

Mittheilungen.

540. Spencer Umfreville Pickering: Starke Lösungen und die Dissociationshypothese.

(Eingegangen am 1. October.)

Leider hat Hr. Arrhenius die Hauptpunkte meiner Argumente gegen die Dissociationstheorie entweder missverstanden oder er hat dieselben unbeachtet gelassen und ist zur Besprechung von Gegenständen geschritten, welche zwar von persönlichem Interesse sind, jedoch nicht geeignet erscheinen, diese oder irgend eine andere Theorie zu fördern.

Ich habe gezeigt, dass schwache (sowie auch starke) Lösungen einiger Substanzen, wie z. B. Schwefelsäure, wenn irgend welches Gewicht auf eine Beweisführung gelegt werden kann, die auf der Erniedrigung des Gefrierpunktes beruht, als aus weniger Molekülen oder wirk-samen Einheiten bestehend angesehen werden müssen, als das Wasser und die Säure gesondert und selbst aus weniger Einheiten als das Wasser allein, während nach der Dissociationstheorie das Gegentheil der Fall sein sollte¹⁾. Hr. Arrhenius lehnt es ab, diese Beweis-führung zu discutiren²⁾, indem er behauptet, auf S. 227 dieser Berichte gezeigt zu haben, dass die erwähnte Thatsache mit der Disso-ciationstheorie nicht in Widerspruch steht. Der einzige hierauf bezüg-liche Satz auf S. 227, welchen ich finden kann, ist der folgende: »Verschiedene Umstände scheinen darauf hinzudeuten, dass in homo-genen Flüssigkeiten und in concentrirten Lösungen Verbindungen von gleichen Molekülen, sogenannte Molecularcomplexe vorkommen. Herr Traube meint nun, dass die Dissociationshypothese gegen die An-nahme von Molecularcomplexen in diesen Fällen aufrete. Dies ist keineswegs der Fall, wie aus der folgenden Aeusserung hervorgeht: »Damit sei nicht die Möglichkeit geleugnet, dass solche Molecular-complexe auch in Lösungen von anderen Salzen (als den Sulfaten der Magnesiumgruppe) und besonders in concentrirten Lösungen existiren«.

¹⁾ Pickering, diese Berichte XXIV, 1579.

²⁾ Arrhenius, diese Berichte XXIV, 2260.

Ueber concentrirte Lösungen äussert sich die Dissociationshypothese nur mit grosser Reservation Für verdünnte Lösungen sind die Gasgesetze (von van't Hoff) mit Zuhülfenahme der Dissociationshypothese ohne Ausnahme bisher als gültig erwiesen (genau wie für die Gase).« Es ist kaum nothwendig, darauf hinzuweisen, dass die Existenz von Molecularcomplexen in homogenen Flüssigkeiten und in concentrirten Lösungen in keiner Weise die Thatsache beeinflusst, dass schwache Lösungen weniger statt mehr wirksame Einheiten enthalten, als das Lösungsmittel und die gelöste Substanz gesondert. Die Folgerung, dass dieses der Fall ist, muss der Dissociationstheorie verderblich sein, und da diese Folgerung sich auf die Zuverlässigkeit eben jener »Gasgesetze« bezieht, welche Hr. Arrhenius in dem erwähnten Satze als feststehend erwähnt, so kann dieselbe nicht in dieser Weise beseitigt werden.

Es ist natürlich, dass Hr. Arrhenius ein besonderes Gewicht darauf legt, dass die von mir gefundenen Werthe für die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch Nichtelektrolyte mit dem van't Hoff'schen Gesetze allgemein übereinstimmen¹⁾. Ich will diese Uebereinstimmung im Allgemeinen durchaus nicht bestreiten, aber der Punkt, auf den ich aufmerksam gemacht habe, war der, dass, während das van't Hoff'sche Gesetz nur für unendlich verdünnte Lösungen Geltung hat und mithin die Uebereinstimmung mit demselben um so grösser werden müsste, je mehr man sich der unendlichen Verdünnung nähert, die Thatsachen, soweit sie erforscht sind, zeigen, dass in der Mehrzahl der Fälle ausserordentliche Verdünnung gerade die Uebereinstimmung schlechter macht. Die Werthe, welche für mässig starke Lösungen (1 bis 2 Moleküle auf 100 Moleküle Lösungsmittel) zu klein sind, wachsen bei zunehmender Verdünnung allmählich an, aber anstatt constant zu bleiben, wenn sie den theoretischen Werth erreicht haben, fahren sie weiter fort zu steigen, so dass der theoretische und wirkliche Werth nur an einem einzigen Punkte mit einander übereinstimmen. Dieses allgemeine Anwachsen über die theoretischen Werthe hinaus, welches bei sehr schwachen Lösungen verhältnissmässig rascher verläuft, ist in der Art und Weise ganz ähnlich, wenn auch in der thatsächlichen Grösse viel geringer als dasjenige, welches die Elektrolyte zeigen; und man hat keine Ursache anzunehmen, dass sich dasselbe nicht bis zum Nullpunkt fortsetzen sollte, so dass, wenn man noch schwächere Lösungen untersuchen könnte, die thatsächliche Grösse der Werthe ohne Zweifel noch bedeutender sein und sich den Werthen für die Elektrolyte noch mehr nähern würde. In einigen Fällen sind diese Werthe bis zu einem Punkte festgestellt worden, wo sie die theoretischen Zahlen um 10 bis 20 pCt. übersteigen. Da ich in Kurzem

¹⁾ Pickering, diese Berichte XXIV. 1471, 1472.

die vollen Einzelheiten dieser Bestimmungen veröffentlichen will, so brauche ich hier nicht mehr über dieselben zu sprechen. Ich werde dann gleichzeitig Gelegenheit haben, zu zeigen, dass selbst wenn die Uebereinstimmung zwischen den von mir gefundenen und den von Arrhenius berechneten Werthen für den Gefrierpunkt von Schwefelsäurelösungen ganz so vollständig wäre, wie er annimmt, dieselbe jedenfalls nicht genügt, um die Existenz jener Wendungen in der Curve auszuschliessen, deren Vorhandensein ich annehme. Ich werde auch zeigen, dass bei anderen Substanzen die Uebereinstimmung nicht annähernd so gut ist als bei der Schwefelsäure. Gleichzeitig möchte ich bemerken, dass Hr. Arrhenius übersehen zu haben scheint, was ich über diesen Gegenstand bereits gesagt habe ¹⁾.

Hr. Arrhenius erwähnt beifällig den neuerdings von Hrn. Sydney Lupton²⁾ gemachten Versuch, eine der plötzlichen Wendungen der Curve, welche ich bei der Dichte der Schwefelsäurelösungen annahm, zu leugnen. Was auch immer betreffs dieser Wendungen gelegentlich anerkannt oder geleugnet werden mag³⁾, so glaube ich, dass Hr. Arrhenius, wenn er wenige Tage länger gewartet hätte, um die Antwort zu sehen, welche ich Hrn. Sydney Lupton gegeben habe⁴⁾, geizig haben würde, seine Billigung des Erfolges dieses Angriffes oder der über die von mir angewandte Methode erhobenen »Gründlichkeit« von Hrn. Lupton's Methode auszusprechen.

Hr. Arrhenius klagt mich mit Recht an, ursprünglich eine Verwechselung zwischen Raoult's und van't Hoff's Ansichten gemacht zu haben, aber da ich, wie er selbst sagt, diesen Irrthum bereits anerkannt habe, so sehe ich nicht ein, was damit gewonnen ist, wenn man dieses Thema von Neuem behandelt. Er kommt alsdann wieder auf die Frage zurück, ob die Erniedrigung des Gefrierpunktes bei starken Lösungen abnorm gross oder abnorm klein ist. Hr. Arrhenius hat wiederum übersehen, was ich über diesen Punkt gesagt habe⁵⁾. Meine Behauptung, dass in jedem bekannten Fall die Moleculardepression bei starken Lösungen abnorm gross sei⁶⁾, war zweifellos zu allgemein gefasst und theilweise unrichtig. Ich bezog mich jedoch auf Lösungen, welche man im Allgemeinen als »starke« be-

¹⁾ Pickering, Chem. News 63, 171.

²⁾ Sydney Lupton, Phil. Mag. 31, 424.

³⁾ Eine weitere Kritik meiner Ergebnisse von Hrn. Rücker (Phil. Mag. 30, 304) erschien während der Veröffentlichung dieser Arbeit, meine Antwort, die wie ich glaube, genügen wird, wird binnen Kurzem erscheinen.

⁴⁾ Pickering, Phil. Mag. 32, 90 und Hayes, Phil. Mag. 32, 99.

⁵⁾ Pickering, Chem. News 63, 171.

⁶⁾ Pickering, Phil. Mag. 29, 500.

zeichnen würde oder welche eine beträchtliche Depression zeigten, und diese Behauptung weicht nicht nothwendig von Beckmann's 1) Resultaten ab, welche eine abnorm geringe Depression zeigen bei Lösungen, deren Depression fast immer beträchtlich geringer war als 10^0 2); noch weniger kann Hr. Arrhenius mich mit Recht anklagen, dass ich im Widerspruch mit mir selbst stände, da meine eigene Arbeit zeige, dass ein Anwachsen der Stärke der Lösung, bis die Depression ungefähr einen Grad beträgt, den Werth der Moleculardepression verringere, denn derartige Lösungen könne man sicherlich nicht als starke bezeichnen. Hr. Arrhenius scheint die vielen Beispiele einer abnorm grossen Depression, welche ich angeführt habe, garnicht zu beachten. Ohne jedoch weiter auf eine fruchtlose Besprechung dessen einzugehen, was der eine oder der andere von uns in dieser Sache Unrichtiges gesagt oder gethan haben mag, wird es besser sein, unsere Aufmerksamkeit auf die Versuchsergebnisse zu lenken, welche von wesentlichem Interesse und vielleicht von Wichtigkeit sind.

Ogleich Hr. Arrhenius besonders darauf bedacht zu sein scheint zu zeigen, dass die Depression bei starken Lösungen abnorm gering ist, so scheint er doch sagen zu wollen, dass van't Hoff's Theorie zu der entgegengesetzten Annahme führen würde 3). Ich bin der Ansicht, dass es sicherlich nicht wünschenswerth ist, gegenwärtig irgend welche Behauptungen darüber aufzustellen, was die van't Hoff'sche Theorie erfordert, denn es sind in diesem Falle, wie ich zeigen werde, thatsächlich bei verschiedenen Fällen diametral entgegengesetzte Resultate erhalten worden und noch mehr, es scheint mir, dass gegenwärtig gar keine sicheren Schlüsse aus der van't Hoff'schen Theorie gezogen werden können, da diese Theorie nur für Lösungen von unendlicher Verdünnung Geltung hat; und ich habe guten Grund anzunehmen, dass van't Hoff selbst ihre Anwendbarkeit auf Lösungen von beträchtlicher Stärke und mehr noch auf solche Lösungen, welche man als starke bezeichnen kann, leugnen würde.

Die folgenden Werthe sind alle aus meinen eigenen Beobachtungen abgeleitet worden, von denen einige schon veröffentlicht sind 4), deren Mehrzahl ich jedoch bisher nicht publicirt habe.

Es ist bekannt, dass, wenn man von sehr schwachen Lösungen von Elektrolyten ausgeht und deren Stärke vergrössert, die Molecular-

1) Beckmann, Zeitschr. für phys. Chem. 2, 724.

2) Nur in einem Falle überstieg sie 10^0 und stieg auf 24^0 ; in vielen Fällen betrug die Maximaldepression nur 1 oder 2^0 .

3) Arrhenius, diese Berichte XXIV, 2261 und British Assoc. report 1890, 324.

4) Pickering, Chem. Soc. Trans. 1890, 331. Chem. Soc. Proc. 1891.

depression sich verringert. Diese Thatsache erklärt die Dissociationstheorie als eine Folge der Verminderung des Werthes der vorhandenen Dissociation, doch sei hier beiläufig bemerkt (obgleich man aus dieser Thatsache vielleicht keinen Schluss für oder gegen diese Erklärung ziehen kann), dass die Verminderung nicht grösser ist als diejenige, welche bei vielen Nichtelektrolyten in Lösungen von ähnlicher Stärke beobachtet worden ist ¹⁾. Die Werthe in Tabelle I mögen als Beispiele hierfür angeführt werden.

Tabelle I.

Mit zunehmender Stärke abnehmende Moleculardepression.

Lösungsmittel	Gelöste Substanz	Wirkliche Depression	Moleculardepression	Abnahme
100 H ₂ O	0.0125 H ₂ SO ₄	0.0369 ⁰	2.95 ⁰	
»	1.724 »	3.465	2.01	28 pCt.
»	0.0286 CaCl ₂	0.0863	3.02	
»	0.1905 »	0.5300	2.78	8 »
»	0.02 Ca(NO ₃) ₂	0.0555	2.78	
»	0.55 »	1.3524	2.46	11 »
»	0.035 NaCl	0.0702	2.06	
»	0.85 »	1.610	1.89	8 »
»	0.01 CuSO ₄	0.0164	1.64	
»	1.4 »	1.3205	0.94	43 »

Es scheint jedoch ebenso richtig zu sein, dass eine weitere Vergrösserung der Concentration statt einer weiteren Verminderung der Moleculardepression ein Anwachsen derselben hervorruft und zwar ein Anwachsen, welches beträchtlich grösser ist als die vorherige Verminderung. Die ersten drei Beispiele in Tabelle II werden dies illustriren und noch andere Beispiele, wie der Rohrzucker, können aus schon veröffentlichten Arbeiten gesammelt werden. Die letzten 10 in derselben Tabelle gegebenen Beispiele zeigen gleichfalls ein Anwachsen — und zwar oft ein sehr beträchtliches — mit der Stärke der Lösung, ob demselben aber in diesen Fällen eine Verminderung vorausgeht, wenn die Lösungen viel schwächer sind, bin ich gegenwärtig in Folge der Schwierigkeit der Bestimmungen nicht im Stande zu sagen. Bei Aethylalkohol, der vollständig untersucht wurde, ist keine solche Abnahme beobachtet worden.

¹⁾ Pickering, diese Berichte XXIV, 1471, 1472.

Tabelle II.
Mit zunehmender Stärke zunehmende Moleculardepression.

Lösungsmittel	Gelöste Substanz	Wirkliche Depression	Moleculardepression	Zunahme
100 H ₂ O	1.724 H ₂ SO ₄	3.465 ^o	2.01 ^o	
»	11.11 »	72.63	6.54	225 pCt.
»	0.1905 Ca Cl ₂	0.53	2.78	
»	7.14 »	50.27	7.04	153 »
»	0.55 Ca(NO ₃) ₂	1.352	2.46	
»	10 »	37.5	3.75	52 »
»	0.12 C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	0.1329	1.11	
»	8 »	11.63	1.45	36 »
»	0.02 C ₂ H ₆ O	0.0208	1.03	
»	13 »	15.8	1.22	17 »
»	10 CH ₄ O	10.55	1.065	
»	30 »	32.75	1.092	4 »
»	20 C ₅ H ₅ N ¹⁾	5.73	0.287	
»	52 »	25.3	0.494	72 »
»	1 NH (C ₂ H ₅) ₂	1.15	1.15	
»	7 »	10.4	1.49	21 »
100 C ₂ H ₄ O ₂	9 H ₂ SO ₄	3.45	0.38	
»	36 »	35.8	0.99	161 »
100 H ₂ SO ₄	1 SO ₃	0.422	0.422	
»	5.8 »	3.68	0.634	50 »
»	1 H ₂ O	1.072	1.072	
»	33 »	41.8	1.253	17 »
100 (H ₂ SO ₄ , H ₂ O)	1 H ₂ O	0.02	0.02	
»	73 »	30.5	0.42	1450 »
»	1 H ₂ SO ₄	0.01	0.01	
»	88 »	21.3	0.24	2300 »
100 (H ₂ SO ₄ , 4 H ₂ O)	1 H ₂ O	0.073	0.073	
»	400 »	43.0	0.108	39 »
»	1 H ₂ SO ₄	0.16	0.16 ²⁾	

¹⁾ Pyridin.

²⁾ Der Werth, welcher für diese Depression in den Chem. Soc. Trans. 1890, S. 360 und im Phil. Mag. 29, 500 gegeben ist, ist falsch in Folge eines Irrthums, welcher bei Berechnung der molecularen Zusammensetzung der Lösungen begangen worden ist; die Zahlen in den letzten drei Zeilen der dritten Columne auf S. 366 der Chem. Soc. Trans. sollen heissen 64.512, 34.468 und 10.551 statt 16.128, 11.617 und 2.638.

Lösungsmittel	Gelöste Substanz	Wirkliche Depression	Moleculardepression	Zunahme
100 (H ₂ SO ₄ , 4 H ₂ O)	60 H ₂ SO ₄	25.0 ^o	0.42 ^o	163 pCt.
100 (CaCl ₂ , 6 H ₂ O) ¹⁾	1 H ₂ O	0.003	0.003	
»	800 »	79.0	0.099	3200 »
100 (Ca(NO ₃) ₂ , 4 H ₂ O) ¹⁾	1 H ₂ O	0.007	0.007	
»	150 »	49.0	0.326	45600 »

Es scheint, dass das Anwachsen der Moleculardepression mit wachsender Stärke die allgemeine Regel für Elektrolyte ist, denn von den zahlreichen hier zusammengestellten Beispielen bildet wässrige Essigsäure (siehe Tabelle III) die einzige Ausnahme, und die Leitfähigkeit dieser Säure bei starker Concentration ist sehr gering. Nichtelektrolyte dagegen scheinen fast immer eine Moleculardepression zu zeigen, welche abnimmt, wenn die Stärke der Lösung wächst; viele Beispiele hierfür, welche aus meiner letzten Arbeit zusammengestellt sind, sind in Tabelle III gegeben, und die fünf Nichtelektrolyte, welche die umgekehrte Erscheinung zeigen und die schon in Tabelle II gegeben sind, bilden nur theilweise Ausnahmen, denn dem dort erwähnten Anwachsen folgt in jedem Falle eine Abnahme bei weiterer Concentration. Der Werth dieser späteren Abnahme ist in Tabelle III beim Aethylalkohol, Methylalkohol und Pyridin gegeben, beim Rohrzucker ist derselbe nur gering, ohne Zweifel, weil die Lösungen, welche untersucht werden können, nur wenige Moleküle enthalten, und beim Pyridin wird diese Abnahme, obwohl sie beträchtlich ist, von Complicationen begleitet, welche eine weitere Untersuchung erfordern.

Tabelle III.

Mit zunehmender Stärke abnehmende Moleculardepression.

Lösungsmittel	Gelöste Substanz	Wirkliche Depression	Moleculardepression	Abnahme
100 H ₂ O	10 C ₃ H ₈ O ²⁾	3.8 ^o	0.88 ^o	
»	340 »	45.2	0.13	85 pCt.
»	13 C ₂ H ₆ O	15.8	1.22	
»	125 »	62.1	0.50	59 »
»	30 CH ₄ O	32.75	1.092	

¹⁾ Ein Ueberschuss an wasserfreien Salzen erniedrigt den Gefrierpunkt dieser zwei Salzhydrate in steigendem Verhältniss, doch erstrecken sich diese Bestimmungen nur auf ein kleines Gebiet und sind unsicher.

²⁾ Propylalkohol.

Lösungs- mittel	Gelöste Substanz	Wirkliche Depression	Molecular- depression	Abnahme
100 H ₂ O	95 C H ₄ O	80 ⁰	0.95 ⁰	13 pCt.
»	5 C ₂ H ₄ O ₂	4.7	0.94	
»	45 »	24.7	0.55	42 »
»	52 C ₅ H ₅ N ²⁾	25.3	0.495	
»	110 »	53.5	0.486	2 »
100 C ₂ H ₄ O ₂	10 C ₃ H ₈ O ¹⁾	5.6	0.56	
»	420 »	91.7	0.22	61 »
»	10 C ₂ H ₆ O	5.5	0.55	
»	360 »	90.5	0.25	55 »
»	10 CH ₄ O	5.5	0.55	
»	260 »	90.5	0.35	35 »
»	10 C ₄ H ₁₀ O	5.6	0.56	
»	500 »	82	0.16	71 »
»	1 H ₂ O	1.45	1.45	
»	200 »	41	0.21	81 »
»	1 CS ₂	0.53	0.53	
»	40 »	8.13	0.20	62 »
»	10 (C ₂ H ₃ O) ₂ O	5.3	0.53	
»	800 »	80.5	0.10	81 »
100 C ₈ H ₈	1 C ₁₀ H ₈	0.655	0.655	
»	15 »	8.70	0.58	11 «
»	5 C ₃ H ₈ O ¹⁾	1.6	0.32	
»	1500 »	72.5	0.48	85 »
»	5 C ₂ H ₆ O	1.60	0.32	
»	2000 »	75	0.038	88 »
»	5 CH ₄ O	1.5	0.30	
»	4500 »	74.3	0.016	95 »
»	5 C ₄ H ₁₀ O	3.25	0.65	
»	400 »	39.2	0.098	85 »
»	5 CS ₂	3.15	0.63	
»	1000 »	79.3	0.079	86 »
»	5 C ₅ H ₅ N ²⁾	2.7	0.54	
»	250 »	61.9	0.248	36 »
»	10 NH(C ₂ H ₅) ₂	5.9	0.59	
»	350 »	60	0.17	71 »
100 C ₁₀ H ₈	10 C ₆ H ₆	4.95	0.495	
»	600 »	81.2	0.135	73 » ³⁾

¹⁾ Propylalkohol.

²⁾ Pyridin.

³⁾ Die procentische Abnahme erscheint viel geringer als die procentische Zunahme bei ähnlichen Veränderungen in der Moleculardepression, denn im ersteren Falle würde der Grenzwert 100 nicht überschreiten, während er im letzteren Falle unendlich wäre.

Es sind also zwei wichtige Punkte zu beachten: 1. Dass bei Elektrolyten das Anwachsen der Erniedrigung mit einem Anwachsen der sogenannten Dissociation nur bei sehr schwachen Lösungen zusammenfällt, während bei starken Lösungen die Depression sehr stark zunimmt trotz der Verminderung der Dissociation. 2. Dass, was diese starken Lösungen betrifft, deren Verhalten wohl kaum als eine Folge der Dissociation angesehen werden kann, dass aber dennoch ein allgemeiner Unterschied zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten besteht, ein Unterschied, welcher sogar noch mehr hervortritt, als es bei sehr schwachen Lösungen der Fall ist. Diese Thatsache scheint anzuzeigen, dass die Dissociation nicht die Ursache dieser Unterschiede sein kann, und es sei auch bemerkt, dass dieser Schluss nicht beeinflusst wird durch die Nichtanwendbarkeit des van't Hoff'schen Gesetzes auf starke Lösungen, denn in welcher Richtung auch immer starke Lösungen von diesem Gesetze abweichen, so müsste diese Richtung doch für alle Körper dieselbe sein.

Hrn. Perkin's¹⁾ letzte Arbeit über die magnetische Rotation der Lösungen von Elektrolyten scheint zu denselben Schlussfolgerungen zu führen trotz Hrn. Ostwald's²⁾ Bemühungen, das Gegentheil zu beweisen.

Elektrolyte in wässriger Lösung geben ungefähr das Doppelte der normalen Werthe für die Rotation, anstatt dass dies jedoch nur bei schwachen Lösungen der Fall wäre, wo der Werth der Dissociation ein beträchtlicher ist, zeigen sie jene Werthe auch in gesättigten und übersättigten Lösungen, in denen die Dissociation in vielen Fällen sehr gering ist. Ferner ist der Werth bei Substanzen, welche sich nur in zwei Ionen zerlegen, beträchtlich grösser als das Doppelte vom normalen Werth, und diejenigen Körper, welche mehr als zwei Ionen enthalten, zeigen keinen höheren Werth als die, welche nur zwei Ionen enthalten. Bei einigen Salzen wie den Nitraten erhalten wir wiederum keine abnorme Rotation, bei anderen wie den Sulfaten zeigt sich nur ein geringes Anwachsen und bei anderen wiederum wie bei den Chloriden erhält man mehr als die doppelten Werthe, obgleich viele dieser verschiedenen Salze einen nahezu gleichen Dissociationswerth besitzen. Endlich hat die Verdünnung, obgleich sie ohne Ausnahme die Dissociation vergrössert, verschiedene Wirkungen auf die magnetische Rotation, in einigen Fällen ist diese Wirkung unmerklich (NaJ , LiNO_3 , NaOH), in anderen verringert sie die Rotation (H_2SO_4), während von den wenigen bekannten Fällen, in denen sie dieselbe vergrössert (HCl , HBr , HJ und LiFl) drei derselben zeigen, dass diese Vergrösserung

¹⁾ Perkin, Chem. Soc. Proc. 1890, 141 und Chem. Soc. Trans. 1886, 782 und 1889, 739.

²⁾ Ostwald, Chem. Soc. Trans. 1891, 198.

nur bis zu einem gewissen Punkt stattfindet und dass, nachdem ein gewisser Werth erreicht ist, eine weitere Verdünnung keine Wirkung mehr hervorruft, obgleich die Stärke der Lösung an diesem Punkt noch ganz beträchtlich ist, und obgleich die Dissociation noch nicht weiter vorgeschritten ist als zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ ihrer ganzen Grösse.

Einige neuere Bemerkungen des Hrn. Ostwald (Zeitschr. Physik. Chem. VIII, 237) veranlassen mich, einige der wirklichen Werthe hinzuzufügen. In Bezug auf seine Kritik der Ergebnisse Perkin's sagt er: Hierzu macht Spencer U. Pickering (Ch. V. 63, 80, 1891) folgende Bemerkung, . . . »und der erstaunlichste Theil der Beweisführung scheint zu sein, dass die annähernd doppelten Rotationen, welche in einzelnen Fällen beobachtet worden sind, als ein Beweis der Dissociation angeführt werden, wo die Beobachtungen an so starken Lösungen gemacht worden sind, dass die Dissociationstheorie dieselben überhaupt als kaum dissociirt betrachtet. Da es sich in diesem Falle um die Lösungen von Halogenwasserstoffsäuren und Halogenmetallen handelt, die auch in concentrirten Lösungen zu den besten Elektrolyten gehören, so erweist dieser Einwand einen solchen Mangel an Fähigkeit oder gutem Willen dieses Herrn, die von ihm bekämpften Anschauungen zu verstehen, dass derselbe sich hierdurch jedes Anspruches begeben hat, weiter in der Frage gehört zu werden. Weitere Aeusserungen desselben werden, als nicht zur Entwicklung der Wissenschaft gehörig, an dieser Stelle keine Berücksichtigung mehr erfahren«.

Es wird mir gewiss erlaubt werden einige Bemerkungen zu machen bezüglich der unduldsamen Art und Weise der Opposition, welche von einem Herrn bewirkt wird, der sein eigener Kritiker, sein eigener Herausgeber und Publicist ist. Es ist jedoch sehr zu bedauern, dass diese Unduldsamkeit ihn veranlasst, nicht nur die Gesetze der Höflichkeit zu ignoriren, sondern auch die Thatsachen nicht richtig wiederzugeben. Unter den Substanzen, welche nach Hrn. Perkin mehr als den doppelten Werth der magnetischen Rotation ergeben, waren die Hydroxyde des Natriums und Kaliums (Chem. Soc. Proc. 1890, 143), Stoffe die schwerlich zu den »Halogenwasserstoffsäuren und Halogenmetallen« gerechnet werden können. Ein Blick auf die folgenden Werthe für den Dissociationszustand (abgeleitet aus den elektrischen Leitvermögen) und der magnetischen Rotation einiger weniger beliebig ausgewählten Substanzen wird jedem zur Genüge die Richtigkeit meiner vorhergehenden Bemerkungen beweisen. Es besteht nicht die geringste ersichtliche Beziehung zwischen den beiden Eigenschaften. Hr. Perkin war so liebenswürdig, mir die Stärke der von ihm benutzten Lösungen anzugeben, da dieselbe sich nicht in der Veröffentlichung erwähnt findet.

Substanz	Dissociationsbetrag	Ueberschuss über die berechnete Rotation.
KCl	67 pCt.	112 pCt.
KJ	64 »	118 »
KNO ₃	49 »	0 »
HCl (15.6 pCt.)	44 »	102 »
Na ₂ SO ₄	35 »	14 »
NaCl	33 »	121 »
NaNO ₃	29 »	0 »
HCl (42 pCt.)	9 »	85 »
KOH	6 »	111 »
NaOH	2 »	142 »

Ganz ähnliche Resultate sind von Hrn. Gladstone¹⁾ bezüglich des Refractions- und Dispersionsvermögens von Elektrolyten erhalten worden. Einige Elektrolyte geben in wässriger Lösung abnorm hohe Resultate, andere liefern annähernd normale oder selbst abnorm niedrige Werthe. Die überschüssige Molecularrefraction einiger Elektrolyte wächst mit der Verdünnung, aber andererseits verringert sie sich mit steigender Temperatur, obgleich die Refraction durch Verdünnung sowohl als durch Erhöhung der Temperatur in gleicher Richtung beeinflusst werden müsste, wenn die abnormen Werthe eine Folge der Dissociation wären. Weder Hrn. Perkin's noch Hrn. Gladstone's Arbeit ist genügend weit vorgeschritten, als dass es schon jetzt erlaubt wäre, irgend welche allgemeine Schlüsse aus denselben zu ziehen, aber alles was bisher bekannt geworden ist, scheint darauf hinzudeuten, dass das abnorme Verhalten der Elektrolyte in Bezug auf ihre Rotation, Dispersion und Refraction nicht im Einklang mit der Dissociationstheorie steht, ebensowenig wie ihr abnormes Verhalten in Beziehung auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes, wenn es sich um starke Lösungen handelt.

¹⁾ Gladstone, Chem. Soc. Trans. 1891, 589 und Brit. Assoc. Rep. 1890, 323 sowie der erscheinende Brit. Assoc. Report.