

Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe.

Von

Svante Arrhenius.

(Aus dem Öfversigt der Stockholmer Akademie der Wissenschaften vom 8. Juni und 9. November 1887.)

In einer der schwedischen Akademie der Wissenschaften am 14. Oktober 1885 vorgelegten Arbeit hat van't Hoff sowohl experimentell, wie auch theoretisch folgende ausserordentlich bedeutungsvolle Verallgemeinerung des Avogadroschen Gesetzes bewiesen.¹⁾

„Der Druck, welchen ein Gas bei einer gegebenen Temperatur besitzt, wenn eine bestimmte Anzahl von Molekülen in einem bestimmten Volumen verbreitet ist, ist gleich gross mit dem osmotischen Druck, welcher unter denselben Umständen von der Mehrzahl der Körper ausgeübt wird, wenn sie in einer beliebigen Flüssigkeit, einerlei welcher, aufgelöst sind.“

Dieses Gesetz hat van't Hoff in einer Weise bewiesen, dass wohl kaum ein Zweifel über die vollkommene Richtigkeit desselben obwalten kann. Eine gewisse Schwierigkeit, die noch zu entfernen übrig blieb, bestand indessen darin, dass das genannte Gesetz nur für die „Mehrzahl der Körper“ gültig war, indem eine sehr bedeutende Anzahl der untersuchten wässerigen Lösungen Ausnahmen bildeten und zwar so, dass sie einen viel grösseren osmotischen Druck ausübten, als von dem genannten Gesetz gefordert wurde.

Wenn ein Gas eine derartige Abweichung von dem Avogadroschen Gesetz zeigt, so wird dies in der Weise erklärt, dass man annimmt, das Gas sei in einem Zustande von Dissociation. Ein sehr bekanntes Beispiel bietet bei höheren Temperaturen das Verhalten von Chlor, Brom und Jod, welche Körper man unter solchen Umständen als in einfache Atome gespalten ansieht.

Derselbe Ausweg lässt sich natürlich für die Erklärung der Ausnahmen vom van't Hoff'schen Gesetze anwenden; man hat ihn aber bisher nicht eingeschlagen, wahrscheinlich wegen der Neuheit der Sache,

¹⁾ van't Hoff: Une propriété générale de la matière diluée p. 43. Sv. Vet-Ak-s Handlingar 21, Nr. 17. 1886. (Auch im Archives Néerlandaises für 1885.)

wegen der vielen gekannten Ausnahmen und wegen der schweren Einwände, die von chemischer Seite sich gegen eine solche Erklärung erheben würden. — Der Zweck folgender Zeilen ist, zu zeigen, dass eine solche Annahme von Dissociation gewisser, in Wasser gelöster Körper in hohem Grade von aus den elektrischen Eigenschaften derselben Körper gezogenen Schlüssen unterstützt wird, wie auch die Einwände dagegen von chemischer Seite bei näherer Betrachtung bedeutend vermindert werden.

Mit Clausius¹⁾ muss man für die Erklärung der elektrolytischen Erscheinungen annehmen, dass ein Teil der Moleküle eines Elektrolytes in seine Ionen dissociiert ist, welche eine voneinander unabhängige Bewegung besitzen. Da jetzt der „osmotische Druck“, welchen ein in einer Flüssigkeit aufgelöster Körper gegen die Wände des einschliessenden Gefässes ausübt, in Übereinstimmung mit der modernen kinetischen Anschauung als von den Stössen, die die kleinsten Teile dieses Körpers bei ihrer Bewegung gegen die Wände des Gefässes ausüben, entstanden gedacht werden muss, so muss man auch im Einklang damit annehmen, dass ein in oben angegebener Weise dissociiertes Molekül gegen die Wände des Gefässes einen so grossen Druck ausübt, wie seine Ionen in freiem Zustande ausüben würden. Wenn man also berechnen könnte, ein wie grosser Teil von den Molekülen eines Elektrolytes in seine Ionen dissociiert ist, so würde man auch nach van't Hoff's Gesetz den osmotischen Druck berechnen können.

In einer früheren Arbeit „sur la conductibilité galvanique des électrolytes“ habe ich solche Moleküle, deren Ionen in ihren Bewegungen voneinander unabhängig sind, aktiv, die übrigen Moleküle, deren Ionen miteinander fest verbunden sind, inaktiv genannt. Ebenso habe ich die Wahrscheinlichkeit hervorgehoben, dass in äusserster Verdünnung alle inaktiven Moleküle eines Elektrolytes in aktive verwandelt werden.²⁾ Diese Annahme will ich für die unten ausgeführten Berechnungen zu Grunde legen. Mit Aktivitätskoeffizient habe ich das Verhältnis zwischen der Anzahl der aktiven und der Summe aktiver und inaktiver Moleküle bezeichnet.³⁾ Der Aktivitätskoeffizient eines Elektrolytes in unendlicher Verdünnung wird also gleich eins angenommen. Für geringere Verdünnung ist er kleiner als eins und kann, nach den in meiner angeführten Arbeit zu Grunde gelegten Prinzipien, für nicht allzu konzentrierte Lösungen (d. h. Lösungen, in welchen störende Umstände, wie innere Reibung etc. vernach-

¹⁾ Clausius: Pogg. Ann. 101, 347 (1857). Wiedemanns Elektrizität 2, 941.

²⁾ Bihang der Stockholmer Akademie 8, Nr. 13. u. 14, 2. Tl. p. 5 u. 13; 1. Tl. p. 61.

³⁾ l. c. 2. Tl. p. 5.

lässigt werden können) dem Verhältnis zwischen dem tatsächlichen molekularen Leitungsvermögen der Lösung und dem oberen Grenzwerte, welchem das molekulare Leitungsvermögen derselben Lösung mit zunehmender Verdünnung sich nähert, gleich gesetzt werden.

Wenn dieser Aktivitätskoeffizient (α) bekannt ist, kann man also den Wert des von van't Hoff tabellierten Koeffizienten i , d. h. das Verhältnis zwischen dem von einem Körper tatsächlich ausgeübten osmotischen Drucke und dem osmotischen Drucke, den er ausüben würde, wenn er aus lauter inaktiven (nicht dissocierten) Molekülen bestände, in folgender Weise berechnen. Offenbar ist i gleich der Summe von der Anzahl inaktiver Moleküle + der Anzahl von Ionen, nachdem diese Summe mit der Totalanzahl von inaktiven und aktiven Molekülen geteilt worden ist. Wenn also m die Anzahl inaktiver und n die Anzahl aktiver Moleküle vorstellt, und k die Anzahl von Ionen, in welche jedes aktive Molekül sich spaltet, repräsentiert (z. B. für KCl ist $k = 2$, nämlich K und Cl , für $BaCl_2$ und K_2SO_4 ist $k = 3$, nämlich Ba , Cl und Cl resp. K , K und SO_4), so ist:

$$i = \frac{m + k \cdot n}{m + n}.$$

Da der Aktivitätskoeffizient (α) offenbar gleich $\frac{n}{m + n}$ geschrieben werden kann, so ist auch

$$i = 1 + (k - 1) \alpha, \quad (1)$$

nach welcher Formel ein Teil der unten gegebenen Ziffern (diejenigen in der letzten Kolonne) berechnet worden sind.

Auf der anderen Seite berechnet man nach den von van't Hoff angegebenen Gründen i aus den Ergebnissen von Raoult's Versuchen über Gefriertemperatur der Lösungen folgendermassen. Die durch Auflösung eines Grammmoleküles des gegebenen Körpers in einem Liter Wasser entstandene Erniedrigung (t) der Gefriertemperatur (in Celsius-Graden) des Wassers wird durch 18.5 geteilt. Die so berechneten $i = t | 18.5$ sind unten in der vorletzten Kolonne verzeichnet. Alle unten gegebenen Ziffern sind unter der Annahme berechnet, dass (wie tatsächlich in den Versuchen von Raoult) 1 g des untersuchten Körpers in 1 l Wasser gelöst worden ist.

In der folgenden Tabelle steht in den ersten zwei Kolonnen der Name und die chemische Formel des untersuchten Körpers, in der dritten der Wert des Aktivitätskoeffizienten (Lodges Dissociation ratio)¹⁾ und in den beiden letzten die nach beiden Methoden berechneten i -Werte

¹⁾ Lodge: On Electrolysis, Rep. of Brit. Ass. Aberdeen 1885 p. 756 (London 1886).

($i = t | 18.5$ und $i = 1 + (k - 1) \alpha$). Die untersuchten Körper sind in vier Hauptabteilungen zusammengestellt: 1) Nicht-Leiter, 2) Basen, 3) Säuren, 4) Salze.

1. Nichtleiter.

Substanz	Formel	α	$i = t \ 18.5$	$i = 1 + (k - 1) \alpha$
Methylalkohol	CH_3OH	0.00	0.94	1.00
Äthylalkohol	C_2H_5OH	0.00	0.94	1.00
Butylalkohol	C_4H_9OH	0.00	0.93	1.00
Glycerin	$C_3H_5(OH)_3$	0.00	0.92	1.00
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	0.00	0.97	1.00
Invertzucker	$C_6H_{12}O_6$	0.00	1.04	1.00
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0.00	1.00	1.00
Phenol	C_6H_5OH	0.00	0.84	1.00
Aceton	C_3H_6O	0.00	0.92	1.00
Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	0.00	0.90	1.00
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	0.00	0.96	1.00
Acetamid	$C_2H_3ONH_2$	0.00	0.96	1.00

2. Basen.

Baryt	$Ba(OH)_2$	0.84	2.69	2.67
Strontian	$Sr(OH)_2$	0.86	2.61	2.72
Kalk	$Ca(OH)_2$	0.80	2.59	2.59
Lithion	$LiOH$	0.83	2.02	1.83
Natron	$NaOH$	0.88	1.96	1.88
Kali	KOH	0.93	1.91	1.93
Thallion	$TlOH$	0.90	1.79	1.90
Tetramethylammoniumhydrat	$(CH_3)_4NOH$	—	1.99	—
Tetraäthylammoniumhydrat	$(C_2H_5)_4NOH$	0.92	—	1.92
Ammoniak	NH_3	0.01	1.03	1.01
Methylamin	CH_3NH_2	0.03	1.00	1.03
Trimethylamin	$(CH_3)_3N$	0.03	1.09	1.03
Äthylamin	$C_2H_5NH_2$	0.04	1.00	1.04
Propylamin	$C_3H_7NH_2$	0.04	1.00	1.04
Anilin	$C_6H_5NH_2$	0.00	0.83	1.00

3. Säuren.

Chlorwasserstoff	HCl	0.90	1.98	1.90
Bromwasserstoff	HBr	0.94	2.03	1.94
Jodwasserstoff	HJ	0.96	2.03	1.96
Kieselfluorwasserstoff	H_2SiFl_6	0.75	2.46	1.75
Salpetersäure	HNO_3	0.92	1.94	1.92
Chlorsäure	$HClO_2$	0.91	1.97	1.91
Überchlorsäure	$HClO_4$	0.94	2.09	1.94
Schwefelsäure	H_2SO_4	0.60	2.06	2.19
Selensäure	H_2SeO_4	0.66	2.10	2.31
Phosphorsäure	H_3PO_4	0.08	2.32	1.24
Schweflige Säure	H_2SO_3	0.14	1.03	1.28

Substanz	Formel	α	$i = t, 18 \cdot 5$	$i = 1 + (k - 1) \alpha$
Schwefelwasserstoff	H_2S	0.00	1.04	1.00
Jodsäure	HJO_3	0.73	1.30	1.73
Phosphorige Säure	$P(OH)_3$	0.46	1.29	1.46
Borsäure	$B(OH)_3$	0.00	1.11	1.00
Cyanwasserstoff	HCN	0.00	1.05	1.00
Ameisensäure	$HCOOH$	0.03	1.04	1.03
Essigsäure	CH_3COOH	0.01	1.03	1.01
Buttersäure	C_3H_7COOH	0.01	1.01	1.01
Oxalsäure	$(COOH)_2$	0.25	1.25	1.49
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	0.06	1.05	1.11
Äpfelsäure	$C_4H_6O_5$	0.04	1.08	1.07
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	0.03	1.01	1.03

4. Salze.

Chlorkalium	KCl	0.86	1.82	1.86
Chlornatrium	$NaCl$	0.82	1.90	1.82
Chlorlithium	$LiCl$	0.75	1.99	1.75
Chlorammonium	NH_4Cl	0.84	1.88	1.84
Jodkalium	KJ	0.92	1.90	1.92
Bromkalium	KBr	0.92	1.90	1.92
Cyankalium	KCN	0.88	1.74	1.88
Kaliumnitrat	KNO_3	0.81	1.67	1.81
Natriumnitrat	$NaNO_3$	0.82	1.82	1.82
Ammoniumnitrat	NH_4NO_3	0.81	1.73	1.81
Kaliumacetat	$KC_2H_3O_2$	0.83	1.86	1.83
Natriumacetat	$NaC_2H_3O_2$	0.79	1.73	1.79
Kaliumformiat	$KCHO_2$	0.83	1.90	1.83
Silbernitrat	$AgNO_3$	0.86	1.60	1.86
Kaliumchlorat	$KClO_3$	0.83	1.78	1.83
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	0.69	2.26	2.38
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	0.61	2.18	2.22
Kaliumsulfat	K_2SO_4	0.67	2.11	2.33
Natriumsulfat	Na_2SO_4	0.62	1.91	2.24
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	0.59	2.00	2.17
Kaliumoxalat	$K_2C_2O_4$	0.66	2.43	2.32
Chlorbaryum	$BaCl_2$	0.77	2.63	2.54
Chlorstrontium	$SrCl_2$	0.75	2.76	2.50
Chlorcalcium	$CaCl_2$	0.75	2.70	2.50
} Kupferchlorid	$CuCl_2$	—	2.58	—
	Zinkchlorid	$ZnCl_2$	0.70	—
Baryumnitrat	$Ba(NO_3)_2$	0.57	2.19	2.13
Strontiumnitrat	$Sr(NO_3)_2$	0.62	2.23	2.23
Calciumnitrat	$Ca(NO_3)_2$	0.67	2.02	2.33
Bleinitrat	$Pb(NO_3)_2$	0.54	2.02	2.08
Magnesiumsulfat	$MgSO_4$	0.40	1.04	1.40
Ferrosulfat	$FeSO_4$	0.35	1.00	1.35

Substanz	Formel	α	$i = t \cdot 18.5$	$i = 1 + (k - 1)\alpha$
Kupfersulfat	$CuSO_4$	0.35	0.97	1.35
Zinksulfat	$ZnSO_4$	0.38	0.98	1.38
Kupferacetat	$Cu(C_2H_3O_2)_2$	0.33	1.68	1.66
Magnesiumchlorid	$MgCl_2$	0.70	2.64	2.40
Quecksilberchlorid	$HgCl_2$	0.03	1.11	1.05
Jodkadmium	CdJ_2	0.28	0.94	1.56
Kadmiumnitrat	$Cd(NO_3)_2$	0.73	2.32	2.46
Kadmiumsulfat	$CdSO_4$	0.35	0.75	1.35

Die drei letzten Ziffern in der vorletzten Kolonne sind nicht, wie alle die übrigen, aus Raoult's Arbeiten¹⁾ genommen, sondern aus älteren Angaben von Rüdorff²⁾, der bei seinen Versuchen sehr grosse Quantitäten des untersuchten Körpers verwendete, weswegen auch diese drei Ziffern nicht allzugrosse Genauigkeit beanspruchen können. Der Wert von α ist aus Ziffern von Kohlrausch³⁾, Ostwald⁴⁾, (für Säuren und Basen) und einigen wenigen von Grotrian⁵⁾ und Klein⁶⁾ berechnet. Die aus Ostwald's Ziffern berechneten α sind bei weitem die sichersten, weil die beiden in α eingehenden Grössen in diesem Fall leicht recht genau zu bestimmen sind. Die Fehler der aus solchen α -Werten berechneten i -Werte dürften nicht mehr als 5 Prozent erreichen. Die aus Kohlrausch's Angaben berechneten α - und i -Werte sind etwas unsicherer, hauptsächlich weil der Maximalwert des molekularen Leitungsvermögens schwer genau zu berechnen ist. In noch höherem Grade gilt dies von den aus Grotrian's und Klein's Versuchsdaten berechneten α und i . Die letzteren dürften in ungünstigen Fällen Fehler von 10 bis 15 Prozent aufweisen können. Was die Genauigkeit der Ziffern von Raoult anbelangt, so ist sie schwer zu schätzen: nach den Ziffern selbst (für sehr nahe verwandte Körper) dürften Fehler von 5 Prozent (oder sogar etwas mehr) nicht unwahrscheinlich sein.

Zu bemerken ist noch, dass in der obigen Tabelle, der Vollständigkeit halber, alle Körper aufgeführt sind, für welche eine (einigermaßen sichere) Berechnung von i nach den beiden Methoden möglich gewesen ist. Wenn bisweilen für einen Körper (Kupferchlorid und Tetramethylammoniumhydrat) Angaben über das Leitungsvermögen fehlten, so sind solche der Vergleichung wegen nach Angaben über einen sehr nahe ver-

¹⁾ Raoult: Ann. de ch. et de phys. [5] 25, 133 (1883); [6] 2, 66, 99, 115 (1884); [6] 4, 401 (1885).

²⁾ Rüdorff: nach Ostwald's Lehrbuch der allg. Chemie 1, 414.

³⁾ Kohlrausch: Wied. Ann. 6, 1 und 145 (1879); 26, 161 (1885).

⁴⁾ Ostwald: Journ. f. pr. Ch. [2] 32, 300 (1885); [2] 33, 352 (1886); diese Zeitschr. 1, 74 und 97 (1887).

⁵⁾ Grotrian: Wied. Ann. 18, 177 (1883).

⁶⁾ Klein: Wied. Ann. 27, 151 (1886).

wandten Körper (Zinkchlorid und Tetraäthylammoniumhydrat) berechnet, dessen elektrische Eigenschaften nicht in nennenswertem Grade von denjenigen des fraglichen Körpers verschieden sein können.

Unter den i -Werten, die untereinander eine sehr grosse Differenz zeigen, dürfte man schon von vornherein diejenigen für H_2SiFl_6 ausscheiden. Ostwald hat nämlich gezeigt, dass aller Wahrscheinlichkeit nach diese Säure in Wasserlösung teilweise in $6HFl$ und SiO_2 zerfällt, wodurch der grosse Raoult'sche Wert von i seine Erklärung findet.

Ein Umstand, der, wenn auch nicht in besonders hohem Grade, die Vergleichbarkeit der beiden letzten Kolonnen vermindert, ist, dass die Werte eigentlich für verschiedene Temperaturen gültig sind. Die Ziffern der vorletzten Kolonne sind nämlich alle für Temperaturen von sehr wenig unter $0^\circ C.$ gültig, da sie aus Versuchen über unbedeutende Erniedrigungen der Gefrieretemperatur von Wasser gewonnen worden sind. Dagegen sind die Ziffern der letzten Kolonne für Säuren und Basen (Ostwald's Versuche) bei $25^\circ C.$, die andern bei $18^\circ C.$ gültig. Natürlich sind die Ziffern der letzten Kolonne für Nicht-Leiter auch bei $0^\circ C.$ gültig, da diese Körper auch bei dieser Temperatur nicht in merkbarem Grade aus dissociierten (aktiven) Molekülen bestehen.

Doch dürfte ohne Zweifel bei einer Vergleichung der Ziffern der beiden letzten Kolonnen ein besonders stark ausgeprägter Parallelismus zwischen denselben hervorleuchten.¹⁾ Dieses zeigt a posteriori, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die Annahmen, von denen ich bei der Berechnung dieser Ziffern ausgegangen bin, in der Hauptsache sich richtig erweisen. Diese Annahmen waren:

1) Dass van't Hoff's Gesetz nicht nur für die Mehrzahl, sondern für alle Körper gültig ist, auch für diejenigen, die früher als Ausnahmen betrachtet worden sind (Elektrolyte in wässriger Lösung).

2) Dass jeder Elektrolyt (in wässriger Lösung) theils aus (in elektrolytischer und chemischer Beziehung) aktiven, theils aus inaktiven Molekülen besteht, welche letztere jedoch bei Verdünnung sich in aktive umsetzen, so dass in unendlich verdünnten Lösungen nur aktive Moleküle vorkommen.

Die Einwendungen, die von chemischer Seite wahrscheinlich hervor gehoben werden können, sind hauptsächlich dieselben, die gegen Clausius' Hypothese erfunden worden sind, und welche ich früher als vollkommen unhaltbar darzustellen gesucht habe.²⁾ Eine Wiederholung dieser

¹⁾ Über einige Salze, die deutliche Ausnahmen machen, vgl. unten S. 639.

²⁾ l. c. 2. Th. S. 6 und 31.

Einwände dürfte also ziemlich überflüssig sein. Nur einen Gesichtspunkt will ich hervorheben: obgleich der gelöste Körper gegen die Wand des Gefässes einen osmotischen Druck ausübt, ganz als ob er in seinen Ionen teilweise dissociiert wäre, so ist doch die Dissociation, die hier in Frage kommt, nicht völlig gleich mit derjenigen, die z. B. bei dem Zerfallen eines Ammoniumsalzes bei höherer Temperatur vorkommt. Im ersten Falle sind nämlich die Produkte der Dissociation (die Ionen) mit sehr grossen Quantitäten Elektrizität von untereinander entgegengesetzter Art geladen, wodurch gewisse Bedingungen (die Incompressibilität der Elektrizität) auftreten, aus denen folgt, dass die Ionen nicht ohne sehr grossen Aufwand von Energie in merkbarem Grade voneinander getrennt werden können.¹⁾ Dagegen kann man bei gewöhnlicher Dissociation, wo keine solche Bedingungen vorkommen, im allgemeinen die Produkte der Zersetzung voneinander trennen.

Die beiden obigen Annahmen sind von der allerweitgehendsten Bedeutung nicht nur in theoretischer Beziehung, wovon weiteres unten, sondern auch im höchsten Grade in praktischer Hinsicht. Würde es sich nämlich zeigen, dass — was ich in hohem Grade wahrscheinlich zu machen versucht habe — das Gesetz von van't Hoff allgemeine Gültigkeit besitzt, so hat der Chemiker in seiner Hand ein ausserordentlich bequemes Mittel, das Molekulargewicht jedes in einer Flüssigkeit löslichen Körpers zu bestimmen.²⁾

Zugleich darf ich darauf hinweisen, dass die obige Gleichung (1) einen Zusammenhang zwischen den beiden Grössen i und α angiebt, welche Grössen die Hauptrollen in den beiden in der letzten Zeit von van't Hoff und von mir entwickelten chemischen Theorien spielen.

Bei der im vorigen ausgeführten Berechnung von i habe ich stillschweigend angenommen, dass die inaktiven Moleküle als einfache Moleküle in der Lösung und nicht vereint in grösseren Molekularkomplexen vorkommen. Das Ergebnis dieser Berechnung (d. h. die Ziffern der letzten Kolumne) verglichen mit den Resultaten der direkten Beobachtung (die Ziffern der vorletzten Kolumne) zeigt, dass im allgemeinen diese Voraussetzung vollkommen gerechtfertigt ist. Im entgegengesetzten Falle würden natürlich die Ziffern der vorletzten Kolumne kleiner, als diejenigen der letzten Kolumne ausgefallen sein. Eine Ausnahme, bei welcher dies letztere ohne

¹⁾ I. c. 2. Tl. S. 8.

²⁾ Dieses Mittel ist schon angewandt worden. Vgl. Raoult: Ann. d. Ch. et d. Phys. [6] 8, 317 (1886). Paternò und Nasini: Berl. Ber. 1886, S. 2527.

Zweifel stattfindet, bildet die Gruppe der Sulfate der Magnesiumreihe ($MgSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$ und $CdSO_4$), ebenso das Cadmiumjodid. Um dies zu erklären, könnte man annehmen, dass die inaktiven Moleküle dieser Salze sich wirklich teilweise untereinander verbinden. Zu dieser Annahme wurde bekanntlich auch Hittorf¹⁾ für CdJ_2 durch die grosse Änderung der Wanderungszahl der Ionen geführt. Und wenn man seine Tabelle näher ansieht, findet man auch eine ungewöhnlich grosse Änderung dieser Zahl, auch für die drei von den obengenannten Sulfaten ($MgSO_4$, $CuSO_4$ und $ZnSO_4$), die er untersucht hat. Es ist also wohl sehr wahrscheinlich, dass diese Erklärung für die genannten Salze zutrifft. Bei den anderen Salzen muss man aber annehmen, dass Doppelmoleküle nur in sehr geringem Grade vorkommen. Jetzt erübrigt es noch, mit ein paar Worten die Gründe anzudeuten, welche frühere Verfasser zur Annahme vom allgemeinen Vorkommen komplexer Moleküle in Lösungen veranlasst haben.

Da im allgemeinen im gasförmigen Zustande die Körper aus einfachen Molekülen (nach dem Avogadro'schen Gesetz) bestehen, und oft in der Nähe des Kondensationspunktes eine kleine Zunahme der Dichtigkeit des Gases vorkommt, welche eine Bindung der Moleküle andeutet, so wollte man in der Änderung des Aggregatzustandes eine noch viel weitergehende derartige Bindung sehen, d. h. man nahm an, dass die Flüssigkeitsmoleküle im allgemeinen nicht einfach sind. Die Richtigkeit dieser Schlussweise will ich hier nicht anfechten. Es besteht aber eine grosse Verschiedenheit, wenn diese Flüssigkeit in einer anderen aufgelöst ist (z. B. HCl in Wasser). Denn wenn man annimmt, dass durch die Verdünnung die von Anfang an inaktiven Moleküle in aktive übergehen, indem die Ionen voneinander gewissermassen getrennt werden, was natürlich mit einem grossen Aufwand von Energie vereint ist, so bietet es keine Schwierigkeit, auch die Annahme zu machen, dass die Molekularkomplexe bei Mischung mit Wasser sich zum allergrössten Teil auflösen, wozu jedenfalls nicht besonders viel Arbeit nötig ist. Ausserdem hat man²⁾ in dem Umstande einen Beweis für die Existenz von Molekularkomplexen sehen wollen, dass bei der Verdünnung von Lösungen Wärme verbraucht wird. Aber, wie gesagt, dies kann auch der Aktivierung der Moleküle zugeschrieben werden. Weiter wollen einige Chemiker, um die konstante Valenz aufrecht zu halten, Molekularkomplexe, worin die überschüssigen Valenzen sich sättigen, annehmen.³⁾

¹⁾ Hittorf: Pogg. Ann. 106, 547 und 551 (1859). Wied. Elektr. 2, 584.

²⁾ Ostwald: Lehrbuch d. allg. Chemie 1, 811. L. Meyer: Moderne Theorien der Chemie S. 319 (1880).

³⁾ L. Meyer: l. c. S. 360.

Die Lehre von der konstanten Valenz ist aber so viel bestritten, dass man kaum darauf einige Schlüsse bauen darf. Die so gewonnenen Schlüsse, dass z. B. Chlorkalium die Formel $(KCl)_3$ haben würde, sucht auch L. Meyer in der Weise zu stützen, dass z. B. KCl viel weniger flüchtig ist als $HgCl_2$, obgleich jenes viel kleineres Molekulargewicht als dieses hat. Abgesehen davon, wie schwach theoretisch ein solches Argument begründet ist, so gilt dieser Schluss offenbar nur für die reinen Körper, nicht für die Lösungen. Es sind noch mehrere Gründe von L. Meyer für die Existenz von Molekularkomplexen angeführt, z. B. dass $NaCl$ langsamer diffundiert als HCl ¹⁾, was aber auf die wahrscheinlich grössere Reibung (nach elektrolytischen Bestimmungen) des Na als des H gegen Wasser zurückzuführen ist. Es genügt aber, L. Meyers eigene Worte anzuführen: „So unvollständig und unsicher alle diese verschiedenen Anhaltspunkte für die Ermittlung der Molekulargewichte im tropfbaren Zustande auch jetzt noch sind, so lassen sie uns doch hoffen, dass es künftig möglich sein werde, die Grösse der Moleküle . . . zu ermitteln.“²⁾ Das van't Hoffsche Gesetz giebt aber ganz feste Anhaltspunkte und diese zeigen, dass in den allermeisten Fällen die Anzahl von Molekularkomplexen in Lösungen zu vernachlässigen ist, in einigen wenigen Fällen aber und gerade in denjenigen, aus welchen man früher die Gründe für eine Annahme von Molekularkomplexen gezogen hat,³⁾ bestätigen sie, dass solche wirklich existieren. Damit sei nicht die Möglichkeit geläugnet, dass solche Molekularkomplexe auch in den Lösungen von anderen Salzen — und besonders in konzentrierten Lösungen — existieren; in Lösungen von solcher Verdünnung, wie die von Raoult untersuchten, sind sie aber im allgemeinen in genügend geringer Quantität vorhanden, um ohne merkbare Fehler in unsern obigen Rechnungen vernachlässigt werden zu können.

Die meisten Eigenschaften der verdünnten Salzlösungen sind sogenannter additiver Natur. Mit anderen Worten, diese Eigenschaften (in Ziffern ausgewertet) können als eine Summe von den Eigenschaften der Teile der Lösung (des Lösungsmittels und der Teile der Moleküle, welche faktisch mit den Ionen zusammenfallen) angesehen werden. Z. B. das Leitungsvermögen einer Salzlösung kann als die Summe von dem Leitungsvermögen des Lösungsmittels (in den meisten Fällen gleich Null), des positiven Ionen und des negativen Ionen angesehen werden.⁴⁾ In den meisten Fällen kontrolliert man diese in der Weise, dass man

¹⁾ L. Meyer: l. c. S. 316.

²⁾ L. Meyer: l. c. S. 321. Das van't Hoffsche Gesetz liefert, wie oben gezeigt, diese Möglichkeit.

³⁾ Hittorf: l. c. Ostwalds Lehrbuch S. 816.

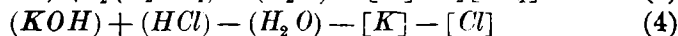
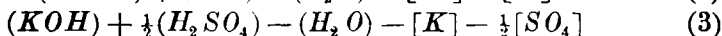
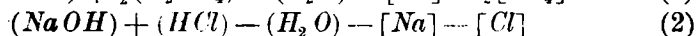
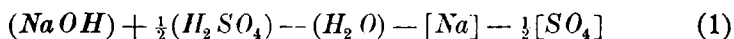
⁴⁾ Kohlrausch: Wied. Ann. S. 167 (1879).

zwei Salze (z. B. von K und Na) mit einer Säure (z. B. HCl) mit zwei entsprechenden Salzen derselben Metalle (K und Na) mit einer anderen Säure (z. B. HNO_3) vergleicht. Dann ist die Eigenschaft des ersten Salzes (KCl) minus der Eigenschaft des zweiten Salzes ($NaCl$) gleich der Eigenschaft des dritten Salzes (KNO_3) minus der Eigenschaft des vierten Salzes ($NaNO_3$). Dies gilt in den meisten Fällen für mehrere Eigenschaften, wie Leitungsvermögen, Gefrierpunktserniedrigung, Refraktionsäquivalent, Neutralisationswärme etc., die wir kürzlich im folgenden behandeln wollen, und findet seine Erklärung durch die oben bewiesene beinahe vollständige Dissociation der meisten Salze in ihre Ionen. Wenn ein Salz (in wässriger Lösung) vollkommen in seine Ionen gespalten ist, so müssen natürlich die meisten Eigenschaften dieses Salzes sich als eine Summe von den Eigenschaften der Ionen ausdrücken lassen, indem die Ionen voneinander in den meisten Fällen unabhängig sind, und jedes Ion also eine charakteristische Eigenschaft besitzt, welcher Natur auch das entgegengesetzte Ion sei, mit welchem es vorkommt. In den Lösungen, welche wir thatsächlich untersuchen, ist wohl niemals vollkommene Dissociation erreicht, und die obige Begründung ist daher nicht streng gültig. Wenn man aber solche Salze betrachtet, welche (wie beinahe ausnahmslos die Salze von starken Basen mit starken Säuren) zu 80 oder 90 Prozent dissociiert sind, so wird man im allgemeinen nicht allzugrosse Fehler begehen, indem man die Eigenschaften berechnet unter der Annahme, dass die Salze vollkommen in ihre Ionen gespalten sind. Dies gilt offenbar nach obiger Tabelle auch für die starken Basen und Säuren $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $LiOH$, $NaOH$, KOH , $TlOH$ und HCl , HBr , HJ , HNO_3 , $HClO_3$ und $HClO_4$. Es giebt aber eine andere Gruppe von Körpern, die bei den meisten bisherigen Untersuchungen eine untergeordnete Rolle gespielt haben und die sehr weit von vollkommener Dissociation auch in verdünnten Lösungen entfernt sind, wie z. B. nach der obigen Tabelle die Salze $HgCl_2$ (und andere Hg -Salze), CdJ_2 , $CdSO_4$, $FeSO_4$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ und $Cu(C_2H_3O_2)_2$, die schwachen Basen und Säuren wie H_3N und die verschiedenen Amine, H_3PO_4 , H_2S , $B(OH)_3$, HCN , Ameisen-, Essig-, Butter-, Wein-, Äpfel- und Milchsäure. Die Eigenschaften dieser Körper werden im allgemeinen nicht von derselben (additiven) Natur sein, wie diejenige der vorigen, was sich auch, wie wir im folgenden zeigen werden, vollkommen bestätigt. Natürlich giebt es eine Anzahl von Übergangsgliedern zwischen diesen beiden Gruppen, wie die obige Tabelle auch zeigt. Es sei hier auch erwähnt, dass mehrere Forscher in Anbetracht der beinahe überall vorkommenden additiven Eigenschaften der Körper der ersten Gruppe, die unvergleichlich öfter als die

zweite in Untersuchung gezogen worden ist, zur Annahme von einer gewissen vollkommenen Dissociation der Salze in ihre Ionen geführt worden sind.¹⁾ Da aber von chemischer Seite betrachtet kein Grund aufgefunden werden konnte, weswegen die Salzmoleküle in einer ganz bestimmten Weise (in ihre Ionen) zerfallen sollten, und übrigens die Chemiker aus gewissen, hier nicht näher zu besprechenden Gründen gegen das Vorkommen von sogenannten ungesättigten Radikalen (unter welcher Rubrik die Ionen aufgeführt werden müssen) so lange als möglich gekämpft haben, und da man ausserdem nicht verneinen kann, dass die Gründe für eine solche Annahme etwas unsicher²⁾ waren, so hat die Annahme von einer vollkommenen Dissociation bisher keinen rechten Anklang gefunden. Die obige Tabelle zeigt auch, dass die Aversion der Chemiker gegen die geforderte vollkommene Dissociation nicht ohne eine gewisse Berechtigung gewesen ist, indem bei den thatsächlich angewandten Verdünnungen die Dissociation niemals vollständig, sogar für eine grosse Menge von Elektrolyten (die zweite Gruppe) relativ unbedeutend ist.

Nach diesen Bemerkungen gehen wir zu den speziellen Fällen, in welchen additive Eigenschaften vorkommen, über.

1) Die Neutralisationswärme in verdünnten Lösungen. Bei der Neutralisation einer Säure mit einer Basis werden die Energien dieser beiden Körper in Form von Wärme frei, dagegen eine gewisse Wärmemenge gebunden, die aus den Energien des gebildeten Wassers und Salzes (Ionen) besteht. Wir bezeichnen mit gebogenen Klammern die Energien für die Körper, bei denen es für die Deduktion gleichgültig ist, ob sie als Ionen vorkommen oder nicht, und mit eckigen Klammern diejenigen der Ionen, bei denen immer die Energien in verdünnter Lösung zu rechnen sind. Um ein Beispiel zu nehmen, so werden (unter vorläufiger Annahme von vollständiger Dissociation der Salze) bei den Neutralisationen von $NaOH$ mit $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1) und HCl (2) und von KOH mit $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (3) und HCl (4) (alles in äquivalenten Mengen) folgende Wärmemengen frei:



Offenbar ist $(1) - (2) = (3) - (4)$, unter Annahme von vollkommener Dissociation der Salze. Wie oben angedeutet gilt dies ange-

¹⁾ Valson: *Compt. rend.* 73, 441 (1871); 74, 103 (1872). Favre u. Valson: *Compt. rend.* 75, 1033 (1872). Raoult: *A. d. ch. et d. ph.* [6] 4, 426.

²⁾ Über die verschiedenen Hypothesen von Raoult, vgl. l. c. S. 401.

nähert in den praktisch vorkommenden Fällen. Dies ist umso mehr der Fall, als die Salze, die am weitesten von vollkommener Dissociation entfernt sind — hier Na_2SO_4 und K_2SO_4 — ungefähr gleichviel gespalten sind, wodurch der in den beiden Gliedern der letzten Gleichung vorkommende Fehler ungefähr gleich gross ist, ein Umstand, infolgedessen die additiven Eigenschaften etwas häufiger vorkommen, als man andernfalls vermuten könnte. Die nebenstehende kleine Tabelle zeigt, dass bei der Neutralisation starker Basen und starker Säuren die additiven Eigenschaften deutlich hervortreten. Bei den Salzen schwacher Basen mit schwachen Säuren ist dies nicht mehr der Fall, weil sie wahrscheinlich von dem Wasser teilweise zersetzt sind.

Wie man aus den in Klammern eingeschlossenen Ziffern (die die Differenz zwischen der betreffenden Wärmetönung und der entsprechenden für das Chlorid darstellen) ersieht, sind sie in jeder Vertikalkolumne einigermassen konstant, wenn man die letzten Kolonnen vernachlässigt. Dies hängt sehr nahe mit der sogenannten Thermo-neutralität der Salze zusammen; da ich schon früher dieses Kapitel näher behandelt und dabei den nahen Zusammenhang mit der Williamson-Clau-siusschen Hypothese hervorgehoben habe,¹⁾ kann ich jetzt auf eine detaillierte Analyse desselben verzichten.

2) Spezifisches Volumen und spezifisches Gewicht der verdünnten Salzlösungen. Wenn man zu einem Liter Wasser eine kleine Menge Salz, dessen Ionen in der Lösung als vollkommen von einander unabhängig gedacht werden, zusetzt, so wird das Volumen dadurch geändert. Sei x die zuge-

Bildungswärmen einiger Salze in verdünnter Lösung nach Thomsen und Berthelot.

	HCl, HBr oder HJ	HNO ₃	C ₅ H ₄ O ₃	C ₂ H ₂ O ₃	$\frac{1}{2}(CO_2H)_2$	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	$\frac{1}{2}H_2S$	HCl.N	$\frac{1}{2}CO_3$
NaOH	13.7	13.7 (0.0)	13.3 (-0.4)	13.4 (-0.3)	14.3 (+0.6)	15.8 (+2.1)	3.8 (-9.9)	2.9 (-10.8)	10.2 (-3.5)
KON	13.7	13.8 (+0.1)	13.3 (-0.4)	13.4 (-0.3)	14.3 (+0.6)	15.7 (+2.0)	3.8 (-9.9)	3.0 (-10.7)	10.1 (-3.6)
NH ₄	12.4	12.5 (+0.1)	12.0 (-0.4)	11.9 (-0.5)	12.7 (+0.3)	14.5 (+2.0)	3.1 (-9.3)	1.3 (-11.1)	5.3 (-7.1)
$\frac{1}{2}Ca(OH)_2$	14.0	13.9 (-0.1)	13.4 (-0.6)	13.5 (-0.5)	—	—	3.9 (-10.1)	—	—
$\frac{1}{2}Ba(OH)_2$	13.8	13.9 (+0.1)	13.4 (-0.4)	13.5 (-0.3)	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}Sr(OH)_2$	14.1	13.9 (-0.2)	13.3 (-0.8)	13.5 (-0.6)	—	—	—	—	—

¹⁾ l. c. 2. Tl. S. 67.

setzte Quantität des einen Jons und y diejenige des anderen Jons, so wird das Volumen in erster Annäherung gleich $(1 + ax + by)$ Liter sein, wo a und b Konstanten sind. Da die Ionen von einander dissociert sind, so wird natürlich die Konstante a des einen Jons von der Natur des anderen Jons unabhängig sein. In derselben Weise ist das Gewicht $= (1 + cx + dy)$ Kilo, wo c und d zwei andere für die Ionen charakteristische Konstanten sind. Also wird für kleine Mengen von x und y das spezifische Gewicht durch die Formel

$$1 + (c - a)x + (b - d)y$$

dargestellt, wo offenbar auch $(c - a)$ und $(b - d)$ für die beiden Ionen charakteristische Konstanten sind. Das spezifische Gewicht ist also für verdünnte Lösungen eine additive Eigenschaft, wie es auch Valson¹⁾ gefunden hat. Da aber, wie Ostwald hervorhebt, „das spezifische Gewicht nicht zur Darstellung stöchiometrischer Gesetze anwendbar ist“,²⁾ so wollen wir von einer näheren Diskussion dieser Resultate absehen. Die Bestimmung der Konstanten a und b etc. wäre vielversprechend, ist aber bisher nicht ausgeführt.

In nahem Zusammenhange mit diesen Erscheinungen stehen die Volumänderungen bei der Neutralisation. Durch ganz ähnliche Betrachtungen, wie die oben betreffs der Neutralisationswärme durchgeführte, kann man zeigen, dass die Volumänderung bei der Neutralisation eine additive Eigenschaft ist. Wie aus der obigen Tabelle erhellt, sind in verdünnten Lösungen alle untersuchten K -, Na - und NH_4 -Salze beinahe vollkommen dissociert (was übrigens noch mehr aus späteren Arbeiten von Ostwald erhellt), so dass man eine sehr gute Übereinstimmung für diese Salze erwarten kann. Die Differenzen der Volumänderung bei der Bildung der betreffenden Salze aus 19 verschiedenen Säuren fallen auch als relativ genau konstante Zahlen aus.³⁾ Da Basen, welche Salze der zweiten Gruppe bilden, nicht untersucht sind, so kommen auch keine bekannten Ausnahmen vor.

3. Spezifisches Brechungsvermögen der Lösungen. In Mischungen aus mehreren Körpern ist bekanntlich $P \cdot \frac{n-1}{d}$, wo n Brechungsindex, d Dichte und P Gewicht bezeichnet, eine Grösse, die, für die verschiedenen Bestandteile summiert, die entsprechende Grösse der Mischung ergibt. Also muss auch für die dissocierten Salze diese Grösse, das Re-

¹⁾ Valson: Compt. rend. 73, 441 (1871). Ostwalds Lehrbuch 1, 384.

²⁾ Ostwalds Lehrbuch 1, 386.

³⁾ Ostwalds Lehrbuch 1, 388.

fraktionsäquivalent, eine additive Eigenschaft ausmachen. Dass dies thatsächlich zutrifft, haben die Untersuchungen von Gladstone deutlich gezeigt. In diesem Falle sind die Kalium- und Natriumsalze ebenso wie die Säuren selbst untersucht worden. Wir entnehmen dem Lehrbuch von Ostwald¹⁾ folgende kleine Tabelle über molekulare Refraktionsäquivalente.

	Kalium	Natrium	Wasserstoff	$K-Na$	$K-H$
Chlorid	18.44	15.11	14.44	3.3	4.0
Bromid	25.34	21.70	20.63	3.6	4.7
Jodid	35.33	31.59	31.17	3.7	4.2
Nitrat	21.80	18.66	17.24	3.1	4.5
Sulfat	30.55	—	22.45	—	2×4.1
Hydrat	12.82	9.21	5.95	3.6	6.8
Formiat	19.93	16.03	13.40	3.9	6.5
Acetat	27.65	24.05	21.20	3.6	6.5
Tartrat	57.60	50.39	45.18	2×3.6	2×6.2

Wie man ersieht, ist die Differenz $K-Na$ überall ziemlich gleich, was auch bei dem Bekanntsein der Grade der Dissociation der K - und Na -Salze zu erwarten war; dasselbe zeigt sich auch für die Differenz $K-H$, so lange man die starken (dissociierten) Säuren in Betracht zieht. Dagegen zeigen die Körper der zweiten Gruppe (die wenig dissociierten Säuren) ein ganz anderes Verhalten, indem die Differenz $K-H$ bei diesen viel grösser als für die erste Gruppe ausfällt.

4. Bei den Kapillaritätsercheinungen glaubte Valson²⁾ auch additive Eigenschaften der Salzlösungen gefunden zu haben. Da aber diese Thatsache sich darauf, dass das spezifische Gewicht wie oben angeführt eine additive Eigenschaft ist, zurückführen lässt, so brauchen wir uns nicht damit aufzuhalten.

5. Das Leitungsvermögen. Bekanntlich hat F. Kohlrausch ein sehr grosses Verdienst um die Entwicklung der Lehre von der Elektrolyse erworben, indem er zeigte, dass das Leitungsvermögen eine additive Eigenschaft ist.³⁾ Da wir schon oben angedeutet haben, wie dies zu verstehen ist, gehen wir direkt zu den Beobachtungsdaten über. Für verdünnte Lösungen giebt Kohlrausch in seiner angeführten Arbeit folgende Werte an:

$$K=48, NH_4=47, Na=31, Li=21, Ag=40, H=278, Cl=49, Br=53, J=53, CN=50, OH=141, Fl=30, NO_3=46, ClO_3=40, C_2H_3O_2=23, \frac{1}{2}Ba=29, \frac{1}{2}Sr=28, \frac{1}{2}Ca=26, \frac{1}{2}Mg=23, \frac{1}{2}Zn=20, \frac{1}{2}Cu=29.$$

¹⁾ Ostwald: l. c. S. 443.

²⁾ Valson: Compt. rend. 74, 103. 1872. Ostwald: l. c. S. 492.

³⁾ Kohlrausch: Wied. Ann. 6, 167 (1879). Wied. Elektr. 1, 610; 2, 955.

Diese Werte gelten aber nur für die meist dissociierten Körper (Salze der einbasischen Säuren und die starken Säuren und Basen). Für die etwas weniger dissociierten Sulfate und Karbonate der einwertigen Metalle (vgl. obige Tabelle) bekam er schon viel kleinere Werte:

$$K = 40, NH_4 = 37, Na = 22, Li = 11, Ag = 32, H = 166, \\ \frac{1}{2} SO_4 = 40, \frac{1}{2} CO_3 = 36$$

und für die am wenigsten dissociierten Sulfate (der Metalle der Magnesiumreihe) bekam er die folgenden noch kleineren Werte:

$$\frac{1}{2} Mg = 14, \frac{1}{2} Zn = 12, \frac{1}{2} Cu = 12, \frac{1}{3} SO_4 = 22.$$

Es zeigt sich also, dass nur für die meist dissociierten Salze das Gesetz von Kohlrausch durchführbar ist, indem die weniger dissociierten Salze sehr verschiedene Werte ergeben. Da aber bei steigender Verdünnung auch die Anzahl von aktiven Molekülen zunimmt, so dass bei äusserster Verdünnung alle Salze in lauter aktive (dissociierte) Moleküle zerfallen, so war es auch zu erwarten, dass bei grösseren Verdünnungen die Salze sich regelmässiger verhalten. Ich zeigte auch an einigen Beispielen, dass „man nicht allzuviel Gewicht auf die Anomalien der Salze (Acetate und Sulfate) der Metalle der Magnesiumreihe legen dürfe, indem diese Anomalien bei grösseren Verdünnungen verschwanden.“¹⁾ Auch glaubte ich, die Ansicht über die Möglichkeit, dass das Leitungsvermögen eine additive Eigenschaft ist, konsequent durchführen zu können²⁾ und schrieb dem Leitungsvermögen des Wasserstoffs in allen Säuren (auch den schlecht leitenden, deren Verhalten ohne weiteres mit dieser Ansicht unvereinbar war) eine vollkommen von der Natur der Säure unabhängige Grösse zu, was wiederum nur mit Hilfe des Aktivitätsbegriffes durchzuführen war. Die Richtigkeit dieser Ansicht erhellt noch deutlicher aus den späteren Arbeiten von Kohlrausch³⁾ und Ostwald.⁴⁾ In seiner letzten Arbeit über diese Gegenstände will Ostwald⁴⁾ beweisen, dass ohne Zuhilfenahme des Aktivitätsbegriffes die Ansicht von der Additivität des Leitungsvermögens durchführbar ist, und dies gelingt auch sehr gut für die von ihm verwendeten Kalium-, Natrium- und Lithium-Salze, weil diese im allgemeinen — und besonders bei sehr grossen Verdünnungen — der vollkommenen Dissociation sehr nahe sind. Dies Resultat wird noch mehr dadurch unterstützt, dass analoge Salze der einwertigen Metalle, als sehr nahe miteinander verwandt, bei gleich grossen Konzentrationen ungefähr gleichviel dissociiert sind. Würde man aber Salze von weniger nahe verwandten

¹⁾ l. c. 1. Tl. S. 41. ²⁾ l. c. 2. Tl. S. 12. ³⁾ Kohlrausch: Wied. Ann. 26, 215 u. 216 (1885). ⁴⁾ Ostwald: diese Zeitschr. J, 74 u. 97 (1887).

Metallen in Betracht ziehen, so würde man zu ganz anderen Resultaten kommen, wie schon die bisherigen Untersuchungen deutlich zeigen. Wie Ostwald¹⁾ selbst sagt, gilt das Kohlrausch'sche Gesetz nicht ohne weiteres für die Säuren, sondern man muss den Aktivitätsbegriff zu Hilfe nehmen, wenn man es durchführen will. Aber auch nicht für alle Salze gilt dies Gesetz. Eine nähere Untersuchung von Kupferacetat würde schon erhebliche Schwierigkeiten ergeben.²⁾ Noch mehr würde dies der Fall sein, wenn man die Quecksilbersalze in Betracht zöge, denn nach Grotrians³⁾ Untersuchungen scheint es, als ob diese auch bei den äussersten Verdünnungen nur einen sehr kleinen Bruchteil des aus diesem Gesetze abgeleiteten Leitungsvermögens ergeben. Es scheint sogar, als ob nicht alle Salze der einwertigen Metalle diesem Gesetz unterworfen sind, indem nach Bouty⁴⁾ Kaliumstibiotartrat noch in 0.001-normaler Lösung über 5mal schlechter als *KCl* leitet; nach dem Gesetz von Kohlrausch müsste es wenigstens halb so gut wie *KCl* leiten. Wenn man aber den Aktivitätsbegriff zu Hilfe nimmt, so lässt sich das Kohlrausch'sche Gesetz vollkommen durchführen, wie die in obiger Tabelle mit Zugrundelegung dieses Gesetzes berechneten Ziffern von *i* für schwache Basen und Säuren ebenso wie für *HgCl₂* und *Cu(C₂H₃O₂)₂* zeigen, indem sie mit den aus den Raoult'schen Versuchen abgeleiteten Werten von *i* gut übereinstimmen.

6. Erniedrigung des Gefrierpunktes. In einer von seinen Arbeiten zeigt Raoult,⁵⁾ dass die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers durch Salze als eine additive Eigenschaft betrachtet werden kann, wie es auch nach unseren Anschauungen für die mehr dissociierten Salze in verdünnten Lösungen natürlich ist. Er giebt folgende Werte für die Wirkungen der Jöhen:

Erste Gruppe: Einwertige (elektro)negative Jönen (Radikale)	20	(<i>Cl, Br, OH, NO₃</i> etc.)
Zweite „ Zweiwertige „ „ „	11	(<i>SO₄, CrO₄</i> etc.)
Dritte „ Einwertige (elektro)positive „ „	15	(<i>H, K, Na, NH₄</i> etc.)
Vierte „ „ ⁶⁾ Zwei-od.mehrwertige „ „ „	8	(<i>Ba, Mg, Al₂</i> etc.)

¹⁾ Ostwald: l. c. S. 79. ²⁾ Meine angeführte Arbeit 1. Tl. S. 39.

³⁾ Grotrian: Wied. Ann. 18, 177 (1883). ⁴⁾ Bouty: Ann. d. ch. et d. phys. [6] 3, 472 (1884). ⁵⁾ Raoult: Ann. d. ch. et d. phys. [6] 4, 416 (1885).

⁶⁾ Nach den im Vorigen auseinandergesetzten Anschauungen haben alle Jönen denselben Wert 18.5. Offenbar hat Raoult dadurch, dass er den Jönen der weniger dissociierten Körper wie *MgSO₄* viel kleinere Werte (resp. 8 und 11) zugeteilt hat, auch diese Körper in das allgemeine Gesetz von der Additivität der Gefrierpunktserniedrigung künstlich hineingezwungen. Die Möglichkeit, den mehrwertigen Jönen konsequent kleinere Werte zuzuteilen, beruht darauf, dass im allgemeinen die Dissociation der Salze um so kleiner ist, je mehrwertiger ihre Jönen sind, wie ich

Es giebt aber sehr viele Ausnahmen, welche sich durch ungewöhnlich kleine Dissociation, auch in den verdünntesten Lösungen, auszeichnen, wie folgende Tabelle lehrt:

	ber.	gef.		ber.	gef.
Schwache Säuren	35	19	Bleiacetat	48	22·2
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	48	31·1	Aluminiumacetat	128	84·0
Kaliumstibiotartrat	41	18·4	Ferriacetat	128	58·1
Quecksilberchlorid	48	20·4	Platinchlorid	88	29·0

Von den in der ersten Kolumne aufgeführten Körpern wissen wir durch Versuche über ihr elektrisches Leitungsvermögen, dass ihre Moleküle sehr wenig dissociiert sind; die übrigen Körper sind mit diesen ziemlich nahe verwandt, so dass man dasselbe von ihnen vermuten kann, obgleich sie bisher nicht elektrisch untersucht sind. Wenn man aber die von uns durchgeführte Anschauungsweise annimmt, so sind alle diese Körper ebensowenig in diesem letzten, wie in den früher angeführten Fällen als Ausnahmen zu betrachten, sondern gehorchen ganz denselben Gesetzen, wie die übrigen, früher als normal betrachteten Körper.

In engem Zusammenhange mit der Erniedrigung des Gefrierpunktes stehen, wie Guldberg¹⁾ und van't Hoff²⁾ gezeigt haben, mehrere andere Eigenschaften der Salzlösungen, welche Eigenschaften der Gefrierpunktserniedrigung proportional sind. Alle diese Eigenschaften, Erniedrigung des Dampfdruckes, osmotischer Druck, isotonischer Koeffizient, sind also auch als additive anzusehen. Für den isotonischen Koeffizient hat de Vries³⁾ dies auch nachgewiesen. Da aber diese Eigenschaften sich alle auf die Gefrierpunktserniedrigung zurückführen lassen, erachte ich es nicht für nötig, hier die Einzelheiten derselben auseinanderzusetzen.

früher hervorgehoben habe (l. c. 1. Tl. S. 69; 2. Tl. S. 5): „Die Inaktivität (Komplexität) einer Salzlösung ist um so grösser, je leichter die Konstituenten des Salzes (Säure und Basis) Doppelverbindungen bilden.“ Dieses Resultat ist übrigens durch eine spätere Arbeit von Ostwald vollkommen bekräftigt (diese Zeitschr. 1, 105 bis 109). Es ist einleuchtend, dass, wenn man den mehrwertigen Jonen die richtigen Werte 18·5 zuerteilen würde, die aus ihnen zusammengesetzten Salze sehr deutliche Ausnahmen bilden würden. (Wahrscheinlich lässt sich mit Recht eine ähnliche Ansicht über andere additive Eigenschaften aufstellen). Obgleich also Raoult durch Kunstgriffe diese weniger dissociierten Salze in sein Gesetz hineingezwungen hat, ist ihm dies nicht mit allen Salzen gelungen, wie oben gezeigt wird.

¹⁾ Guldberg: *Compt. rend.* **70**, 1349 (1870). ²⁾ van't Hoff: l. c. S. 20.

³⁾ de Vries: Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft. *Pringsheims Jahrbücher* **14**, 519 (1883); van't Hoff: l. c. S. 26.