Zur Dissoziation der Elektrolyte;¹⁾

von

C. Hensgen.

Das Ludwig'sche Phänomen und das isotonische Gleichgewicht.

5. Van't Hoff gibt auf Grund der unter dem Namen des Ludwig'schen Phänomens bekannten Erscheinung — wonach in einer homogenen „Salzlösung“ bei partieller Temperaturänderung Konzentrationsänderungen eintreten sollen, — eine Erklärung, die, wie der Vorgang selbst auch ein besonderes Interesse beansprucht und eine besondere Bedeutung erlangt hat.

Indem van't Hoff in diesen angegebenen „Konzentrationsänderungen“ einen Beweis dafür sieht, daß es sich um ein gleiches Verhalten wie bei den Gasen handle, der osmotische Druck hier dieselbe Rolle spiele, erklärt er, wie infolge der Wirkung desselben notwendig die Konzentrationsänderung auch eintreten müsse. Ausgehend von den später in gleicher Richtung von C. Soret ausgeführten experimentellen Untersuchungen berechnete van't Hoff dann aus der bei einer Temperatur (in einer Schicht) „beobachteten Konzentration“ die Größe der bei der andern Temperatur in einer neben- resp. überliegenden Schicht notwendig eintretenden neuen Konzentration.

Der Berechnung eingetretener Isotonie liegt die Formel zu Grunde:

$$[I] \quad c^2) = \frac{(T + t^n) \cdot c}{T + t^h} \cdot 2)$$

¹⁾ Als Fortsetzung der unter gleichem Titel in diesem Journal 1901, 63, 554 erschienenen vorläufigen Mitteilung.

Numerierung der Schriftabschnitte und Tabellen anschließend an diesen früheren Text.

²⁾ t^n die niedere, t^h die höhere Temperatur, c die beobachtete höhere Konzentration.

6. C. Soret¹⁾ gibt für das Kupfersulfat bei Temperaturdifferenzen nach seinen Versuchen von

$$15,8^{\circ} \text{ und } 78,0^{\circ}$$

die Konzentrationswerte zu

$$17,332 \text{ und } 14,039, \text{ sowie}$$

$$29,867 \text{ „ } 23,871$$

als gefunden an.

Nach der obigen Formel berechnen sich daher ausgehend von den für 15° – 18° angegebenen Werten für eine auf 78° erwärmte obere Schicht die Konzentrationen zu

$$\frac{(T + 18) \cdot 17,332}{T + 78} = 14,869,$$

und

$$\frac{(T + 18) \cdot 29,867}{T + 78} = 24,761.$$

Diese auffallende Übereinstimmung einerseits (van't Hoff gibt unter Annahme der abgerundeten Temperaturzahlen von 20° und 80° die entsprechend berechneten Konzentrationen von 14,3 und 24,8) und das von mir andererseits beobachtete abweichende Verhalten des Kupfersulfates gegen Wasser überhaupt hat mich veranlaßt, diesen Widerspruch zwischen meinen analytisch erhaltenen Resultaten und der Annahme, welche die Voraussetzung für das isotonische Verhalten bildet, zu beseitigen und den Vorgang selbst näher zu verfolgen und aufzuklären.

Eine solche nähere Verfolgung des experimentellen Teils schien mir um so notwendiger, als das ganze Gebiet der sogenannten Diffusionserscheinungen, sowie der Lehre vom osmotischen Drucke in innigen Beziehungen zu allen neueren Theorien und Erklärungen über die Natur der Salzlösungen und zu deren Verhalten stehen²⁾, so daß auch der erwähnten Beweisführung von van't Hoff eine besonders große Bedeutung zugemessen werden mußte.

7. Die Mitteilungen von C. Ludwig³⁾ über die von ihm zuerst gemachten und an und für sich auch gewiß interessanten

¹⁾ Arch. sc. phys. Genève [3] 2, 48 (1878), und Ann. chim. phys., Paris [5] 22, 239 (1881).

²⁾ Siehe Ostwald-Pupin, Abschnitt 76.

³⁾ Wiener Akad. Wiss. 20, 539 (1856).

Beobachtungen sind sehr dürftig und lassen über die Art der Herstellung der Lösungen, Feststellung der Gehalte (es handelt sich hier nur um kurze Angaben über Beobachtungen am Natriumsulfat) nichts erkennen und feststellen.

Ebensowenig enthalten die Originalmitteilungen von C. Soret¹⁾ irgend welche Angaben über die Gehaltsbestimmungen vor und nach den Versuchen. Es ist anzunehmen, daß einfach die beobachteten Unterschiede im spezifischen Gewichte festgestellt und auf Konzentrationsänderungen umgerechnet worden sind.

8. Svante Arrhenius²⁾ hat später Untersuchungen in gleicher Richtung angestellt, aber auch in dieser Arbeit ist keine einzige Analyse angegeben.

9. R. Abegg³⁾ kam auf diese Versuche zurück, gibt in der Veröffentlichung seiner Arbeiten jedoch gleich selbst an, daß quantitative Bestimmungen überhaupt nicht ausgeführt wurden. Die von Abegg auf Grund seiner und der Ergebnisse von Arrhenius gezogene Schlußfolgerung, daß die einfache van't Hoff'sche Theorie nicht ausreiche, und die Annahme, daß kaltes und warmes Wasser hierbei auch noch als Stoffe von verschiedener physikalischer Natur fungieren bietet eines der vielen Beispiele, wo Erklärungen und Annahmen über die Salzlösungen sich zu einem immer mehr komplizierendem Bilde von der Konstitution der sogenannten Salzlösungen verdichtet haben, statt umgekehrt Einfachheit und Klarheit zu schaffen.

Es zieht sich diese Methode von Erklärungen ohne genügende materielle Unterlagen mittelst Analysen⁴⁾ durch fast alle physikalisch-chemischen Arbeiten, welche die Salzlösungen betreffen, hin, und sie entspringt eben der Annahme, unter Vernachlässigung genauer gewichtsanalytischer Bestimmungen, alle Ergebnisse nunmehr immer auf Vorgänge innerhalb angenommener Mengen von Neutralsalzen in Lösung zurückzuführen und hiernach passende und entsprechende Er-

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Öfersigt of Kongl. V. Akad. För., Stockholm, Nr. 2 (1894).

³⁾ Ztschr. physik. Ch. 26, 161 (1898).

⁴⁾ Siehe Abschnitt 76.

klärungen zu schaffen, während die tatsächlich zum Experiment verwandten Stoffmengen andere waren.

10. Die Annahme von C. Ludwig, diese Erscheinung angeblicher partieller Konzentrationsänderungen als Vorgänge der Diffusion aufzufassen¹⁾ und die weitere von van't Hoff, diese Vorgänge mit Zuziehung des osmotischen Druckes durch den Eintritt isotonischen Gleichgewichts zu erklären, gilt im großen und ganzen auch heute noch vielfach als die richtige Erklärung für derartige Erscheinungen, und wir sehen ja daher auch, daß bei ferner stehenden Arbeiten auf diese Anschauung, als zu Recht bestehend, zurückgegriffen wird.²⁾

Nun ergibt sich aus der Vergleichung der Zahlenwerte über den Einfluß des Wassers beim „Lösen“ des Kupfervitriols, beim Verdünnen und beim Erwärmen solcher sogenannten Lösungen an sich ohne weiteres, daß in den Formulierungen, welche den Vorgang der Diffusion und die Vorgänge der Osmose wiedergeben sollen, jene Formeln — da die Gehalte ganz andere sind — eine falsch angenommene, nicht bestimmte Wertgröße enthalten, so daß dies zu den weitgehendsten Irrtümern führen mußte.

11. Der Formulierung von Fick³⁾ liegt die folgende Annahme zugrunde. Beträgt in einem Gefäße mit senkrechten Wänden die Konzentration einer Lösung an der Stelle x im ganzen Querschnitte c , an der Stelle $x + dx$ dann $c + dc$, so ist die Menge gelöster Substanz, die in der Zeit t durch den Querschnitt q geht,

$$[II] \quad S = k q t \frac{dc}{dx}.$$

Der Wert, der dem Zeichen K als Diffusionskonstante beigelegt wird, entspricht aber gar nicht bei Salzlösungen

¹⁾ Der Titel der Arbeit lautet auch dementsprechend: Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen. A. a. O. Auch die Auffassung von Soret findet sich in dem Titel seiner Arbeit in gleichem Sinne wiedergegeben: Sur l'état d'équilibre que prend, au point de vue de sa concentration, une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes. A. a. O.

²⁾ Z. B. Des Coudres, Wied. Ann. 52, 191 (1894).

³⁾ Pogg. Ann. 94, 59 (1855).

den tatsächlichen Verhältnissen, da die Werte von c bereits zu Beginn der Diffusion unrichtig angenommen sind und im Verlaufe des als Diffusion bezeichneten Vorganges fortdauernd ganz wesentliche und andere Quantitätsveränderungen erfahren als bisher angenommen und in den Formulierungen zum Ausdruck gebracht wurde, weil eben nirgends durch genaue quantitative Bestimmungen die Gehalte in den Schichten bestimmt worden sind.

Hieraus folgt, daß alle die berechneten Diffusionskoeffizienten falsch sind, da dieselben in ihrer Ableitung natürlich auf angenommene Konzentrationswerte, die in Wirklichkeit gar nicht vorhanden sind, bezogen wurden.

Hierauf werde ich bei der Behandlung der Versuche über Diffusion und Osmose, der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und der osmotischen Äquivalente, in Gegenüberstellung mit Analysenzahlen noch genügend später zurückkommen. Es wird sich zeigen, und läßt sich durch die Analysen verfolgen, daß sowohl bei der Diffusion wie bei der Osmose sogenannter Neutralsalzlösungen stets eine fortlaufende Gleichgewichtsstörung und stetige Änderung in dem Komponentenverhältnis im Gelösten eintritt, so daß die getroffenen Versuchsanordnungen, sowie die natürlich gegebenen Bedingungen bei solchen Vorgängen der Diffusion oder Osmose lediglich nur als künstliche oder natürliche Widerstände oder Verzögerungsmittel eines Endgleichgewichtszustandes zu betrachten sind, dem die Massenwirkung zwischen den Komponenten bei den gegebenen übrigen Bedingungen (Temperatur, Druck etc.) zustrebt.

Es ergeben auch die Versuche mit sogenannten halbdurchlässigen (semipermeablen) künstlichen Häuten, daß es durchaus nicht gleichgültig ist, auf welcher Seite dieselben z. B. am Boden der zu den Osmose-Versuchen dienenden Tonzylinder hergestellt werden, und bei der Besprechung und Untersuchung der bezüglichen Versuche, die ja für die neueren chemischen Theorien zu einer so großen Bedeutung gelangt sind, werde ich die Gründe dafür angeben. Das aber kann ich bereits hier schon mitteilen, daß der Druck lediglich zufolge der Volumvermehrung durch das eindringende Wasser erzeugt wird,

indem fortdauernd an der Grenzschicht im Innern des Gefäßes chemische Reaktionen unter gleichzeitiger Zersetzung des Inhaltes stattfinden. Die Bemerkung von Lothar Meyer¹⁾ ist vollkommen berechtigt.

12. Daß durch die Art der bisherigen Gehaltsbestimmung bei Diffusionsversuchen oder osmotischen Vorgängen alle derartigen wirklich stattfindenden Massenänderungen im Komponentenverhältnis niemals aufzufinden sind, ist einleuchtend, denn die von Schmidt²⁾ zuerst wohl als einfach eingeführte Form der Bestimmung aus dem spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten beruht eben auf einer falschen Annahme. Aber auch die alte Methode der Bestimmung, deren sich Jolly³⁾ bediente, bedingt die stete Äquivalenz der Komponenten der Salze in den Diffusaten, denn die Bestimmungen des osmotischen Äquivalentes aus dem Werte

$$[\text{III}] \quad \frac{W' - W}{Z - Z'},$$

d. h. aus dem Verhältnis vom Wasserstrom zum Salzstrom setzen voraus, daß W das Gewicht des Wassers im Osmometer, Z das Gewicht an Salz und Z' und W' die entsprechenden Gewichte nach der Osmose wiedergeben, während die Gehalte, d. h. die Zusammensetzung der Flüssigkeiten aus den einfachen Wägungen der Apparatenteile des Osmometers gar nicht ableitbar sind.

13. Wie beim Ludwig'schen Phänomen (dem Soret'schen Prinzip) in erster Linie zur Erklärung der eigentümlichen Vorgänge festzustellen war, in welcher Weise das dem Versuche unterworfenen Gelöste sich wirklich genau zusammensetze und wie es sich im ganzen allein einer Temperaturänderung gegenüber verhält, so hätte bei allen Versuchen zur Erklärung der Diffusionsvorgänge und der

¹⁾ Ann. Phys. N. F. **46**, 168 (1892). Auf die bezüglichen Erörterungen mit van't Hoff und Dieterici komme ich noch zu sprechen.

²⁾ Schmidt, Pogg. Ann. **99**, 368.

³⁾ Jolly, Ztschr. f. rat. Medizin VII (1849).

osmotischen Effekte doch genau quantitativ festgestellt werden sollen, wie die Versuchslösungen überhaupt sich gegen weitere Mengen an Wasser bei ungehinderter vollkommener Berührung d. h. Mischung an und für sich schon verhalten. In meiner vorläufigen Mitteilung enthält bereits eine Auswahl von Belegen eine Reihe Zahlenwerte, welche beim Kupfersulfat diese weiter eintretenden Änderungen im Gehalt- und Komponentenverhältnis erkennen lassen.

Es ist selbstverständlich, daß ich beim Hinweis auf spätere Mitteilungen — in welchen ich die Experimentalwerte physikalisch-chemischer Untersuchungen bei verschiedenen Salzlösungen mit den von mir gefundenen Zahlenwerten der Analysen solcher „Lösungen“ in Vergleich ziehen werde — mir damit keineswegs ein so umfangreiches Arbeitsgebiet vorbehalten will. Im Gegenteil benutze ich hier gleich die Gelegenheit an alle, die es angeht, die Bitte zu richten, die eigenen erhaltenen Experimentalwerte nun auch einmal mit den durch genaue Analysen festzustellenden Gehalten der benutzten Versuchslösungen in Vergleich zu ziehen. Der einzelne kann hier auf einem so wichtigen und umfangreichen Arbeitsgebiete nur in bescheidenen Grenzen mitwirken, betreffs der Berechtigung zu einer solchen Revision der Gehaltsbestimmungen sei auf später verwiesen). Je früher hier Klarheit geschaffen wird, desto besser für die Entwicklung der theoretischen Chemie und desto früher ist zu erhoffen, daß zu den altbewährten gewissenhaften Untersuchungsweisen früherer Zeit zurückgekehrt wird. Weiteres hierüber wird sich bei der Behandlung der üblichen Herstellungen der Salzlösungen, sowie der angegebenen analytischen Bestimmungsarten und der allgemein üblichen Bestimmungsmethoden der „Konzentrationen“, ergeben und es wird sich zeigen, daß eine große Zahl von Widersprüchen, aus den Berechnungen scheinbar hervorgehende Unstimmigkeiten, die abweichend erhaltenen Gehaltswerte, Verschiebungen der Gehaltsgrößen durch Zeit, Temperatur etc. eine einfache und befriedigende Erklärung finden, wenn die Verschiebungen der Komponentenverhältnisse bei dem Vorgang der „Lösung“ von festem Neutralsalz ihre Berücksichtigung finden durch die quantitativen Bestimmungen der Gehalte an diesen Komponenten.

14. Im Folgenden teile ich die Versuche mit, welche von mir im Anschluß an die Versuche von Ludwig, Soret, Abegg und Arrhenius ausgeführt wurden.

In der Tabelle VIII findet sich das zur Beurteilung des Vorganges bei der partiellen Temperaturänderung einer „Lösung“ von Kupfersulfat nötige Material zusammengestellt. Die Lösung befand sich, wie bei den Versuchen von Arrhenius, im Glasrohr.

Die Zahlenwerte der Tabelle IX gehören zu einem Versuch, welcher angestellt wurde, um eine möglichst große Flüssigkeitsmenge der partiellen Temperaturänderung unterwerfen zu können und zugleich der unteren Schicht eine recht große Oberfläche gegen das Kühlwasser zu geben.

Die Anordnung dieser Versuchseinrichtung ist aus der schematischen Zeichnung ersichtlich. Benutzt wurde ein hoher Erlenmeyer-Kolben, dessen Boden in kaltem Wasser stand.

Durch eine kleine Luftschicht getrennt, befand sich über dem Kühlwasser der aus mehreren Stücken zusammengesetzte, mit Asbest verkleidete Dampfmantel. Der Dampf wurde durch ein spiralförmig gewundenes, mit kleinen Öffnungen versehenes Messingrohr zugeführt. Ein Thermometer zeigte die Temperatur in der oberen Schicht an, ein am Boden des Kolbens

liegendes die niedrigere Temperatur. Nach dem Versuche wurden fünf verschiedene Schichten abgetrennt und dieselben gesondert analysiert.

(Tabellen VIII und IX siehe folgende Seiten.)

Die Versuchslösungen selbst zeigen also (in Übereinstimmung mit allen früheren Bestimmungen von mir) schon ein Ungleichheitsverhältnis von Basis zu Säure und dieses Verhältnis $\text{SO}_3 > \text{CuO}$ erfährt in der erwärmten Schicht eine beträchtliche Zunahme. Die Gründe, weshalb in der abgekühlten Schicht das Verhältnis $\text{SO}_3 > \text{CuO}$ so beträchtlich abgenommen, daß es sich sehr dem Äquivalenzverhältnis $\text{CuO} : \text{SO}_3 = 1:1$ nähert, werden wir noch kennen lernen.

In den Diagrammen habe ich die Verschiebungen in dem Komponentenverhältnisse der Schichten aus dem Versuche Tabelle IX nochmals in einfacher Weise zur Anschauung gebracht.

Das obere Diagramm zeigt unter A die in der Versuchslösung bereits vorhandene Beziehung der Mengen an CuO und SO_3 in Milligrammen für 100 g Lösung und unter I—V die in den entsprechenden Schichten vor sich gegangenen Änderungen in diesen Mengenverhältnissen, wenn die Analysenwerte auf die gleich große Vergleichsmenge von 100 gr umgerechnet werden.

Das untere Diagramm dagegen zeigt das Verhältnis der Moleküle SO_3 zu CuO in den entsprechenden Schichten und der vorstehenden Versuchslösung (A).

Es ist hier deutlich das Anwachsen des Gehaltes an SO_3 mit allmählicher Abnahme bis unterhalb des Gehaltes im Moleküle der Versuchslösung zu erkennen.

Daß hier in beiden Diagrammen die Kurven für SO_3 ziemlich gleichwertig verlaufen, entspricht den günstigen fast gleichen Molekulargewichten von CuO und SO_3 .

Daß daher gerade das Kupfersulfat sehr geeignet ist für die Untersuchungen betreffend die Massenwirkung, werden wir später noch kennen lernen.

Tabelle VIII.

Zusammensetzung der Lösung vor und nach der partiellen Temperaturänderung
und die zugehörigen Volumgewichte.

Herstellungstemperatur der Lösung 15°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Laufende Nr.	Temperatur	Zusammensetzung der Lösungen						Vergleichswerte für 100 g- Lösung					Beobachtete Volum- gewichte
		An- gewandte Mengen	bestimmt	nach Analysen	berechnet		H ₂ O	in Gramm		H ₂ O	Molekül- Gramme	Mol.-Ver- hältnis	
			Cu ₂ S	BaSO ₄	CuO	SO ₃		CuO	SO ₃				
15	15°	— 12,3406	— —	— 0,6092	— —	— 0,2089	— —	1,6098 —	— 1,6919	— —	0,02088 0,02129	1,0 1,044	— 1,03250
		—	—	—	—	—	11,9380	—	—	96,6983	5,408	265,3	—
16	"	— 14,3190	0,2314 —	— 0,7113	— —	— 0,2439	— 13,8438	1,6152 —	— 1,7032	— —	0,02045 0,02143	1,0 1,047	— 1,03255
		—	—	—	—	—	—	—	—	96,6816	5,407	264,4	—
17	"	— 14,2114	0,2299 —	— 0,7045	— —	— 0,2416	— —	1,6099 —	— 1,6998	— —	0,02088 0,02140	1,0 1,050	— —
		—	—	—	—	—	13,7400	—	—	96,6903	5,408	265,3	—

A) Versuchslösung hergestellt bei 15°. (Vor der partiellen Temperaturänderung.)

B) Obere, auf 98° erwärmt gehaltene Schicht (nach Abkühlung auf 15°).

18	—	0,2464	—	0,2463	—	1,5104	—	—	—	0,01912	1,0	—
	16,3100	—	0,8002	—	0,2744	—	—	1,6825	—	0,02117	1,107	1,03211
	—	—	—	—	—	15,7893	—	—	96,8071	5,414	283,1	—
19	—	0,2315	—	0,2314	—	—	1,5150	—	—	0,01804	1,0	—
	15,2734	—	0,7529	—	0,2582	—	—	1,6907	—	0,02126	1,123	1,03200
	—	—	—	—	—	14,7388	—	—	96,7943	5,413	300,0	—
20	—	0,3065	—	0,3064	—	—	1,5148	—	—	0,01918	1,0	—
	20,2371	—	0,9976	—	0,3421	—	—	1,6910	—	0,02129	1,110	—
	—	—	—	—	—	19,5886	—	—	96,7942	5,414	282,2	—

C) Untere, auf 9° abgekühlte Schicht (nach Annahme der Temperatur von 15°).

21	—	0,2485	—	0,2484	—	1,6210	—	—	—	0,02052	1,0	—
	15,3242	—	0,7375	—	0,2529	—	—	1,6502	—	0,02076	1,011	1,03264
	—	—	—	—	—	14,8229	—	—	96,7288	5,409	263,5	—
22	—	0,1696	—	0,1695	—	1,6331	—	—	—	0,02067	1,0	—
	10,3742	—	0,4989	—	0,1711	—	—	1,6489	—	0,02074	1,003	1,03260
	—	—	—	—	—	10,0336	—	—	96,7179	5,409	261,2	—
23	—	0,1765	—	0,1764	—	1,6302	—	—	—	0,02065	1,0	—
	10,8223	—	0,5208	—	0,1786	—	—	1,6499	—	0,02077	1,005	—
	—	—	—	—	—	10,4673	—	—	96,7193	5,409	261,5	—

Tabelle IX.

Gleichgewichtsänderung in den Komponenten einer Lösung bei partieller Temperaturänderung.

Höchste Temperatur $\pm 98^\circ$, niedrigste $\pm 6^\circ$. Herstellungstemperatur der Versuchslösung $\pm 13^\circ$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Laufende Nr.	bestimmt			berechnet				Vergleichswerte für 100 g Lösung in Gramm					
	An- gewandt	Cu ₂ S	BaSO ₄	CuO	SO ₃	H ₂ O	CuO	SO ₃	H ₂ O	Mol.- Verhält- nis		Beobach- tete Volum- gewichte	

A) Zusammensetzung der benutzten Versuchslösung und deren Volumgewichte.

24	Versuchslösung												
	—	0,1814	—	0,1813	—	—	1,5509	—	—	0,01963	1,0	—	
	11,6894	—	0,5372	—	0,1842	—	—	1,5757	—	0,01982	1,009	1,03204	
25	—	—	—	—	—	11,3239	—	—	96,8734	5,427	276,4	—	
	—	0,2070	—	0,2069	—	—	1,5565	—	—	0,01970	1,0	—	
	13,2931	—	0,6121	—	0,2099	—	—	1,5794	—	0,01988	1,009	1,03204	
26	—	—	—	—	—	12,8763	—	—	96,8643	5,418	275,0	—	
	—	0,1788	—	0,1787	—	—	1,5578	—	—	0,01972	1,0	—	
	11,4730	—	0,5281	—	0,1811	—	—	1,5789	—	0,01988	1,008	1,03205	
—	—	—	—	—	11,1132	—	—	—	96,8633	5,418	274,7	—	

B) Zusammensetzung und Volumgewichte der Schicht I.

Oberste Schicht I	—	0,1922	—	0,1921	—	—	—	1,5401	—	0,01949	1,0	—
	12,4735	—	0,5762	—	—	0,1976	—	—	1,5888	0,01994	1,023	1,03013
—	—	—	—	—	—	—	12,0833	—	—	96,8761	277,9	—

28	Oberste Schicht I	—	0,1911	—	0,1910	—	—	1,5452	—	—	0,10956	1,0	—
		12,3610	—	—	—	0,1957	—	—	1,5830	—	0,01993	1,018	1,03012
		—	—	—	—	—	11,9743	—	—	96,8728	5,417	277,9	—
29		—	0,1516	—	0,1515	—	—	1,5465	—	—	0,01958	1,0	—
		9,7993	—	—	—	0,1549	—	—	1,5830	—	0,01993	1,017	—
		—	—	—	—	—	9,4929	—	—	96,8705	5,417	276,5	—
C) Zusammensetzung und Volumgewichte der Schicht II.													
30		—	0,1605	—	0,1604	—	—	1,5434	—	—	0,01954	1,0	—
		10,4007	—	—	—	0,1648	—	—	1,5846	—	0,01995	1,021	1,03014
		—	—	—	—	—	10,0745	—	—	96,8710	5,418	277,3	—
31	Schicht II	—	0,2052	—	0,2051	—	—	1,5458	—	—	0,01958	1,0	—
		13,2674	—	—	—	0,2103	—	—	1,5854	—	0,01995	1,019	1,03015
		—	—	—	—	—	12,8520	—	—	96,8688	5,412	276,4	—
32		—	0,1838	—	0,1837	—	—	1,5450	—	—	0,01956	1,0	—
		11,8913	—	—	—	0,1881	—	—	1,5815	—	0,01991	1,018	—
		—	—	—	—	—	11,5196	—	—	96,8735	5,418	276,9	—
D) Zusammensetzung und Volumgewichte der Schicht III.													
33		—	0,1610	—	0,1609	—	—	1,5434	—	—	0,01954	1,0	—
		10,4253	—	—	—	0,1646	—	—	1,5790	—	0,01988	1,018	1,03110
		—	—	—	—	—	10,0998	—	—	96,8776	5,418	277,2	—
34		—	0,1995	—	0,1994	—	—	1,5431	—	—	0,01960	1,0	—
		12,8793	—	—	—	0,2022	—	—	1,5814	—	0,01991	1,016	1,03110
		—	—	—	—	—	12,4777	—	—	96,8728	5,418	276,5	—
35	Schicht III	—	0,2149	—	0,2148	—	—	1,5458	—	—	0,01958	1,0	—
		13,8924	—	—	—	0,2201	—	—	1,5838	—	0,01993	0,108	—
		—	—	—	—	—	13,4575	—	—	96,8704	5,416	276,6	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
Laufende Nr.	bestimmt				berechnet		Vergleichswerte für 100 g Lösung in Gramm							Mol.- Verhält- nis	Beobach- tete Volum- gewichte
	An- gewandt	Cu ₂ S	BaSO ₄		CuO	SO ₃	H ₂ O	CuO	SO ₃	H ₂ O	Gramm- Mol.				
E) Zusammensetzung und Volumgewichte der Schicht IV.															
36	—	0,1757	—	0,1756	—	—	—	1,5481	—	—	0,01960	1,0	—		
	1,3400	—	0,5191	—	—	0,1780	—	—	1,5703	—	0,01977	1,010	1,03143		
	—	—	—	—	—	—	10,9864	—	—	96,8816	5,418	276,5	—		
37	—	0,1926	—	0,1925	—	—	—	1,5497	—	—	0,01962	1,0	—		
	12,712	—	0,5707	—	—	0,1957	—	—	1,5758	—	0,01984	1,011	1,03151		
	—	—	—	—	—	—	12,0331	—	—	96,8745	5,418	276,1	—		
38	—	0,1601	—	0,1600	—	—	—	1,5521	—	—	0,01965	1,0	—		
	10,3098	—	0,4736	—	—	0,1624	—	—	1,5750	—	0,01983	1,009	—		
	—	—	—	—	—	—	9,9874	—	—	96,8729	5,418	275,7	—		
F) Zusammensetzung und Volumgewichte der Schicht V.															
39	—	0,1794	—	0,1793	—	—	—	1,5623	—	—	0,01978	1,0	—		
	11,4772	—	0,5271	—	—	0,1808	—	—	1,5750	—	0,01983	1,003	1,03218		
	—	—	—	—	—	—	11,1172	—	—	96,8647	5,417	273,8	—		
40	—	0,2030	—	0,2029	—	—	—	1,5608	—	—	0,01976	1,0	—		
	13,0009	—	0,5975	—	—	0,2049	—	—	1,5758	—	0,01984	1,004	1,03219		
	—	—	—	—	—	—	12,5929	—	—	96,8634	5,417	274,1	—		
41	—	0,1940	—	0,1939	—	—	—	1,5592	—	—	0,01974	1,0	—		
	12,4356	—	0,5654	—	—	0,1963	—	—	1,5758	—	0,01984	1,005	1,03216		
	—	—	—	—	—	—	12,0444	—	—	96,8650	5,417	274,4	—

15. Die Erklärung für die allerdings ja sehr eigenartige Beobachtung, daß in einer homogenen „Lösung“ (die, wie eine solche von Kupfersulfat ja das Bestreben hat, bei der Erwärmung gerade für weitere Mengen an Neutralsalz aufnahmefähig zu werden¹⁾ bei der partiellen Temperaturänderung eine Wanderung des gelösten Stoffes von Orten höherer zu solchen niedriger Temperatur erfolgt, also gerade umgekehrt eine Verdünnung eintreten soll, diese Wanderung durch eine der absoluten Temperatur proportionale Wirkung des osmotischen Druckes hervorgebracht werde, diese Erklärung wird durch einige einfache Analysen hinfällig. Dabei ist es interessant zu sehen, wie Abegg²⁾ bei

¹⁾ So ist wenigstens bisher diese Beförderung der Aufnahme durch Wärme aufgefaßt worden.

²⁾ A. a. O.

seinen Arbeiten die deutlich sichtbare Trübung infolge der Gleichgewichtsänderung durch die Wärme, nach seinen eigenen Angaben — durch einen Zusatz von freier Säure aufzuheben sucht — in Wirklichkeit also die Versuchsbedingungen dabei auch noch ändert, während die Schlußfolgerungen aus den Experimentalergebnissen wieder auf Neutralsalzlösung bezogen werden. Diese eingetretene Trübung hätte doch schon allein auf die Unhaltbarkeit der Konzentrationszeichen in den Berechnungen und Formulierungen hinweisen müssen.

Wir werden aber derartige Beobachtungen, die einfach übergangen werden — um nach einer bestimmten Richtung hin beweisendes Material zu sammeln — noch vielfach vorfinden, namentlich bei der Deutung der so vielfach nach den Berechnungen sich ergebenden Unstimmigkeiten, wie sie, auf Grund einer falschen Voraussetzung, sich als im Widerspruch mit den zu beweisenden Theorien stehend, ergeben mußten, so daß mir ein derartiges Verfahren nach Durchsicht eines großen Litteraturmaterials später nichts mehr überraschendes bot.

16. Der Vorgang, welcher sich bei partieller Temperaturänderung einer sogenannten Kupfersulfatlösung abspielt, erklärt sich jetzt nach der Verfolgung der Versuche mittelst gewichtsanalytischer Bestimmungen der Bestandteile in einfachster Weise, entspricht der notwendig eintretenden chemischen Dissoziation infolge der Massenwirkung, ohne irgendwie eine osmotische Wirkung, d. h. eine so eigenartige Trennung von Salz und Wasser in einem Teile der Lösung als Resultat der hergestellten Potentialdifferenz von Wärme annehmen zu müssen.

Es ist zuerst nachgewiesen und stets nachweisbar, daß die Versuchslösungen selbst schon nicht das sind, was bei allen den Versuchen über Osmose und den Diffusionsversuchen angenommen worden ist, d. h. daß dieselben bereits vor dem Versuche kein Äquivalenzverhältnis von $\text{CuO}:\text{SO}_3=1:1$ aufweisen, indem schon bei der Herstellungstemperatur der „Lösungen“ eine chemische Dissoziation eingetreten ist, in Übereinstimmung mit der gleichen Erscheinung bei allen andern von mir untersuchten Salzlösungen.

Eine weitere Änderung dieses Verhältnisses $\text{CuO} < \text{SO}_3$ findet zweitens weiter für sich schon statt, wenn die Versuchslösung allein auf die Temperatur gebracht wird, welche der Temperatur der wärmeren Schicht in der Versuchsanordnung entspricht.

Die wärmere Schicht muß daher durch den Verlust an Masse, d. h. sich abscheidendem basischen Salz notwendig eine Verringerung des spezifischen Gewichtes erfahren. Keinesweges durfte aber aus einer solchen Verminderung des Volumgewichtes auf eine Konzentrationsänderung, d. h. Austritt von den Komponenten im Verhältnis wie im Neutralsalz selbst, geschlossen werden.

Daß ferner durch die gegebenen Versuchsbedingungen die Gehaltsänderung unter Abnahme von Komponenten in der oberen Schicht einerseits und unter Aufnahme in der unteren Schicht noch weiter gehen kann, werden wir später sehen.

Keine der Schichten war bei der Trennung und Entnahme der Proben für die Analysen und die Volumgewichtsbestimmungen (welche letztere stets direkt vor der Wägung der Analysenproben erfolgte) optisch einwandsfrei. Alle Schichten zeigten mehr oder weniger Trübung, besonders stark die unteren Schichten, ebenso war die Abscheidung am Boden und an den Wänden des Glases von basischem Salz deutlich erkennbar. Aber auch hier reden die Analysenzahlen eine deutliche Sprache. Sie zeigen auch hier, wie die Änderung in den Volumgewichten der Schichten nicht durch eine einfache Konzentrationsverschiebung, sondern lediglich durch die chemische Dissoziation infolge der Wärme entstanden ist und entstehen mußte, indem in den oberen Schichten eine Gehaltsverminderung, aber in ungleichem Verhältnis an Komponenten, infolge von Austritt basischen Salzes stattfand, so daß zugleich das Verhältnis $\text{SO}_3 > \text{CuO}$ eine weitere Steigerung erfahren mußte und zugleich eine Volumgewichtsverminderung die Folge war, während in der unteren Schicht, der abgekühlten, durch teilweise Aufnahme an basischem Salz eine Gewichtsvermehrung eintrat, infolge dessen das Verhältnis $\text{SO}_3 > \text{CuO}$ in dieser Schicht eine Abnahme erleiden, das Volumgewicht dieser Schicht eine Zunahme zeigen mußte.

17. Auf die Bedingungen, unter denen die untere Schicht in der Lage ist, basisches Salz (in diesem Falle, bei anderen Salzen auch saures Salz) aufzunehmen, wird später bei der Betrachtung der „Salzlösungen“ näher eingegangen werden. Der Zustand, der solche Lösungen zur Aufnahme befähigt, steht in engem Zusammenhang mit den Bedingungen, unter denen dieselben hergestellt werden; es wird sich dabei zugleich die Erklärung finden für das, was man als sogenannte freie Energie der Salzlösungen bisher bezeichnet hat, denn gerade die verdünnten Lösungen zeigen ja ein Verhalten, welches lebhaftes Erörtern hervorgerufen, und geistreiche Köpfe zu vielseitiger spekulativer Betätigung angeregt hat — alles dies aber immer, weil von der Voraussetzung ausgegangen wurde, daß das Verhältnis $\text{CuO}:\text{SO}_3$ in dem Gelösten stets 1:1 bleibe. Von dieser Annahme ausgehend, mußte es allerdings auffallend und merkwürdig genug sein, daß bei der Verdünnung solcher Lösungen Eigenschaftsgrößen, die mit dieser Verdünnung eine Abnahme erfahren mußten, im Gegenteil Änderungen erlitten, die mit der Proportionalität des Zusatzes von Lösungsmittel nicht Schritt hielten. Da blieb denn, auf genannter Voraussetzung fußend, allerdings nur die Erklärung geheimnisvoller Vorgänge im Gelösten, Energiewirkungen, die durch den einfachen Zusatz von Wasser ausgelöst werden sollten, usw.

18. Außer den in den Tabellen VIII und IX zusammengestellten Versuchsergebnissen gebe ich in der folgende Tabelle (X) die Resultate eines Versuches, der in seinem — in bezug auf eingetretene Isotonie fast ganz negativem Ergebnis, trotz der beträchtlichen Temperaturdifferenzen, welchen die Schichten ausgesetzt waren, — einen weiteren Beweis dafür liefert, daß die Wirkung eines angenommenen osmotischen Druckes hierbei gar nicht vorhanden ist.

Eine einfache Überlegung mußte dazu führen, daß, wenn die Herstellungstemperatur der „Lösung“ vor dem Versuche bereits so hoch wäre, daß sie sich der Temperatur der später zu erwärmenden oberen Schicht nähert, und die Temperatur der abgekühlten Schicht ebenfalls sich nicht weit von der Temperatur entfernt, bei welcher die Schichten und die Ver-

suchslösung analysiert, resp. zur Analyse die Proben abgewogen wurden (15°), daß dann 1. zu einer chemischen Dissoziation keine Veranlassung mehr vorlag, somit eine Änderung im Komponentenverhältnis nicht mehr eintreten konnte und somit 2. auch die Volumgewichtsbestimmungen merkliche Änderungen nicht ergeben durften. (S. Tab. X.)

Während der partiellen Temperaturänderung (98° und 9°) tritt einfach nur während der Versuchsdauer durch die Erhöhung der Temperatur in der oberen Schicht eine (auch deutlich wahrnehmbare) Ausdehnung aus. Nach der Trennung und Herstellung der Temperatur für die Wägungen (von 15°) haben beide Schichten wieder ihre Anfangsdichte angenommen, weil eben die Zusammensetzung keine Änderung in diesem Falle erleiden konnte.

Wenn trotzdem bei diesem letzten Versuche geringe Änderungen in der Zusammensetzung sich zeigen, so sind dieselben von untergeordneter Bedeutung. Es treten hier bei der Berechnung der Molekularverhältnisse eben mehrere Faktoren in Wirkung, wie die Grenzwerte der Genauigkeit der erhaltenen Analysenzahlen bei der Umrechnung auf Vergleichswerte (100 g), ferner die Berechnung des Wassers aus der Summe der Komponentenwerte des Salzes usw. Außerdem können aber auch die geringen Unterschiede in den Temperaturen 94° und 98° einerseits und 15° und 9° andererseits eine wenn auch sehr geringe Bildung basischen Salzes, das dann in der unteren Schicht Gelegenheit hat, sich wieder zu lösen, hervorrufen. Auch die Trennung der Schichten bietet gewisse Schwierigkeiten insofern, als man entweder die obere Schicht noch heiß entfernen kann — in welchem Falle aber die feine Suspension an basischem Salz mit abgehoben wurde, oder man wartet bis zur Abkühlung, in welchem Falle eben ein Teil der feste Phase wieder Gelegenheit hätte in Lösung zu gehen, entsprechend dem Unterschied der Gleichgewichtsänderung zurück von 98° auf 94° . Die Zahlen zeigen aber so gute Übereinstimmung, daß diese geringen Differenzen hier nicht in Betracht kommen können, wenn wir die Werte mit den in den früheren Tabellen, unter anderen Versuchsbedingungen, erhaltenen Werten in Vergleich ziehen, nach welchen ganz erhebliche Änderungen im Volumgewicht hätten erwartet werden

Tabelle X.

Zusammensetzung der Lösung vor und nach der partiellen Temperaturänderung,
sowie die zugehörigen beobachteten Volumgewichte.

Herstellungstemperatur der Lösung 94°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Laufende Nr.	Temperatur	An- gewandte Mengen	Zusammensetzung der Lösungen nach den Analysen				berechnet		Vergleichswerte für 100 g		in Gramm-	Mol.-Ver- hältnis	Beobach- tete Volum- gewichte
			Cu ₂ S	BaSO ₄	CuO	SO ₃	H ₂ O		in Gramm	Molekülen			

A) Versuchslösung hergestellt bei 94° (vor der partiellen Temperaturänderung).

42	15°	—	0,4029	—	0,4028	—	—	7,7451	—	—	0,09804	1,0	—
		5,2003	—	0,9354	—	0,4071	—	—	7,8291	—	0,09851	1,005	1,17910
43	"	—	—	—	—	—	4,3904	—	—	84,4258	4,7217	48,161	—
		—	0,3319	—	0,3317	—	—	7,6915	—	—	0,09737	1,0	—
44	"	4,3125	—	0,9820	—	0,3367	—	—	7,8075	—	0,09834	1,009	—
		—	—	—	—	—	3,6441	—	—	84,5010	4,7261	48,53	—
44	"	—	0,2915	—	0,2913	—	—	7,7132	—	—	0,09765	1,0	—
		3,7792	—	0,8602	—	0,2949	—	—	7,8032	—	0,09828	1,006	1,17919
		—	—	—	—	—	3,1930	—	—	84,4836	4,7252	48,39	—

B) Obere, auf 98° erwärmt gehaltene Schicht (nach Abkühlung auf 15°).

45	—	0,3365	—	0,3364	—	—	7,7436	—	0,09802	1,0	—
”	4,3442	—	1,0180	—	0,3400	—	—	7,8270	0,09849	1,004	1,17914
	—	—	—	—	—	3,6678	—	—	4,72213	48,17	—
46	—	0,5059	—	0,5058	—	—	7,7436	—	0,09802	1,0	—
”	6,5332	—	1,5311	—	0,5114	—	—	7,8294	0,09852	1,004	1,17911
	—	—	—	—	—	5,5160	—	—	4,72194	48,17	—
47	—	0,4113	—	0,4112	—	—	7,7420	—	0,09800	1,0	—
”	5,3112	—	1,2410	—	0,4145	—	—	7,8040	0,09827	1,002	1,17918
	—	—	—	—	—	4,4855	—	—	4,72351	48,19	—

C) Untere, auf 9° abgekühlte Schicht (nach Annahme der Sempertur von 15°).

48	—	0,3994	—	0,3993	—	—	7,7452	—	0,09805	1,0	—
”	5,1553	—	1,2084	—	0,4136	—	—	7,8293	0,09852	1,004	1,17918
	—	—	—	—	—	4,3424	—	—	4,7219	48,15	—
49	—	0,4979	—	0,4978	—	—	7,7420	—	0,09800	1,0	—
”	6,4302	—	1,5063	—	0,5031	—	—	7,8246	0,09846	1,004	1,17915
	—	—	—	—	—	5,4293	—	—	4,7223	48,18	—
50	—	0,4893	—	0,4892	—	—	7,7514	—	0,09812	1,0	—
”	6,3112	—	1,4781	—	0,4937	—	—	7,8230	0,09844	1,003	—
	—	—	—	—	—	5,3283	—	—	4,7219	48,12	—

müssen, da ja nach der angenommenen Isotonie eben erhebliche Konzentrationsänderungen bei den großen Temperaturunterschieden die Folge hätten sein müssen.

19. Eine vergleichende Berechnung der angenommenen Isotonie ist natürlich nach den vorliegenden Versuchsergebnissen ganz unmöglich, es sei denn, daß man willkürlich ein Nebeneinanderbestehen von Neutralsalz und freier Säure (wie in den hier behandeltem Versuchsmaterial) annehmen wollte und auf dieser Grundlage nun z. B. aus der CuO-Bestimmung das Neutralsalz berechnen wollte. Dazu liegt aber gar keine Berechtigung vor und ich möchte schon hier davor warnen, eine derartige Trennung bei der Betrachtung physikalischer Eigenschaften von Neutralsalzlösungen zugrunde zu legen und meine Ergebnisse nun lediglich als eine zweckentsprechende Erklärung für alle die im Laufe mehrere Dezennien an Salzlösungen beobachteten Unstimmigkeiten anzusehen. Es berechtigt nichts dazu in den Lösungsphasen — welche dem „Gelösten“ bei Behandlung eines Neutralsalzes mit Wasser entsprechen — eben etwas anderes zu sehen als eine oft in sehr labilem Zustande befindliche Gleichgewichtsform einer flüssigen Phase, die, von der festen Phase getrennt und auf ihre physikalischen Eigenschaften geprüft, keineswegs als eine „Neutralsalzlösung“ angesprochen werden darf, so daß eine Beziehung in den üblichen Formulierungen zwischen Eigenschaft und Molekulargehalt an Neutralsalz aufzustellen nicht erlaubt ist. Gelegenheit wird sich bei der Reichhaltigkeit der Literatur der letzten Dezennien genug bieten, um die Fehler aufzudecken, welche durch die Unterlassung der Feststellung der Zusammensetzung der Versuchslösungen entstanden sind und entstehen mußten. Es ergibt sich leicht, wenn dennoch der Versuch gemacht würde, eine eingetretene Isotonie abzuleiten, man auf große Widersprüche kommen müßte, sobald man nach einer CuO-Bestimmung allein oder allein nach einer SO₃-Bestimmung den Salzgehalt berechnen wollte und die erhaltenen Werte, die ja untereinander verschieden sein müssen, nun an Stelle von C und C^x in die Formel

$$C^x = \frac{(T' + t^n) c}{T + t^h}$$

einführen würde.

20. Die besten Bedingungen zur Erlangung der größten Unterschiede im Volumgewicht, oder, wie bisher behauptet wurde — der größten osmotischen Wirkung zwischen zwei verschiedenen warmen Schichten — lassen sich nunmehr leicht aus dem Verhalten der Neutralsalze beim „Lösen“ und dem Verhalten des Gelösten gegenüber Temperaturänderungen ableiten. Der größte Unterschied wird erreicht, wenn, je nach der Natur des zu untersuchenden Neutralsalzes, die Versuchslösung an und für sich schon die Eigenschaft besitzt, bei einer höheren Temperatur als der Herstellungstemperatur eine große chemische Dissoziation zu erleiden, bei einer niederen Temperatur aber, infolge des Gehaltes an Überschuß von einem der Komponenten, sich durch Lösen der sich abscheidenden festen Phase mit dieser letzteren durch teilweises Lösen derselben in das der niederen Temperatur zukommende neue Gleichgewicht umzusetzen. Allgemein also wird dann der Effekt am größten, wenn sowohl die höhere wie niedere Temperatur von der Herstellungstemperatur der Lösungsphase möglichst weit entfernt ist, und die Versuchsanordnung und Ausführung (Form des Gefäßes und Zeit der Einwirkung) eine möglichst große Aufnahme in der unteren Schicht erlaubt, ohne daß zu viel der festen Phase in den Schichten suspendiert bleibt oder an die Wandungen sich ansetzt.

Die Molekularvolumina der Neutralsalze in Lösung und die Kontraktionskoeffizienten.

21. Wie schon in den vorstehenden Mitteilungen erwähnt ist (12), bilden die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes der sogenannten „Salzlösungen“ die Grundlage der Voraussetzung in den meisten Beweisführungen physikalischer Untersuchungen der Eigenschaften solcher Lösungen. Die bezüglichen Arbeiten sind daher in erster Linie näher zu betrachten, da diese Arbeiten ja mit den Gehaltsbestimmungen nach den aufgestellten Tabellen in engster Beziehung stehen. Außerdem sind ja auch hier auf diesem Untersuchungsgebiete die ersten Arbeiten mit zu verzeichnen, die über den inneren Zustand der Salzlösungen Aufschluß geben sollten, wobei aber stets an dem unverändertem Gehalte, resp. dem un-

veränderten Komponentenverhältnis der Salzbestandteile in Lösung festgehalten wurde.

22. Die erste wichtige Arbeit, welche auf solcher Grundlage entstanden, ist von Kremers und behandelt die Änderungen des Volumens, welche die Lösungen wasserfreier Salze in Wasser und die Verdünnung wäßriger Salzlösungen begleiten.¹⁾

Kremers geht von der Formel aus, daß, wenn keine Änderung des Volumens beim Mischen eintritt, das gesuchte spezifische Gewicht sich ergibt

$$[\text{IV}] \quad \sigma = \frac{g w + g^x}{g w + \frac{g}{s^x}},$$

wobei g_w die Gewichtseinheiten Wasser, g die Gewichtseinheit der ursprünglichen Salzlösung, s^x das spezifische Gewicht derselben angeben sollen. Nun enthält diese Formel in Wirklichkeit keine einzige in der „Lösung“ wirklich vorhandene Größe infolge der Bildung fester Phasen. g entspricht nicht der „Salzlösung“, d. h. enthält nicht die den Berechnungen zugrunde gelegte Salzmenge, es entspricht lediglich dem Gewicht des Gelösten + Lösungsmittel, somit ist auch s^x nur das spezifische Gewicht einer neu entstandenen Lösungsphase. Hiernach sind also auch alle Zahlenwerte der Tabelle II S. 49 in der Kremerschen Abhandlung zu bewerten.

In der zweiten Mitteilung, Bd. 96, haben wir anschließend die Berechnungen der Tabelle III, S. 42 zu untersuchen. Kremers berechnet hier den Grad der Konzentration, indem er denselben aus den beiden Kurven des hypothetischen Gesamtvolumens und des modifizierten Gesamtvolumens nach der Formel

$$\frac{h - m}{h}$$

ableitet. Angenommen ist hierbei die Ordinate für irgend eine Abszisse der hypothetischen Kurve = h , die der modifizierten = m . Inwieweit diese Berechnung durch die früheren An-

¹⁾ Pogg. Ann. 95, 110 (1855); 96, 39. Eine spätere Arbeit, Bd. 108, 144 (1861) behandelt die Änderung der Modifikation des mittleren Volumens durch die Temperatur.

nahmen und Berechnungen beeinflußt wird, d. h. die Kurven = Konzentrationen das nicht wiedergeben, was sie sollen, ergibt sich von selbst, und es ist wichtig, darauf hier hinzuweisen, als in späteren physikalisch-chemischen Untersuchungen auch auf diese Ableitungen von Kremers Bezug genommen worden ist.

23. Gerlach¹⁾ geht bei seinen zahlreichen Bestimmungen der Beziehungen zwischen spezifischem Gewichte und Gehalten an gelöstem Salz von der Voraussetzung aus, daß

$$[V] \quad \frac{a}{s} + V$$

das hypothetische Volumen und

$$[VI] \quad \frac{S}{\frac{a}{s} + V}$$

das hypothetische Gewicht der Salzlösungen wiedergebe, d. h. daß a das absolute Gewicht, s das spezifische Gewicht des gelösten Salzes sei (V = Volumen des Wassers und S = Summe des absoluten Gewichts des zur Lösung angewandten Salzes und Wassers).

In Wirklichkeit ist aber nur ein Teil der Komponenten der benutzten Mengen an Neutralsalz, und dazu noch in einem der Äquivalenz wie im Neutralsalze nicht entsprechendem Verhältnisse in die betreffenden Lösungsphasen übergetreten infolge einer wenn auch oft sehr geringen chemischen Dissoziation, so daß also eine Beziehung der gefundenen Werte zu den formulierten hypothetischen gar nicht ableitbar ist, da in letzteren a und s ohne Analysen nicht bekannt sind.

Bei der vielseitigen Benutzung der vorhandenen Bestimmungen von Volumgewichten sogenannter Neutralsalzlösungen ist es ferner wichtig, gleich festzustellen, welches Vertrauen an und für sich schon die meisten ($\frac{4}{5}$) aller Volumgewichtszahlen verdienen. Von den Gerlachschen Zahlen selbst ist der allergrößte Teil durch Interpolation erhalten nach der Formel

¹⁾ G. Th. Gerlach, die spezifischen Gewichte wäßriger Salzlösungen, Freiburg 1859, und für das hier in Betracht kommende Kupfersulfat noch Dinglers polytechn. Journ. 181, 129 (1866).

$$[\text{VII}] \quad \frac{D' \cdot d}{D} = d',$$

wobei D die Differenz der beiden gegebenen spezifischen Gewichte ist, zwischen denen das spezifische Gewicht für den zu suchenden Prozentgehalt liegt.¹⁾ d ist hierbei die Differenz zwischen den zwei als bekannt angenommenen Prozentgehalten, d' die Differenz zwischen dem größten mit dem zu suchenden Prozentgehalte, so daß letzterer, wenn a der größte gegebene Gehalt, dann $= a - d'$ wird. (D' ist die Differenz zwischen dem größten und dem mittleren gegebenen spezifischen Gewichte.) Nach dieser Interpolationsformel sind dann nach Abzug des Wertes d' vom größeren spezifischen Gewicht auch die Prozentgehalte einer Reihe gesättigter Lösungen für die Temperatur 15° berechnet. Die Formel

$$[\text{VIII}] \quad \frac{d' \cdot D}{d} = D'$$

soll dann bei zwei gegebenen spezifischen Gewichten bei bekannten Prozentgehalten für einen gewissen Prozentgehalt das zugehörige spezifische Gewicht x ergeben, wenn A das größte spezifische Gewicht ist, es wird dann

$$[\text{IX}] \quad x = A - D'.$$

Die Prozentgehalte sind aber angenommene, nicht bestimmte Größen, schon die Form ihrer Berechnung schließt

¹⁾ Auf den auch aus anderen Gründen bedingten Wert aller solcher „durch Interpolationen“ erhaltenen Werte ist ja auch andererseits genügend schon hingewiesen. Dies gilt denn auch für die vielfachen, aus Kurvenkonstruktionen abgeleiteten Werte und Betrachtungen, und so finden wir hier und bei anderen zahlreichen Arbeiten leider vollauf bestätigt, was Reinke über die graphische Darstellung sagt: „Da die logische Bedingung einer Kurve deren Abhängigkeit von ihren Ordinaten ist, so sind die Kurven nicht richtig, wenn letztere falsch sind.“ Eine spätere Behandlung der Gleichgewichtsuntersuchungen über das Eisenchlorid, Chlorcalcium usw. wird am besten illustrieren, auf welcher falschen Grundlage diese graphischen Wiedergaben und die daraus gemachten weitgehenden Schlußfolgerungen sich aufbauen. Sehr beachtenswert sind auch die von Ostwald in seinem Lehrbuch der allgem. Chemie Bd. 1, Aufl. II, S. 560 (1891) gegebenen hierher gehörigen Betrachtungen über graphische Wiedergabe in bezug auf die Bewertung der die Kurven aufbauenden Ordinaten- und Abszissengrößen.

daher einen Fehler ein und die durch Interpolation erhaltenen Werte sind also in doppelter Hinsicht fehlerhaft.

(Siehe Tabelle der Gehaltsbestimmungen nach dieser Methode aus den spezifischen Gewichten. Nr. XI.)

Was die Untersuchungsmethode der Volumbestimmungen an sich anbetrifft, so ist dieselbe bei Gerlach eine für die damalige Zeit sehr genaue, die Gehaltsbestimmungen sind dagegen, auch schon für die damaligen Zeitverhältnisse und die zu jener Zeit schon erworbenen chemischen Kenntnisse sehr primitive zu nennen. Es ist doch ersichtlich, daß, wenn man die Gehalte immer aus den abgewogenen Mengen zu lösenden Salzes ableitet, niemals partielle Zersetzungen gefunden werden können, sobald immer das Gelöste mit dem zu Lösenden quantitativ als gleichwertig betrachtet wird. Einem solchem schroffen Unterschiede zwischen einerseits größter Genauigkeit im physikalischen Teile und ungenügender Kontrolle im chemischen Teile andererseits begegnet man in fast allen physikalischen Untersuchungen von Salzlösungen. Auf der einen Seite die genaueste Feststellung, Eliminierung und Berücksichtigung etwaiger Fehlerquellen im physikalischen Teil, auf der andern Seite fast vollständige Vernachlässigung der zu Gebote stehenden Hilfsmittel der quantitativen Analyse. Die meisten Salze sind von Gerlach einfach durch Abwiegen bestimmt und hiernach die Gehalte der Lösungen berechnet. Öfters geschah die Gehaltsbestimmung durch Erhitzen der Salze. Bei einigen Salzen, wie z. B. MgCl_2 , Al_2Cl_6 , ist die angegebene Art der Bestimmung der Gehalte überhaupt nicht kontrollierbar. Alle die so erhaltenen Fehler übertragen sich natürlich auch auf die größte Zahl der durch Interpolation berechneten Werte. Die aufgestellten Tabellen, die ja im allgemeinen Gebrauche sehr wertvoll sind und sich nützlich erwiesen haben, werden nun, wie schon erwähnt, bis in die neueste Zeit bei physikalisch-chemischen Untersuchungen benutzt und die große Empfindlichkeit der dabei benutzten physikalischen Methoden steht daher in gar keinem Verhältnis zu der Art und Weise der Gehaltsbestimmungen, wo bereits die allergeringsten Verschiebungen im Gleichgewichtsverhältnis der Komponenten des Salzes in der Lösungsphase auf die Änderung

der physikalischen Eigenschaften beeinflussend einwirken. Es ist daher kein Wunder, wenn dann alle die nicht proportional erfolgenden Eigenschaftsänderungen und — darüber hinaus noch weiter erhaltenen Unstimmigkeiten — zu den gewagtesten Erklärungen führen mußten, bedingt dadurch, daß alles auf Änderungen innerhalb von Lösungen auf einen nicht vorhandenen Molekülkomplex zurückgeführt wurde.

Gerlach berechnet so für das Kupfersulfat¹⁾ die spezifischen Volumina (Volumetergrade nach Gay-Lussac) für eine Anzahl von Konzentrationen, indem er aus den abgewogenen Mengen des von 5 zu 5 g zunehmenden Gewichtes, bezogen auf 100 gr der erhaltenen Lösungen, die Gehalte und Äquivalente von Salz in Lösung berechnet, während das „Gelöste“ nur einem Teile des zersetzten Salzes in Wirklichkeit entspricht. Desgleichen entspricht auch nicht die gesättigte, beim Kochen erhaltene Lösungsphase einem Gehalte von dem angegebenen spezifischen Gewicht 1,55⁰ und dem Siedepunkt von 103⁰²); diese ermittelten physikalischen Größen entsprechen einer stark sauren Lösungsphase als Endergebnis der starken Zersetzung des Salzes durch Wasser.

24. In der Tabelle XI ist eine vergleichende Zusammenstellung gegeben zwischen den von mir ermittelten Volumgewichten von zehn ausgewählten Lösungsphasen, deren Zusammensetzung dann leicht verglichen werden kann (Spalte 8, 9 und 10, sowie der Summe $\text{CuO} + \text{SO}_3$ Spalte 11) mit den Gehaltsbestimmungen, welche sich nach der Berechnung mittelst der Interpolationsformel

$$d' = \frac{D' d}{D}$$

und der Differenz $a - d'$ nach der Methode von Gerlach ergeben mußten. In allen Fällen sind mehr oder weniger große Differenzen zu erkennen. Dabei treten die Differenzen in den

¹⁾ Dingl. polytechn. Journ. 181, 129 (1866).

²⁾ Welche Bewandtnis es daher mit den Siedepunktserhöhungen, den Gefrierpunktserniedrigungen und den Dampfdruckvermindierungen hat, werden wir später sehen, bei Behandlung der betreffenden Arbeiten.

Berechnungen auf Gramme noch nicht einmal so deutlich hervor, wie bei andern Salzen, bei denen die Molekulargewichte von Basis und Säureanhydrid weiter auseinander liegen, wie spätere Bestimmungen zeigen werden. (S. Tab. XI.)

25. Auch die Volumgewichtsbestimmungen von Oudemans¹⁾, die auch mehrfach bei andern physikalisch-chemischen Untersuchungen benutzt sind, und die im physikalischen Teile der Untersuchung eine große Genauigkeit aufweisen, enthalten keine einzige Bestimmung der Gehalte der Lösungen an Komponenten der Salze.

Bei diesen vielfachem gegenseitigen Benutzen der Experimentalwerte verschiedener Autoren habe ich es daher für nötig und wichtig genug gehalten, an einem Salz als gemeinsames Untersuchungsmaterial die wirkliche Bedeutung und Bewertung der benutzten Konzentrationszeichen in den Formeln und mathematischen Ableitungen der verschiedenen physikalisch-chemischen Untersuchungen festzustellen.

Gerade das Kupfersulfat bietet hier das geeignetste Neutralsalz, da es dank seiner vielseitigen Eigenschaften in fast allen Untersuchungsgebieten eine eingehende Behandlung gefunden, die keinem andern Salze in so hohem Maße zuteil geworden ist. Es ist aber selbstverständlich, daß auch auf einzelne Arbeiten mit anderem Versuchsmaterial an geeigneter Stelle hier mit Bezug genommen werden muß.

26. Die Konzentrationswerte, welche Favre und Valson²⁾ aus ihren Bestimmungen und aus dem Werte $V-v$ ableiten, gründen sich ebenfalls auf die falsche Voraussetzung, daß in der Formel

$$[X] \quad v = \frac{P}{D}$$

der Wert P als zu Recht bestehend in Lösung hier benutzt werden könne, d. h. daß dieser Wert dem genauen Äquivalentvolumen auch wirklich entspreche, so daß

$$[XI] \quad v = \frac{1000 P}{d} - 1000$$

¹⁾ Recherches sur la quantité d'éther contenue dans les liquides (Recherches Astronomiques de l'Observatoire d'Utrecht (La Haye) [1864].

²⁾ Compt. rend. 73—75, 77—79 (1871—1874).

Tabelle XI.

Beziehung zwischen den durch Interpolation nach der Formel $d' = \frac{D \cdot d}{D}$ und $a - d'$ berechneten Gehalten der Lösungen, den wirklichen Gehaltsverhältnissen an Komponenten nach den Analysen der Lösungen und deren beobachteten Volumgewichten.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Laufende Nr.	Beobachtetes Volum-Gewicht	$d' = \frac{D \cdot d}{D}$	$\text{CuSO}_4 = (a - d')$	hieraus berechnete Komponentenmengen in Gramm		nach den Analysen berechnete Komponentenmengen in Gramm		(CuO + SO ₃) in Gramm		dageg. im Mol.-Verh.		nach Tabelle XII
				CuO	SO ₃	H ₂ O	CuO	SO ₃	H ₂ O			
	1,14430		12,7820	5,9719	6,3699	88,2582						
51	1,17852	0,495	15,4820	7,7179	7,7639	84,5182	7,6915	7,8075	84,5010	15,4990	1,0 : 1,009	105
52	1,17853	0,495	15,4825	7,7182	7,7644	84,5174	7,7309	7,8184	84,4507	15,5493	1,0 : 1,005	106
53	1,17854	0,494	15,4830	7,7184	7,7648	84,5168	7,7435	7,8120	84,4445	15,5555	1,0 : 1,003	107
54	1,17894	0,467	15,5100	7,7319	7,7779	84,4902	7,8459	8,0199	84,1342	15,8658	1,0 : 1,016	108
55	1,17910	0,445	15,5320	7,7428	7,7889	84,4683	7,8698	8,0388	84,0914	15,9086	1,0 : 1,015	109
56	1,17919	0,442	15,5350	7,7443	7,7905	84,4652	7,8745	8,0368	84,0987	15,9113	1,0 : 1,015	110
57	1,17995	0,380	15,5970	7,7721	7,8216	84,4063	8,1669	8,2993	83,5338	16,4662	1,0 : 1,0105	111
58	1,18290	0,149	15,8280	7,8904	7,9374	84,1722	8,1696	8,3258	83,5046	16,4954	1,0 : 1,003	112
59	1,18294	0,146	15,8310	7,8919	7,9389	84,1692	8,1998	8,3101	83,4901	16,5099	1,0 : 1,007	113
60	1,18301	0,141	15,8360	7,8944	7,9412	84,1644	7,9702	8,7035	83,3263	16,6737	1,0 : 1,086	114
	1,18480		15,9770 = (a) ¹⁾	7,9647	8,0121	84,0232						

¹⁾ a der dem höchsten Volumgewicht zukommende Prozentgehalt.

die Volumvermehrung des Wassers, bedingt durch die Auflösung von einem Äquivalent Salz, ergibt. Beide Werte V und v entsprechen aber nicht den wirklich vorhandenen Werten, denn der für P angenommene Wert darf nicht in die Formeln eingeführt werden, weil er als Äquivalentgewichtswert nicht auf einen, mit ungleichen Äquivalenzverhältnissen der Komponenten (an Basis und Säure) in Lösung gegangenen Teil des zu lösenden Salzes bezogen werden darf.

Für das Kupfersulfat geben Favre und Valson in ihren Arbeiten eine Zusammenstellung, in welcher sie die Beeinflussung der Massenwirkung zu deuten suchen, wobei dieselben den Einfluß der gleichen Mengen von Wasser = 1000 g auf das erste, zweite und dritte Äquivalent an Kupfersulfat einer näheren Betrachtung unterziehen. Liegen diese Arbeiten auch weiter zurück, so kommt denselben doch eine große Bedeutung insofern zu, als sich an diese Arbeiten und auf Grund der Schlußfolgerungen eine Reihe Arbeiten anderer Forscher anschließen, die natürlich in gleichem Sinne durchgeführt und interpretiert worden sind, d. h. auf Grund der falschen Voraussetzung des vollständigen Überganges des Neutralsalzes in die Lösung und dieses bleibenden Gehaltes beim Verdünnen derselben.

27. Wenn ich auch noch genügend Gelegenheit haben werde, auf den experimentellen Teil der Arbeiten von S. Arrhenius, soweit sie Salzlösungen betreffen, einzugehen, so möchte ich doch hier gleich daran erinnern, daß Arrhenius bereits in seiner Mitteilung von 1883¹⁾, in der deutlich schon die ihm sich aufdrängende Idee von der Dissoziation in freie Ionen innerhalb der Lösungen erkennbar wird, gerade auf diese Untersuchungen von Favre und Valson näher einzugehen für wichtig hält und auf die Übereinstimmung der beiderseitigen Anschauungen über die Zustandsänderung in Lösung hinweist, indem er die Stelle zitiert: „. . . si l'action dissolvante de l'eau sur les sels n'aurait pas pour effet de dissocier leurs elements et de se amener sinon à un état de liberté complète du moins à un état d'indépendance reciproque.“

¹⁾ Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Förh. Akad. Stockholm (1883).

Hier wird also schon einige Jahre vor dem Briefe an Lodge¹⁾ in gleichem Sinne auf eine eigenartige Wirkung einer einfachen chemischen Verbindung, wie es das Wasser ist, hingedeutet. Vielleicht war die Lektüre der Arbeit von Favre und Valson geradezu bedingend, daß nach dieser Richtung hin die Spekulation so intensiv einsetzte, um den Geist längere Zeit mit den entstandenen Arbeiten gefangen zu nehmen, welche Arrhenius den Beweis der freien Ionen liefern sollten. Nun ist die Annahme von Favre und Valson aber hinfällig, da die Folgerungen von einer unrichtigen Voraussetzung der Beweisführung ausgehen. Die Werte, die auf Grund der Versuche für 1, 2 und 3 Äquivalente Kupfersulfat in der Aufeinanderfolge mit 0, 5 und 7 berechnet wurden, können sich gar nicht auf die angegebenen Mengen an äquivalentem Salz beziehen, da 1. bereits zu Anfang nicht äquivalente Mengen von Basis zu Säure in dem Gelösten waren und 2. weil mit der Verdünnung eine weitere Massenänderung im Gelöstem und eine weitere Änderung des Verhältnisses $\text{CuO} < \text{SO}_3$ stattfindet²⁾. Das, was zu der wunderbaren Ausnahmestellung, welche den Salzlösungen zugeschrieben wird, geführt hat, ist eben die stets supponierte falsche Annahme der Gehalte in diesen Lösungen.

28. Obwohl die Kritik von Marignac über die Arbeiten von Favre und Valson seiner Zeit³⁾ dieselbe Annahme betreffs der Gehalte an „Gelöstem“ voraussetzte, so enthält diese Kritik doch mancherlei Beachtenswertes namentlich jetzt, wenn wir die Gehaltsbeziehungen und Dichteänderungen in den neueren Arbeiten auf diesem Gebiete mit den von Marignac wiedergegebenen Betrachtungen in Beziehung bringen. Daß aber alle derartigen, auch oft recht sachlich begründeten Einwände niemals erschöpfend die wirklichen Vorgänge klarlegen konnten, sobald auch die Kritik sich auf dem Boden derselben falschen Voraussetzung bewegt, leuchtet ein, und ich kann mir nicht versagen, auf einige derartige interessante Diskussionen noch später zurückzukommen.⁴⁾

¹⁾ Auch in der Übersetzung S. 1109 in Ostwald, Elektrochemie (1896).

²⁾ Siehe die Verdünnungsreihe Tabelle XIII u. XIV.

³⁾ Arch. sciences phys. nat. 48, 350 (1873).

⁴⁾ Schriftabsatz Nr. 76.

29. G. Baumgartner¹⁾ hat eine auch hierher gehörige Arbeit veröffentlicht, nach welcher das Verhältnis zwischen dem Volumen der Salzlösungen und dem der Bestandteile näher untersucht wird, dabei kommt Baumgartner für das Kupfersulfat zu folgendem Ergebnis für die Temperatur 20°.

	v	v_1	$\frac{v}{v_1}$	$\frac{V}{V_1}$
10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	4,04	3,24	1,25	1,017
40 g H_2O				

Hierbei ist v das Volumen des festen Salzes, v_1 die Volumänderung der Lösung, nachdem das Salz gelöst war, V = Volum des Lösungsmittels + dem des gelösten festen Salzes, V_1 das beobachtete Volum der Lösung. Ferner ergab sich aus der Berechnung des Kontraktionskoeffizienten K des Kristallwassers (d. h. also das berechnete Volumen des Wassers unter gewöhnlichen Verhältnissen geteilt durch das Volumen, welches dasselbe als Kristallwasser besitzen würde, falls es als Wasser enthalten wäre) aus den Werten für CuSO_4

$$\frac{s}{3,578} \quad \frac{s_1}{1,852} \quad k = 1,33,$$

wobei also s das spezifische Gewicht des wasserfreien Salzes, s_1 das berechnete spezifische Gewicht des wasserhaltigen Salzes, k das wirkliche spezifische Gewicht des kristallwasserhaltigen Salzes bedeutet.

Der Kontraktionskoeffizient mit wasserfreiem Salz ergab dagegen ungleich größere Zahlen.

$$7 \text{ g } \text{CuSO}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Konzentration} \\ 17,5 \% \end{array} \right. \quad \frac{v}{v_1} \quad \frac{V}{V_1} \quad v - v_1$$

6,64	1,046	1,86
------	-------	------

Nun folgerte Baumgartner weiter: 7 gr CuSO_4 vermögen 4 gr H_2O aufzunehmen. Wenn weiter nichts geschehen würde, wäre demnach $v - v_1 = 0,99$, sobald der Kontraktionskoeffizient zu 1,33 angenommen wird. Da aber 11 gr $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 0,93 H_2O benötigen, so ist $v - v_1 = 1,93$, während die Beobachtung 1,86 ergeben hat. Bei der Bewertung aller dieser gefundenen und berechneten Zahlen ist nun zu beachten, daß

1. die 10 gr $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 7 gr CuSO_4 gar nicht dem Gehalte in der entstehenden Lösungsphase entsprechen, so daß

¹⁾ Carl, Phys. Technik 14, S. 432 (1878).

in v , v_1 und V der Fehler jede weitere Benutzung dieser Werte beeinflussen muß.

2. Tritt bei der Anwendung von wasserfreiem Salz durch die entwickelte Verbindungswärme eine zu Beginn viel stärkere chemische Dissoziation ein, so daß durchaus nicht so schnell der endgültige Gleichgewichtszustand eintritt.

30. Bei seinen Untersuchungen über die Kompressibilität geht F. Braun¹⁾ gleichzeitig auf die Frage nach dem die Lösung von festen Körpern begleitenden Volum- und Energieänderungen näher ein. Die zugrundeliegende Annahme ist natürlich auch hier der vollkommene Übergang des festen Salzes in Lösung, so daß, wenn E gr festes Salz und r gr einer gesättigten Lösung (Lösungsphase) sich unter dem Drucke p befinden, das Volumen

$$[XII] \quad V_0 = rv + \varepsilon \varphi$$

wird (wenn v als spezifisches Volumen einer gesättigten Lösung, φ als spezifisches Volumen des Salzes angenommen ist).

Bei vollständiger Auflösung würde dann das Volumen der Lösung

$$[XIII] \quad V_1 = rv + \varepsilon \varphi + v \varepsilon \varphi$$

werden.

Bei Erhöhung des Druckes auf dp ergibt sich das neue Volumen

$$[XIV] \quad V_2 = V_1 - m V_1 \cdot dp,$$

(m als kubische Kompressibilität der Lösung bezeichnet).

Hieraus sind nun alle weiteren Formulierungen von Braun abgeleitet, d. h. sie enthalten oder beziehen sich alle auf die Werte r und v , welche tatsächlich einer andern als der angenommenen Zusammensetzung entsprechen, wie dies namentlich bei den von Braun untersuchten Salzen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ analytisch deutlich festzustellen ist.

Braun kommt bei den weiteren Versuchen zur Erklärung der thermischen Löslichkeitsänderungen zu der Folgerung, daß der Einfluß der molekularen Anziehungskräfte durch den spezifischen Einfluß der Wärme überwogen wird, während

¹⁾ Sitzungsber. der kgl. bayr. Akad. der W., München 1886; Ann. Phys. Chem. 30 (NF.), 250 (1887].

²⁾ Sitzungsber. Wien. Akad. 99, II b, 51 (1890).

der chemisch dissoziierend wirkende Einfluß der Wärme neben der Massenwirkung der Wassermenge ganz unbeachtet geblieben ist.

31. G. C. Schmidt gibt keine eigenen Versuche in seiner Arbeit, sondern folgert nur aus den vorhandenen Volumbestimmungen am Chlornatrium, daß das Volumen des Salzmoleküls in verdünnter Lösung kleiner sein muß, als in konzentrierteren.

Auch hier wird davon ausgegangen, daß das Molekularvolumen eines Salzes in Lösung

$$[XV] \quad V = \frac{aq + \alpha}{d} - \frac{\alpha q}{\delta}$$

und

$$[XVI] \quad d = 1, V = v_1 - v_2 \quad aq$$

wird, wenn α das Molekulargewicht des wasserfreien Salzes, aq die auf ein Molekül des Salzes berechnete Menge Wasser, α die Dichte ist. Um aq aus der „Lösung“, deren Prozentgehalt p an wasserfreiem Salz bekannt (!) ist, zu berechnen, wird dann die Proportion aufgestellt:

$$[XVII] \quad \frac{p}{100 - p} = \frac{\alpha}{x}; \quad x = \frac{(100 - p) \alpha}{p} = aq.$$

Nach der Formel berechnet nimmt daher das Molekularvolumen eines Salzes mit abnehmendem Prozentgehalte ab, nähert sich dann einem Grenzwerte, um bei weiterer Verdünnung konstant zu bleiben. Nun ist aber doch erst festzustellen, ob auch genau die für α ; aq ; p ; v angenommenen Werte der Wirklichkeit entsprechen, ob eine selbst sehr geringe chemische Dissoziation durch Wasser, deren Ausgeschlossenensein lediglich eine Annahme bis jetzt ist, — (während eine solche in allen Gruppen von Salzen nachweisbar ist) nicht in gleicher Weise und Größe die Größen der errechneten Differenzen (in Graden nach Baumé) hervorruft.

Unter der Annahme des Gehaltes = p ohne Zersetzung des Salzes wie bisher konnte natürlich auch nur eine Erklärung für die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung in Änderungen innerhalb der Lösungen gesucht werden, wie denn auch Braun die erhaltenen Differenzwerte dahin erklärt — daß ein Zerfall in freie Ionen der Grund sein müsse.

Die übrigen Schlußfolgerungen gehen aus demselben Kreislaufe hervor, z. B., die Salze, die sehr weit von vollkommener elektrolytischer Dissoziation entfernt sind in verdünnten Lösungen, zeigen daher auch keine Eigenschaften, die additiver Natur sind.“

Wir sehen daher, wie wichtig es ist, dem Verlaufe solcher Untersuchungen nachzugehen und die experimentellen Grundlagen der Ergebnisse genau zu betrachten, da eben solche Interpretationen, die auf einem ganz andern Arbeitsgebiete erhalten werden, sofort für die Richtigkeit einer auf anderem Gebiete entwickelten Hypothese nutzbar gemacht werden.

32. Coppet¹⁾ bestimmte später die Temperatur des Dichtemaximums wäßriger Salzlösungen, gibt aber auch hier für das Kupfersulfat nichts über die Bestimmung der Zusammensetzung der Lösungen an.

33. M. Rogow²⁾ wiederum sucht nachzuweisen, daß die Volumänderung eine additive Eigenschaft darstelle, übereinstimmend mit den Folgerungen von Ostwald³⁾, eine Annahme, zu der bekanntlich auch die Resultate einer Anzahl anderer Arbeiten hingedrängt haben. Eine derartige Folgerung der Abhängigkeit und der Veränderlichkeit der Eigenschaften von der Menge an Komponenten und der Eigenart dieser muß aber auch gemacht werden, wenn infolge einer chemischen Dissoziation unter Bildung einer festen Phase und einer flüssigen Phase — der Lösung — in letzterer die Komponentenmengen nicht allein, sondern auch das Komponentenverhältnis (z. B. $\text{CuO} < \text{SO}_3$) stetig mit Verdünnung oder bei Konzentration eine Änderung erleiden, und eine derartige Beziehung zeigt sich ja auch deutlich bei der Vergleichung der Gehalte der Verdünnungsformen mit den sich verändernden spezifischen Gewichten (und selbstverständlich allen übrigen Eigenschaftsänderungen).

Die additiven Eigenschaften sind aber nicht aus Komponentenmengen mit stets in äquivalenten Gewichtsmengen sich ändernden Größen ableitbar, es widerspricht dies eben dem wirklichen Befund.

¹⁾ Compt. rend. 115, 606 (1892).

²⁾ Ztschr. physik. Chemie 11, 657 (1893).

³⁾ Dies. Journ. [2] 16 u. 18 (1877 u. 1878).

Die Berechnungen von Rogow, betreffend die Differenzen bei der Volumänderung beim Lösen zweier Salze mit zwei verschiedenen Basen aber mit der gleichen Säure, sind daher ebenso mit großer Vorsicht aufzunehmen. Versuche in dieser Richtung sind übrigens von Rogow nicht gemacht, solche haben aber erst dann einen Wert, wenn die Beziehungen der Einzelsalze zum Lösungsmittel erst vollständig und klar experimentell festgestellt sind, d. h. die Gleichgewichtsverhältnisse und Gleichgewichtsänderungen unter dem Einfluß der Massenwirkung des Wassers zwischen fester und flüssiger Phase in Gewichtswerten vorliegen.

34. C. Charpy¹⁾ berechnet die Kontraktion bei Verdünnung der Lösungen nach der Formel

$$[XVIII] \quad K = \frac{1}{D} \left(1 + \frac{S}{D} \cdot \frac{dD}{dS} \right),$$

wobei D Dichte, S Prozentgehalt der Lösung ist, und findet so K stets < 1 ($1 - k$ eine kleine Zahl).

Unter dieser Annahme wird nun gefolgert, daß der Kontraktionskoeffizient K sich bei allen Salzen mit steigender Verdünnung der Einheit nähert, und die Temperatursteigerung wie die Verdünnung wirkt. Auch diese Folgerung ist aus der tatsächlich eintretenden Massenänderung infolge chemischer Dissoziation leicht ersichtlich.

Die Vergleichung der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Resultate (siehe später bei Wärmewirkung) zeigt deutlich eine in gleichem Sinne wie die Verdünnung wirkende Beeinflussung der Gehaltsänderungen, d. h. eine weitere Verschiebung des bereits vorhandenen Verhältnisses $\text{CuO} < \text{SO}_3$ in den Komponenten des Salzes unter Verminderung der Mengen beider Bestandteile.

Nach Charpy sollen weiter die Dichten äquimolekularer Lösungen (deren Existenz also erst nachzuweisen wäre) sich wie die Molekulargehalte verhalten. Alle die gezogenen Folgerungen stehen aber unter der Annahme, daß S als Gewichtswert des Neutralsalzes auch dem unveränderten Gewicht der Komponenten entspricht, was nicht mit der Be-

¹⁾ Arch. phys. [5] 29, 5—68 (1893).

obachtung übereinstimmt, denn der Wert $S \text{ CuSO}_4 \text{ aq}$ entspricht dem Gewicht der Lösungsphase minus Gewicht des Lösungsmittels. Diese Differenz ist aber nicht gleichbedeutend mit einer bestimmten Menge von Neutralsalz, die Basis und die Säure sind nicht in dem Verhältnis in „Lösung“, wie im festen Salz, d. h. sie sind in nicht äquivalenten Mengen vorhanden.

35. Die ausgedehnten Untersuchungen von F. Kohlrausch und W. Hallwachs¹⁾ enthalten gleichfalls keine Analysen über die genaue Zusammensetzung der untersuchten Lösungen und der Veränderung dieser Gehalte mit der Verdünnung, sie sind lediglich berechnete, und auch hier sind die Molekulargehalte (abgeleitet aus den Gewichtsmengen Salz) als ganz in die Lösung übergegangen angenommen, so daß die darauf gegründete Berechnung der Molekularvolumina der Salze in Lösung, sowie die weitere sich anschliessende Berechnung des molekularen Dichtigkeitszuwachses doch nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen können, wie eine vergleichende Berechnung aus einem der Tabellenwerte deutlich ergibt. Die so sehr genau nach der Schwimmmethode berechneten Dichten geben eben nur die Dichten der untersuchten flüssigen Phasen und diese Methode kann daher sich sehr nützlich erweisen (infolge ihrer großen Empfindlichkeit), die geringsten Änderungen im Nichtäquivalentverhältnis von Basis zu Säure anzuzeigen, resp. darauf aufmerksam zu machen, nicht aber lassen sich Änderungen im Molekulargehalt damit feststellen.

36. Die nach der Formel

$$[\text{XIX}] \quad \frac{S - 1}{m}$$

berechneten Werte, welche in einer späteren Arbeit von F. Kohlrausch²⁾ sich vorfinden, wären daher erst dann erwiesen, wenn der Nachweis erbracht ist, daß die Werte von m als Gramm-Äquivalente pro Liter auch in der Lösung vorhanden sind. Alle bisherigen gewichtsanalytischen Bestimmungen, so z. B. beim Magnesiumsulfat als einem der von Kohlrausch untersuchten Salze, ergeben aber ein anderes Verhältnis von

¹⁾ Wied. Ann. IV, (N. F.) 53, 14 (1894).

²⁾ Wied. Ann. (N. F.) 56, 185 (1895).

Mg:SO₃ wie 1:1 in der Lösung. Über das Kupfersulfat liegen in diesen Arbeiten leider keine Volumbestimmungen vor.

37. W. Ostwald¹⁾ hat in seinen volumchemischen Studien auch das Kupfersulfat, d. h. das Kupferoxyd enthalten im Sulfat in Lösung, mit in das Bereich seiner Untersuchungen über die Affinität zwischen Säuren und Basen gezogen. Benutzt wurden von ihm die 5 Urlösungen No. 124—127, und die Gehaltsbestimmungen der durch Verdünnen von konzentrierterer Lösung hergestellten verdünnten Lösungen geschahen durch mindestens je zwei Analysen (S. 395).

Leider fehlen nun gerade hier die für eine Kontrolle so wichtigen Belege und Angaben über die Art der Analysen und der benutzten Methoden. Es ist wohl anzunehmen, daß auch hier nur die Bestimmung eines Komponenten ausgeführt wurde, denn sonst müßten die Analysenzahlen mit den meinigen in Widerspruch geraten, wenn nach den Analysen von Ostwald die Äquivalenz von CuO und SO₃ in den Lösungen sich aus Bestimmungen beider Komponenten ergeben hätte.²⁾

Für die in Tabelle 16 seiner Urlösungen angegebenen Werte gibt Ostwald die folgenden spezifischen Volumina für

Nr. 124 = 0,960091

125 = 0,960060

126 = 0,960045

127 = 0,96048.

Nun sind diese zu weiterem Gebrauche hergestellten Lösungen aus konzentrierteren Lösungen durch Verdünnen erhalten. Wie wir bei der Behandlung der sogenannten verdünnten Lösungen (Abschnitt 47) sehen werden, tritt mit der Verdünnung ein weiteres Wachsen der Ungleichung $\text{CuO} < \text{SO}_3$ ein, so daß also alle diese Lösungen ein stetig sich veränderndes Verhältnis der Komponenten CuO:SO₃ außer der Quantitätsänderung infolge Zusatzes von Wasser aufweisen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 16, 407 (1877).

²⁾ Über die Unzulässigkeit der Bestimmung nur eines Komponenten der Salze in den Lösungen vergleiche auch das unter Abschnitt 73 (Tabelle XXV) und 80 Mitgeteilte.

Über die Koinzidenz der Volumgewichte von Lösungen desselben Neutralsalzes aber mit verschiedenen Komponentenverhältnissen s. Abschnitt 64. Beziehungen zwischen spezifischem Volumen und Molekulargehalt in „Lösung“ sind eben aus den beobachteten Werten von W. Ostwald gar nicht abzuleiten.

Auf den Einfluß von Nebenwirkungen, den Ostwald wohl erkannt hat, macht derselbe dann auch aufmerksam (S. 414). Zu diesen Untersuchungen ist noch in experimenteller Beziehung als sehr wichtig und für die Beurteilung der Versuchsergebnisse noch weiter ins Gewicht fallend, zu bemerken, daß zum Austreiben der Luft aus den Versuchslösungen dieselben im Dilatometer stark erhitzt wurden. Diese Art der Vorbereitung zu den Versuchen ist auch von Arrhenius bei seinen Versuchen nach der Veröffentlichung von 1883 benutzt worden. Auch G. Tammann erhitzte seine Lösungen alle lange Zeit (1883), bevor er sie benutzte.

Über die von demselben dadurch vergrößerten Fehler wird bei der Vergleichung der Versuche über die Dampfdruck- und Siedepunktsbestimmungen noch genügend Klarheit gegeben werden. Eine Zusammenstellung der Gehalte von Lösungen, die bei niederen Temperaturen hergestellt, mit solchen, die auf höhere Temperatur erhitzt waren, zeigt deutlich die Veränderung im Ungleichheitsverhältnis der Komponenten. So ist denn sehr bei der Berechnung der in Tabelle 30 der Ostwaldschen Untersuchungen zu beachten, daß die Berechnung der Größe der relativen Affinitäten auf der Basis von Massenverhältnissen an Komponenten geschehen ist, die in Wirklichkeit nicht in der Versuchslösung sich befanden. Was die Bemerkungen über hydrolytische Dissoziation anbetrifft, für welche nicht einmal der negative Beweis durch Bestimmung beider Komponenten erbracht ist, so verweise ich auf den besonderen Abschnitt hierüber. (69).

38. Eine ferner noch wichtige hierher gehörige Untersuchung von W. Ostwald behandelt die Beziehungen zwischen Volumen der Salzlösungen zum Brechungsvermögen und die Bestimmung des Teilungsverhältnisses einer

Basis zwischen zwei Säuren.¹⁾ Auch hier bedarf die Zusammensetzung der Versuchslösungen einer Kontrolle, d. h. ebenso wie bei den Einzelsalzen ist auch hier das gleiche der Fall, daß die Lösung nicht Basis und Säure neutralisiert im Äquivalentverhältnis enthält, so daß ein Teilungsverhältnis sich nicht ohne weiteres ableiten läßt. Solange übrigens bei Versuchen mit Gegenwart von Wasser die Aviditätsverhältnisse zwischen Basis, Säure und Wasser zueinander nicht klar liegen, ist ein Eingehen auf Versuche mit verwickelteren Verhältnissen verfrüht. Auch alle Versuche an Mischungen von Salzen, Doppelsalzen usw. sind unter gleichen Gesichtspunkten zu betrachten. Das, was man bisher aus dem Minimum oder Maximum einer Eigenschaft abgeleitet, als Neutralisationspunkt bezeichnete, ist in Wirklichkeit kein solcher, da die beanspruchte Neutralisation nie ganz stattfindet und eine Nebenreaktion zugleich vor sich geht. Die Verschiebung des Neutralisationspunktes bei der Neutralisation verschiedener Verdünnungen von äquivalenten Komponenten gibt sich daher auch notwendig in den Messungen der Neutralisationswärmen zu erkennen. (Siehe auch Abschnitt 81).

39. In seinen Studien über chemisch gebundenes Wasser (Hydratwasser, Kristallwasser) versucht L. Schneider²⁾ das Verhältnis der Verdichtung beim Lösen zu berechnen, er geht natürlich auch hier von der falschen Voraussetzung aus, daß ein vollkommener Übergang des festen Salzes in die „Lösung“ stets stattfindet und kommt zu den folgenden Resultaten.

Wenn die Verbindung CuSO_4 vom spezifischen Gewichte 3,55–3,57 unter Aufnahme von Wasser in $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ übergeht, dem ein spezifisches Gewicht von 2,24–2,29 zukommt, so hat, wenn das Wasser darin keine größere Dichte besitzt, dasselbe darin ein spezifisches Gewicht von ungefähr 1,35. Berechnet man nun ferner das spezifische Gewicht seiner wäßrigen Lösung, wieder unter der Annahme, daß der Vitriol mit dem spezifischen Gewicht 2,29 in Lösung geht, so ergibt sich bei den (angenommenen) Gehalten von

¹⁾ Dies. Journ. 18, 328 (1873).

²⁾ Sitzungsber. Wien. Akad. 99, II b, 186 (1899).

24 %	1,16	und	1,165
16 „	1,10	„	1,106
8 „	1,05	„	1,051
	berechnetes		gefundenes
	spezifisches Gewicht.		

So findet Schneider für die schwefelsauren Salze ein Dichteverhältnis des Wassers von $\frac{4}{3}$ der Vitriole. (Für eine Reihe Halogensalze findet er auf gleiche Weise durch Rechnung einen Näherungswert von $\frac{6}{5}$.) Da nun in Wirklichkeit die Annahmen von den Gehalten zu 24, 16 und 8% an Neutralsalz CuSO_4 in der Lösung falsch sind, weil diese Gehalte niemals, d. h. als Summe von äquivalenten Mengen CuO und SO_3 vorhanden sind, so zeigen diese Beispiele wieder deutlich, wohin alle solchen noch so geistreichen Beweisführungen hinleiten müssen, wenn die bewährten vorhandenen Hilfsmittel einfach unbenutzt beiseite gelassen werden und unter Verzicht auf genauere vorherige Bestimmungen der Zusammensetzung mit angenommenen aber nicht vorhandenen Voraussetzungen gearbeitet wird.

40. Die letzten mir bekannten genauen Volumbestimmungen, welche hier nicht unerwähnt bleiben können, da sie mit den Arbeiten über die Berechnung der Überführungszahlen beim Stromdurchgang in enger Verbindung stehen, sind die von Metelka¹⁾ an Kupfersulfat ausgeführten Bestimmungen. Ich habe lebhaft bedauert, daß gerade hier die Gelegenheit nicht benutzt worden ist, bei Nachprüfung der Hittorfschen Bestimmungen, durch genaue gewichtsanalytische Bestimmungen der Komponenten sich über Inhalt und Mengen im „Gelösten“ Rechenschaft zu geben. Eine Untersuchung in dieser Richtung hätte die ganzen Arbeiten in Resultat und Folgerung wesentlich verändert. Die Unterlassung einer derartigen genauen gewichtsanalytischen Verfolgung bedauere ich hier gerade darum, weil Jahn, unter dessen Leitung die bezüglichen großen Versuchsserien von einer Anzahl seiner Schüler ausgeführt wurden, mehrfach Gelegenheit genommen hat, auf die Möglichkeit chemischer Einwirkungen hinzuweisen. Es seien nur zwei Stellen aus Jahns Elektrolyse (1883) wiedergegeben, die heute noch, trotz der zahlreichen,

¹⁾ Ztschr. physik. Ch. 37, 709 (1901).

seit jener Zeit behandelten Gebiete, ihre volle Berechtigung besitzen. „Es ist in der Tat unmöglich, eine abgeschlossene Theorie der Elektrolyse aufzustellen, ehe nicht als notwendiges Supplement zu Faradays Gesetz die Beziehungen zwischen Leitungsvermögen und chemischer Zusammensetzung der Elektrolyte aufgefunden worden sind“ (S. 110). Ferner: „weil die thermochemischen Daten kein absolutes, sondern nur ein relatives Maß für die Affinitäten bieten, da sie die Wärmeäquivalente für eine Summe von Wirkungen repräsentieren, deren einzelne Summanden schwer, wenn überhaupt ihrer Wirkung nach zu trennen sind“ (S. 127).¹⁾ In gleichem Sinn siehe die Äußerung von Jahn bei der Besprechung der Überführungszahlen (S. 116). Beeinflußt, vielleicht durch das große Zahlenmaterial, hat Jahn später diese mögliche chemische Dissoziation außer Acht gelassen, und so gründete sich denn sein „Entwurf einer erweiterten Theorie verdünnter Lösungen“ auf die Voraussetzung: „Da also auf der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem die Abweichung nicht beruhen kann“ usw.²⁾

Bei der Behandlung der Leitfähigkeitsbestimmungen an Elektrolyten und besonders der berechneten Überführungszahlen wird sich Gelegenheit bieten, gerade an den, bis in die neueste Zeit, als Musterbeispiele ja in die einschlägigen Werke aufgenommenen Versuchen mit Kupfersulfat eingehend zu bestätigen, wohin die Unterlassung genauer Bestimmungen geführt hat und führen mußte.

Die Basis, auf welcher die Beweisführung von Hittorf und seiner Nachprüfer sich aufbaut, ist die, daß entgegen der Erfahrung bei der Elektrolyse von Kupfersulfat, in der Versuchsanordnung nach Hittorf, die Abscheidung von reinem Kupfer stattfinden soll, diese Kupfermenge äquivalent sein soll der gewogenen Silbermenge aus einem Silbervoltmeter, in welchem aber aus bekannten Gründen keine Neutralsalzlösung, sondern ein angesäuertes Silbernitrat sich befand. Schon die Vorschriften und Vorsichtsmaßregeln, welche bei der Elektroanalyse einzuhalten sind — um in jedem Zeit-

¹⁾ H. Jahn, Elektrolyse, Wien (1883).

²⁾ Ztschr. physik. Ch. 4, 261 (1902).

intervalle stets reines Kupfer abgeschieden zu erhalten, mußten darauf hinweisen, daß von einer Übertragung des elektrochemischen Äquivalents von Ag auf Cu (in Äquivalenz) nicht die Rede sein konnte. (Auch alle Vorschriften der Galvanotechnik bestätigen dies nur.)

Es ist also bei der Bestimmung der Überführung von Kupfer jede Nebenreaktion ausgeschlossen worden, d. h. jede solche als nicht vorhanden betrachtet worden, die gerade durch die besonderen Vorschriften unschädlich, (d. h. das Resultat nicht beeinflussend), gemacht werden sollen.

Dazu kommt noch, daß die Zusammensetzung der Versuchslösung selbst eine andere ist und in ganz anderem Sinne während der Elektrolyse Änderung in den Komponentenverhältnissen erfährt.

41. Erfreulich war es mir, daß Arndt (Charlottenburg) in der Diskussion über den Vortrag Buchners betreffend die Katalyse¹⁾ Gelegenheit genommen hat, offen zu erklären „... so muß man auf das allergenaueste präparativ und analytisch arbeiten und leider existieren heute nicht selten Arbeiten auf physikalisch-chemischem Gebiete, bei denen auf die Grundbedingungen nicht genügend Wert gelegt ist, bei denen man sagen muß, ihre Ergebnisse sind sehr zweifelhaft, weil in ihnen zu viel gerechnet und zu wenig analysiert wird.“ Auf Grund der vielen Tausende von mir nachgesehenen Bestimmungen ist das von Arndt Gesagte nur zutreffend, vielleicht sogar zu gelinde gesagt. So beherzigenswert denn auch die Worte von Bredig im Anschluß an die Ausführungen von Arndt sind, wenn er auf eine reinliche Scheidung dringt „zwischen physikalischen Chemikern, die wirklich physikalische Chemie anwenden auf die Erscheinungen, und Leuten, welche nur irrtümlich glauben, physikalische Chemie anzuwenden,“ so wird mir doch Herr Bredig aus dem Gebiet physikalisch-chemischer Untersuchungen (einschließlich der Gleichgewichtsbestimmungen, Isothermenbestimmungen usw.), bei welchen Salzlösungen in irgend einer Form mit das Versuchsmaterial bilden, keine Analyse in den Veröffentlichungen angeben können, welche,

¹⁾ Hauptversammlung der deutschen Bunsengesellschaft 1903.

auch entsprechend der berechtigten Forderung von Arndt, befriedigende Bestimmungen beider Komponenten enthält, nach welchen sich die Äquivalenz von Basis und Säure im „Gelösten“ unanfechtbar ergibt. Ich selbst habe eifrig nach solchen Analysen gesucht, ich habe keine finden können.¹⁾ Daß aber auch bei der Beurteilung der „Katalyse“ auf Grund einer angenommenen Voraussetzung, die falsch sein muß, wenn die Gehalte der Versuchslösungen dieser Voraussetzung nicht entsprechen, alle Erklärungen auf falschen Weg geraten, wird man doch sicher zugeben.

Bei den in vorstehenden Abschnitten behandelten hauptsächlichlichen Arbeiten über die Volumina der Salzlösungen haben wir also wohl zu beachten, daß, wenn die daraus gewonnenen Resultate und Folgerungen bei späteren Arbeiten physikalisch-chemischer Natur eine weitere Verwendung gefunden haben, oder auf derartige Bestimmungen als Beweismaterial in Zahlenwerten zurückgegriffen wird, daß alle die so erhaltenen Zahlenwerte nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, da denselben keine genau bestimmten Gehaltswerte zugrunde liegen und nur angenommene Gehalte die Unterlage aller Berechnungen bilden.

42. In der folgenden Zusammenstellung (Tabelle XII) gebe ich nun eine Auswahl von Volumgewichtsbestimmungen in Zusammenstellung mit den ermittelten Analysenwerten der Komponenten. Alle diese Bestimmungen entstammen Arbeiten, in denen nur durch Behandeln von reinem festen Salz mit Wasser die sogenannten Lösungen unter verschiedenen Bedingungen erhalten wurden, durch Behandeln bei entweder derselben Temperatur, bei verschiedenen Temperaturen, durch Verdünnungen, durch Konzentration solcher Verdünnungen usw., so daß also keine anderen Substanzen außer Glas zur Einwirkung gelangten.

¹⁾ Die wenigen Doppelbestimmungen z. B. von Hittorf, Hopfgartner, Bogdan, Schönrock, werde ich zu besprechen noch Gelegenheit haben. Es sei hier gleich bemerkt, daß dieselben nicht genügen.

Tabelle XII.

Beziehungen zwischen Volumgewichten und chemischer Zusammensetzung von Lösungen, erhalten durch Einwirkung von Wasser auf Neutralsalz.

1	2	3	4	5	6	7
Laufende Nr.	$\frac{L}{W}$ bei 15°	Gehalte nach Analysen berechnet auf Vergleichswerte für 100 g			entsprechend	
		CuO	SO ₃	H ₂ O	an Gramm-Molekülen	im Molek. Verhältnis
61	—	0,2586	—	—	0,00327488	1
	1,00618	—	0,3197	—	0,00402502	1,229
	—	—	—	99,4217	5,560	1697,7
62	—	0,3316	—	—	0,00419806	1
	1,00645	—	0,3487	—	0,00438913	1,045
	—	—	—	99,3197	5,554	1319,6
63	—	0,3367	—	—	0,00419932	1
	1,00765	—	0,3449	—	0,00434229	1,034
	—	—	—	99,3184	5,554	1081,1
64	—	0,4113	—	—	0,00520706	1
	1,01037	—	0,4500	—	0,00566550	1,087
	—	—	—	99,3187	5,545	1056,8
65	—	0,7743	—	—	0,00980264	1
	1,011203	—	0,8227	—	0,01035779	1,056
	—	—	—	98,4020	5,447	555,6
66	—	0,7741	—	—	0,00980012	1
	1,011203	—	0,8243	—	0,01037744	0,58
	—	—	—	98,4016	5,503	561,5
67	—	0,7781	—	—	0,00985075	1
	1,011203	—	0,8270	—	0,01041193	1,056
	—	—	—	98,3949	5,303	557,6
68	—	1,4835	—	—	0,01838111	1
	1,03012	—	1,5171	—	0,01910029	1,039
	—	—	—	96,9994	5,425	289,1
69	—	1,5142	—	—	0,01916977	1
	1,03013	—	1,6991	—	0,02139041	1,115
	—	—	—	96,7868	5,413	283,3
70	—	1,5104	—	—	0,0191266	1
	1,03013	—	1,6825	—	0,02118268	1,107
	—	—	—	96,8071	5,414	283,1
71	—	1,5150	—	—	0,0191799	1
	1,03014	—	1,6907	—	0,2128591	1,09
	—	—	—	96,7943	5,414	282,3

¹⁾ L Gewicht der Lösung, W Gewicht des Wassers im Pyknometer. Kapazität der benutzten Pyknometer von $\pm 24-32$ cem.

1	2	3	4	5	6	7
Laufende Nr.	$\frac{L}{W}$ bei 15°	Gehalte nach Analysen berechnet auf Vergleichswerte für 100 g			entsprechend	
		CuO	SO ₃	H ₂ O	an Gramm- Molekülen	im Molek. Verhältnis
72	—	1,5401	—	—	0,01949767	1
	1,03015	—	1,5838	—	0,01994004	1,023
	—	—	—	96,8761	5,418	277,9
73	—	1,5397	—	—	0,01949260	1
	1,03017	—	1,5839	—	0,01994130	1,023
	—	—	—	96,8764	5,418	277,9
74	—	1,5434	—	—	0,01953944	1
	1,03110	—	1,5846	—	0,01995011	1,021
	—	—	—	96,8710	5,417	277,2
75	—	1,5484	—	—	0,01953944	1
	1,03110	—	1,5790	—	0,01987961	1,012
	—	—	—	96,8776	5,418	277,2
76	—	1,5443	—	—	0,01955083	1
	1,03143	—	1,6007	—	0,02015281	1,030
	—	—	—	96,8550	5,416	277,02
77	—	1,5452	—	—	0,01956223	1
	1,03151	—	1,5830	—	0,01992992	1,019
	—	—	—	96,8718	5,418	276,9
78	—	1,5458	—	—	0,01956983	1
	1,03200	—	1,5854	—	0,01996019	1,019
	—	—	—	96,8688	5,417	276,7
79	—	1,5460	—	—	0,01957236	1
	1,03204	—	1,5867	—	0,01997655	1,026
	—	—	—	96,8665	5,417	276,7
80	—	1,5456	—	—	0,019567296	1
	1,03205	—	1,6675	—	0,002098823	1,072
	—	—	—	96,7869	5,413	276,6
81	—	1,5467	—	—	0,01958122	1
	1,03205	—	1,5879	—	0,01999166	1,021
	—	—	—	96,8654	5,417	276,6
82	—	1,5481	—	—	0,01959895	1
	1,03210	—	1,5703	—	0,01977008	1,009
	—	—	—	96,8816	5,418	276,4
83	—	1,5481	—	—	0,01959895	1
	1,03211	—	1,5814	—	0,01990983	1,016
	—	—	—	96,8728	5,417	276,3
84	—	1,5497	—	—	0,01961920	1
	1,03216	—	1,5758	—	0,01983932	1,011
	—	—	—	96,8745	5,418	276,1
85	—	1,5509	—	—	0,01963449	1
	1,03217	—	1,5757	—	0,01983806	1,010
	—	—	—	96,8734	5,417	275,9
86	—	1,5578	—	—	0,01972175	1
	1,03218	—	1,5789	—	0,01987835	1,007
	—	—	—	96,8633	5,417	274,6

392 Hensgen: Zur Dissoziation der Elektrolyte.

1	2	3	4	5	6	7
Laufende Nr.	$\frac{L}{W}$ bei 15°	Gehalte nach Analysen berechnet auf Vergleichswerte für 100 g			entsprechend	
		CuO	SO ₃	H ₂ O	an Gramm- Molekülen	im Molek. Verhältnis
87	—	1,5592	—	—	0,01973948	1
	1,03219	—	1,5758	—	0,01983932	1,005
	—	—	—	96,8650	5,417	274,1
88	—	1,5608	—	—	0,01975973	1
	1,03248	—	1,5758	—	0,01983932	1,004
	—	—	—	96,8634	5,417	274,1
89	—	1,5623	—	—	0,01977872	1
	1,03248	—	1,5733	—	0,01980785	1,001
	—	—	—	96,8644	5,417	273,9
90	—	1,5623	—	—	0,01977872	1
	1,03248	—	1,5750	—	0,01982925	1,002
	—	—	—	96,8617	5,417	273,8
91	—	1,5555	—	—	0,01979263	1
	1,03249	—	1,5931	—	0,02005713	1,013
	—	—	—	96,8513	5,416	273,6
92	—	1,5616	—	—	0,01976986	1
	1,03249	—	1,7421	—	0,02193304	1,109
	—	—	—	96,6963	5,408	273,5
93	—	1,5620	—	—	0,01977492	1
	1,03250	—	1,7422	—	0,021934298	1,109
	—	—	—	96,6958	5,408	273,5
94	—	1,5624	—	—	0,01977998	1
	1,03251	—	1,7439	—	0,02195570	1,109
	—	—	—	96,6937	5,408	273,5
95	—	1,6098	—	—	0,02038007	1
	1,03253	—	1,6919	—	0,02130102	1,045
	—	—	—	96,6983	5,408	265,3
96	—	1,6152	—	—	0,02044843	1
	1,03255	—	1,7032	—	0,02144329	1,048
	—	—	—	96,6816	5,417	264,4
97	—	1,6155	—	—	0,02045223	1
	1,03255	—	1,7033	—	0,02144455	1,048
	—	—	—	96,8812	5,417	264,4
98	—	1,6098	—	—	0,02038007	1
	1,03260	—	1,6939	—	0,02132620	1,046
	—	—	—	96,2963	5,385	264,2
99	—	1,6331	—	—	0,02067505	1
	1,03261	—	1,6489	—	0,02075965	1,004
	—	—	—	96,7179	5,409	261,6
100	—	1,6210	—	—	0,02052186	1
	1,03264	—	1,6502	—	0,02077602	1,012
	—	—	—	96,7288	5,409	263,5
101	—	2,9468	—	—	0,03730645	1
	1,06208	—	2,9993	—	0,037761197	1,012
	—	—	—	94,0539	5,260	140,9

1	2	3	4	5	6	7
Laufende Nr.	$\frac{L}{W}$ bei 15°	Gehalte nach Analysen berechnet auf Vergleichswerte für 100 g			entsprechend	
		CuO	SO ₃	H ₂ O	an Gramm- Molekülen	im Molek. Verhältnis
102	— 1,12647 —	5,7373 — —	— 5,7836 —	— — 88,4791	0,07263322 0,07281552 4,948	1 1,002 68,11
103	— 1,12672 —	5,7281 — —	— 5,9667 —	— — 88,3052	0,67251775 0,07512075 4,938	1 1,103 67,88
104	— 1,12673 —	5,7263 — —	— 6,0179 —	— — 88,2558	0,67249496 0,07576536 4,936	1 1,102 67,17
105	— 1,17852 —	7,6915 — —	— 7,8075 —	— — 84,5010	0,09737439 0,09829643 4,726	1 1,009 48,5
106	— 1,17853 —	7,7309 — —	— 7,8184 —	— — 84,4507	0,09787319 0,09543366 4,723	1 1,005 48,2
107	— 1,17854 —	7,7435 — —	— 7,8120 —	— — 84,4445	0,09803271 0,09835308 4,722	1 1,003 48,1
108	— 1,17894 —	7,8459 — —	— 8,0199 —	— — 84,1342	0,09932909 0,10097061 4,705	1 1,016 47,2
109	— 1,17910 —	7,8698 — —	— 8,0388 —	— — 84,0914	0,09963169 0,10120849 4,703	1 1,015 47,2
110	— 1,17919 —	7,8745 — —	— 8,0368 —	— — 84,0887	0,09969117 0,10118331 4,703	1 1,015 47,18
111	— 1,17995 —	8,1669 — —	— 8,2993 —	— — 83,5338	0,10339295 0,10448819 4,672	1 1,005 45,18
112	— 1,18290 —	8,1696 — —	— 8,3258 —	— — 83,5046	0,10342714 0,10482182 4,670	1 1,003 45,13
113	— 1,18294 —	8,1998 — —	— 8,3101 —	— — 83,4901	0,10380949 0,10462416 4,669	1 1,007 44,98
114	— 1,18301 —	7,9702 — —	— 8,7035 —	— — 83,3263	0,10090273 0,10957707 4,660	1 1,086 46,18
115	— 1,20780 —	7,4246 — —	— 9,2921 —	— — 83,2833	0,09339544 0,11698754 4,655	1 1,138 49,52

Wie schon aus der Tabelle XII ersichtlich, sind in keinem Falle aller dieser Vergleichswerte, die zum Teil noch aus Serienbestimmungen entnommen sind, die reinen Äquivalentverhältnisse von CuO und SO_3 wie im Neutralsalze in die „Lösungen“ übergegangen, und es zeigt sich deutlich, daß die Bestimmung des Volumgewichts (außer für praktische Zwecke innerhalb gewisser Grenzen) auf keinen Fall bei wissenschaftlichen Untersuchungen zur Gehaltsbestimmung der Lösungen an Neutralsalz Anwendung finden darf, ebensowenig, wie aus einer Verdünnungsform die Veränderung des Gehaltes an Neutralsalz aus der benutzten Urlösung abgeleitet werden darf.

Die in der Tabelle für 100 g Lösung umgerechneten Werte behufs Vergleichung sind nicht Mittelwerte aus den Serienbestimmungen, sondern stets aus den Werten einer herausgegriffenen Analyse berechnet. Ich habe mich nicht für berechtigt gehalten, die Mittelwerte aus den mehrfachen Bestimmungen abzuleiten und diese auf 100 g umzurechnen. Es kommt jeder der Analysen die gleiche Berechtigung auf die annähernde Genauigkeit zu und die stets erhaltenen mehr oder weniger großen Differenzen haben eben verschiedene Ursachen. Ein Teil der Volumgewichtbestimmungen geschah direkt vor der Entnahme der Gewichtsmengen für die Analysen, es ist dies die genaueste Methode, die aber nicht immer ausführbar ist. Vielfach ist es nach der Versuchsanordnung oder dem Zwecke des Versuches nicht möglich, die zu den Analysen bestimmte Mengen längere Zeit stehen zu lassen, um eine vollkommene Trennung der fein verteilten festen Phase von der Lösungsphase abzuwarten, ohne die Fehler in anderer Richtung zu vergrößern (Filtrationen durch Papier sind nur in besonderen Fällen erlaubt und der Einfluß dann aber in bezug auf Konzentrationsänderungen usw. stets zu kontrollieren).

In den Abschnitten über „die Salzlösungen“ wird die Beeinflussung von Verdünnung, Konzentration und Erwärmung ausführlich behandelt werden und es wird sich daraus deutlich ergeben, welche vorsichtige Behandlung derartige Lösungen bis zum Abwiegen für die Analysen erfahren müssen, wenn nicht Verschiebungen in den Komponentenver-

hältnissen, durch Änderung der Temperatur, Trübungen usw. die Analysenresultate mit beeinflussen sollen.

Die sogenannten Salzlösungen.

43. Als ich auf Grund zahlreicher, im Verlauf einer Reihe von Jahren ausgeführter gewichtsanalytischer Bestimmungen zu der Überzeugung kam, daß alle Neutralsalze durch Wasser mehr oder weniger eine chemische Dissoziation erleiden, das „Gelöste“ also stets der Lösungsphase eines mehr oder weniger labilen heterogenen Gleichgewichtssystems entspricht, habe ich zugleich begonnen, das Gebiet der physikalisch-chemischen Untersuchungen von Salzlösungen einer genauen Durchsicht zu unterziehen und in den betreffenden Originalarbeiten festzustellen gesucht, was über die so wichtige Herstellung der untersuchten Salzlösungen mitgeteilt ist und auf welche Weise die Gehalte an Komponenten (welche das feste Neutralsalz bilden), vor und im Verlauf der Versuche, in den „Lösungen“ festgestellt worden sind.

Der Widerspruch der zwischen meinen Analysenergebnissen und den Voraussetzungen lag, nach welchen letzteren bei der Bestimmung der Eigenschaften von Elektrolyten der vollkommen quantitativ verlaufende Übergang des festen Neutralsalzes in die Lösung Bedingung ist, mußte hier seine Aufklärung finden. Dabei ging ich von der doch wohl berechtigten Anschauung aus, daß, gerade hier bei den physikalisch-chemischen Untersuchungen an Elektrolyten, bei dem so angeschwollenen Zahlenmaterial und unter Berücksichtigung der zum Teil so ungemein großen Empfindlichkeit der physikalisch-chemischen Methoden, auch die genauesten Bestimmungen der Zusammensetzung der Lösungen Berücksichtigung gefunden haben mußten. Die geringste Änderung im Komponentenverhältnis von Basis zu Säure im Gelösten mußte ja doch auch sofort ihren Einfluß auf die Größe der zu bestimmenden Eigenschaft geltend machen, wie dies ja durch sehr geringe künstliche Zusätze sofort deutlich nachweisbar wird.

44. Langwierige und zeitraubende Nachforschungen in dieser Richtung haben nun leider ein Ergebnis gehabt, das ich nicht erwartet hätte.

Es sind von mir bis jetzt über 20 000 (zwanzigtausend) Einzelbestimmungen physikalisch-chemischer Untersuchungen an Salzlösungen in den Originalmitteilungen nachgesehen¹⁾ und zwar, außer den physikalischen Eigenschaftsbestimmungen an Neutralsalzlösungen selbst, eine größere Zahl von Gleichgewichtsuntersuchungen, die ja auch zum Teil recht merkwürdige Schlußfolgerungen ergeben haben, ferner kamen dazu solche Arbeiten physikalischen Inhalts, bei welchen gleichfalls eine genaue Kontrolle der Zusammensetzung vorausgesetzt werden mußte; hierher gehören die Untersuchungen über die Schmelzung, Dehydratation und Hydratation der Salze, Überführungsbestimmungen, Herstellung von Kolloiden usw.

In dieser großen Zahl von Untersuchungen sind nun nach den Originalmitteilungen nachweisbar die allermeisten Lösungen ohne jede vorhergehende chemische Analyse derselben benutzt worden.

Wenige Arbeiten enthalten Angaben über die Bestimmung eines Komponenten des Neutralsalzes, nach welcher dann natürlich die Quantität des andern Komponenten immer zu Neutralsalz leicht ergänzt werden konnte durch Rechnung, so daß hieraus wieder die Menge Salz und Lösungsmittel in Lösung, und somit weiter stets ein Molekulargehalt in Lösung sich berechnen ließ.

Bei diesen letzteren Bestimmungen eines Komponenten nehmen wiederum die titrimetrischen Bestimmungen, namentlich in den letzten Dezennien, eine bevorzugte Stellung ein.

Nur ein sehr kleiner Teil davon enthält wirklich gewichtsanalytische Bestimmungen des einen Komponenten. In ein paar vereinzelt Fällen fand ich beide Komponenten tatsächlich bestimmt. Auf diese gewichtsanalytischen Bestimmungen, unter denen sich als erste wichtige auch eine Doppelbestimmung bei Hittorf findet (KCl), komme ich bei der Prüfung der Überführungsbestimmungen noch zurück, da diese Bestimmungen eine Prüfung geradezu herausfordern.

¹⁾ In dieser Zahl ist die große Zahl thermochemischer Werte über Lösungswärme, spezifische Wärme der Salze, Neutralisationswärme usw. gar nicht mitgezählt.

45. Der Zeitabstand, auf welchen sich diese große Zahl durchgesehener Bestimmungen verteilt, umfaßt die Zeit der 50er Jahre bis heute, so daß die Arbeiten von Kremers (1853), Hittorf (1853—59), Gerlach (1859), Graham (1850) hier als die ersten größeren und einflußreichen Arbeiten zu erwähnen wären. Namentlich sind es die Tabellen von Gerlach aus jener Zeit, welche ganz besonders hier hervorzuheben sind, da nach diesen Tabellen noch bis in allerneueste Zeit tausende von Gehalten aus den ermittelten spezifischen Gewichten der Lösungen berechnet worden sind.

46. Diese Gerlachschen Zahlentabellen enthalten neben 476 ausgeführten Volumbestimmungen 3345 durch Interpolationsrechnung¹⁾ aus diesen abgeleitete Werte, die sich wiederum fast durchweg aus Rückstandswägungen herleiten lassen.

Ist es nun auch selbstverständlich, daß im Laufe der Jahre die Zahlenwerte physikalischer Bestimmungen durch die Verbesserung der Methoden eine größere Genauigkeit erhalten haben, so ändert dies doch nichts an der Tatsache daß alle physikalischen chemischen Untersuchungen an Salzlösungen in Anordnung, Zweck der Methoden und Auslegung der Ergebnisse sich immer auf die angenommene Voraussetzung stützen, daß das Versuchsmaterial — die Lösung — sowohl vor wie während der Versuche keine Änderung im Massen- und Äquivalentverhältnis von Basis zu Säure — den salzbildenden Bestandteilen — erleidet. Ausgenommen sind natürlich alle diejenigen Versuche, die in Anordnung und Zweck bereits auf eine beabsichtigte Änderung in den Gehalten hinzielen (Diffusion, Osmose, Entziehung des Lösungsmittels durch Verdampfen, Verdünnung, Ausfrieren, Elektrolysen usw.).

Über die in dieser Beziehung sich ergebende Gruppierung von Versuchsanordnungen verweise ich auf eine spätere Zusammenstellung.

47. Eine der gebräuchlichsten Formen der Herstellung von Salzlösungen ist die aus festem Salz (gewogen) und Wasser (gewogen oder bei bestimmter Temperatur gemessen). In der

¹⁾ Siehe die vergleichende Berechnung Tabelle XI zu Abschnitt 24.

Tabelle XIII gebe ich eine Zusammenstellung der auf diese Weise hergestellten Lösungen von Kupfersulfat in 6 verschiedenen „Konzentrationen“.

Die andere noch beliebtere Form der Herstellung von Salzlösungen ist diejenige, wonach aus einer gegebenen Lösung durch Zusatz von Lösungsmittel Lösungen von verschiedenen geringeren Gehalten an Neutralsalz erhalten werden sollen. Hierher gehört die Zusammenstellung der Tabelle XIV.

Die Analysen dieser „Lösungen“ zeigen nun stets das von mir immer beobachtete Ungleichheitsverhältnis $\text{SO}_3 > \text{CuO}$ und findet dies nach der Umrechnung auf Vergleichswerte (Spalte 7—9, Tabelle XIII und XIV) in den Molekülzahlen und Molekularverhältnissen (Spalte 10 und 11 dieser Tabellen) seinen Ausdruck.

48. Es ist nun von größter Bedeutung für die Bewertung der Konzentrationszeichen in den theoretischen Betrachtungen und entwickelten Formulierungen, welche auf Grund der Experimentalergebnisse der physikalischen Bestimmungen an Salzlösungen entstanden sind, an einem Beispiele einmal genau festzustellen, wohin die Unterlassung gewichtsanalytischer Bestimmungen geführt hat und führen mußte.

Dazu bieten die in den Tabellen XIII und XIV erhaltenen Werte schon ein hinreichendes Material. Eine solche Durchführung der Berechnungen gibt dann zugleich Anhaltspunkte über die Größe und Variabilität der Änderung in den Komponentenverhältnissen anderer Salze, so daß bei der Betrachtung der bei andern Salzen ermittelten Werte auf diese Berechnungen einfach hingewiesen werden kann.

Bei der Behandlung der Molekularvolumina und Volumänderung von Salzlösungen findet sich bereits in Tabelle XII eine Zusammenstellung, in welcher die auf verschiedene Weise erhaltenen Kupfersulfatlösungen, deren Gehalte und bestimmte Volumgewichte in Vergleich gebracht sind. Auch in dieser Tabelle zeigen sich Komponentenverhältnisse, die keineswegs außer Betracht gelassen werden können, wenn es sich um Vergleichung von Molekular-Gehalt und Eigenschaft (Volumen) handelt. Die Tabelle XV gibt für die oben erwähnten Lösungen (Tabelle XIII und XIV) die Berechnung der Gehalte nach

der bisher gewohnten Methode, abgeleitet aus den abgewogenen zu lösenden Mengen Salzes, so daß sich dann die in Spalte 12 und 13 erhaltenen Molekularverhältnisse von Salz und Wasser ergeben müssen.

49. In der Tabelle XVI ist die Berechnung durchgeführt, ausgehend nicht vom abgewogenen Salz, sondern von der Bestimmung des Gehaltes an dem einen Komponenten CuO.

Die gleiche Berechnungsform der Gehalte, aber auf Grund der Bestimmungen des andern Komponenten SO_3 gibt die Tabelle XVII.

Zur Vergleichung dieser auf drei verschiedene Weise erhaltenen (und unter sich natürlich schon selbst differierenden) Gehalte gibt die Tabelle XVIII die Gehaltsbestimmungen derselben Lösungen nach den gewichtsanalytischen Werten, die für beide Komponenten, CuO und SO_3 , erhalten wurden.

50. Wir sehen also, zu welchen Widersprüchen schon in den physikalisch-chemischen Untersuchungen verschiedene Experimentatoren gelangen können, wenn sie sich verschiedener Methoden bei den Gehaltsbestimmungen bedienen.

Zugleich ergibt sich aber, daß alle diese drei Methoden selbst falsche Werte geben und nur die Molekularverhältnisse Spalte 7, Tabelle XVIII dem wahren Gehalte entsprechen, resp. sich nähern.

Auch für die Kontrolle der theoretischen Betrachtungen über den Einfluß der Entziehung des Lösungsmittels aus den Salzlösungen und die dadurch notwendig sich ändernden physikalischen Eigenschaften dieser Lösungen bieten die Analysenwerte der behandelten Lösungen (Tabelle XIII und XIV) geeignetes Material. Bei den verdünnten Lösungen wird ja noch genügend auf die merkwürdige Beobachtung der veränderten Eigenschaften hingewiesen. Hier haben wir gleichermaßen den umgekehrten Fall bei der Betrachtung der Übergänge verdünnter Lösungen zu den konzentrierteren.

Tabelle XIII.

Verdünnungsreihe I aus festem Salz mit verschiedenen Mengen Wasser.

A) 5,15 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 50 ccm H_2O entsprechend 10,3 g Salz + 100 g H_2O bei 13°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Laufende Nr.	Angewandte Menge	bestimmt als		berechnet als		Gehalt in 100 g der Lösung in g				Mol.-Verhältnis
		Cu_2S	BaSO_4	CuO	SO_3	CuO	SO_3	H_2O	in Molekül-grammen	
116	8,9320	0,2633	—	0,2632	—	2,9468	—	—	0,3731	1
	—	—	0,7814	—	0,2679	—	2,9997	—	0,03778	1,013
	—	—	—	—	—	—	—	94,0535	5,260	140,9
117	10,3711	0,3069	—	0,3068	—	2,9581	—	—	0,03744	1
	—	—	0,9104	—	0,3122	—	3,0103	—	0,3787	1,011
	—	—	—	—	—	—	—	94,0316	5,259	140,4
118	10,4136	0,3073	—	0,3072	—	2,9497	—	—	0,03733	1
	—	—	0,4189	—	0,3134	—	3,0099	—	0,03787	1,014
	—	—	—	—	—	—	—	94,0404	5,259	140,8
B) 5,13 g Salz + 100 g H_2O bei 13°.										
119	5,1090	0,0790	—	0,0789	—	1,5443	—	—	0,01955	1
	—	—	0,2385	—	0,0818	—	1,6007	—	0,02149	1,099
	—	—	—	—	—	—	—	96,8550	5,4171	277,09
120	7,4301	0,1130	—	0,1129	—	1,5200	—	—	0,01924	1
	—	—	0,3368	—	0,1155	—	1,5542	—	0,01455	1,016
	—	—	—	—	—	—	—	96,9258	5,420	281,7
121	7,2113	0,1103	—	0,1102	—	1,5280	—	—	0,01934	1
	—	—	0,3251	—	0,1115	—	1,5596	—	0,01962	1,014
	—	—	—	—	—	—	—	96,9124	5,420	280,2

122	— 8,3429 —	— 0,1284 —	— 0,3803 —	— 0,1283 —	— 0,1304 —	— 1,5384 —	— 1,5628 —	— 96,8988 —	— 0,01947 0,01966 5,419	— 1 276,4
C) 25,0 gr Salz + 500 ccm H ₂ O entsprechend 5,0 g Salz + 100 g H ₂ O bei 13°.										
123	— 11,6894 —	— 0,1814 —	— 0,5372 —	— 0,1813 —	— 0,1842 —	— 1,5509 —	— 1,5757 —	— 96,8784 —	— 0,01963 0,01982 5,427	— 1 278,3
124	— 6,2633 —	— 0,0920 —	— 0,2770 —	— 0,9019 —	— 0,0950 —	— 1,4885 —	— 1,5171 —	— 96,9994 —	— 0,01876 0,01909 5,425	— 1 289,1
125	— 8,5960 —	— 0,1330 —	— 0,3980 —	— 0,1329 —	— 0,1365 —	— 1,5467 —	— 1,5879 —	— 96,8654 —	— 0,01958 0,01999 5,417	— 1 276,69
126	— 11,6030 —	— 0,1730 —	— 0,5121 —	— 0,1729 —	— 0,1759 —	— 1,4901 —	— 1,5161 —	— 96,9938 —	— 0,01886 0,01913 5,424	— 1 287,6
D) 5,272 g Salz + 150 ccm H ₂ O entsprechend 3,515 g Salz + 100 g H ₂ O bei 13°.										
127	— 6,3173 —	— 0,0667 —	— 0,2000 —	— 0,0666 —	— 0,0686 —	— 1,0552 —	— 1,0855 —	— 97,8303 —	— 0,013860 0,013659 5,473	— 1 409,6
128	— 11,2333 —	— 0,1179 —	— 0,3563 —	— 0,1178 —	— 0,1222 —	— 1,0490 —	— 1,0883 —	— 97,8627 —	— 0,013278 0,013694 5,473	— 1 412,1
129	— 10,9722 —	— 0,1151 —	— 0,3456 —	— 0,1149 —	— 0,1185 —	— 1,0478 —	— 1,0799 —	— 97,8723 —	— 0,013253 0,013588 5,474	— 1 413,0
E) 5,13 g Salz + 200 ccm H ₂ O entsprechend 2,565 g Salz + 100 g H ₂ O bei 13°.										
130	— 8,5204 —	— 0,0664 —	— 0,2057 —	— 0,0663 —	— 0,0705 —	— 0,7781 —	— 0,8270 —	— 98,4949 —	— 0,009851 0,010416 5,509	— 1 559,1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Laufende Nr.	Angewandte Menge	bestimmt als		berechnet als		Gehalt in 100 g der Lösung in g			in Molekül-grammen	Mol.-Verhältnis
		Cu_2S	BaSO_4	CuO	SO_3	CuO	SO_3	H_2O		
131	— 8,8385 —	0,0660 — —	— 0,2062 —	0,0659 — —	— 0,0707 —	0,7461 — —	— 0,8003 —	— — 98,4586	0,00945 0,01007 5,506	1 1,052 553,5
132	— 11,3574 —	0,0889 — —	— 0,2659 —	0,0888 — —	— 0,0912 —	0,7822 — —	— 0,8210 —	— — 98,3968	0,009901 0,010205 5,5035	1 1,081 555,8
133	— 24,3102 —	0,1905 — —	— 0,5858 —	0,1904 — —	— 0,2009 —	0,7831 — —	— 0,8267 —	— — 98,3902	0,009912 0,010492 5,5031	1,049 555,2
F) 5,20 g Salz + 500 ccm H_2O entsprechend 1,04 g Salz + 100 g H_2O bei 13°.										
134	— 50,1002 —	0,1296 — —	— 0,4671 —	0,1295 — —	— 0,1602 —	0,2586 — —	— 0,3197 —	— — 99,4217	0,003274 0,004076 5,560	1 1,24 1698,2
135	— 44,2310 —	0,1150 — —	— 0,4141 —	0,1149 — —	— 0,1420 —	0,2599 — —	— 0,3211 —	— — 99,4190	0,003289 0,004116 5,560	1 1,251 1690,4
136	— 36,9234 —	0,0929 — —	— 0,3455 —	0,0928 — —	— 0,1155 —	0,2513 — —	— 0,3129 —	— — 99,4358	0,003181 0,003937 5,561	1 1,237 1748,2

51. In der Tabelle XIX findet sich als erste Zusammenstellung Spalte 1—9 links eine solche, in welcher die früher auf Salz und Wasser (aus abgewogenen Mengen beider) berechneten Werte in die Komponenten CuO , SO_3 und H_2O zerlegt worden sind, um sie mit den gewichtsanalytisch erhaltenen Zahlenwerten Spalte 10—13 rechts vergleichbar machen zu können, so daß wir die aus Abwägung und aus Analysen sich ergebenden Molekularverhältnisse der Komponenten nun auch vergleichender Weise zusammenstellen können (Spalte 10 und 11 sowie 12 und 13).

52. Wir können hiernach folgende Vergleichsberechnungen durchführen, nach welchen ja mehrfach Gehalte bestimmt wurden.

1. Berechnung der Gehalte aus den Lösungen II—VI, derart, daß so viel Wasser entzogen gedacht wird, um die beabsichtigte Konzentration der nächst konzentrierteren dieser Lösungen zu erhalten.

Wir erhalten dann die in der Tabelle XX sich ergebende Zusammenstellung. Die Veränderung in den Verhältnissen der Komponenten zu dem Lösungsmittel ergibt sich dann aus der Vergleichung der Spalten 8 und 14.

53. Eine weitere nicht unwesentliche Berechnung findet sich in Tabelle XXI. Hier sind sämtliche verdünnte Lösungen II—VI so weit konzentriert gedacht, daß sie die Mengen an Wasser entzogen bekommen haben, um auf den Gehalt der konzentriertesten I zu gelangen. Nach den theoretischen Betrachtungen müßten sämtliche der fünf Lösungen dann den gleichen Gehalt der Lösung I angenommen haben. Die Vergleichung der Werte der Lösungen I—VI in den Spalten 13 und 14 zeigt, zu welchen notwendig sich ergebenden Abweichungen eine solche Operation führen muß und wie große Irrtümer sich in die theoretischen Entwicklungen auf diese Weise einschleichen müssen, wenn die Ausgangslösungen keine genügende Untersuchung auf ihre Zusammensetzung erfahren haben. Ich schließe hier noch an, daß diese Konzentrationen durch Entziehung des Lösungsmittels bei derselben und gleichen Temperatur hergestellt gedacht sind, bei der die Lösungen aus Salz und Wasser selbst hergestellt wurden. Bei Temperatur-

Tabelle XIV.

Verdünnungsreihe II. Verdünnungsformen aus gegebener Lösung mit verschiedenen Mengen Lösungsmittel.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Laufende Nr.	Angewandte Menge	bestimmt als		berechnet als		Gehalt in 100 g Lösung					Mol.- Verhältnis
		Cu ₂ S	BaSO ₄	CuO	SO ₃	CuO	SO ₃	H ₂ O	in Gramm- Molekülen		

A) Gegebene Ausgangslösung.

137	— 2,8144	0,1614 —	— 0,4741	0,1613 —	— 0,1626	5,7312 —	— 5,7774	— 88,4785	0,07256 0,07269 4,9477	1 1,0017 68,18
138	— 5,3112	0,3043 —	— 0,8940	0,3042 —	— 0,3065	5,7275 —	— 5,7708	— 88,4518	0,07250 0,07261 4,9469	1 1,0015 68,23
139	— 5,1464	0,2945 —	— 0,8662	0,2944 —	— 0,2970	5,7011 —	— 5,7710	— 88,5279	0,07216 0,07262 4,9511	1 1,0016 68,61

B) Verdünnung von 10 ccm von A mit 50 ccm H₂O.

140	— 7,0900	0,0761 —	— 0,2262	0,0760 —	— 0,0776	1,0719 —	— 1,0914	— 97,8367	0,01337 0,01373 5,4710	1 1,0117 403,17
-----	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	--------------	------------------------------	-----------------------

141	—	0,1021	—	0,1020	—	0,9789	—	—	0,01239	1
	10,4200	—	0,3225	—	0,1106	—	1,0614	—	0,01335	1,077
	—	—	—	—	—	—	—	97,9597	5,4786	442,17
142	—	0,0831	—	0,0830	—	0,9837	—	—	0,01245	1
	8,4372	—	0,2610	—	0,0895	—	1,0608	—	0,01336	1,073
	—	—	—	—	—	—	—	97,9555	5,4785	440,04

C) Verdünnung von 10 cem von A mit 50 cem H₂O.

143	—	0,0466	—	0,0465	—	0,5876	—	—	0,00744	1
	7,9208	—	0,1442	—	0,0494	—	0,6236	—	0,00784	1,053
	—	—	—	—	—	—	—	98,7888	5,525	742,66
144	—	0,0820	—	0,0819	—	0,5399	—	—	0,00683	1
	15,3520	—	0,2645	—	0,0907	—	0,5908	—	0,00743	1,087
	—	—	—	—	—	—	—	98,8693	5,529	809,51
145	—	0,0546	—	0,0545	—	0,5322	—	—	0,00674	1
	10,2204	—	0,1767	—	0,0606	—	0,5929	—	0,00747	1,108
	—	—	—	—	—	—	—	99,8749	5,529	820,32

D) Verdünnung von 10 cem von A mit 150 cem H₂O.

146	—	0,0346	—	0,0345	—	0,4113	—	—	0,00436	1
	8,3882	—	0,1101	—	0,0377	—	0,4494	—	0,00475	1,089
	—	—	—	—	—	—	—	99,1392	5,5438	1271,50
147	—	0,0822	—	0,0821	—	0,3602	—	—	0,00458	1
	22,2406	—	0,2589	—	0,0888	—	0,3993	—	0,00502	1,096
	—	—	—	—	—	—	—	99,2406	,6550	1211,7
148	—	0,0566	—	0,0565	—	0,3686	—	—	0,00465	1
	15,3245	—	0,1781	—	0,0611	—	0,3986	—	0,00501	1,077
	—	—	—	—	—	—	—	99,2328	5,549	1193,3

Tabelle XVI.

A. II.

1		2	3	4	5	6	7
Laufende Nr.		Gehalte der Lösungen nach der SO_3 -Bestimmung allein berechnet (Tabelle XVIII Spalte 2)				Mol.- Verhältnis	nach Analyse Nr.
		auf SO_3	entsprechend CuSO_4	H_2O	in Gramm- Mol.		
158	I	2,9642	5,9110	—	0,037300	1,0	
			—	94,1890	5,30140	142,12	
159	II	1,5289	3,0489	—	0,019239	1,0	
			—	97,0511	5,4222	281,83	
160	III	1,4922	2,9757	—	0,018708	1,0	
			—	97,0243	5,4264	290,57	
161	IV	1,0614	2,1166	—	0,01336	1,0	
			—	97,8834	5,4755	490,84	
162	V	0,7508	1,4966	—	0,00944	1,0	
			—	98,5034	5,5091	582,41	
163	VI	0,2601	0,5187	—	0,00327	1,0	
			—	99,4813	5,5638	1701,46	

B. II.

164	VII	5,7650	11,4962	—	0,07254	1,0	
			—	88,5038	4,9498	68,235	
165	VIII	1,0782	2,1501	—	0,01859	1,0	
			—	97,8499	5,4725	402,68	
166	IX	0,5911	1,1787	—	0,00743	1,0	
			—	98,8213	5,5269	743,86	
167	X	0,4137	0,8250	—	0,00520	1,0	
			—	99,1750	5,5467	1066,67	

Tabelle XVII.

A. III.

1		2	3	4	5	6	
Laufende Nr.		Gehalt der Lösungen nach der SO_3 -Bestimmung allein berechnet (Tabelle XVIII Spalte 3)				Mol.- Verhältnis	nach Analyse Nr.
		auf CuO	entsprechend CuSO_4	H_2O	in Gramm- Mol.		
168	I	2,9819	} 5,9816	—	0,037745	1,0	
			—	94,0184	5,2279	138,50	
169	II	1,5449	} 3,0991	—	0,019556	1,0	
			—	96,9009	5,4194	277,12	
170	III	1,5081	} 3,0252	—	0,019090	1,0	
			—	96,9748	5,4236	284,11	
171	IV	1,0791	} 2,1646	—	0,01365	1,0	
			—	97,8354	5,4717	400,86	
172	V	0,7955	} 1,5958	—	0,01070	1,0	
			—	98,4042	5,5036	514,35	
173	VI	0,3178	} 0,6375	—	0,00402	1,0	
			—	99,3652	5,5573	1382,41	

B. III.

174	VII	5,7429	} 11,5203	—	0,07269	1,0	
			—	88,4794	4,9485	68,076	
175	VIII	1,0939	} 2,1853	—	0,01379	1,0	
			—	97,8147	5,4711	396,73	
176	IX	0,6199	} 1,2435	—	0,00785	1,0	
			—	98,7565	5,5244	709,74	
177	X	0,4467	} 0,8961	—	0,00565	1,0	
			—	99,1039	5,5427	981,01	

Tabelle XVIII.

A. IV.

1		2	3	4	5	6	7
Laufende Nr.		Gehalte der Lösungen nach den Bestimmungen von CuO und SO ₃					nach Analysen Nr.
		berechnet für 100 g Lösung			entsprechend		
		CuO	SO ₃	H ₂ O	Gramm- Molekülen	Mol.- Verhältnis	
178	I	2,9468	—	—	0,03731	1,0	aus der Verdünnungsserie von festem Salz mit Wasser
		—	2,9997	—	0,03778	1,013	
		—	—	94,0535	5,260	140,9	
179	II	1,5200	—	—	0,01924	1,0	
		—	1,5542	—	0,01955	1,016	
		—	—	96,9258	5,420	281,7	
180	III	1,4835	—	—	0,01876	1,0	
		—	1,5171	—	0,01909	1,018	
		—	—	96,9994	5,425	289,1	
181	IV	1,0552	—	—	0,01336	1,0	
		—	1,0855	—	0,01366	1,022	
		—	—	97,8593	5,473	409,6	
182	V	0,7461	—	—	0,00944	1,0	
		—	0,8003	—	0,01007	1,052	
		—	—	97,4536	5,506	553,5	
183	VI	0,2586	—	—	0,00327	1,0	
		—	0,3197	—	0,00407	1,24	
		—	—	99,4217	5,560	1698,2	

B. IV.

184	VII	5,7312	—	—	0,07256	1,0	aus der Verdünnungsserie von gegebener Lösung mit Wasser
		—	5,7774	—	0,07269	1,0017	
		—	—	88,4914	—	—	
185	VIII	1,0719	—	—	0,01357	1,0	
		—	1,0914	—	0,01373	1,0117	
		—	—	97,8367	5,4710	403,17	
186	IX	0,5876	—	—	0,00744	1,0	
		—	0,6236	—	0,00784	1,053	
		—	—	98,7888	5,525	742,60	
187	X	0,4113	—	—	0,00436	1,0	
		—	0,4494	—	0,00475	1,089	
		—	—	99,1392	5,5438	1271,50	

Tabelle XIX. Berechnung der Gehalte der Lösungen aus den abgewogenen Mengen Salz und Wasser bezogen auf gleiche Mengen $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ für alle Lösungen und Vergleichung mit den Analysenwerten an Komponenten in Molekül-Grammen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Laufende Nr.	Lösung	abgewogen		berechnet für 5 g CuSO ₄ 5 H ₂ O	Hiernach berechneter Gehalt an den Komponenten für 5 g CuSO ₄ 5 H ₂ O				in Molekülen		nach den Analysen	
		CuSO ₄ 5 H ₂ O	H ₂ O		CuO	SO ₃	H ₂ O	Gesamt- gewicht	in Grammen	im Verhältnis	Mol.- gramme	Mol.- Verhält- nis 1)
188	I	—	—	—	1,5936	—	—	—	0,002017	1,0	0,03731	1,0
		5,15	—	—	—	1,6031	—	58,5430	0,002018	1,0	0,03778	1,013
		—	50,00	48,543	—	—	50,3463	—	2,7159	134,6	5,260	140,9
189	II	—	—	—	1,5936	—	—	—	0,002017	1,0	0,01924	1,0
		5,13	—	—	—	1,6031	—	102,4650	0,002018	1,0	0,01955	1,016
		—	100,00	97,465	—	—	99,2683	—	5,5208	273,7	5,420	281,7
190	III	—	—	—	1,5936	—	—	—	0,002017	1,0	0,01876	1,0
		25,0	—	—	—	1,6031	—	105,000	0,002018	1,0	0,01909	1,018
		—	500,00	100,00	—	—	101,8333	—	5,6334	282,2	5,425	289,1
191	IV	—	—	—	1,5936	—	—	—	0,002017	1,0	0,01336	1,0
		5,27	—	—	—	1,6031	—	147,3159	0,002018	1,0	0,01366	1,022
		—	150,00	142,315	—	—	144,1183	—	8,0805	399,5	5,473	409,6
192	V	—	—	—	1,5936	—	—	—	0,002017	1,0	0,00944	1,0
		5,13	—	—	—	1,6031	—	199,9319	0,002018	1,0	0,01007	1,52
		—	200,00	194,931	—	—	196,7343	—	11,0033	545,5	5,506	553,5
193	VI	—	—	—	1,5936	—	—	—	0,002017	1,0	0,00327	1,0
		5,20	—	—	—	1,6031	—	484,7690	0,002018	1,0	0,00407	1,24
		—	500,00	480,769	—	—	482,5723	—	26,9901	1338,1	5,560	1698,2

Tabelle XVIII A IV Spalte 6

¹⁾ Die nach den Analysen erhaltenen Werte sind hier nur in den Molekülverhältnissen vergleichbar, da die Komponenten nicht auf die Gewichtsmenge als Neutralsalt und das Gesamtgewicht der Lösung hier umgerechnet werden können (dagegen siehe die Zahlenergebnisse der folgenden Tabellen).

Tabelle XX. Vergleichende Zusammenstellung der Gehalte nach Entziehung eines Teiles Lösungsmittels aus den Lösungen II—VI derart, daß so viel Wasser entzogen wird, um die beabsichtigte Konzentration der nächst konzentrierteren Lösung zu erreichen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Laufende Nr.	Lösung	Gesamtgewicht der Lösungen	Zusammensetzung nach den Analysen, an Komponenten		H ₂ O	in Gramm-Molekülen	Mol.-Verhältnis	Menge des entzogenen Lösungswassers	hierdurch veränderte Komponentenverhältnis		Zusammensetzung in Gramm-Molekülen		im Mol.-Verhältnis
			CuO	SO ₃					CuO	SO ₃	H ₂ O	Molekülen	
194	I	(Tab. XIX, Spalte 8) 53,5430	1,5778	—	—	0,01997	1,0	—	1,5575	—	—	0,01972	1,0
		—	—	1,6061	50,3591	0,02022	1,0125	—	—	1,5925	—	0,02005	1,016
		—	—	—	—	2,81658	141,03	46,9220	—	—	52,3730	0,92921	148,5
195	II	102,4650	1,5575	—	—	0,01972	1,0	—	1,5576	—	—	0,01973	1,0
		—	—	1,5925	—	0,02005	1,016	—	—	—	—	0,02004	1,018
		—	—	—	99,2950	5,55357	281,11	2,5350	—	1,5929	99,3145	5,55465	281,12
196	III	105,0000	1,5576	—	—	0,01973	1,0	—	1,5544	—	—	0,01968	1,0
		—	—	1,5929	—	0,02004	1,018	—	—	—	—	0,02014	1,023
		—	—	—	101,8495	5,56964	282,29	42,3150	—	1,5991	101,8474	5,69632	289,4
197	IV	147,3159	1,5544	—	—	0,01968	1,0	—	1,4917	—	—	0,01888	1,0
		—	—	1,5991	—	0,02014	1,023	—	—	—	—	0,02015	1,067
		—	—	—	144,1624	8,06300	409,7	52,6160	—	—	144,2172	8,06607	427,2
198	V	199,9319	1,4917	—	—	0,01888	1,0	—	1,2562	—	—	0,01590	1,0
		—	—	1,6000	—	0,02015	1,067	—	—	1,6000	—	0,01955	1,229
		—	—	—	196,8332	11,00388	583,09	—	—	—	—	11,02502	693,39
199	VI	485,7690	1,2562	—	—	0,01590	1,0	—	—	1,5530	197,1218	—	—
		—	—	1,5590	—	0,01955	1,229	285,8380	—	—	—	—	—
		—	—	—	432,9598	27,01492	1699,0	—	—	—	—	—	—

Tabelle XXI. Vergleichende Zusammenstellung der Gehalte nach Entziehung des Lösungsmittels der Lösungen II—VI derart, daß so viel Wasser entzogen wird, um die beabsichtigte Konzentration in allen Lösungen gleich der Konzentration der Lösung I zu erreichen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Laufende Nr.	Lösung	Gesamtgewicht der Lösungen	Zusammensetzung nach den Analysen an Komponenten			in Mol. Verhältn.		Menge des entzogenen Lösungsmittels	hierdurch veränderte Komponentenverhältnis im Gramm-Molekülen			in Mol.-Verhältnis	
			CuO	SO ₃	H ₂ O	in g-Mol.			CuO	SO ₃	H ₂ O		
entsprechend den Werten in Spalte 4—8													
200	I	— 53,5430 —	1,5778 — —	— 1,6061 —	— 50,3591 —	0,01997 0,02022 2,81658	1,0 1,0125 141,03	— 46,9220 —	1,5575 — —	— 1,5925 —	— 52,3730 —	0,01972 0,02005 2,92921	1,0 1,016 148,5
201	II	— 102,4650 —	1,5575 — —	— 1,5925 —	— 99,2950 —	0,01972 0,02005 5,55357	1,0 1,016 281,11	— 49,4570 —	1,5576 — —	— 1,5929 —	— 52,3925 —	0,01978 0,02004 2,93031	1,0 1,018 148,52
202	III	— 105,0000 —	1,5576 — —	— 1,5929 —	— 101,8495 —	0,01973 0,02004 5,56964	1,0 1,018 282,29	— 91,7729 —	1,5544 — —	— 1,5991 —	— 52,3895 —	0,01968 0,02014 2,93014	1,0 1,023 149,9
203	IV	— 147,3159 —	1,4917 — —	— 1,6000 —	— 196,8332 —	0,01888 0,02015 11,00888	1,0 1,067 583,09	— 144,3889 —	1,4917 — —	— 1,6000 —	— 52,4443 —	0,01888 0,02015 2,93321	1,0 1,067 155,3
204	V	— 199,9319 —	1,2562 — —	— 1,5530 —	— 482,9598 —	0,01590 0,01955 27,01492	1,0 1,229 1699,0	— 490,2260 —	1,2562 — —	— 1,5530 —	— 52,7338 —	0,01590 0,01955 2,94940	1,0 1,229 185,49

0 aufgezeichnet ist. $C_I - C_{VI}$ sind somit die verschiedenen Konzentrationswerte. Die Verbindungslinien $C_{VI} - C_{II}$ mit S_I geben mithin mit den horizontalen Linien in Höhe der Konzentrationszeichen stets Schnittpunkte, in welchen durch die entzogene Wassermenge die Lösung dann gleich der der betreffenden Konzentration geworden ist, es ist also z. B. in S_V S_{IV} S_{III} S_{II} S_I die Konzentration der Lösung C_{VI} gleich den Konzentrationen C_V C_{IV} C_{III} C_{II} und C_I geworden. Diese Auffassung entspricht vollkommen der im physikalisch-chemischen Arbeitsgebiet herrschenden Annahme bei der Beurteilung solcher Vorgangsänderungen. Entsprechend dieser Anschauung wären demnach auch die rechts angedeuteten Volumgewichte ineinander übergegangen.

In der Tabelle XXII ist nun eine Berechnung der Wertvergleichen für die verschiedenen Fälle durchgeführt, so daß wir links die nach der Annahme (aus der Herstellung der Lösung) herrührende Zusammensetzung und rechts die nach den Analysen berechnete Änderung der Gehalte und Komponentenverhältnisse, infolge der Entziehung des Lösungsmittels, erhalten.

Auch hier zeigt sich, zu welchen großen Differenzen (die für die Änderung der Eigenschaften durchaus nicht als gleichgültig betrachtet werden können) die Konzentrationsverfahren führen müssen, denn die unter $S_V - S_I$ in Spalte 15 erhaltenen Werte der Molekularverhältnisse zeigen ganz beträchtliche Abweichungen untereinander.

Was den Zusammenhang zwischen der Steigerung gewisser physikalischer Eigenschaften trotz zunehmender Verdünnung und der Zusammensetzung der Lösung betrifft, so verweise ich hier auf das in Abschnitt 73 Mitgeteilte. Diese Beobachtungen haben ja ein besonderes Interesse durch die theoretischen Erörterungen erlangt, die sich daran geknüpft haben und sind für die Theorie der verdünnten Lösungen und die Beweisführungen der Jonisationszunahme von besonderer Bedeutung geworden.

55. Über den Vorgang bei der Entziehung des Lösungsmittels durch Verdampfen bei höherer Temperatur, oder durch Ausfrieren bei niedriger Temperatur, wobei Ausscheidung von festem Neutralsalz (wasserfrei, hydratiert oder

Tabelle XXII. Wertvergleichung der in den Schnittpunkten des Diagramms (S. 413) sich ergebenden Gehalte nach den bisherigen Annahmen, mit den wirklichen Gehalten und Komponentenverhältnissen bei Entziehung entsprechend gleich grosser Mengen Lösungsmittel.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	15	15
Laufende Nr.	Schnittpunkt	entzogene Menge Lösungsmittel	Es soll werden	berechn. Gehalte nach bish. Annahmen a. d. abgewogenen Menge an Salz u. Wasser		Gesamt-Lösungsm. H_2O	das Volumew. H_2O	Wirkliche Zusammensetzung und Molekularverhältnisse der Komponenten nach Entziehung der gleichen Menge H_2O (Spalte 3)						im Molekülverhältnis CuO H_2O SO_3
				$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gesamt-Lösungsm. H_2O	Gesamt-Gewicht		Lösung	CuO	SO_3	H_2O	CuO	SO_3	H_2O
206	SV	285,8380	$\text{Cvi} = \text{Cv}$	5,0	196,7343	199,9319	Vv	Cvi Cv	1,2562 1,4917	1,5530 1,6000	197,1218 196,8332	1,0 1,0	1,1269 1,067	693,39 583,09
207	SIV	52,6151	$\text{Cvi} = \text{Cv}$ $\text{Cv} = \text{Civ}$	—	144,1183	147,3159	Viv	Cvi Cv Civ	1,2562 1,4917 1,5544	1,5530 1,6000 1,5991	144,5067 144,2181 144,1624	1,0 1,0 1,0	1,1229 1,067 1,023	535,78 427,21 409,7
208	SIII	42,3150	$\text{Cvi} = \text{Cv}$ $\text{Cv} = \text{Civ}$ $\text{Civ} = \text{CIII}$	5,0	101,8033	105,0000	VIII	Cvi Cv Civ CIII	1,2562 1,4917 1,5544 1,5576	1,5530 1,6000 1,5991 1,5929	102,1917 101,9031 101,8474 101,8495	1,0 1,0 1,0 1,0	1,1229 1,067 1,023 1,018	378,74 301,86 287,10 278,8
209	SII	2,5350	$\text{Cvi} = \text{Cv}$ $\text{Cv} = \text{Civ}$ $\text{Civ} = \text{CIII}$ $\text{CIII} = \text{CII}$	5,0	99,2683	102,4650	VII	Cvi Cv Civ CIII CII	1,2562 1,4917 1,5544 1,5576 1,5575	1,5530 1,6000 1,5991 1,5929 1,5925	99,6567 99,3681 99,3124 99,3145 99,2950	1,0 1,0 1,0 1,0 1,0	1,1229 1,067 1,023 1,018 1,016	350,54 294,33 279,8 281,9 277,9
210	SI	48,9220	$\text{Cvi} = \text{Cv}$ $\text{Cv} = \text{Civ}$ $\text{Civ} = \text{CIII}$ $\text{CIII} = \text{CII}$ $\text{CII} = \text{CI}$	5,0	50,3463	53,5430	VI	Cvi Cv Civ CIII CII CI	1,2562 1,4917 1,5544 1,5576 1,5575 1,5778	1,5530 1,6000 1,5991 1,5929 1,5925 1,6061	50,7347 50,4461 50,3904 50,3925 50,3730 50,3591	1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0	1,1229 1,067 1,023 1,018 1,016 1,0125	178,4 143,4 143,2 142,8 142,8 141,03

als Kryohydrat) bewirkt wird, sind unter der herrschenden Annahme, daß die Äquivalenzverhältnisse von Säure zu Basis stets dieselben sind und dieselben bleiben im Gelösten, wie im Neutralsalz (fest), wiederholt Betrachtungen angestellt worden, welche gewisse auch hier auftretende Anomalien erklären sollten.

Bei der Behandlung der Änderungen von Dampfdruck, Gefrierpunkt, Siedepunkt usw. solcher Lösungen werde ich auf diese Eigenschaftsänderungen und die betreffenden Experimentaluntersuchungen ausführlicher einzugehen haben.

In der folgenden Zusammenstellung von experimentellen Ergebnissen aus einer Anzahl von Versuchen soll hier nur der einfache Fall näher betrachtet werden, wie bei der Entziehung des Lösungsmittels durch Verdampfung bei einer bestimmten Temperatur das Verhältnis der Komponenten im Gelösten eine fortdauernde Änderung erleidet, so daß also mit der Abnahme des Lösungsmittels hier beim Kupfersulfat ein stetiges Anwachsen der Ungleichung $\text{SO}_3 > \text{CuO}$ stattfindet. Zugleich sind die Unterschiede deutlich charakterisiert, welche durch die Herstellungstemperatur der Versuchslösungen selbst bedingt werden. Die Tabelle XXIII enthält die Ergebnisse, welche mit einer bei 15° hergestellten Lösung bei einer Verdampfungstemperatur von 94° erhalten wurden. Die gleichen Verdampfungsergebnisse für eine bei 94° — der Verdampfungstemperatur selbst — hergestellten Lösung sind zusammengestellt in Tabelle XXIV.

Eine deutliche Anschauung der Verschiebungen in den Komponentenverhältnissen ergeben die Diagramme, in denen die Gewichtsmengen und die für molekulare Mengen gültigen Zahlenwerte für beide Versuche nebeneinander graphisch wiedergegeben sind.

Die Ausscheidung der festen Phase, fortschreitend mit der Entziehung des Lösungsmittels, findet nun durchaus nicht proportional diesen entzogenen Mengen an Wasser statt und die stetige Änderung der Menge fester Phase gibt sich nun auch deutlich in der Gruppierung und Formenänderung derselben zu erkennen. Die quantitative Feststellung des Verlaufs solcher Vorgänge wird eine wichtige Aufgabe der zukünftigen Untersuchungen mit bilden.

Tabelle XXIII. Gehaltsänderung bei Entziehung des Lösungsmittels aus den Lösungen durch Verdampfen bei 94°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Laufende Nr.	Angewandte Lösung	bestimmt als		berechnet als		Vergleichswerte berechnet für 100 g Lösung			entsprechend	
		Cu ₂ S	BaSO ₄	CuO	SO ₃	CuO	SO ₃	H ₂ O	Gramm- Molekülen	Mol.- Verhältnis
A) Lösung bei 15° hergestellt und analysiert.										
211	— 6,3125	0,4972	— 1,4793	0,4971	— 0,5075	7,8745	— 8,0368	— 84,0887	0,09967 0,10113 4,703	1,0 1,016 47,186
212	— 10,2143	0,8103	— 2,4124	0,8102	— 0,8273	7,9321	— 8,0998	— 93,9681	0,10040 0,10192 4,696	1,0 1,015 46,77
213	— 9,2943	0,7305	— 2,1905	0,7304	— 0,7512	7,8599	— 8,0819	— 84,0582	0,09949 0,10169 4,701	1,0 1,022 47,24
B) Nach Verdampfen eines Teiles Lösungsmittel bei 94° Abkühlen auf 15° und Kristallisation.										
214	— 8,4261	0,6732	— 1,9999	0,6731	— 0,6858	7,9879	— 8,1398	— 83,8723	0,10111 0,10242 4,690	1,0 1,012 49,38
215	— 6,8203	0,5442	— 1,6192	0,5441	— 0,5553	7,9773	— 8,1426	— 83,8801	0,10097 0,10246 4,691	1,0 1,014 46,45
216	— 7,4912	0,5970	— 1,7406	0,5969	— 0,6606	7,9693	— 8,1369	— 83,8938	0,10087 0,10238 4,692	1,0 1,014 46,51

217	— 11,3125 —	0,9027 — —	— 2,6850 —	0,9026 — —	— 0,9208 —	7,9793 — —	— 8,1400 —	— — 83,8807	0,10112 0,10243 4,691	1,0 1,013 46,39
-----	-------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-----------------------------	-----------------------

C) Nach weiterem Verdampfen und Kristallisation (bis 15°)¹⁾.

218	— 6,0452 —	0,4938 — —	— 1,4626 —	0,4937 — —	— 0,5016 —	8,1664 — —	— 8,2982 —	— — 83,5352	0,10336 0,10442 4,672	1,0 1,010 45,201
219	— 5,1317 —	0,4189 — —	— 1,2419 —	0,4188 — —	— 0,4259 —	8,1621 — —	— 8,3001 —	— — 83,5378	0,10331 0,10444 4,672	1,0 1,010 45,233
220	— 6,4132 —	0,5231 — —	— 1,5618 —	0,5230 — —	— 0,5356 —	8,1553 — —	— 8,3523 —	— — 83,4924	0,10323 0,10510 4,669	1,0 1,018 45,229

D) Nach weiterem Verdampfen und Kristallisation (bis 15°).

221	— 10,3121 —	0,8089 — —	— 2,6422 —	0,8088 — —	— 0,9061 —	7,8430 — —	— 8,7870 —	— — 83,3700	0,099292 0,110628 4,663	1,0 1,114 46,96
222	— 9,4231 —	0,7370 — —	— 2,4223 —	0,7369 — —	— 0,8307 —	7,8199 — —	— 8,8159 —	— — 83,3642	0,098999 0,1109922 4,662	1,0 1,121 47,09
223	— 10,2911 —	0,8071 — —	— 2,6366 —	0,8070 — —	— 0,9042 —	7,8419 — —	— 8,7868 —	— — 83,3713	0,099278 0,1106258 4,663	1,0 1,114 46,96
224	— 8,4726 —	0,6618 — —	— 2,1811 —	0,6617 — —	— 0,7480 —	7,8097 — —	— 8,8284 —	— — 83,3619	0,0988708 0,1111495 4,662	1,0 1,113 47,15

¹⁾ Das Anwachsen von CuO wird später seine Erklärung finden, es steht dies in engem Zusammenhang mit der Erscheinung, die man bisher auf sogenannte übersättigte Lösungen zurückführte.

Tabelle XXIV.

Gehaltsänderung bei Entziehung des Lösungsmittels durch Verdampfen bei 94°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Laufende Nr.	An- gewandte Lösung (15°)	bestimmt als		berechnet als		Vergleichswerte für 100 g Lösung				entsprechend	
		Cu ₂ S	BaSO ₄	CuO	SO ₃	CuO	SO ₃	H ₂ O	Gramm- Molekülen	Mol.-Ver- hältnis	

A) Ausgangslösung (vor der Verdampfung) bei 94° hergestellt.

225	— 7,6133 —	0,5896 — —	— 1,7344 —	0,5895 — —	— 0,5948 —	7,7434 — —	— 7,8120 —	— — 84,4446	0,09802 0,09830 4,7228	1 1,003 48,182
226	— 5,2003 —	0,4029 — —	— 0,9354 —	0,4028 — —	— 0,4071 —	7,7451 — —	— 7,8291 —	— — 84,4258	0,09804 0,09851 4,7217	1,0 1,005 48,161
227	— 6,8334 —	0,5295 — —	— 1,5612 —	0,5294 — —	— 0,5254 —	7,7468 — —	— 7,8352 —	— — 84,4180	0,09806 0,09859 4,7213	1,0 1,006 48,147

B) Nach Verdampfen eines Teils des Lösungsmittels bei 94°, Abkühlen auf 15° und Kristallisation.

228	— 8,1324 —	0,6254 — —	— 1,8382 —	0,6253 — —	— 0,6304 —	7,6891 — —	— 7,8922 —	— — 84,4187	0,09763 0,09831 4,7213	1 1,020 48,508
-----	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	------------------------------	----------------------

229	— 7,3769	0,5681 — —	— 1,6906 —	0,5680 — —	— 0,5798 —	7,6994 — —	— 7,8598 —	0,09774 0,09890 4,7226	1 1,012 84,318
230	— 5,0602	0,3881 — —	— 1,1633 —	0,3880 — —	— 0,8989 —	7,6693 — —	— 7,8841 —	0,09708 0,09921 4,7229	1 1,021 48,649

C) Nach weiterer Verdampfung (wie B)¹⁾ Änderung der Kristallisationsformen.

231	— 8,5687	0,4135 — —	— 1,5090 —	0,4134 — —	— 0,5175 —	7,4246 — —	— 9,2923 —	0,09398 0,11692 4,6634	1,0 1,244 49,621
232	— 5,1002	0,3801 — —	— 1,3679 —	0,3800 — —	— 0,4691 —	7,4510 — —	— 9,1977 —	0,09492 0,11573 4,6616	1,0 1,229 49,423
233	— 6,3137	0,4710 — —	— 1,7073 —	0,4709 — —	— 0,5855 —	7,4591 — —	— 9,2731 —	0,09442 0,11668 4,6570	1,0 1,235 49,322

¹⁾ Über die jetzt auftretende Änderung in der Form der Kristallisation werde ich in einer Mitteilung über die Massenwirkung und die Beeinflussung der Kristallisation durch die geänderten Komponenteverhältnisse unter Beilage der zugehörigen Photographie berichten.

422 Hensgen: Zur Dissoziation der Elektrolyte.

Diagramme der Gewichte und Molekulargehalte nach den Verdampfungsversuchen.

Komponentengewichte
Tabelle XXIII.

Komponentengewichte
Tabelle XXIV.

Molekulargehalte Tab. XXIII.

Molekulargehalte Tab. XXIV.

Es erlauben diese Beobachtungen in der Kristallbildung, an der Hand der gleichzeitigen Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der „Lösungen“ und deren gleichzeitig vor sich gehenden Änderung, schon jetzt recht wichtige Folgerungen, so daß die Verfolgung dieser Erscheinungen bestimmt einen beträchtlichen Fortschritt in diesem wichtigen Zweige der Physik der Materie — betreffend die Ursachen des Gestaltungs-triebes und der Formenbildung der Materie — ergeben wird.

56. Nachdem die Ursachen festgestellt sind, welche bei der Verdampfung gesättigter, nach der Konzentration verdünnter Lösungen oder der Verdünnung gegebener konzentrierterer Lösungen mit wirksam sind bei der Art und Veränderung physikalischer Eigenschaften aller dieser Lösungsformen, wird die vornehmste Arbeit jetzt darin bestehen müssen, die Massenwirkungen und die Wirkung bestimmter Größen einwirkender Energieformen, wie Wärme, Elektrizität usw. genau quantitativ zu verfolgen, denn nur auf diesem Wege wird es möglich sein, genaueren Einblick in die Massenwirkung zu erlangen, die Beziehungen zwischen den nach festen Gewichtsverhältnissen sich aufbauenden Verbindungen und den gleichzeitig auftretenden labilen Verbindungsformen in allen möglichen variierenden Verhältnissen festzulegen und verstehen zu lernen, wodurch dann auch die beobachteten Eigenschaftsänderungen ihre Erklärung finden werden.

Daß die Neutralsalze und das Wasser als chemische Verbindung betrachtet, hierzu in erster Linie in Betracht kommen und das Studium der chemischen Wirkung des Wassers hier in erster Linie reiche Erfolge verspricht — der Verbindung, welche im weitesten Sinne des Wortes stetig alle Änderungen auf der Erdoberfläche mit beherrscht — dürfte außer Zweifel sein.

57. Auch der mathematischen Behandlung wird ein hinreichender Spielraum der Betätigung offen bleiben.

Die Gültigkeit jeder mathematischen Beweisführung aber setzt, wie überall, auch hier bei der Verwertung naturwissenschaftlicher Experimentalergebnisse voraus, daß alle in allgemeine Zeichen umgewandelten realen Größen sich

auch auf eine wohluntersuchte Voraussetzung gründen, in der die wichtigen dieser Zeichen ihre erste Aufstellung erhalten und aus welcher Voraussetzung sie mit der gleichen Bewertung in die Behauptung und den Beweis übertreten. Man vergleiche auch, was Ostwald gelegentlich der Kritik des Lehrbuches der mathematischen Chemie von v. Laar (1901) in bezug auf die Verallgemeinerung der Dissoziationsformel anführt: „daß alle mathematische Chemie sich als das darstellt, was eine wissenschaftliche Chemie sein soll, als eine möglichst zweckmäßige Darstellung der tatsächlich vorhandenen Verhältnisse. In solchem Sinne ist bereits die Anwendung der Dissoziationsformel auf starke Elektrolyte unzulässig, da sie für diese nicht mit dem Experiment stimmt. . . .“

Inwieweit die Dissociationsformel für verdünnte Lösungen Gültigkeit besitzt, darüber können leicht die genauen Untersuchungen der Gehalte der Versuchsmaterialien — der Lösungen, Aufschluß geben. Es wird sich dann zeigen, wieweit die bisher beanspruchte Dissoziationsform mit der Form einer chemischen Dissoziation überhaupt zusammenfällt.

Im Anschluß an die kritischen Bemerkungen von W. Ostwald über das Lehrbuch von v. Laar möchte ich zur Bewertung mathematischer Beweisführungen noch näher auf eine Veröffentlichung des letzteren aus neuester Zeit eingehen.

v. Laar sagt daselbst: „Pourtant beaucoup de chimistes allemands rejettent encore le traitement mathématique et thermodynamique des problèmes d'équilibre physique ou chimique, et se contentent de considérations superficielles et vagues“.¹⁾

Dazu möchte ich bemerken, daß mit vielen deutschen auch eine große Zahl anderer Chemiker die Ehre teilen, gegenüber einer Anzahl von mathematischen Ergebnissen diese gerechtfertigte Zurückhaltung zu bewahren, eine Zurückhaltung, die durchaus nicht der Unterschätzung mathematischer Beweisführung überhaupt entspringt, sondern in dem Mißtrauen besteht gegenüber den

¹⁾ Quelques remarques sur la theorie des solutions non-diluées. Archives du Musée Teyler, Sér. II, vol. VIII, 3^{me} partie, p. 300 (1903)

Voraussetzungen, auf welche sich manche dieser Beweisführungen aufbauen.

v. Laar beginnt seine Auseinandersetzungen, in denen er die allgemeinen Formulierungen über den osmotischen Druck, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktänderung, Dampfdruckverminderung usw. entwickelt, mit der Ausgangsformel

$$[XX] \quad \Psi_{O_{P_0}} = \Psi_{c,p}^1)$$

und kommt so zuletzt zu der Gleichung

$$[XXI] \quad L_c = R \tau^2 \left[c \frac{di}{d\tau} + c^2 \frac{d(\Theta i^2)}{d\tau} \right],$$

so daß mithin bei den Elektrolyten die Verdünnungswärme annähernd wiedergegeben wäre durch die Gleichung

$$[XXII] \quad L_c = c R \tau^2 - \frac{di}{d\tau}.$$

Für diese Formulierungen dient nun die Voraussetzung, daß

$$c = \frac{m}{n}$$

die Gramm-Molekülzahl gelöster Substanz ist. Dieser Wert c entspricht aber z. B. für das Kupfersulfat gar nicht der Voraussetzung, welche die ganze Beweisführung mitbedingt, und außerdem verändert sich dieser Wert c auch für die verschiedenen „solutions non diluées“ in sehr verschiedener Weise. Dieser Wert c entspricht nicht einer bestimmt einmal gegebenen Masse an Salz, sondern diese Masse erleidet bereits quantitativ eine Änderung in den Komponentenbestandteilen bei der Lösung, setzt sich aus mindestens zwei variablen Werten zusammen, die wiederum im Verlauf des Versuches (der Osmose z. B.) fortdauernd weiter sich ändern infolge der stetigen Gleichgewichtsänderungen auf die in der Voraussetzung und in der ganzen Interpretation des Vorganges und des resultierenden Effekts gar keine Rücksicht genommen wurde, weil eben eine solche überhaupt als ausgeschlossen betrachtet wurde.

Welchen Endzweck also so geistreiche mathematische Deduktionen haben sollen, wie dieselben einer Nutzenanwendung fähig sein sollen, wenn von Realitäten ausgegangen

¹⁾ A. a. O. Nr. 1, S. 303.

wird, die tatsächlich nicht bestanden, sondern nur stetig sich verändernde Bruchteile davon vorhanden sind, ist mir nicht verständlich. Sind die gegeben angenommenen Größen in den Formeln falsch, so ist es die Formel selbst auch.

58. Das große Interesse, welches thermodynamisch die sogenannten wäßrigen Lösungen der Neutralsalze bisher beansprucht haben und noch beanspruchen, so daß dieselben seit mehreren Dezennien zu vielseitigen Untersuchungen Veranlassung gegeben, läßt sich wohl nicht besser als durch Wiedergabe einiger Sätze aus einer Arbeit von F. Kohlrausch¹⁾ veranschaulichen. Die dabei niedergelegten Betrachtungen erklären zugleich, welche Arbeitsrichtung und welche Wege eingeschlagen wurden, um in das Geheimnis des Zustandes dieser Lösungen einzudringen, indem man gleichsam versuchte — nach der Voraussetzung, die ja einer großen Zahl physikalisch-chemischer Untersuchungen zugrunde lag — ohne eine chemische Veränderung in der Zusammensetzung herbeizuführen — aus der Variabilität oder den scheinbar erhaltenen gesetzmäßigen Änderungen physikalischer Eigenschaften dieser Lösungen, auf den inneren Zustand dieser Lösungen selbst zu schließen.

F. Kohlrausch sagt: „Zu den Gebieten, auf welchen eine Fülle bekannter Tatsachen vergeblich die Auffindung des gesetzmäßigen Zusammenhanges erwartet, gehört die Erscheinung des Überganges eines Körpers aus dem festen in den flüssigen Zustand mittelst Berührung mit einem andern Körper, die Lösung. Durch thermodynamische Betrachtungen sind freilich interessante allgemeine Sätze gewonnen worden. Außerhalb jeder Theorie aber stehen beinahe die sämtlichen in fast zahlloser Menge beobachteten individuellen Eigenschaften der Körper. Und doch kann man mit Sicherheit sagen, daß die Löslichkeit durch Eigenschaften des Lösungsmittels, durch solche des zu lösenden Körpers und durch Eigenschaften, welche sich durch die Berührung beider entwickeln bestimmbar sein muß. Die Ursache, aus welcher diese Bestimmung nicht gelingt, kann darin bestehen,

¹⁾ Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch., Berlin 1897.

daß die hier in Frage kommenden Eigenschaften, welche den Gebieten der Kohäsion, der Wärme, der Elektrizität und der Chemie angehören, äußerst zahlreich und deswegen in ihrer Wirkung schwierig auseinander zu legen sind. Es läßt sich aber auch denken, daß wir die Eigenschaften, welche die Lösung bedingen, überhaupt noch nicht kennen.

Die Verflüssigung durch Auflösung oder allgemeiner die flüssige Mischbarkeit zweier Körper könnte auf irgend ein Zusammenstimmen der beiderseitigen molekularen Schwingungen beruhen, auf einer Art von Resonanz, über welche sich so lange nichts aussagen läßt, als die Molekularbewegung unbekannt bleibt.

Die Atomgewichte und die chemische Struktur würden in diesem Falle von besonderer Bedeutung sein.“

Diese Anschauungen liegen auch durchgehend allen früheren und derzeitigen physikalisch-chemischen Untersuchungen zugrunde, welche die Natur der Lösungen, gewisse Änderungen im Gleichgewicht der Lösungen usw. feststellen sollen. Durchgehend wird, und selbst vielfach entgegen allen chemischen Erfahrungen¹⁾, eine quantitative Änderung beim Lösen für ausgeschlossen erachtet, d. h. unberücksichtigt gelassen und diese Verflüssigung des gesamten zur Anwendung kommenden Neutralsalzes zur Voraussetzung gemacht.

Eine solche Voraussetzung mußte natürlich, weil falsch, zu den verschiedensten Deutungen führen, je nach der Größe der Unterschiede zwischen den Resultaten und den aus z. B. einer gewissen Proportionalität zu deutenden Größen.

Die von Kohlrausch wiedergegebenen, ja auch sonst angenommenen Anschauungen beziehen sich also auf die Annahme: 1. Verflüssigung durch Berührung ohne chemische Reaktion und Konstanz des Verhältnisses Basis zu Säure; 2. Unabhängigkeit dieses Verhältnisses von der Masse des anderen berührenden Körpers, also hier des Wassers.

Der Vorgang der Lösung und Ausscheidung eines Neutralsalzes verdient demnach wohl eine nähere Betrachtung, da

¹⁾ Z. B. bei den physikalisch-chemischen Untersuchungen des Chlorkalciums, Chlormagnesiums, des Gipses, Eisenchlorids, der Alaune, des Magnesiumsulfats, Natriumsulfats usw.

derselbe ja von grundlegender Bedeutung für alle sich darauf aufbauenden Spezialuntersuchungen sein muß, indem sich nur aus der richtigen Vorstellung dieses Vorganges auch eine richtige Voraussetzung für Behauptung und Beweisführung beim Experiment ableiten läßt.

Die Unterschiede zwischen den bisherigen Annahmen und den tatsächlichen Vorgängen beim Lösen habe ich für das Kupfersulfat in zwei miteinander vergleichbaren Diagrammen wiedergegeben, so daß die wichtigen Unterschiede zwischen Konzentrationswerten auf Salz bezogen und der Ungleichheit der Komponentenverhältnisse sich leicht und schnell übersehen lassen.

Der zugrunde liegende Vorgang ist folgender: Ein bestimmtes Gewicht Kupfervitriol ($\text{CuOSO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) = S werde in der genau zur Lösung ausreichenden Menge Wasser = W gelöst und ohne Änderung der Temperatur durch Entziehung des Lösungsmittels die gesamte Menge festen Salzes, als solches zurückgewonnen.

Für die beiden, diesen Vorgang wiedergebenden Diagramme gilt allgemein das Folgende:

Unterhalb der Zeitlinie 0—0 sind die in Flächen ausgedrückten festen Phasen, oberhalb derselben die Flächen der flüssigen Phasen und der Gasphasen (links und rechts von $b_2 c_1$), so daß bei Beginn der Lösung $a a_1$ die angewandte Menge Salz = S , $a a_2$ die Gesamtmenge des nötigen Lösungsmittels Wasser = W bezeichnet.

I. Diagramm A nach der bisherigen Annahme der Lösung und Rekrystallisation der Salzmenge S . In der Zeit $a b$ ist S vollkommen in Lösung gegangen, der Lösungsvorgang, nicht proportional der Zeit erfolgend, ist daher durch die gebogene Linie $a b_1$ angedeutet.

Die Fläche $a b a_1 b_2$ gibt daher den geometrischen Ort aller auf $a b$ errichtbaren Ordinaten, die zugleich allen möglichen Lösungsstärken entsprechen bis zur abgrenzenden Ordinate $b b_2$, die Ordinate der der Gesamtmenge S entsprechenden gesättigten Lösung.

Bei Übergang des Lösungsmittels in die Dampfphase links von $b_2 c$ tritt der Menge austretenden Wassers proportional

das Salz wieder aus, so daß nach z. B. der Zeit $b c$ in c die flüssige Phase $c c_1$ wieder $= a a_1$ geworden ist.

II. Diagramm B nach der tatsächlichen chemischen Zersetzung und dem stetigen Ungleichheitsverhältnis an Komponenten $\text{CuO} < \text{SO}_3$. In der Zeit $a b$ ist der größte Teil der Salzmenge, jedoch in ungleichen Komponentenmengen an CuO und SO_3 , in das Gelöste — die flüssige Phase — übergetreten und zugleich eine geringe Menge fester Phase $b b_3$ als basisches Salz zur Abscheidung gelangt. Die Fläche $a b a_2 b_2$ ist daher kleiner als bei Diagramm A, die Ordinaten gleichfalls und die Lösung enthält in den beliebigen Zeitintervallen zwischen $a b$ stets die Komponenten im Verhältnis $\text{CuO} < \text{SO}_3$.

Die Ordinate $b b_2$ entspricht daher gleichfalls nicht dem für Diagramm A geltenden Ausdruck der gesättigten Lösung.

Bei Entziehung des Lösungsmittels tritt in der Zeit $b c$ eine nicht proportional der Zeit entsprechende Menge desselben aus.

Das Flächengebiet der sogenannten gesättigten Lösung $b b_2 c$ enthält in jedem Zeitintervall eine veränderte Zusammensetzung mit Zunahme des Verhältnisses $\text{SO}_3 < \text{CuO}$ in der Richtung nach c . Die flüssige Phase wird nicht $= 0$, sondern es bleibt für die entsprechende Versuchstemperatur eine rückständige flüssige Phase, wiedergegeben durch den Abstand $c c_3$.

Die feste Phase ist dementsprechend (infolge des Austritts basischen Salzes $b b_3$) nicht wieder gleich $S = a a_1$ geworden, sondern $= c c_1$, so daß die Differenz $c_1 c_1'$ bleibt.

Diese wesentlichen Unterschiede zeigen also, daß von Beginn des Versuches an bis zu Ende nirgends die Berechtigung vorliegt, die Versuchsmenge festen Salzes (oder umgerechnet auf Anhydrid), sowie Teilunterschiede desselben in Form von Konzentrationszeichen bei den Beziehungen zu den im Gelösten ermittelten Eigenschaften anzuwenden und in Form allgemeiner Zeichen in den Formulierungen zu benutzen. Es erhellt auch hieraus, daß die Begriffe von Lösungstension, Lösungsgeschwindigkeit, Löslichkeitsmaximum, Kristallisationsgeschwindigkeit von ganz anderem Standpunkt aus zu behandeln sind. Die betreffenden hierher gehörigen ausgeführten Messungen und Bestimmungen entsprechen daher durchaus nicht den tatsächlichen Verhältnissen.

59. Aus meinen Gehaltsbestimmungen der Komponenten von Neutralsalzen in Lösung ergibt sich daher, daß mit dem bisher üblichen Begriff sogenannter gesättigter Lösungen eine falsche Vorstellung verknüpft ist und somit auch bei diesen „Lösungsformen“ die theoretischen Betrachtungen über die Unterschiede der physikalischen Eigenschaften gegenüber denen der verdünnten Lösungen in falsche Bahnen geleitet wurden.

Aus den bekannten Erscheinungen wurde bisher geschlossen, 1. daß eine sogenannte gesättigte Lösung eines Neutralsalzes eine, Wasser und Salz enthaltende Lösung sei, welche bei der Sättigungstemperatur keine weiteren Mengen an Salz als solches aufzunehmen vermag, stets eine ganz bestimmte Zusammensetzung besitze; 2. bei der Entziehung des Lösungsmittels dagegen eine, von der Natur des Salzes abhängige, dem austretenden Wasser stets proportionale Menge an Salz wieder abscheidet¹⁾, so daß die Lösung stets die dem Sättigungspunkte entsprechende Zusammensetzung und dementsprechend die gleichen physikalischen Eigenschaften beibehält. Als selbstverständlich galt dann 3., daß die Lösung vor wie während des Verlaufes der Kristallisation die Komponenten des Salzes in gleichem Verhältnis enthält, d. h. daß stets

$$\frac{\text{Basis}}{\text{Säure}} = \text{konstant.}$$

Aus diesen Annahmen, welche für die Theorie der Salzlösungen mit die Grundlage bilden, ergab sich dann die Folgerung, 4. daß alle, bei der Temperatur t^0 bestehenden gesättigten Lösungen eines Neutralsalzes stets dieselbe Zusammensetzung haben müssen, gleichgültig auf welche Art diese Lösungen hergestellt werden. 5. Selbstverständlich sollten dann alle diese auf verschiedene Art hergestellten Lösungen von der Temperatur t die gleichen physikalischen Eigenschaften zeigen müssen. Betreffs der Herstellung (unter 4) wäre es also gleichgültig, ob die Lösung entstanden sei durch a) Sättigen resp. Behandeln von

¹⁾ Tabelle XXIII und XXIV zeigen das unzutreffende dieser Annahme.

Wasser mit einen Überschuß von Neutralsalz bei der Temperatur t , bis keine Verminderung an festem Salze mehr stattfindet; b) Entziehen des Lösungsmittels aus einer nicht gesättigten Lösung bei der Temperatur t ; c) durch Eindampfen bei einer höheren Temperatur als t^0 und Abkühlen bis t^0 .¹⁾

Alle diese Folgerungen und Behauptungen unter 1—5 sind nun unzutreffend und haben eine Anzahl von Unstimmigkeiten bei der Feststellung und Vergleichung physikalischer Eigenschaften verschiedene Erklärungen gefunden — die selbstverständlich nicht auf Abweichungen in der Zusammensetzung sondern auf Wirkung verschiedener Kräfte innerhalb des Gelösten zurückgeführt wurden, Erklärungen mit Nebenhypothesen, Einfügung von Faktoren oder Koëffizienten, die, statt zu klären, ein immer mehr sich trübendes und zusammengesetztes Bild über den Zustand in Lösung hinterlassen haben.

60. Ganz entsprechend den gefundenen Ungleichheitsverhältnissen an Komponenten und der infolgedessen nicht = 0 werdenden Lösungsphase bei Verdunstung des Lösungsmittels, zeigen denn auch die Ausscheidungen der Kristalle charakteristische Unterschiede, die ich in einer abgeordneten Mitteilung an anderer Stelle für eine Anzahl Salze nachweisen werde unter Beigabe der nötigen Photogramme. Einige beim Kupfersulfat auf diese Weise von den fraktionierten Kristallisationen entnommene Photogramme zeigen deutlich den Zusammenhang zwischen Art der Kristallisation, der Formänderung der Kristallindividuen mit der veränderten Zusammensetzung der Lösungsphasen, die, derselben Lösung entstammend und unter ganz gleichen Bedingungen nacheinander aus derselben bei fortgesetzter Entziehung des Lösungsmittels und partieller Kristallisation entstanden sind.²⁾

Man erhält so zuletzt Kristalle, welche nicht mehr trocken werden infolge der freien sich anreichernden Schwefel-

¹⁾ Selbstverständlich unter Einhaltung aller, den Eintritt einer als Übersättigung bezeichneten Form der Salzlösungen vorbeugenden Maßregeln.

²⁾ Gleich große Volumen der Lösungen in derselben Kristallisationschale bei gleicher Verdunstungsoberfläche.

säure, während die ersten Kristallisationen noch die bekannte Erscheinung der Dehydratation in trockner Luft — der Verwitterung zeigen. Vielfache hierauf bezügliche Beobachtungen finden hier ihre einfache Erklärung, wozu auch die Erscheinung von oftmals nicht mehr kristallisierenden reinen Mutterlaugen gehört.¹⁾

Die Photogramme 1, 2 und 3 geben die Strukturverhältnisse und die Formenänderung wieder, welche auf solche Weise nacheinander aus der Lösung erhalten wurden, die bereits in Tabelle XIV A, B und C behandelt ist.

Die Kristallisationen entsprechen daher diesen Lösungsphasen, die bei fortgesetztem Eindampfen, nach der Kristallisation und Abkühlung auf ihre Zusammensetzung untersucht wurden. Der leichteren Vergleichung wegen sind daher bei den Photogrammen diese Zusammensetzungen der zugehörigen Lösungsphasen, in denen die Kristallisation stets unter den gleichen Bedingungen stattfand — nebst Molekulargehalt und Molekularverhältnis — nochmals beigefügt.

Die zuerst zur Lösungsphase A gehörige Kristallisation zeigt noch eine Zahl von Einzelindividuen, die von einem Kristallisationszentrum aus sich zu den bekannten, dem Kupfervitriol charakteristischen rautenförmigen Formen ausgebildet haben.

Mit der, durch weiteres Entziehen des Lösungsmittels bedingten Steigerung des Ungleichheitsverhältnisses $\text{SO}_3 > \text{CuO}$ nimmt die Kristallisation schon ein zerrissenes Gefüge an, die Formen bleiben schmal und nehmen mehr prismatische Gestalt an mit der charakteristischen Kombination an den schiefen Endflächen (aus Lösungsphase B).

Die fernere Entziehung (Lösungsphase C) gibt dann noch längere und dünnere, recht undeutliche, zackige und gestreifte Formen, die sich oft sternförmig gruppieren und am Rande der Lösung starke Effloreszenz geben, ohne (infolge des Gehaltes an freier Schwefelsäure) zu trocknen.

61. In der vorläufigen Mitteilung (1901 a. a. O. S. 554 Absatz 3) habe ich schon auf andere Arbeiten hingewiesen,

¹⁾ Mutterlauge im Sinne der Annahme wie bei Gerlach a. a. O. S. 8.

Lösungsphase A.

	g	Mol.-g	Mol.-Vrh.
CuO =	7,7434	0,09802	1,0
SO ₃ =	7,8120	0,09830	1,003
H ₂ O =	84,4446	4,7228	48,182

Lösungsphase B.

	g	Mol.-g	Mol.-Vrh.
CuO =	7,6891	0,09733	1,0
SO ₃ =	7,8922	0,09931	1,020
H ₂ O =	84,4187	4,7213	48,508

Lösungsphase C.

	g	Mol.-g	Mol.-Vrh.
CuO =	7,4246	0,09398	1,0
SO ₃ =	9,2923	0,11692	1,244
H ₂ O =	83,3831	4,6634	49,621

Kristallisation aus derselben Ausgangslösung in drei aufeinanderfolgenden Phasen nach jedesmaliger Entziehung eines Teiles des Lösungsmittels.

welche der Erforschung der Ursache der Unstimmigkeiten gewidmet waren, und muß ich hierauf näher zurückkommen.

Die allgemeine Annahme des vollkommenen Überganges der Neutralsalze in Lösung beherrschte natürlich auch lange Zeit die eigene Bewertung aller Resultate meiner Arbeiten, welche ausgeführt wurden, um die Ursachen festzustellen, warum die Analysen Wertunterschiede zeigten, die auch von mir — eben auf Grund der herrschenden Annahme — als Unstimmigkeiten angesprochen werden mußten, genau so, wie alle die erhaltenen Abweichungen in den Eigenschaftsgrößen der verschiedensten physikalisch-chemischen Untersuchungen.

Im Zusammenhang damit standen noch die beobachteten Unregelmäßigkeiten, die bei den präparativen Arbeiten, bei Herstellung der reinen Neutralsalze sich bemerkbar machten, z. B. daß die aus verschiedenen Verdünnungen nach der Konzentration entstehenden Kristallisationen eigenartige Formänderungen erlitten und die Kristallisationen selbst keine Proportionalität gegenüber den Mengen entzogenen Lösungsmittels zeigten.¹⁾ Die bezüglichen Arbeiten wurden daher auf falsche Wege geleitet, indem mir vorläufig nur die Annahmen blieben, daß

1. entweder geringe Mengen anderer bekannter Metallsalze mit sehr ähnlichen Eigenschaften der betreffenden Metallverbindung die Ursache sein könnten (wie dies ja bei Nickel- mit Kobaltsalzen z. B. bekannt ist) oder daß

2. noch nicht bekannte Fremdkörper durch ihre Anwesenheit die Verschiebung der Komponentenverhältnisse in den gewogenen abgeschiedenen Verbindungen veranlaßten.

Eine große Zahl vor Jahren in dieser Richtung mit Neutralsalzen und deren Lösungen ausgeführter Untersuchungen, die sehr zeitraubend waren, da sie zum Teil große Mengen Versuchsmaterial beanspruchten und unter sehr verschiedenen Bedingungen ausgeführt werden mußten, ergaben aber immer das gleiche Resultat. Die durch Serienbestimmungen kon-

¹⁾ Auf die gleichzeitig gemachten Beobachtungen der Schlierenbildung in der Lösung an den Kristallflächen komme ich später zurück.

trollierten analytischen Methoden genügten stets, um bei der Analyse der festen Neutralsalze die Äquivalenz von Basis zu Säure festzustellen, während die Unstimmigkeiten stets bei der Analyse der Lösungen sich zeigten und diese Unstimmigkeitsgrößen mit dem Verdünnungsgrade sich änderten.

62. In voller Übereinstimmung damit stand die weitere Beobachtung, daß auch sogenannte Standardlösungen, welche den Studierenden zu den Analysen gegeben wurden, bei sorgfältig ausgeführten Arbeiten die Differenzen zeigten, wie ich sie allgemein fand, während wiederum die zu diesen Lösungen benutzten Neutralsalze bei der direkten Analyse eine gute Übereinstimmung im Äquivalentverhältnis von Basis zu Säure ergaben.

Somit schieden die beiden Annahmen aus, wonach die Ursache der Unstimmigkeiten auf geringe Mengen schwer zu trennender Beimengungen bekannter oder unbekannter begleitender Salzmengen hätte zurückgeführt werden können, denn diese Differenzen konnten durch geeignete Verfahren, wie z. B. Konzentration großer Mengen verdünnter Lösungen usw. so gesteigert werden, daß auch ursprünglich vorhandene kleine Mengen von Fremdkörpern genügend angereichert sein mußten, um ihre Gegenwart bei Prüfung der physikalischen Eigenschaften, wie z. B. bei der fortlaufenden spektroskopischen Untersuchung erkennbar zu machen. Diese konnten daher nicht die Ursache sein für die auf solche Weise sehr beträchtlich gesteigerte Ungleichheit der Gehalte an Basis und Säure. In Tabelle XXI zeigt z. B. die Lösung VI deutlich die beträchtlichen Änderungen der Komponentenverhältnisse, die auf diese Weise erreicht werden können.

Die titrimetrischen Bestimmungen des Kupfers in solchen verdünnten Lösungen geben selbstverständlich gleichfalls ein Zuwenig an abgewogenem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, und so steht denn auch die neuere Beobachtung von L. Moser damit in vollkommener Übereinstimmung, wonach die titrimetrischen Bestimmungen nach Methode de Haën stets ein Zuwenig anzeigen, sobald das Verdünnungsverhältnis von 0,5 g Salz auf 100 ccm H_2O überschritten wird. (Ztschr. analyt. Ch. 43, 597.) Mittels der gewichtsanalytischen Bestimmungen sind diese

Differenzen schon bei viel größeren Konzentrationen nachweisbar. Es beginnt eben hier erst für die Titration die Genauigkeit, die die Differenzen erkennbar macht, während diese Differenzen bei den größeren Konzentrationen nicht zu Tage treten, obschon sie vorhanden sind. Vor Benutzung titrimetrischer Bestimmungen, die doch jedenfalls nur benutzt wurden, um schnell vorwärts zu kommen in der Arbeit, hätte man daher deren Empfindlichkeit gegenüber den so empfindlich arbeitenden physikalischen Methoden wohl erst prüfen müssen. Hierdurch schon hätten eine Reihe Unstimmigkeiten eine Erklärung gefunden. Titrimetrische Bestimmungen sind nur in besonderen Fällen mit gewichtsanalytischen Bestimmungen konkurrenzfähig, sonst würde denselben in den Untersuchungslaboratorien eine viel bevorzugtere Stellung angewiesen sein neben den, viel Zeit beanspruchenden, aber genauen gewichtsanalytischen Bestimmungen.

63. Die weitgehenden, auf alle Neutralsalze sich erstreckenden Folgerungen, wie ich dieselben unter Abschnitt 84 in kurzen Sätzen zusammengefaßt habe, finden nun durch eine große Zahl von Beobachtungen im physikalisch-chemischen Arbeitsgebiete und in einer Anzahl Angaben und Vorschriften der synthetischen und analytischen Chemie volle Bestätigung. Nur der Umstand, daß alle diese Beobachtungen von Unregelmäßigkeiten und Erscheinungen anders gedeutet, nicht genauer verfolgt wurden oder absichtlich mit den erforschten Ursachen zurückgehalten wurde (wofür in der technischen Chemie mancherlei Beweise vorliegen und deren Nichtveröffentlichung eine berechnigte Begründung findet), ist die Ursache, daß diese allgemeine chemische Dissoziation nicht die allgemeine Berücksichtigung bereits gefunden hat.

Es ist daher notwendig, auf diese bereits von anderen Seiten gemachten Beobachtungen hier näher einzugehen, nicht allein um meine angeführten Behauptungen und Folgerungen zu unterstützen, sondern weil eben dieser allgemeinen Wirkung des Wassers eine zu große Bedeutung zukommt, sodaß mit dieser in Zukunft notwendig gerechnet werden muß.

Außerdem liegen ja auch im physikalisch-chemischen Arbeitsgebiete selbst eine Reihe Arbeiten vor, die sich mit

solchen Unstimmigkeiten oder abweichend beobachteten Eigenschaften beschäftigt haben, und es ist interessant genug zu sehen, wie man in einzelnen Arbeiten sich dieser Abweichungen entledigte, d. h. dieselben auf falsche Ursachen zurückführte und mittels Nebenhypothesen der herrschenden Anschauung über den Zustand der Salzlösungen anzupassen sich bestrebte. Ist man doch sogar so weit gegangen, aus einseitigen analytischen Bestimmungen den Beweis erbracht zu haben, daß unter gewissen Umständen kolloidale Niederschläge freie Metallionen (z. B. des durch Wasser so leicht zersetzbaren metallischen Bariums) mit niederreißen sollen. Auf die bezügliche Arbeit, die unbeanstandet in Ztschr. f. physik. Ch. Aufnahme gefunden, komme ich später genügend zurück. Desgleichen sind kurzweg eine Reihe Erscheinungen mit gleichzeitigem freiem Bestehen von Basis und Säure in Lösungen erklärt worden und auch diese Behandlung der Frage der hydrolytischen Dissoziation wird noch besondere Berücksichtigung finden. (Abschnitt 69.) Bei der Vielseitigkeit, mit welcher die sogenannte Neutralsalzlösung in der präparativen analytischen, technischen und in den letzten Dezennien besonders noch in der theoretischen Chemie zur Benutzung gelangten, mußte es ja selbstverständlich erscheinen, daß solche Unregelmäßigkeiten sich der Beobachtung nicht entziehen konnten, und diese Beobachtungen werden sich noch vermehren, wenn man denselben jetzt rührig nachforschen wird auf Grund der Tatsache, daß der als Lösung bezeichnete Vorgang stets als Teilprodukt eines chemischen Prozesses aufzufassen ist unter der gegenseitigen Einwirkung von Neutralsalz und Wasser, genau so, wie wir von einer großen Zahl anderer Prozesse wissen, daß der Vorgang der Vereinigung oder Umsetzung niemals vollkommen quantitativ verläuft, sowohl bei der Erzielung eines Additionsproduktes (einer Synthese) oder wechselseitiger Umsetzungsprodukte.¹⁾

Auf den experimentellen Teil der Untersuchungen von Guldberg und Waage werde ich noch ausführlicher später einzugehen haben.

¹⁾ Siehe das über Resterscheinungen Gesagte bei Ostwald, Elektrochemie S. 761.

Zur Zeit der Veröffentlichung der vorläufigen Mitteilung (1901) hatte ich bereits 10000 Einzelbestimmungen physikalisch-chemischer Arbeiten nachgeprüft, diese Zahl hat sich bis jetzt mehr als verdoppelt. Dabei war es notwendig, auch alle rein kritischen Arbeiten mit zu berücksichtigen. Daß bei letzteren nichts gewonnen worden ist, da die gegenseitigen Anschauungen und Beweisführungen auf die gleiche falsche Voraussetzung des tatsächlich nicht vorhandenen Konzentrationsgehaltes sich gründen, werde ich an einigen Beispielen zeigen (Abschnitt 76). Alle die beobachteten Unstimmigkeiten zeigen in ihrer Beeinflussung der Eigenschaften genau das, was infolge einer chemischen Dissoziation der Salze durch das Lösungsmittel Wasser notwendig eintreten muß. Auch diese Unstimmigkeiten sind durchgehends bei physikalisch-chemischen Untersuchungen beobachtet — sie unterscheiden sich nur quantitativ, so daß sie bei nicht sehr empfindlichen Methoden verschwindend klein werden, bei Benutzung sehr empfindlicher Methoden sich auch beim Chlornatrium erkennbar machen, dem Salze, dem die größte Avidität der Komponenten zu einander zukommt.

Die als Unstimmigkeiten betrachteten Zahlenergebnisse auf Grund der Annahme des vollkommenen Überganges eines Neutralsalzes in die flüssige Form, welche Unstimmigkeiten notwendig gefunden werden mußten, wenn die Nicht-äquivalenz von Basis und Säure im „Gelösten“ vorhanden ist, stehen mit allen nachfolgenden Angaben und Beobachtungen in engster und folgerichtiger Beziehung.

64. Es war mir bei der Bestimmung zahlreicher Volumgewichte an Lösungen von Neutralsalzen aufgefallen, daß tatsächlich verschiedene „Lösungen“ desselben Neutralsalzes erhalten wurden, welche bei gleichen Volumgewichten einen verschiedenen Gehalt an Komponenten im Gelösten nach den Analysen auswiesen.

Dieser Widerspruch in den Ergebnissen wird nun vollständig erklärlich, wenn wir die Vorgänge kurz hier betrachten, welche z. B. bei der fortlaufenden Konzentration zweier verschieden starker Verdünnungen desselben Salzes in bezug auf die eintretende Zusammensetzungsänderung verfolgen.

Nach den bisher üblichen Annahmen muß allen verdünnten

Lösungen bei einem bestimmten Volumgewicht genau eine gleiche Zusammensetzung entsprechen und diese Annahme ist ja auch die Grundbedingung, wenn es sich bei Eigenschaftsbestimmungen um die Betrachtung der Beziehung von Eigenschaften der verdünnten mit den konzentrierten Lösungen handelt.

In Wirklichkeit sind nun die Vorgänge bei der Konzentration andere, und die zum Teil noch geringen Differenzen haben beim gleichzeitigen Mangel an genauen Analysen dazu geführt, die abweichenden Beobachtungen anders zu deuten, als dies der Wirklichkeit entspricht.

Wenn wir die gleiche Menge Neutralsalz S in zwei verschiedenen großen Mengen Wasser L und L_1 lösen, so tritt in beiden so erhaltenen verdünnten Lösungen eine verschieden große chemische Dissoziation ein. Wir erhalten daher zwei Lösungsphasen — statt Lösungen — die eine verschiedene Menge, wie z. B. beim Kupfersulfat an Basis und Säure enthalten, zugleich auch in einem verschieden großen Verhältnis und zwar stets $\text{SO}_3 > \text{CuO}$. Bei der eintretenden Konzentration beider Lösungen erhalten wir nun Verschiebungen in den Gehaltsverhältnissen derart, daß gleichzeitig mit der Abnahme des Lösungsmittels ein Anwachsen des Verhältnisses $\text{SO}_3 > \text{CuO}$ stattfindet.

Die Volumgewichte der Anfangsverdünnungen werden fortlaufend größer und erreichen ein erstes Maximum an den Punkten, bei welchen in beiden Lösungsphasen die Kristallisation beginnt. Aber sowohl die Zusammensetzung wie die Volumgewichte sind bei Beginn der Kristallisation verschieden, selbstverständlich auch bei Vermeidung des Zustandes sogenannter übersättigter Lösungen. Es entstehen somit zwei ganz verschiedene, bisher als sogenannte gesättigte Lösungen angesprochene Zustandsformen.

In dem Maße als diese verschieden verdünnten Lösungen mit verschiedenen, ungleichäquivalenten Mengen an CuO und SO_3 durch Entziehen des Lösungsmittels immer größere „Konzentration“ erfahren, müssen dieselben auch alle die Punkte gleicher Dichten fortlaufend annehmen, wie dies in dem Diagramm Abschn. 54 leicht zu verfolgen ist, in welchem z. B.

die Schnittpunkte von C_{II} V_{II} mit der Verbindungslinie C_{VI} S_I die Stellen angeben, wo die verschieden zusammengesetzten Lösungen C_{III} C_{IV} C_V und C_{VI} das gleiche Volumgewicht der Konzentration C_{II} erreicht haben beim Verdampfen der Lösungen, ohne daß die Zusammensetzung dieser Lösungsphasen die gleiche geworden ist. Es ist von prinzipieller Bedeutung, sich in der Zukunft bei Bestimmung der Eigenschaften von sogenannten Salzlösungen über dieses scheinbar paradoxe Verhalten klar zu werden, wenn nicht weiter auf Irrwegen gewandelt werden soll.

In ähnlicher Weise können die sämtlichen Lösungen (deren Volumgewichte und Gehaltsbestimmungen in Tabelle XII zusammengestellt sind) durch Konzentrationen in eine gesättigte Lösung verwandelt gedacht werden. Diese Lösungen müssen daher dann eine große Zahl wachsender Volumgewichte annehmen, die allen Lösungen gemeinschaftlich, ohne daß die Zusammensetzung die gleiche würde.

65. Die hierbei zu beobachtenden verschiedenen Ergebnisse betreffend die Kristallisation des sich ausscheidenden Neutralsalzes bei Überschreitung der verschiedenen Sättigungspunkte durch weitere Entziehung des Lösungsmittels und die Formänderungen der Kristalle in Art und Größe der Kombinationsflächen, der Art der Gruppierung der Einzelindividuen und deren Verwachsungen stehen zugleich in engem Zusammenhang mit der Zusammensetzung und Änderung der Zusammensetzung der Lösungsphasen. An der Hand von Photogrammen solcher Kristallisationen werde ich unter gleichzeitiger Beifügung der Analysenwerte der veränderten Zusammensetzung dies an anderer Stelle deutlich vor Augen führen.

66. Die sogenannten übersättigten Lösungen sind daher auch etwas anderes, als was sie nach bisherigen Annahmen sein sollten, und somit werden später auch die bezüglichen theoretischen Erklärungen über diese so eigenartige Zustandsform wesentliche Änderung erfahren, so daß wir es dann auch hier nicht mehr mit einer Anomalie gegenüber dem allgemeinen Verhalten der Salzlösungen zu tun haben.

67. In voller Übereinstimmung mit den sich verändernden Komponentenverhältnissen stehen die bei der Bestimmung der Tropfengewichte von Neutralsalzlösungen gemachten Beobachtungen, ferner die Beeinflussung der Größe der Cohäsion, Adhäsion und Reibung, denn durch den ungleichen Austritt der Komponenten mußten sich rückwirkend auch alle diese Kraftgrößen ändern. Auf die betreffenden Experimentaluntersuchungen von Kanitz, Rosset, Harnack komme ich im Zusammenhang zu sprechen. Die kritische Art, in welcher z. B. Whatmough die Beobachtungen von Harnack widerlegte, wird dabei eine besondere Beachtung finden müssen. Hierher gehören dann auch die Arbeiten von H. Euler (anschließend an die Arrheniussche Formel $H(x, y) = A^x B^y$), Melde, Mützel, Goldstein, Dorsey, Trinsberg u. a.).

68. Auch die wichtigen Beobachtungen von Soret (1869), Spring (1899), Picton und Lindner (1892), daß frisch hergestellte Lösungen trüb sind, hat nicht genügende Beachtung gefunden und steht vollkommen im Einklang mit der eben oft sehr gering erscheinenden, indessen oft gar nicht so unbeträchtlichen chemischen Dissoziation. Der Nachweis gelingt sehr gut entweder dadurch, daß man nach Spring den Lichtkegel von einer Beleuchtungslinse in der Flüssigkeit seitlich beobachtet oder ein Spaltbild durch die Lösung sendet. Die neuerdings ausgebildete Methode der Sichtbarmachung ultra-mikroskopischer kleiner Teile nach Siedentopf dürfte hier ein wichtiges Kontrollmittel für die Zukunft bilden. In der ersten feinen Verteilung, in der die festen Phasen sich abscheiden, sind dieselben, selbst wenn sie gefärbt sind, sehr schwierig zu erkennen, so sieht das lebhaft grüne basische Kupfersulfat in den einzelne Kristallindividuen farblos aus.

69. Unter den Erklärungen, welche ein weitausreichendes Mittel zu vielen andern Erklärungen bieten müssen, befindet sich auch die der hydrolytischen Dissoziation der Salzlösungen. Ich habe mich vergeblich bemüht, einen sachlichen, auf Zahlen gegründeten Beweis in der Literatur zu finden, ich habe nur folgendes feststellen können: 1. Gewisse Salzlösungen der Neutralsalze zeigen die Eigentümlichkeit der alkalischen oder sauren Reaktion; 2. Hieraus wird abgeleitet, daß, da die Neutralsalze mit äquivalenten

Mengen an Basis und Säure in die Lösung übergetreten sind, infolgedessen 3. ein Teil der Basis oder Säure sich in Freiheit befinden. Bis hierher mag die Schlußfolgerung gelten, obschon der Übertritt mit äquivalenten Mengen in die Lösung nicht mehr korrekt ist; nun kommt der weitere Schluß 4.: somit muß auch der andere Bestandteil sich frei neben dem ersteren befinden und so muß 5. der auf den Farbstoff z. B. agierende Teil der Basis oder Säure in der Lösung einen vorherrschenden Einfluß besitzen. Weiter ist nun gefolgert 6.: da Basis und Säure in den in Freiheit gesetzten Teilen auch einander äquivalent sind, so kann die quantitative chemische Analyse keinen Aufschluß darüber geben, mithin unterläßt man sie überhaupt. Nun ist es in den analytischen und technischen Laboratorien wohl bekannt, und wird stets darauf Rücksicht genommen, daß die Salze, welche, vom Standpunkt der neueren chemischen Theorien über Salzlösungen, bei der Lösung besonders stark die sogenannte hydrolytische Dissoziation — Spaltung in freie Säure und freie Basis nebeneinander — zeigen sollen, diese Komponenten gar nicht in äquivalenten Mengen mehr im Gelösten enthalten, sondern einfach als durch Wasser chemisch zersetzt betrachtet werden.

Es ist daher in der Tat gar nicht so schwer, für alle derartigen Salze diese Ungleichheit der Äquivalenz im Gelösten nachzuweisen. Man könnte hier daran erinnern, daß die Größe dieser hydrolytischen Dissoziation ja für eine Anzahl Salze sogar zahlenmäßig bestimmt worden sei.

Greifen wir die von Nernst (Theor. Chem. S. 486) angeführten Bestimmungen heraus, so ist die hydrolytische Dissoziation bestimmt für

Na_2CO_3	= 3,17 %
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$	= 3,05 „
KCN	= 1,12 „
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	= 0,5 „
CH_3COONa	= 0,008 „.

Die Art jedoch, auf welche diese Zahlen gefunden wurden, gibt aber gar nicht den Beweis, daß ebensogut eine Lösungsphase (was tatsächlich der Fall ist) mit ungleichen Komponentenmengen das Versuchsmaterial bildeten,

denn diese Salze zeigen alle die quantitativ feststellbare chemische Dissoziation. Der Beweis der hydrolytischen Dissoziation ist dann erbracht — und nur dann —, wenn die genaue Äquivalenz von Basis und Säure im Gelösten nachgewiesen ist. Das Präponderieren des einen Bestandteiles, wie angenommen wird, ist eine Wirkung des Massenüberschusses.

Merkwürdig bleibt, daß zugleich titrimetrische Bestimmungsmethoden gerade im physikalisch-chemischen Arbeitsgebiete bevorzugt worden sind (also doch andererseits die Neutralisation von Säuren und Basen durch Farbenumschlag eines Indikators als gehaltsbestimmende Methode Anwendung findet) und als genügend genau erachtet werden.

Diese feste Annahme tatsächlich eintretender hydrolytischer Dissoziation ist mir sogar brieflich gemacht worden zur einfachen Erklärung der von mir gemachten Bestimmungen. Es ist mir unverständlich, wie man an den Konzentrationszeichen dennoch festhalten konnte — ohne wenigstens für das Kupfersulfat alle gemachten Eigenschaftsbestimmungen als fehlerhaft anzuerkennen. Vielleicht ist man sich der Tragweite einer solchen Anerkennung wohl bewußt gewesen. Die erste Ungenauigkeit in der mir gemachten brieflichen Mitteilung besteht darin, daß der Unterschied in den Analysen des festen Neutralsalzes — welche die Äquivalentverhältnisse richtig ergeben (siehe vorläufige Mitteilung Tab. I S. 555 [1901] und die bei den Verdünnungsformen sich einstellende Abnahme, nicht nur an CuO , sondern auch an SO_3 , mit Bildung von kolloidalem Kupferhydroxyd nicht in Zusammenhang zu bringen sind, und die weitere Ungenauigkeit besteht darin, daß man trotz der anerkannten Verluste die Konzentrationszeichen und die darauf basierten Eigenschaftsbestimmungen als richtig beibehalten hat.

70. Die Veränderlichkeit frisch bereiteter „Lösungen“ von Neutralsalzen mit der Zeit, geschlossen aus den veränderten physikalischen Eigenschaften bei den Bestimmungen, hat gleichfalls zu verschiedenen Auslegungen geführt, wobei man sich aber, ohne quantitative Prüfung des Gelösten, immer an die Annahme einer

beim Lösen selbst entstandenen Neutralsalzlösung hielt. Die Angaben von E. Pfeifer, Arrhenius, Ostwald, Kohlrausch usw. werden in den betreffenden Abschnitten noch zur Besprechung kommen. Was die vielfach angenommene Einwirkung des Glases anbetrifft, so ist diese durchaus nicht von der Bedeutung in vielen Fällen, und nach dem dahingehend Mitgeteilten müßten bei den analytischen Arbeiten in Glasgefäßen sich ganz beträchtliche Fehler ergeben, was durchaus nicht der Fall ist.

Umgekehrt stehen diese Art Unstimmigkeiten in vollkommen richtigem Zusammenhang mit der chemischen Zersetzung durch das Lösungsmittel selbst. Nach genügender, für die Abscheidung der festen Phase erforderlicher Zeit geben daher die Gehaltsbestimmungen die ungleichen Verhältnisse an Komponenten zu erkennen.

71. Die Veränderlichkeit der „Lösungen“ beim Zurückgang nach dem Erhitzen auf die ursprüngliche Temperatur steht gleichfalls in engem Zusammenhang mit der chemischen Gehaltsänderung im Gelösten.

Daß daher F. Sack¹⁾ bei der Bestimmung der Leitfähigkeit einen beträchtlichen Zurückgang des Widerstandes beobachtete, erklärt sich einfach aus der Tatsache, daß beim Kochen der Lösungen eine beträchtliche Zunahme des Ungleichheitsverhältnisses $\text{CuO} < \text{SO}_3$ eintritt. Wie wenig hier eine chemische Analyse Vertrauen verdient, beweist die Angabe, daß das sich abscheidende basische Kupfersulfat von Sack als Kupferkarbonat (!) bestimmt wurde. Der Zurückgang des Widerstandes wurde auf Lösung von Glas zurückgeführt. Ausführlicher soll hierauf bei der Behandlung der Berechnung des Maximums der Leitfähigkeit nach Arrhenius Bezug genommen werden.

Auf die Fehler, die durch Erhitzen der Versuchslösungen in den Untersuchungen von W. Ostwald (1877), Arrhenius (1883) und G. Tammann (1885) entstanden sind, habe ich bereits hingewiesen (Abschnitt 37).

72. Auch die Eigenschaftsbestimmungen der sogenannten anorganischen Colloide gehören zu den Unter-

¹⁾ Wied. Ann. 43, 212 (1891).

suchungen, welche gewissermaßen eine Aufklärung über diese Art der halbfesten Körper geben sollen. Vom Standpunkt der analytischen Gehaltsuntersuchung aus, sind die bisherigen Arbeiten jedoch sehr revisionsbedürftig und es wird sich zeigen, daß hier niemals einheitlich-reine Körper vorliegen, solange dieselben die eigentümlichen Erscheinungen zeigen, welche diesen anorganischen Körpern die Bezeichnung Colloïde verschafft haben.

Dieses Untersuchungsgebiet ist ja auch in letzter Zeit durch E. Jordis besonders einer erneuten Bearbeitung unterzogen und bereits die ersten Arbeiten auf dem allerdings ebenso interessanten wie wichtigen und schwierigen Gebiete der Silikate und der Kieselsäure lassen schon erkennen, daß die Art der Herstellung der Colloïde selbst keine Gewähr dafür abgibt, daß tatsächlich, z. B. bei der Kieselsäure, diese selbst rein sich abscheiden. Es steht dies in vollständiger Übereinstimmung mit der ungleichen Zusammensetzung der Niederschläge überhaupt, indem durch gewisse Zusätze zu den Salzlösungen — den Lösungsphasen — eine Störung des Gleichgewichtszustandes hervorgerufen wird. (Es darf hier ja nur daran erinnert werden, daß die Kieselsäureabscheidung bei gewichtsanalytischen Methoden nicht als rein erachtet wird, sondern durch fortgesetztes resp. wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure und Auswaschen erst als reine SiO_2 in wägbaren Zustand zu bringen ist, da die sauren Silikate im Gefällten erst wiederholt zur Zersetzung gebracht werden müssen. Die so erhaltene SiO_2 ist dann aber auch nicht mehr colloïdal.)

73. Die Beobachtung von Maximas und Minimas bei Serienbestimmungen physikalischer Eigenschaften, z. B. der elektrischen Leitfähigkeit, gehört auch mit zu den sogenannten Unstimmigkeiten und sind diese auch einer näheren Besprechung hier zu würdigen, wenn bei den Beziehungen zwischen Gehalt zu elektrischen Energiewirkungen auch später ausführlicher noch darauf zurückzukommen ist.

Die experimentelle Beantwortung dieser Erscheinung auf Grundlage der veränderten Gehaltsverhältnisse ist nicht ohne Bedeutung, denn die Beobachtung von Kurvenknicken bei fortgesetzter Verdünnung, d. h. die Beobachtung

eines Anwachsens einer Eigenschaft trotz der Verdünnung — also künstlicher Verringerung an Masse des Gelösten, mußte ja bei der Merkwürdigkeit der Erscheinung auch weitgehende Folgerungen für die theoretische Betrachtung des Zustandes in Lösung zur Folge haben, und gerade diese scheinbare Anomalie — die eine besondere Bewertung der verdünnten Lösungen im Gefolge hatte, ist ja auch für die Beweisführung fortgeschrittener Jonisation und damit rückwärts wirkend als ein Beweis der tatsächlichen Jonisation überhaupt, von allergrößter Bedeutung geworden.

Ein passendes Beispiel für die Berechnungen bieten auch hier schon die wenigen Verdünnungsformen der Tabelle XIII, die den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt sind. (Siehe Tabelle XXV, S. 448).

Bei den Leitfähigkeitsbestimmungen sind entsprechend der Einrichtung des Apparates stets gleich große Schichten zwischen den Elektroden vorhanden. Die Differenz zwischen spezifischem Gewicht und Volum außer Betracht gelassen, sind in der Tabelle die Werte für je 10 g Lösung, entsprechend also einer Schicht von ± 10 ccm zusammengestellt; Spalte 2, 3 und 4 enthalten die auf CuO und SO₃ umgerechneten Gehalte, wie dieselben als CuSO₄ ohne Verlust nach Annahme in Lösung sich befinden würden. Spalte 5, 6 und 7 geben die entsprechenden Werte für 10 g, umgerechnet nach den Analysenzahlen, und Spalte 8, 9 und 10 geben die Differenzen an CuO, SO₃ und H₂O, wie dieselben sich aus Annahme und Analysen ergeben, also die Mengen an CuO und SO₃, die tatsächlich weniger als nach Annahme nach der Verdünnung vorhanden sind, und die Mengen H₂O, die mehr enthalten sind.

Im Anschluß an die Berechnungen der Verdünnungsformen aus festem Salz und Wasser sind auch die gleichen Berechnungen für 10 g Lösung durchgeführt für die Verdünnungsformen in Tabelle XIV, wo von einer gegebenen Lösung ausgehend drei Verdünnungen hergestellt wurden.

Die Vergleichung der Werte hier ist um so lehrreicher, als zugleich sich zeigt, zu welchen ganz verschiedenen Werten man gelangt, je nachdem von der Bestimmung des CuO oder der SO₃ die Gehalte abgeleitet werden.

B) nach der Verdünnungsreihe Tabelle XIV.

	Angenommener Gehalt nach der Cu_2 -Bestimmung (Nr. 174)	Gehalte nach Analysen Nr. 184—187		Differenzen zwischen Analysen	Annahme und
240	VII	0,57309	—	0,57312	—
		—	0,57051	—	—
		—	—	0,57774	—
		—	8,85039	—	8,84914
241	VIII	0,09354	—	0,10719	—
		—	0,09409	—	—
		—	—	0,10914	—
		—	9,98124	—	9,78367
242	IX	0,05151	—	0,05876	—
		—	0,05181	—	—
		—	—	0,06236	—
		—	9,98967	—	9,87888
243	X	0,03562	—	0,04113	—
		—	0,03574	—	—
		—	—	0,04494	—
		—	9,99286	—	9,91392

C) nach der Verdünnungsreihe Tabelle XIV.

	Angenommener Gehalt nach der SO_3 -Bestimmung (Nr. 174)	Gehalte nach Analysen wie oben		Differenzen	
244		0,57429	—	0,57312	+ 0,00107
		—	0,57772	—	(?)
		—	—	0,57774	—
		—	8,88479	—	8,84914
245		0,09373	—	0,10719	—
		—	0,09429	—	—
		—	—	0,10914	—
		—	9,98119	—	9,78367
246		0,05162	—	0,05876	—
		—	0,05192	—	—
		—	—	0,06236	—
		—	9,98974	—	9,87888
247		0,03560	—	0,04113	—
		—	0,03582	—	—
		—	—	0,04494	—
		—	9,99286	—	9,91392

In B sind die betreffenden aus der CuO -Bestimmung sich ergebenden Werte Spalte 2—4 mit den in Spalte 5—7 nach der Bestimmung beider Komponenten erhaltenen Werten zusammengestellt.

In C dagegen ist eine SO_3 -Bestimmung zugrunde gelegt.

Die so erhaltenen Unterschiede in den Gehalten, die selbstverständlich, je nach der einen oder andern Bestimmung, nur eines Komponenten erhalten werden müssen, widersprechen so sehr den wirklichen Verhältnissen, daß es kein Wunder ist, wenn auch bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die Messungen verschiedener Forscher beträchtliche Differenzen zeigen müssen, je nachdem sie sich der einen oder anderen Art der Gehaltsbestimmungen bedient haben.

Es ergibt sich daraus, daß bei den Leitfähigkeitsbestimmungen in Wirklichkeit die Lösungen noch verdünnter sind als sie es nach der Methode der Verdünnung sein müssen. Diese Verdünnung wirkt aber ungleichmäßig, indem mehr CuO aus der Lösung zugleich austritt als SO_3 , so daß in den Differenzen die Werte der Abnahme an CuO größere sind als von SO_3 , während natürlich für H_2O eine Zunahme eintritt. Eine solche ungleichmäßige Abnahme in den Komponentenmengen muß, da stets weniger SO_3 austritt als CuO , doch rückwirkend auf die Stromleitung werden, d. h. der Widerstand der Lösung wird geringer als die Proportionalität der Verdünnung fordert, oder umgekehrt, die Leitfähigkeit nimmt dann nicht proportional der Verdünnung ab, gibt also scheinbar eine Zunahme.

74. Aus den Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit sehr verdünnter Schwefelsäure ist (besonders nach den Arbeiten von F. Kohlrausch) bekannt, wie bereits sehr geringe Mengen an Säure die Zahlenwerte der Beobachtung beeinflussen, somit sind diese in den Lösungen sich ergebenden Gehalte von ungleicher Abnahme bei der Verdünnung die Ursache des scheinbaren Anwachsens der Leitfähigkeit, weil diese ja mit berechneten, tatsächlich aber nicht vorhandenen Mengen in Beziehung gebracht wurde.

Da wir es nun bei dem Gelösten nicht mit Lösungen von Neutralsalz zu tun haben, sondern mit Lösungsphasen, die

Basis, Säure und Wasser in einem bestimmten Gleichgewichtszustande enthalten, so ist ersichtlich, daß diese Lösungsphasen, die, (je nach der Art der Herstellung) verschieden labile Zustände besitzen, bei Einwirkung von Energieformen wie Wärme oder Elektrizität sich sehr verschieden verhalten können. An den Elektroden treten immer Erscheinungen auf, die mit chemischer Aktion in Verbindung stehen.

In der Tat hat sich ja auch die Methode der Leitfähigkeitsbestimmungen so ausgebildet, daß verschiedene Vorsichtsmaßregeln dabei zu beachten sind, wenn gleiche Werte erhalten werden sollen. Dahin gehört das Platinieren der Platinelektroden (Bleilösungszusatz), sowie die möglichst kurze Versuchsdauer bei der Widerstandsmessung. Die auf Erscheinung der Polarisation an den Elektroden zurückgeführten Erscheinungen sind immer Folge chemischer Zerlegung.

So stehen auch die Vorsichtsmaßregeln, die für die genaue Abscheidung reinen Kupfers bei der elektrolytischen Bestimmung notwendig sind, in engem Zusammenhang mit der Wirkung der Kupferlösung auf metallisches Kupfer. Bei den Überführungsbestimmungen dagegen soll die Kupferlösung gegen Kupfer keine Wirkung besitzen und sich ohne die sonst nötigen Vorsichtsmaßregeln doch reines Kupfer abscheiden können.

75. Die Abweichungen der Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz (natürliche und scheinbare Abweichungen), die so vielfach Gegenstand der Untersuchung waren, sind auch in einer neueren Arbeit von Biltz¹⁾ untersucht. An Stelle einer genauen Bestimmung der Massen, um die es sich handelt, ist aber einfach eine Erklärung der Abweichungen durch die Berechnung des Grades der eingetretenen Hydratation der Ionen gegeben, obwohl die Abhängigkeit dieser scheinbaren Abweichungen als von der Natur der Kationen und Anionen beeinflußt erkannt wird. Die Massen von Anion und Kation dagegen werden einer genauen Bestimmung nicht gewürdigt. Solange Untersuchungen über Massenwirkung ohne Bestimmung aller Massen ausgeführt werden, wird man daher niemals

¹⁾ Zur Kenntnis der Lösungen anorganischer Salze. Ztschr. physik. Ch. 40, 185 (1902).

klare Vorstellungen über die wirksamen Massenteile erhalten können.

Es ließen sich noch eine ganze Reihe scheinbar normaler Erscheinungen anführen, die alle später gebührend noch berücksichtigt werden, so z. B. das eigenartige Verhalten der Metalle, Oxyde zu ihren „Neutralsalzlösungen“, die verschiedene Zusammensetzung von Niederschlägen bei größeren oder geringeren Konzentrationen usw.

76. Ich habe schon darauf hingewiesen¹⁾, daß alle theoretischen Betrachtungen für und wider eine neue Theorie nur zu einem tatsächlichen Erfolge führen können über die Berechtigung derselben, wenn nicht auf beiden Seiten eine falsche gleiche Voraussetzung die Basis der Betrachtungen bildet, und so ist es wohl recht nützlich, einige derartige nicht unwichtige Auseinandersetzungen näher zu betrachten.

In der Arbeit von Pupin²⁾, auf welche ich durch das ebenso kurz wie kräftig in der Form gehaltene Referat von W. Ostwald aufmerksam gemacht wurde, wird auch näher auf die freie Energie der Salzlösungen eingegangen, sowie anschließend die innere Konstitution der Salzlösungen einer näheren Untersuchung gewürdigt. Die Formulierungen, welche den Ableitungen zugrunde liegen, leiten sich alle von der Formel der freien Energie einer Gesamtlösung ab.

[XXIII]

$$F = (w + s) Fh \text{ (Helmholtz),}$$

worin für s die Gewichtsmenge des gelösten Salzes, für w die des Lösungsmittels angenommen ist, und Fh die äußere Arbeit bedeutet, die bei der Bildung der Gewichtseinheit der Lösung verwendet wurde. Somit entspricht s und w nur einer bisher angenommenen, nicht bestimmten Größe, da von der Gesamtmenge des zu lösenden Salzes ein Teil infolge der Zersetzung nicht in die Lösung eintrat und gleichzeitig Anion und Kation nicht im Gelösten in der Äquivalenz vorhanden sind, wie im festen Neutralsalze, beim Verdünnen aber diese Zersetzung eine weitere Änderung, wiederum nicht entsprechend der Annahme in den Voraussetzungen, veranlaßt.

¹⁾ Abschnitt 28.

²⁾ Pupin, M., der osmotische Druck und seine Beziehung zur freien Energie. Berlin, Gustav Schade (1889).

Auch Pupin berücksichtigt ferner bei allen späteren Formulierungen nicht, daß bei den weiteren Verdünnungen einer Salzlösung dieser gelöste Teil an Salzbestandteilen eine weitere chemische Dissoziation erleidet und wiederum ein anderes Quantitätsverhältnis der Komponenten zu Wasser sich bildet, so daß bei einer „Lösung“ von z. B. Kupfersulfat, das vor der Verdünnung vorhandene Verhältnis $\text{SO}_3 > \text{CuO}$ nach der Verdünnung beträchtlich noch weiter gewachsen ist.

Was nun die Einwendungen von Ostwald zu der Arbeit von Pupin anbetrifft, so bestehen dieselben keineswegs darin, daß auf diese Gehaltsänderungen und die den angenommenen Gewichtsmengen nicht entsprechenden Werte s und w hingewiesen wird, sondern darin, daß die Pupinschen Entwicklungen durch die experimentelle Bestätigung der Diffusionstheorie widerlegt seien. Damit gewinnt die Kritik von Ostwald eine besondere Bedeutung insofern, als diese Diffusionstheorie eben auf derselben Basis sich aufbaut, d. h. derselben Voraussetzung, der sich Pupin in seinen Beweisführungen bedient, nämlich 1. Vollkommener Übergang des Neutralsalzes beim Lösen in die Lösung, 2. Unveränderlichkeit des Verhältnisses der Komponenten des Neutralsalzes in Lösung bei der Verdünnung solcher Lösung, also auch bei der sogenannten Diffusion.

Diese Voraussetzungen sind aber nicht zutreffend, die Werte s und w sind nicht durch genaue gewichtsanalytische Bestimmungen erwiesen, sondern angenommen. Die Ergebnisse solcher notwendig auszuführenden Bestimmungen werden dann auch zugleich die Antwort auf die Frage geben, welche sich Pupin notwendig aufdrängen mußte: „Wie kommt es, daß der osmotische Druck bei stark verdünnten Salzlösungen denselben Gesetzen Folge leistet, wie der Druck vollkommener Gase“ — denn diese Fragestellung steht in engster Beziehung zu der veränderten Zusammensetzung der Lösungen, die bisher als Neutralsalzlösungen angesprochen wurden und mit denen gerechnet worden ist.

Die Arbeit von Pupin bleibt daher auch insofern interessant, als sich bei dieser deutlich verfolgen läßt, wie ein gemeinsamer Fehler in der Bewertung der Konzentrationszeichen

der Formulierungen sich durch eine ganze Reihe von Entwicklungsphasen hindurchzieht und so notwendig zu der oben gestellten Frage am Schlusse seiner Abhandlung (S. 41) führen mußte.

77. Die Diskussion zwischen Arrhenius und Planck. Nachdem Arrhenius in der Entgegnung an Planck¹⁾ zuerst die Priorität der Vaterschaft der Hypothese der elektrolitischen Dissoziation verteidigt, wendet er sich gegen die Formulierung

$$[XXIV] \quad U = n u + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots$$

von Planck, indem er dieselbe nicht für stichhaltig erklärt. Die Gründe, die Arrhenius dagegen anführt, findet er in der Bewertung der erhaltenen Verdünnungswärmen bei weiterer Verdünnung von Salzlösungen, und zwar soll z. B. der für Kupfersulfat angegebene Wert von 1 Mol. CuSO_4 in 100 Mol. H_2O bei der Verdünnung auf zusammen 200 Mol. gleich ± 75 Kal. Verdünnungswärme betragen (nach Thomsen).

Nun ist die Gleichung von Planck insofern falsch, als sie eine Benutzung der Experimentalwerte nicht erlaubt, weil niemals die Energie U einer aus n Mol. H_2O mit n_1 Mol. gelösten Salzes des Körpers K usw. angenommen werden kann, da bei allen experimentellen Bestimmungen eben diese vorausgesetzten molekularen Mengen gar nicht zur Anwendung gelangen, sondern nur ein Teil derselben, und dazu in einem variierenden Verhältnis der Komponenten SO_3 und CuO . Auf der anderen Seite ist aber auch die von Arrhenius angeführte Verdünnungswärme auf Grund einer gleichen unrichtigen Annahme von Thomsen berechnet, denn der für Kupfersulfat z. B. berechnete Wert entspricht nicht einer in Lösung befindlichen Menge mit äquivalenten Mengen an Salzbestandteilen (CuO und SO_3).

Bereits vor der Verdünnung der Lösungen war ein Äquivalentverhältnis $\text{SO}_3 > \text{CuO}$ vorhanden, das sich bei jeder Verdünnung weiter, und zwar zunehmend, ändert. Wir sehen also, daß jede Bewertung der Experimentalergebnisse in falsche Bahnen gedrängt wird und gedrängt werden muß, sobald nicht

¹⁾ Ztschr. physik. Chem. 9, 330 (1892).

mit den physikalischen Bestimmungen eine ausgiebige und genaue Benutzung der quantitativen Bestimmungsmethoden Hand in Hand geht. Die Grundlage für die Berechnungen der Dissoziationswärme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissoziationsgrad bilden die Leitfähigkeitsbestimmungen, für welche Arrhenius folgende Werte angibt, ausgehend von einer $\frac{1}{2}$ CuSO_4 -Lösung.

Gehalt	μ_{18}	μ_{52}	μ_{35}
0,5	288	482	198
0,1	424	709	198
0,01	675	1194	226
0,001	950	1766	256
(1 : ∞)	1080	2018	256.

Nun sind aber sowohl die Versuchslösung, welche als Ausgangspunkt diente, sowie die Verdünnungsformen sämtlich anders zusammengesetzt, so daß die unter „Gehalt“ angegebenen Zahlenwerte gar nicht möglich sind. Die Ausgangslösung sowohl hat ein Komponentenverhältnis $\text{SO}_3 > \text{CuO}$, und diese Ungleichung wächst mit jeder Verdünnungsform, so daß einerseits die Wirkung der Verdünnung, durch die Massenzunahme an Lösungsmittel, eine Erhöhung des Leitungswiderstandes bedingt, andererseits aber die Zunahme des Ungleichheitsverhältnisses $\text{SO}_3 > \text{CuO}$ wiederum eine Erhöhung der Leitfähigkeit im Gefolge hat — gegenüber der aus der Berechnung sonst sich ergebenden Leitfähigkeitsänderung, wenn keine Änderung in den Massen CuO und SO_3 eintreten würde. Die unter „Gehalt“ angegebenen Werte sind also stets durch drei, nach den Analysen zu bestimmende Werte an CuO , SO_3 und H_2O zu ersetzen, die niemals einen Molekulargehalt an Neutralsalz ergeben, dann wird aber auch die aus den Beziehungen zur Leitfähigkeit abgeleitete Berechnung hinfällig.

Auch die, in gleichem Sinne lehrreichen, über das Verdünnungsgesetz angestellten Betrachtungen und die daraus entwickelten Folgerungen sollen bei den zu besprechenden Beziehungen zwischen Verdünnung und molekularen Leitfähigkeiten eingehendere Beachtung finden, und es wird dann verständlich werden, in welchem Zusammenhange die

Formulierungen von Ostwald, Rudolphi, van't Hoff, sowie die eigenartige Abhängigkeit der ermittelten Beziehung von F. Kohlrausch, mit den tatsächlich vorhandenen Massen in Lösung stehen werden.

Bereits jetzt ist schon leicht zu ersehen, daß die, nach den Formulierungen von Rudolphi als bekannt angenommenen Größen als Konzentrationszeichen im Gelösten tatsächlich nicht enthalten sind.

Da also diese Größen sich anders zusammensetzen, außerdem aber, während der als reine Verdünnungen aufgefaßten Zustandsänderungen, sich in den Massen der Komponenten ungleich ändern, so ist der Wert der Formulierungen hiernach jetzt schon zu beurteilen.

78. Eine weitere interessante Diskussion hat sich zwischen Arrhenius und Noyes¹⁾ seiner Zeit über die Bestimmung der elektrolytischen Dissoziationsgröße entwickelt. Wir sehen hier wieder ein weiteres interessantes Beispiel, wie das hartnäckige Festhalten an einer lieb gewonnenen Idee immer über die wahre Ursache der erhaltenen Ergebnisse hinwegleitet. Arrhenius wendet sich gegen die Schlußfolgerungen von Noyes, daß die aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Werte des Dissoziationsgrades von stark dissoziierten Elektrolyten vollkommen unzulässig sind, während wiederum mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen bei Löslichkeitsversuchen der Dissoziationsgrad sehr genau bestimmt werden könne.

Arrhenius sagt hierzu ganz richtig:

„Alle Berechnungen in der elektrolytischen Dissoziationstheorie beruhen auf der Annahme, daß die Leitfähigkeit ein richtiges Maß (außer bei größeren Konzentrationen) für den Dissoziationsgrad ergibt.“

Mit der Berechtigung zu dieser Annahme steht und fällt natürlich auch die ganze Theorie.

Weiter sagt dann Arrhenius:

„Herr Noyes wird auch konsequenterweise zu dem Schlusse geführt, daß Wasser merklich an der Elektrolyse einer Salzlösung teilnimmt (a. a. O. S. 614), was nicht nur mit

¹⁾ Ztschr. phys. Chem. 11, 391 (1893).

der Erfahrung¹⁾, sondern auch mit der Grundhypothese der elektrolytischen Dissoziation in schroffem Widerspruch steht.“

Aus seinen Bestimmungen und der Prüfung der Zahlenwerte nach Noyes folgert nun Arrhenius, „daß das Massenwirkungsgesetz für stark dissoziierte Elektrolyte nicht gültig sein könne, indem die Annahme desselben zu unauflöslichen Widersprüchen führt. Warum die stark dissoziierten Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetz nicht folgen, ist eine höchst interessante Frage, und auch diejenige, welche in der elektrolytischen Dissoziationstheorie meist auf der Tagesordnung steht.“

Soweit Arrhenius. Was dieser Diskussion eine besondere Bedeutung verleiht, ist der Hinweis auf die Hittorfschen Bestimmungen und auf die Beziehungen zum Massenwirkungsgesetz.

In dieser Diskussion wird die Notwendigkeit einer genauen Prüfung der Gehaltsverhältnisse bzw. Massenverhältnisse im Versuchsmaterial so hart gestreift, daß man das Betreten dieses naheliegenden Weges, die genaue Analyse der Lösungen, jeden Augenblick zu gewärtigen glaubt. Trotzdem bleibt auf beiden Seiten dieser so wichtige Schritt, die gewichtsanalytische Untersuchung, aus. Auch hier sehen wir also, bei einer gleich falschen Voraussetzung über die Zusammensetzung, auf beiden Seiten einen ergebnislosen, aber für alle zukünftige Forschung hoffentlich lehrreichen Streit.

Die Folgerung von Noyes, die Arrhenius anführt, ist insofern vollkommen richtig, als tatsächlich das Wasser bei der Elektrolyse beteiligt ist, da ja niemals Neutralsalzlösungen, sondern stets Lösungsphasen vorliegen, die nach einem bestimmt herausgebildeten Gleichgewichtszustand, an dem das Wasser stark beteiligt ist, die Versuchslösungen bilden. Sobald daher eine Störung dieses Gleichgewichtszustandes eintritt, wie dies durch eine Beeinflussung der Aviditäten von Basis, Säure und Wasser zueinander in solchen Lösungsphasen mittels einer zugeführten Energieform, wie Wärme oder Elektrizität tatsächlich auch ge-

¹⁾ Hittorfs Versuche Pogg. Ann. 103, 13, (1858).

schieht, kommt dies veränderte Aviditätsverhältnis zum Ausdrucke, indem ein weiterer neuer Gleichgewichtszustand bei Gegenwart von Elektroden (ohne oder bei Stromdurchgang) stets eintritt.

Über die hierher gehörenden Versuche mit gleichwertigen Wirkungen der Energieformen von Wärme und Elektrizität werde ich noch berichten. Sie stehen in engem Zusammenhang mit der aus Kupfersulfat und metallischem Kupfer durch Wärme erzeugbaren Thermoelektrizität bei Gegenwart von Wasser.

Den Hinweis auf die Hittorfschen Bestimmungen werde ich noch genügend beleuchten. Auch Hrn. Arrhenius wird bekannt sein, daß die Gehaltsbestimmungen von Hittorf und den späteren Nachprüfern Bein, Hopfgartner, Metelka stets einseitige¹⁾ sind, und daß die als abgeschiedenes reines Kupfer angegebenen und in den Berechnungen wichtigen Zahlenwerte aus den Bestimmungen des Silbers eines eingeschalteten Voltmeters abgeleitet sind. Auf die Unzulässigkeit dieser Art von Gehaltsbestimmungen¹⁾ werde ich bei den Beziehungen der elektrischen Energie zu den Salzlösungen ausführlich zu sprechen kommen, wenn die tatsächlich in Frage kommenden Gehalte vor und nach der Elektrolyse mit den bisher indirekt berechneten in Vergleich gezogen werden, wie letzteres bei der Berechnung der Überführungsverhältnisse stattfand. Ich schicke schon hier voraus, daß die mit der Wage kontrollierbaren Vorgänge bei der Elektrolyse wäßriger Salzlösungen mit den Erklärungen und Folgerungen von G. Platner²⁾ in vollem Einklange stehen, wenn die statt der angenommenen „Konzentrationen“ wirklich vorhandenen Komponentenmengen in den Versuchslösungen in Betracht dabei gezogen werden.

79. Auf die nicht weniger wichtigen, interessanten Aus-

¹⁾ Die einzige Doppelbestimmung von KCl habe ich schon erwähnt, siehe Abschnitt 44.

²⁾ G. Platner, Mechanik der Atome. M. Krayn, Berlin 1901. Auf die daselbst niedergelegten Betrachtungen mit der ganz richtigen Betonung des chemischen Einflusses werde ich noch mehrfach zurückkommen.

einandersetzungen über den osmotischen Druck von van't Hoff, Lothar Meyer, Dieterici werde ich Gelegenheit haben, bei der Mitteilung der Versuchsergebnisse über Diffusion und Osmose, den Beziehungen zwischen Versuchsanordnungen, Verlauf der Versuche und beobachteten Gehaltsverschiebungen genügend zurückzukommen.

Bevor ich die in Aussicht stehenden vergleichenden Untersuchungen über die Vorgänge der Diffusion und Osmose mitteile, möchte ich hier schon anschließend an die engen Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Dissoziation nach Arrhenius, auf eine andere, ebenso wichtige Beziehung näher eingehen. Arrhenius¹⁾ weist mit vollem Rechte darauf hin, daß die beiden Werte i und α , für welche der Zusammenhang bestehen soll:

$$[XXV] \quad i = 1 + (k - 1) \alpha$$

die Grundlage der gesamten neueren Theorien van't Hoff-Arrhenius bilden.

Über den angenommenen Wert dieser beiden Zeichen und der daraus resultierenden Beziehungen gegenüber den experimentellen Ergebnissen, sich schon jetzt Rechenschaft zu geben, dürfte daher nicht ganz zwecklos sein, soweit wenigstens Neutralsalze in Betracht kommen.

Der Aktivitätskoeffizient α bildet nach Arrhenius das Verhältnis zwischen der Anzahl aktiver und der Summe der aktiven und inaktiven Moleküle. Für Lösungen mittlerer Konzentration soll er nun dem Verhältnis zwischen den als tatsächlich angenommenen molekularen Leitungsvermögen der Lösung und dem oberen Grenzwerte, dem dieses Leitungsvermögen bei zunehmender Verdünnung sich nähert, gleichgesetzt werden können.

Aus dieser Kenntnis des Wertes α wäre somit ferner der Wert bestimmt, welcher das Verhältnis ausdrückt zwischen dem tatsächlich ausgeübten osmotischen Drucke und dem osmotischen Drucke, den der Körper ausüben würde, wenn er aus nicht dissoziierten Molekülen

¹⁾ m die Zahl der aktiven, n die der inaktiven Moleküle.

bestünde, und dieser Wert ist der von van't Hoff eingeführte Wert i .

Nun sind aber die molekularen Mengen (oder Bruchteile davon) gar nicht in den Versuchslösungen vorhanden, es ist demnach unstatthaft, den Wert α nach Arrhenius dem oben angegebenen Verhältnis gleichzusetzen, da sich aus den Leitfähigkeitsbestimmungen keine molekularen Leitungsvermögen ableiten lassen. Es ist doch klar, daß, wenn $m + n^1)$ den wirklichen Verhältnissen sich nicht anpassen lassen, ebenso wenig dann

$$[XXVI] \quad \alpha = \frac{n}{m + n}$$

in Zahlenwerten der Beobachtung ausgedrückt werden kann, und daher auch der schon erwähnte Ausdruck $i = 1 + (k - 1) \alpha$, abgeleitet aus

$$[XXVII] \quad i = \frac{m + k n}{m + n}$$

sich rechnerisch in den bisherigen Versuchsergebnissen nicht ohne weiteres verwerten läßt. Auch mit der Einführung von i und α zur Verwertung der Versuchsergebnisse und beobachteten Unstimmigkeiten sind wiederum zwei mit Fehlern behaftete Größen eingeführt worden.

Alle diese theoretischen Betrachtungen für und wider die formulierten Beziehungen leiden unter dem einen Fehler, daß sie, mit geringen Ausnahmen, sich auf der Basis aufbauen, daß die Neutralsalze mit ihrem Gesamtgehalt in das Gelöste verlegt werden. Mit der Benutzung des Ausdruckes „Neutralsalzlösung“ hat zugleich der Fehler in den ganzen Gedankengang des Einzelnen Einzug gehalten. Man hat diskutiert über einen als Realität betrachteten Wert — die Salzlösung — die, wenn auch oft nur zu einem kleinen Teile zersetzt — nicht als solche in die Diskussion aufgenommen werden durfte, und gerade das Fehlen eines Teils verursachte die veränderten Kräftewirkungen, die sich als eine Kette fortlaufender Gleichgewichtsänderungen zusammenfassen lassen.

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. I, S. 638 (1887).

Wenn wir hier ganz davon absehen, daß die neueren Betrachtungen über die Natur der Salzlösungen und die Erklärungen ihrer eigenartigen physikalischen Eigenschaftsänderungen zu unauflöslichen Widersprüchen mit den thermodynamischen Forderungen geführt haben, so hat es doch auch nicht an Gegnern gefehlt, die, bis in die 50er Jahre zurückdatierend, auf die Versuchsmaterialien selbst hingewiesen, die nicht in der gesonderten Reinheit, — wie man damals annahm, — herstellbar, auch nicht erlaubten, die Konzentrationen, entsprechend den genauen Äquivalenzen von Basis zu Säure, bei den Betrachtungen zugrunde zu legen. Daß die Ursache dieser Schwierigkeit der Herstellung, wie man damals annahm, nicht erkannt war, bleibt hier nebensächlich.¹⁾ Notwendig wäre aber doch gewesen, die Einwände der Gegner nach dieser Richtung hin durch genaue Bestimmungen zu entkräften. Es hätte sich dann gezeigt, daß selbst vollkommen reine neutrale Salze in der Lösung dann stets ein mehr oder weniger abweichendes Verhalten in bezug auf die beanspruchte Neutralität zeigten.

Daß daher dieser Art von Gegnern ein großes Unrecht geschehen, wenn dieselben — durch die Anführung eines belehrenden Wortes des Wagner im Faust an den Schüler — mit Leuten in eine Klasse versetzt wurden, die Goethe so trefflich charakterisiert, das nebenbei.²⁾ Jedenfalls waren jene Männer auf Grund ihrer reichen Erfahrungen am Laboratoriumstisch dazu vollauf berechtigt, und alle Untersuchungen in dieser Richtung bestätigen nur diese Berechtigung der Vorsicht.

80. Für alle theoretischen Erörterungen über die Natur der Salzlösungen, soweit diesen Experimentalzahlen aus Untersuchungen zugrunde liegen, sind zwei Annahmen mitbedingend geworden, die einen ganz wesentlichen Einfluß auf die berechneten Eigenschaftswerte ausgeübt haben.

Erstens die Annahme, daß der Gehalt einer Salzlösung gegeben, wenn durch Analyse der Gehalt eines Komponenten bestimmt worden sei, und ferner die Annahme, daß bei

¹⁾ Siehe auch Kohlrausch „... die meistens etwas saure Kupferlösung“. Prakt. Physik, S. 377.

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 34, 145 [1903].

größeren Verdünnungen die Analyse überhaupt versage und keine genügende Genauigkeit besitze.

So sagt W. Ostwald bei der Besprechung der Überführungszahlen wörtlich:

„Ebenso wie den Kupfergehalt hätte man den Schwefelsäuregehalt an einer Elektrode bestimmen können. Man hat, wie man hieraus ersieht, zur Feststellung der Konzentrationsänderung an den Elektroden im allgemeinsten Falle vier Wege, nämlich die Analyse in bezug auf das Kation oder das Anion (im vorliegenden Falle auf Kupfer oder auf Schwefelsäure) an der Kathode oder an der Anode, wobei man darauf Rücksicht zu nehmen hat, was aus den Ionen des zersetzten Elektrolyts geworden ist.“ Selbstverständlich bauen sich die ganzen Experimentalergebnisse von Hittorf auf dieser gleichen Anschauung auf.

Auch Meyerhoffer gibt diesem Standpunkt Ausdruck in einer neuesten Arbeit (Über tetragone Doppelsalze)¹⁾.

„.... Die Konzentration des vierten Elements der Radikale ergibt sich eben aus der Bedingung der Neutralität, die verlangt, daß die Summe der Metalläquivalente gleich der der Säureäquivalente ist.“

Eine ähnliche Anschauung ist für die Gehaltsbestimmung der Eisenchloridlösungen gegeben (ich glaube von Ostwald), deren notorische Zersetzung längst bekannt ist.

Der von mir erwähnte zweite Punkt, die bei größeren Verdünnungen versagende Analyse bedarf noch einiger Betrachtungen. Auf welche Weise werden dann sehr geringe Mengen eines Stoffes trotzdem noch bestimmbar gemacht und die betreffenden Methoden bis heute benutzt?

Warum hat man nicht diese Grenzen wenigstens festgestellt und sich einfach mit der Unterlassung der Bestimmungen begnügt? Gerade bei der Bestimmung der Komponentenverhältnisse in verdünnten Lösungen kommt der Analyse der Vorteil zu gute, daß die Mengen an Komponenten in ungleichen Massen mit der Verdünnung sich verringern, so daß bei der Konzentration solcher Lösungen bis zur brauchbaren Form für die Analyse die Zahlendiffe-

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **34**, 195 (1903).

renzen der bestimmten Komponenten sich vergrößern. Wie wenig die Bestimmungen, die man versucht, um mit Hilfe z. B. der Leitfähigkeitsmessungen den Gehalt an Gelöstem in verdünnten Lösungen zu bestimmen, der Wirklichkeit entsprechen, werden die späteren Untersuchungen derartiger Bestimmungen (wie z. B. von Holleman) zeigen.

81. Die Stellungnahme von Nernst zu den Neutralisationskurven auf Grund fortlaufender Leitfähigkeitsbestimmungen, worüber Küster berichtete¹⁾, ist eine vollkommen gerechtfertigte und die angeregte Diskussion war mir daher besonders wertvoll. Es ergab sich denn auch, daß es sich hier mehr um Näherungswerte handelte, denen ebenso wie den Gehaltsbestimmungen aus dem Volumgewicht oder mittels titrimetrischer Methoden auch für die Zukunft ein Wert — immerhin aber ein bedingter wie bei den Titrationen — zukommt. Während nach den Neutralisationskurven von Küster zum Teil eine außerordentliche Regelmäßigkeit sich zeigt, d. h. der Knickpunkt der Curven des Maximalwiderstandes mit der Neutralisationslinie zusammenfällt, betonte Nernst mit vollem Rechte, daß der Umschlag in den Änderungen des Leitungsvermögens durchaus nicht so scharf und mit solcher Regelmäßigkeit verlaufe. Die Ursache dieser scheinbaren Unregelmäßigkeit im Verlaufe der Neutralisation der Säuren und Basen ließ Nernst allerdings unbeantwortet, legte aber doch Gewicht darauf zu betonen, daß hier noch etwas vor sich gehe, was sich unserer Kenntnis entziehe.²⁾

Nach meinen Bestimmungen und den Beobachtungen über das Verhalten der Salze zu Wasser und dem Verhalten der salzbildenden Komponenten zu einander bei Gegenwart von Wasser muß in voller Übereinstimmung mit Nernsts Einwand ein derartiger, scheinbar unregelmäßiger Verlauf der Eigenschaftsänderungen im Gelösten stattfinden, wenn Basen mit Säuren neutralisiert werden, da bei der Bestimmung der Maximalwiderstandsgröße der Stromleitung eine Reihe Faktoren beeinflussend mitwirken, ebenso, wie derartige

¹⁾ Versamml. deutsch. Nat. u. Ärzte, Breslau 1904.

²⁾ Diese äußerst wichtige Bemerkung fehlt im offiziellen Berichte.

gleiche Unregelmäßigkeiten bei der Bestimmung der Neutralisationswärmen sich bemerkbar machen müssen und bei genauen Bestimmungen auch festgestellt sind. Auch hier bestimmen mehrere Faktoren den kalorischen Effekt, der aber nicht mit den aus den Gehalten berechneten Größen der Neutralisationswärmen übereinstimmt.¹⁾ In den Voraussetzungen bei allen kalorimetrischen Bestimmungen sind eben Quantitätsverhältnisse und Mengen an Komponenten zugrunde gelegt, die in Wirklichkeit nicht vorhanden sind. Die sogenannte Neutralisation von Säuren mit Basen verläuft eben nicht in dem Sinne quantitativ, daß die Gesamtmenge zu Neutralsalz sich umbildet in wäßrigen Lösungen. Wenn das Neutralsalz selbst von Wasser chemisch dissoziiert wird, so ist klar, daß bei der versuchten Neutralisation die zersetzende Wirkung des Wassers gleichzeitig nebenher läuft, und am deutlichsten wird der dissoziierende Einfluß des Wassers dann sichtbar sein, wenn gewissermaßen die Aviditäten von Basis und Säure sich gegenseitig am meisten gesättigt haben, d. h. in den Mengen auf einander zur Einwirkung gebracht sind, in welchen sie im festen Neutralsalzäquivalent enthalten sind. In dem Maße, als das Wasser eine größere Avidität zur Basis oder zur Säure besitzt, wird ein kleiner Teil fester Phase von saurem oder basischem Salz entstehen, so daß der ideale Neutralisationspunkt dann auch nie erreicht werden kann. Wird durch weiteren Zusatz des einen Komponenten — wenn auch nur in sehr geringer Menge — der angenommene Punkt überschritten, so muß auch ein neuer Gleichgewichtszustand zwischen fester und flüssiger Phase sich herausbilden, so daß auch die physikalischen Eigenschaften, wie z. B. die Leitfähigkeit, nicht proportional, sondern in einem anderen Verhältnis sich ändert, als das nach der Menge des Zusatzes vorauszusehen wäre.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die unter der Annahme von Küster konstruierten Kurven selbstverständlich eine deutliche Änderung erleiden müssen, wenn die Titra-

¹⁾ Bei der Beziehung zwischen chemischem und elektrochemischem Äquivalent werden wir gleichfalls auf die Ursache dieser Unterschiede näher einzugehen haben.

tionen bzw. die Einwirkung von Basen auf Säuren in wäßrigen Lösungen mit verschiedenen Verdünnungsgraden zur Ausführung gelangen, da das Verhältnis $\frac{\text{Basis}}{\text{Säure}}$ im Gelösten dann ein anderes wird, mit anderen Worten: Unter dem Einfluß der Masse des Lösungsmittels, bei deren Gegenwart Basis mit Säure neutralisiert werden soll, verschiebt sich der Punkt des Maximalwiderstandes — der bisher als der Neutralisationspunkt bezeichnet wurde, mit demselben aber nicht identisch sein kann. Eine Betrachtung der Molekularverhältnisse aus den Verdünnungsserien Tabelle XIII und XIV läßt dies ja schon deutlich erkennen, daß von einem wirklichen Neutralisationspunkte keine Rede sein kann, sondern nur von einem beobachteten Minimum oder Maximum einer Eigenschaftsbestimmung eines Gleichgewichtsverhältnisses. In voller Übereinstimmung mit derartigen Beobachtungen stehen ja auch die Vergleichswerte, welche bei der Bestimmung (!) der Neutralisationswärmen bei verschiedenen großen Verdünnungen sich ergeben haben und ergeben mußten.¹⁾ Auch die schon (Abschnitt 62) angeführten Titrations des Cu in verdünnten Lösungen zeigen ja ein gleiches Resultat.

82. Es ist W. Ostwald wohl nicht so ohne weiteres aus der Feder geflossen, sondern eine gewisse Absicht damit verbunden, wenn derselbe in seinem schönen Werke „Elektrochemie“ den wertvollen Ausspruch anführt: „Wer kein guter Physiker ist, der ist auch kein guter Chemiker“. Das eine angenommen, daß durch diese Wiedergabe die Aufmerksamkeit auf den physikalischen Teil chemischer Untersuchungen mehr gelenkt werde (d. h. z. B. auf die Beziehungen von Masse zu Eigenschaft und die in Betracht kommenden benutzten Energieformen usw.), habe ich zu dem Ausspruche selbst noch an etwas zu erinnern, da ich bei der Bewertung der Originalzahlen in den physikalisch-chemischen Untersuchungen tausendfach darauf hingedrängt wurde.

Da sämtliche analytische und synthetische chemische Ar-

¹⁾ Nach Arrhenius wäre die Neutralisationswärme nur als die Aktivitätswärme des Wassers aufzufassen.

beiten doch auch einem Unterabteil der physikalischen Wissenschaft selbst zugehören — der Physik der Materie —, so ist der erwähnte berechnete Ausspruch von Bunsen auch unter der für ihn ganz selbstverständlichen Annahme getan, daß bei allen chemisch-physikalischen Untersuchungen auch dem chemischen Teile der Arbeit alle Sorgfalt gewidmet werde. Dafür bietet das Lebenswerk von Bunsen selbst ein leuchtendes Beispiel, denn nicht nur nutzte er alle vorhandenen chemischen Hilfsmittel aus, sondern schuf selbst, wo sie ihm versagten und im Stich ließen, neue analytische Methoden, von denen wir jetzt noch Nutzen ziehen. In diesem Sinne mögen daher die nochmals angeführten Worte auch zu verstehen sein und recht weitgehende Beherrschung finden.

Bei der Zunahme der Verfeinerung physikalisch-chemischer Methoden hätte die Notwendigkeit genauer analytischer Bestimmungen eigentlich ganz selbstverständlich sein müssen, da für jede Untersuchung eine gewisse gegenseitige Genauigkeit in allen Teilen derselben selbstverständlich ist. Dies hätte dann, wenn wir die große Zahl beteiligter Arbeitskräfte in Betracht ziehen, vielleicht sogar dahin geführt, auch den analytischen Methoden von Fall zu Fall eine gesteigerte Aufmerksamkeit zuzuwenden, so daß diese Methoden, ebenso wie die so schön bis jetzt ausgebildeten physikalischen Methoden, nur Vorteil davon ziehen konnten. Bunsen war ja auch hier nach beiden Richtungen hin vorbildlich.

Warum dies nicht geschehen und den analytischen Bestimmungsmethoden eine so große Vernachlässigung zu teil wurde, das wird aus der ganzen Art der Behandlung der Beweisführungen ersichtlich.

83. Eine eigentümliche Wahrnehmung drängt sich nämlich beim Studium aller Untersuchungen über Eigenschaftsbestimmungen an Salzlösungen dem Leser auf, d. i. das methodische Anpassungsvermögen an alle erhaltenen Unstimmigkeiten, für welche schnell im einem oder anderen Sinne eine Erklärung geschaffen wird, die aber niemals das Konzentrationszeichen tangieren darf.

Während man sonst gewohnt war, sobald das Experiment Zahlenwerte lieferte, die nicht der Theorie entsprachen, die

Theorie für fehlerhaft zu erklären, sind die bei physikalisch-chemischen Untersuchungen auftretenden Unstimmigkeiten sogar mit als Beweismaterial herangezogen und das Auftreten derselben Unstimmigkeiten bei den Bestimmungen nach verschiedener Richtung hin als ganz besonders bestätigend für die zu beweisende Hypothese oder Theorie betrachtet worden. Auf Grund dieser Unstimmigkeiten hat man Feinheiten innerhalb des Gelösten zu entdecken geglaubt, die sehr geistreich erdacht, allerdings alles erklären, wenn eine Abweichung der Versuchszahlen von dem zu Beweisenden, Berechneten — beobachtet wird. Dahin gehören die verschiedenen Formen der Kondensationen im Gelösten als Hydratationen, deren Größe sogar bestimmt wurde, Kondensationen von Ionen (Ba) und die neben den freien Ionen wiederum geschlossenen Molekularkomplexe usw.

84. Mit Recht hat W. Ostwald angeführt: „Realitäten, aufweisbare und meßbare Größen, miteinander in Beziehung setzen, so daß, wenn die einen gegeben, die andern gefolgert werden können, das ist die Aufgabe der Wissenschaft, und sie kann nicht durch Unterlegung irgend eines hypothetischen Bildes, sondern durch den Nachweis gegenseitiger Abhängigkeitsbeziehungen meßbarer Größen gelöst werden.“¹⁾ Nun bietet aber gerade die so vernachlässigte quantitative chemische Analyse die besten unserer Hilfsmittel, mit denen eine recht große Zahl solcher Realitäten in bezug auf die Zusammensetzung der untersuchten Salzlösungen gefunden werden kann. Auf Grund der so ermittelten Gewichte jener Lösungssteile lassen sich dann recht einfache Erklärungen über die gegenseitige Abhängigkeit von Eigenschaften der Lösungsphasen und Komponentenmengen geben. Auch die vermeintlichen Unstimmigkeiten zeigen sich dann nicht als solche, und die Werte lassen sich den erhaltenen Beziehungsverhältnissen zwanglos einfügen.

Auf dem Standpunkte von Renan stehend, daß alle Wissenschaft nur aus einer Ansammlung von Ungenauigkeiten besteht mit der Tendenz der langsamen Annäherung an die Wahrheit, meine ich es auch für erforder-

¹⁾ Versamml. deutsch. Naturforscher u. Ärzte. Lübeck 1895.

lich zu halten, alle gebotenen Hilfsmittel der Prüfung zur Anwendung gelangen zu lassen, soweit dies dem Einzelnen möglich ist.

Umsomehr ist dies aber erforderlich und zu verlangen, wenn es sich um die Erwerbung und Forderung der Anerkennung neuer Lehren, wie z. B. der elektrolytischen Dissoziationslehre handelt, welche so viele Gegensätze gezeitigt, dabei aber in der eigenen experimentellen Prüfung zu einer so großen Zahl von Unstimmigkeiten geführt hat.

85. Die zahlreichen Beobachtungen und die aus den Bestimmungen der Gehalte im „Gelösten“ bei der Untersuchung von sogenannten Neutralsalzlösungen erhaltenen Werte zwingen zu nachstehenden Folgerungen.

I. Alle Neutralsalzlösungen sind flüssige Phasen eines heterogenen Gleichgewichtssystems, entstanden infolge der chemischen Einwirkung des Wassers, der dabei in Betracht kommenden Temperatur usw.

II. Der Begriff, der mit der Bezeichnung Neutralsalzlösung verbunden ist, nämlich der vollkommene Übergang des festen Neutralsalzes in die Lösung unter gleichzeitiger Beibehaltung des Komponentenverhältnisses der salzbildenden Bestandteile an Basis und Säure, entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen.

III. Molekulargehalte von Neutralsalzen in Lösung sind daher nicht berechenbar und anwendbar.

IV. Alle Formulierungen, welche molekulare Eigenschaften solcher Neutralsalze in Lösung ausdrücken sollen, enthalten einen Fehler in dem die Konzentration oder den Gehalt angehenden allgemeinen Zeichen, so daß dieser Fehler, von einer falschen Voraussetzung herrührend, schon bei Beginn der Bestimmungsarbeiten in diese eingetreten ist.

V. Die Lösungsphasen, als welche die Neutralsalzlösungen in Zukunft anzusehen und hiernach zu behandeln sind, erleiden entsprechend den allgemeinen, über Gleichgewichtszustände in Lösung bekannten Bedingungen stets eine weitere Änderung in dem Verhältnis von Basis zu Säure, wenn sie

a) einen weiteren Zusatz des Lösungsmittels erfahren (die verdünnten Lösungen);

b) durch Entziehen des Lösungsmittels zur Abscheidung der festen Phase gebracht werden, indem, beginnend mit der Kristallisation, das Verhältnis Basis zu Säure sich ändert im Gelösten (die gesättigten Lösungen);

c) wenn die „Lösungen“ über die Temperatur der Herstellung erwärmt werden.

VI. Die Kristallisation nicht nur der basischen und sauren Salze, sondern auch der Neutralsalze aus Lösungen erfolgt stets und nur aus Lösungen, welche Basis und Säure nicht in dem Verhältnis der Äquivalenz enthalten wie in dem sich ausscheidenden Salz.

VII. Die als feste Phasen sich ausscheidenden Kristallisationen von Neutralsalz, basischen oder sauren Salzen, wasserfrei oder hydratiert, sind stets nach festen Verhältnissen zusammengesetzt. Die Lösungsphasen dagegen, aus denen sich dieselben abscheiden, zeigen stets Nichtäquivalenz und befinden sich in einem oft sehr labilem Zustande.

VIII. Die durch den Versuch beabsichtigte Neutralisation von Basen mit Säuren (und umgekehrt) verläuft niemals quantitativ, so daß die in irgend einer Weise erkennbar gemachten Grenzen, z. B. in Form einer Maximalabnahme einer Eigenschaft, niemals einem Neutralitätspunkt entsprechen oder diesen anzeigen.

IX. Da die Größe der Zersetzung durch Wasser von der Größe der Aviditäten der Basis zu Säure und dieser beiden zu Wasser abhängt, so unterscheiden sich die Wirkungen des Wassers bei allen Neutralsalzen nur in quantitativer Richtung. Die chemische Dissoziation ist also am geringsten, wo die Avidität der Basis zur Säure am größten ist, d. h. beim Chlornatrium. Auch beim Chlornatrium aber zeigen eine Anzahl von Unstimmigkeiten und Unregelmäßigkeiten (gegenüber den Berechnungen), daß auch hier die Einwirkung des Wassers vorhanden ist. Es würde ja auch recht widersinnig sein, wenn ein Neutralsalz und gerade dasjenige, dessen Komponenten die allergrößte Avidität zueinander besitzen, sich einer ganz gesetzmäßigen Verfolgung

Kraftwirkung eines dritten Körpers ganz entziehen sollte und eine Ausnahmestellung einnehmen würde.

X. Die als feste Phasen sich ausscheidenden Verbindungen erleiden, sobald sie von der Lösungsphase, mit der sie im Gleichgewichtszustand sich befinden, getrennt werden, stets eine weitere Zersetzung, sobald sie mit dem Lösungsmittel selbst weiter in Berührung gebracht werden.

Diese Wirkungen sind ja längst bekannt, so daß diesen zufolge eine Menge Vorschriften bestehen, welche die Reinigung derartiger Abscheidungen bezwecken und die, gleichgültig, ob sie auf rein empirischem Wege gefunden, vollständig mit dem allgemeinen Verhalten des Wassers — das so vielfach als chemisch indifferente Verbindung behandelt worden ist — in Beziehung stehen. Über die weitergehende Zersetzung derartiger erster Zersetzungsprodukt habe ich bereits früher schon Mitteilung gemacht.¹⁾ Um nur ein Beispiel aus der analytischen Chemie anzuführen, sei an die Vorschrift erinnert, daß Bleisulfat gefällt, nicht mit reinem Wasser auszuwaschen ist ohne Gewichtsverlust, d. h. Zersetzung.

86. Der Begriff der Neutralsalzlösung, dessen Entstehung, Feststellung, Abgrenzung von sogenannten Ausnahmen, bedarf hier im Anschluß an die vorstehenden unter I—X angeführten Folgerungen einer genaueren Betrachtung.

Es ist von grundlegender Bedeutung für alle zukünftige Forschung, hier auf einem Untersuchungsgebiete, das so viele Jahre eine große Zahl Arbeiter beschäftigte, Klarheit darüber zu schaffen, inwieweit meine Folgerungen zu Recht bestehen und ob die Rolle, welche das Wasser als chemischer, aktiv wirkender Körper spielt, wirklich in dem Maße Berücksichtigung gefunden hat, wie es tatsächlich erforderlich ist.

Von der einfachen Lösung eines Metalls in einer verdünnten Säure an, bis zu den komplizierten Versuchsanordnungen der Elektrolysen ist, für die Erkenntnis der dabei statthabenden Vorgänge, die Klarstellung des benutzten Begriffs der Neutralsalzlösung mit bedingend.

Die Begriffe der elektrolytischen Lösungstension

¹⁾ Recueil des trav. chim. d. Pays-Bas, t. IV, p. 405 (1885).

der Metalle, die Diffusionskoeffizienten, das osmotische Äquivalent, das Überführungsverhältnis, um nur einige zu nennen, werden sofort eine andere Beleuchtung erhalten, sobald der Begriff der Neutralsalzlösung als falsch erkannt wird — einer Lösung, die in dem einen Fall entstehen in dem andern Falle eine Änderung oder Zersetzung erfahren sollte.

87. Alle meine Bestimmungen und Nachforschungen drängen dahin, die Kardinalfrage hier zu stellen:

Was berechtigt dazu, künstlich eine Teilung vorzunehmen zwischen Neutralsalzen, die durch Wasser eine chemische Zersetzung erleiden und solchen, bei denen dies nicht der Fall ist?

Diese Frage löst zugleich die zweite aus:

Wo und an welcher Stelle in den einzelnen Salzgruppen ist die Grenze festgelegt und mit welchem Rechte, durch welche erwiesene Beobachtungen und Bestimmungen sind diese Grenzen aufgestellt?¹⁾

Ich habe eifrig darnach gesucht, auf diese mir früher vorgelegten Fragen selbst eine Antwort zu finden und habe als einzigen Grund eben nur Annahmen gefunden, die mit der Zeit zur Selbstverständlichkeit geworden sind. Auf die gestellten Fragen wäre meines Erachtens somit das Folgende zu antworten. Da eine große Zahl von Neutralsalzen mit Wasser in Berührung bis zu einer gewissen Menge ihre feste Form verlieren und in die Flüssigkeit eingehen, bei der Entziehung des Wassers durch Verdunsten oder Verdampfen sich dieselben Neutralsalze (meist) wieder in fester Form abscheiden, so hat man dem Wasser, als eine sonst wohl definierte bekannte chemische Verbindung eine Ausnahmestellung zugewiesen, ihm eine eigentümliche Kraft der Verflüssigung zuerkannt und somit ist dann ein Teil dieser Ausnahmestellung auf die Neutralsalzlösung übertragen worden.

Gegenüber den sofort sichtbare Zersetzung durch Wasser zeigenden Neutralsalzen unter Bildung basischer oder saurer Lösungsphasen, hat man dem Wasser wieder eine chemische

¹⁾ Hittorf selbst berührt den Inhalt dieser Fragen in seiner Abhandlung III, Pogg. Ann. 106 (1859).

Wirkung zuerkannt. Die Neutralsalzlösungen haben also durch diese Bezeichnung der Lösungsphasen eine gesonderte Stellung erhalten, die denselben nicht zukommt, weil sie etwas anderes sind, als dem damit verbundenen Begriffe entspricht. Man ist aber bei physikalisch-chemischen Bestimmungen noch weiter gegangen und hat sogar für solche Salzlösungen, deren Zersetzung in Laboratorium und Praxis längst bekannt waren, Molekulareigenschaften in zahlenmäßigen Bestimmungen festgestellt. Ein gleiches gilt für eine große Zahl von Gleichgewichtsuntersuchungen und werde ich auf die dabei besonders merkwürdigen Resultate und Kurvenkonfigurationen genügend zurückkommen, da letztere, von falschen Gehalten des Versuchsmaterials ausgehend, gar nicht konstruierbar waren.

Die Beantwortung der zweiten gestellten Frage ergibt sich von selbst. Infolge der ungenügenden Feststellung der Gehalte, hat man auf hergebrachter Anschauung weiter aufgebaut und willkürliche Grenzen, je nach dem Belieben des Experimentators, gezogen zwischen unzersetzt löslichen und zersetzbaren Neutralsalzen. Eine derartige Grenze kann und wird ja auch weiter im praktischen Gebrauch einen gewissen Wert haben, bei wissenschaftlichen Untersuchungen aber, die noch dazu die Ergründung der Natur dieser Salzlösungen zum Zwecke hatten, mußte dann doch erst diese Grenze genau bestimmt werden und das hätte dann schon von selbst darauf geführt, daß eine solche Grenze nicht bestehe, d. h. sämtliche als Neutralsalzlösung beanspruchten Lösungen nur Phasen eines heterogenen Gleichgewichts sind.

88. Es könnte nun merkwürdig erscheinen, daß bei einer so großen Zahl von Mitarbeitern auf dem Gebiete physikalisch-chemischer Untersuchungen, in keiner Weise die genaue Bestimmung der Unzersetzbarkeit durch Wasser Berücksichtigung gefunden, es läßt sich aber auch hier eine Erklärung geben. So fern es mir liegt, den erzieherischen Wert des „jurare in verba magistri“ anzuzweifeln, so meine ich doch, daß derselbe über das Erziehende hinaus sich weniger geltend machen müßte.

Das mir notwendig gewesene Studium einer sehr großen Zahl von Arbeiten hat mir aber gezeigt, daß der Einfluß der

führenden Hand weit in einer großen Zahl von Arbeiten sich zu erkennen gibt, die doch zugleich als selbständige Arbeiten betrachtet sein wollen. Nicht um das Persönliche handelt es sich hier, wenn ich dies bemerke, sondern darum, daß durch eine weitgehende Unterstützung solcher selbständiger Arbeit und die zu genaue Präzisierung der Arbeitsrichtung dem Arbeitenden selbst viel von der reinen objektiven Beurteilung seiner eigenen Arbeiten und Beobachtungen verloren geht.

Ich glaube hier nicht mißverstanden zu werden, und betone, daß ein Zusammenwirken damit durchaus nicht verurteilt, sondern dessen Wert und sogar öfters Notwendigkeit, als ganz selbstverständlich betrachtet wird. Die Arbeiten der Dioskuren Bunsen-Kirchhoff geben ja einen glänzenden Beweis dafür. Der Erfolg solcher gemeinschaftlicher geistiger und praktischer Arbeit liegt ja gerade auch hier in der, wohl in einem gemeinschaftlichen Ziele zustrebenden, aber trotzdem individuellen Arbeit und Produktion.

Nötig hielt ich es, darauf Gewicht zu legen, als die Bearbeitung des wichtigen Gebietes der Massenwirkung nur dann — auch für die theoretische Behandlung — von Erfolg sein wird, wenn nicht planlos, sondern gemeinschaftlich systematisch eine Durcharbeitung erfolgt, für die Zeit und Kraft des Einzelnen nicht ausreichen kann. Aber nicht nur diese, sondern auch Wissen und Können hat seine Grenzen, so verlockend es auch sein mag auf Fragen, die ein tieferes Eindringen in andere Arbeitsgebiete nötig machen, eine Antwort geben zu wollen. Ein Beispiel möge dies illustrieren.

Bei seinen Untersuchungen und Bestimmungen des Atommagnetismus in Salzlösungen stellte Quincke¹⁾ eine Versuchslösung von Chromchlorür her dadurch, daß eine Chromchloridlösung mit dem gleichen Volumen Salzsäure versetzt und Zink eingestellt wurde. Nach der Reduktion wurde die hellblaue Flüssigkeit als CrCl_2 -Lösung untersucht. Eine solche Flüssigkeit ist aber doch niemals eine

¹⁾ Über die Messung magnetischer Kräfte durch hydrostatischen Druck. Wied. Ann., N. F. 24, S. 47 u. f. (1885).

reine Chromchlorürlösung. So ließe sich noch eine große Zahl von Fällen anführen, wo der eingeholte Rat des Chemikers sich recht nützlich erwiesen haben würde.

Es würde der Wissenschaft und dem Studierenden nichts schaden, wenn die alte Liebigsche Methode wieder mehr zur Geltung kommen würde: „Nachdem sie sich über den Stand der Frage durch die Lektüre die nötige Kenntnis verschafft, mußten sie „*proprio Marte*“ die Wege aufsuchen, mit denen die neue Wahrheit gefunden werden sollte.“¹⁾

Bei der großen Zahl der im Gebiete der Dissoziations-theorie (und aller anderen Gebiete, welche die Lösungen besonders berücksichtigten) tätigen Mitarbeiter, wäre sicher wohl die eine oder andere Arbeit entstanden, in der der Frage über die Möglichkeit der Veränderlichkeit des Versuchsmaterials in quantitativer Beziehung näher getreten worden wäre, wenn nicht schon in der Fragestellung und in der gegebenen Voraussetzung zum Arbeitsthema die rein objektive Behandlung der Untersuchung eine beträchtliche Schwächung erfahren hätte. Übrigens gibt ja auch Ostwald der Bedeutung rein selbständiger Arbeit deutlich Ausdruck in der Kritik der Tätigkeit des *Electrolysis Comitee*.²⁾

Derartige wissenschaftliche Vereinigungen können indes auch indirekt in gleichem Sinne fördernd wirken, sobald nur in den Fragestellungen zu lösender Aufgaben eine möglichst freie Bahn gelassen wird.

So hat die *Société batave de philosophie expérimentale de Rotterdam* 1901 in richtiger Würdigung des Einflusses, den die elektrolytische Dissoziationstheorie bisher ausgeübt hatte, unter Nr. 186 auch die folgende Preisfrage gestellt: „*La société demande un examen de la cause de l'anomalie que présente la conductibilité moléculaire des solutions très-diluées d'acides et de bases fortes ainsi de sels neutres.*“ Mir ist nicht bekannt, ob Preisschriften eingegangen sind. Eine Lösung im Sinne der Frage ist, soweit Neutralsalze in Betracht kommen, nicht möglich, als diese in Lösung nicht mit molekularen Gehalten angenommen werden dürfen, denn durch diese Annahme

¹⁾ Liebig, von Kohut, S. 83 (1904).

²⁾ Elektrochemie, S. 1109.

ist ja gerade das stets beobachtet — die Unstimmigkeiten, deren Ursache gefunden werden soll.

Die Unstimmigkeiten bestehen daher in Wirklichkeit gar nicht, sondern sind solche geworden dadurch, daß man Eigenschaftsgrößen, welche zu Lösungsphasen gehören, auf Lösungen übertrug, welche nach Quantität und Verhältnis eine andere Zusammensetzung haben mußten.

Daß Annahmen und Erklärungen — zur Anpassung der stetig sich zeigenden Unstimmigkeiten an die Theorie der elektrolytischen Dissoziation — nicht genügen, zeigen nun auch die neueren Arbeiten von L. Kahlenberg¹⁾, der gewiß nicht als „parteiisch“ anzusehen ist. Kahlenberg sagt:

„I was quite enthusiastic over these hypotheses, and it was while seeking to establish new experimental facts to further support the theories that contradictory phenomena were continually observed“ (S. 8). Kahlenberg kommt denn auch ganz folgerichtig zu dem Schlusse: „The truth of this view will force itself upon the mind of any one who seeks to work out the problem of solutions in the laboratory rather than at the writing-desk (S. 9).

Infolge der wichtigen Ergebnisse der Kahlenbergschen Untersuchungen hat daher auch die Société batave de philosophie expérimentale de Rotterdam der früheren Preisfrage²⁾ eine neue, später noch hinzugefügt unter Nr. 204, in welcher die Folgerungen aus Kahlenbergs Untersuchungen Gegenstand der Behandlung bilden. Wie ich schon bei der Besprechung der Preisfrage Nr. 186 anführte, wird auch hier nur eine sehr wünschenswerte Beantwortung möglich sein — sofern eine genaue quantitative Verfolgung stattfindet und dabei alle Beziehungen auf molekulare Mengen an gelösten Salzen vorsichtig bei Seite gelassen werden.

89. Wenn wir diesen verallgemeinerten Beziehungen des Wassers zu Neutralsalzen eingehende Aufmerksamkeit schenken, so wird in der Zukunft sich bald herausstellen, daß die Ver-

¹⁾ Recent investigations bearing on the theorie of Electrolytic Disso-ciation. Trans. of the Faraday Society Vol. I of Philos. Mag. Febr. 1905.

²⁾ A. a. O. Abschnitt 88.

hältnisse, welche die Eigenschaftsänderungen bedingen, recht einfacher Natur sind und den Gehaltsänderungen der Lösungsphasen gut entsprechen werden.

Vielleicht liegt hier einer der Fälle vor, denen Ostwald in einer Rede Ausdruck gegeben, indem er sagte: „In der Tat bewährt sich hier wieder einmal das Gesetz, auf das der Forscher in der Geschichte der Wissenschaft immer wieder stößt und das eines der allgemeinsten Gesetze der künftigen Kollektivpsychologie sein wird — daß man nämlich auf das Einfachste immer erst zuletzt kommt.“¹⁾

Etwas ähnliches ist in dem Gedanken enthalten, welchen van 'tHoff, im Anschluß an den Vortrag von William Ramsay in den Schlußsätzen seiner Rede in die Worte kleidete: „Auch für die Wissenschaft gilt vielfach, daß das Selbstverständliche oft am wenigsten verstanden wird.“²⁾

90. In den Fragestellungen .. siehe Abschnitt 87 habe ich schon gekennzeichnet, was mich — abgesehen von dem mir vorliegenden Zahlenmaterial — zu der Verallgemeinerung meiner Anschauung über das, was wir bisher als Salzlösungen zu bezeichnen pflegten, geführt hat.

Inwieweit die natürliche Tendenz des Geistes, zu verallgemeinern, hier zu weit gegangen ist, das wird die Zukunft ja lehren, denn nirgendwo als auf unserem Arbeitsgebiete ist es leichter, wenn ein Irrtum begangen sein sollte, auch das notwendige Korrektiv im experimentellen Nachweis zu finden.

Indessen ist es genügend, wenn vorläufig, innerhalb des Rahmens der beim Kupfersulfat hier von mir behandelten Fragen und Ergebnisse, die notwendigen Konsequenzen gezogen werden und letztere müssen dann doch schon auf eine recht weitgehende Verallgemeinerung hinführen, die zugleich schon eine große Zahl von Korrekturen in den bisher im physikalisch-chemischen

¹⁾ Hauptversammlung des Vereins deutscher Ingenieure, München, 29. Aug. 1903.

²⁾ Versamml. deutscher Naturforscher u. Ärzte, Kassel 1903. Der hier mitgeteilte Ausspruch ist in der offiziellen Drucklegung nicht mit enthalten.

Arbeitsgebiete ausgeführten Untersuchungen im Gefolge haben muß, wie ich dies bereits vor einigen Jahren (1901) in der vorläufigen Mitteilung anführte. Die Anerkennung der Verpflichtung zu solchen Korrekturen wird da vorhanden sein, wo man sich eine unbefangene objektive Beurteilung der Tatsachen gewahrt hat, sie wird nicht zu erhoffen sein da, wo man öffentlich erklärt: „.... denn wir wissen, über jeden Zweifel erhaben, sicher, daß auch in konzentrierten Lösungen der Elektrolyte die Reaktionen, mit verschwindend wenig Ausnahmen, zwischen den stets in genügender Menge vorhandenen und sich sehr 'schnell nachbildenden Ionen vollziehen.“¹⁾

So wird es verständlich, wenn auch in der Form der Kritik gegnerischer Anschauungen und Meinungen manchmal zu weit gegangen worden ist, und der wohlthätige Einfluß, den z. B. die Lektüre des ebenso sachlich wie höflich geführten Streites — Proust-Berthollet — hätte ausüben können, sich oftmals vermissen läßt.

In solchen Fällen wird man sich bescheiden müssen, und es bliebe da nur übrig daran zu erinnern: „On doit tendre avec effort à l'infailibilité sans y prétendre (Malebranche).“

²⁾ Ztschr. anorg. Chem. 28, 265 (1901). Ref. gez. K.