromnaphtalin und β -Bleinaphtylmercaptat erwärmte; später wurde von uns beiden gezeigt, dass die erwähnte Reaction dem Bromnaphtalin nicht allein zukommt, sondern dass, wenn auch mit geringerer Leichtigkeit, das Monobrombenzol ebenfalls im Stande ist, dieselbe durchzuführen (diese Berichte XXIII, 3048).

Da diese interessante und bequeme Darstellung der aromatischen Sulfide ganz allgemein zu sein schien, hielt ich es für zweckmässig, die Bedingungen des Verfahrens und den Einfluss der Seitenketten sowie der Stelle des Halogens auf die Reactionsfähigkeit der im Kern Brom enthaltenden aromatischen Bromderivate zu untersuchen.

Ich habe demnach eine Reihe von Versuchen angestellt, über die ich nächstens ausführlicher zu berichten gedenke. In vorliegender vorläufiger Mittheilung beschränke ich mich darauf, kurz die sechs bei meinen Versuchen erhaltenen Tolylnaphtylsulfide zu beschreiben.

Zur Darstellung dieser verschiedenen Körper wird auf die folgende Weise verfahren. Man erhitzt während 6 Stunden auf ungefähr 225° ein inniges Gemenge von Bleinaphtylmercaptat mit ein wenig mehr als der äquivalenten Menge des Bromderivats. Bei dieser Temperatur geht die Reaction glatt von Statten und bilden sich fast keine Nebenproducte: die Ausbeuten sind sehr befriedigend, besonders mit dem Bleisalz des α -Naphtylsulhydrats, welches bei 195° schmilzt und so mit dem andern Reagens während der Reaction ein völlig homogenes Gemisch zu bilden vermag.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit Aether ausgezogen, letzterer im Wasserbad verjagt und der Rückstand im stark luftver-

¹⁾ Eykman, diese Berichte XXIV, 1785 (1891).