

Salze zusammen. Die Analysen zeigen, dass sich die neue Verbindung aus dem Harnstoff durch Abspaltung von einem Molekül Schwefelwasserstoff gebildet hat.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_4S$ .

Procente: C 62.69, H 4.48, N 20.89.

Gef. » » 62,33, » 4.58, » 20,73.

Moleculargewichtsbestimmung (Phenol).

Ber. 268 Gef. 246.

### 539. Mejer Wildermann: Die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissociation in Lösungen.

[2. Abhandlung.]

(Eingegangen am 16. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

#### II. Gefrierpunkte.

In diesen Berichten 26, 1773, habe ich die elektrische Leitfähigkeit und die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissociationstheorie besprochen. In dieser Abhandlung wende ich mich zu den Gefrierpunkten. Ich habe hier zu zeigen, dass das gesammte uns bekannte Beobachtungsmaterial in der nichtelektrolytisch-elektrolytischen Dissociationstheorie ihre klare und einfache Erklärung findet. Die hier nach einer Berechnung, welche naturgemäss von der bei der elektrischen Leitfähigkeit wesentlich verschieden sein muss, gewonnenen Resultate werden mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit erhaltenen zu vergleichen und zu verknüpfen sein; dadurch werden die infolge der alleinigen Annahme der elektrolytischen Dissociation in den Lösungen erwachsenen Widersprüche zwischen den Werthen des Dissociationsgrades, wie sie sich nach beiden Methoden (elektrische Leitfähigkeit, Gefrierpunkt) ergeben, auch gänzlich gehoben werden, das Gesamtmaterial der nach beiden Methoden gemachten Beobachtungen durch eine einheitliche Idee in causale Beziehung gebracht, durch ein allgemeines Gesetz verknüpft werden.

I. Ebenso wie bei der elektrischen Leitfähigkeit, werden wir auch hier bei den Gefrierpunkten die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissociation zuerst in den verdünnten Lösungen nachzuweisen suchen. Hier sollte es sich ergeben, wenn die Annahme, dass in der Lösung nur eine einzige elektrolytische Dissociationsgleichung existirt, richtig wäre, dass die Gefrierpunkte, welche auch den Dissociationsgrad der Stoffe angeben, das Verdünnungsgesetz bei denjenigen Stoffen zum Ausdruck bringen werden, bei welchen wir dasselbe aus diesen oder anderen Gründen (wie platinirte Elektroden u. s. w.) nach der

Methode der elektrischen Leitfähigkeit »experimentell« nicht herausbringen konnten. Bei der elektrischen Leitfähigkeit galt es, dass bei solchen Stoffen, wie  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{JO}_3\text{H}$  u. s. w., das Verdünnungsgesetz aus dem Grunde nicht herauszubringen sei, weil die Stoffe »sehr stark dissociirt sind und die Constanten sich nicht gut herausrechnen lassen«. Wir sehen nun davon ab, dass bei anderen nicht minder dissociirten Stoffen, wie z. B. bei der Dibromamidobenzosulfonsäure, Maleinsäure u. s. w., eine gute Constante erhalten wird, und machen nur dazu die Bemerkung, dass Arrhenius die elektrolytische Dissociation auf Grund des Zusammenfallens, nicht der Verschiedenheit der Werthe des Dissociationsgrades nach der Gefriermethode, und der Methode der elektrischen Leitfähigkeit ins Leben gerufen hat, und zwar hauptsächlich bei solchen Stoffen, welche sehr stark dissociirt sind und keine Constanten aufweisen.

Tabelle I

Gramm-Moleküle pro Liter	$\frac{i}{\text{beobachteter Gefrierpunkt}}$	$\frac{i}{\text{berechnete Leitfähigkeit}}$	100 k Gefrierpunkt	100 k Leitfähigkeit
$\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O} - \text{Arrhenius } ^1).$				
.0417	1.37	1.39	.908	1.04
.104	1.21	1.31	.581	1.45
.196	1.14	1.27	.447	1.96
.489	1.02	1.21	.0199	2.73
1.36	1.04	1.13	.226	2.64
$\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O} - \text{Arrhenius } ^1).$				
.0638	1.37	1.44	1.38	2.2
.159	1.22	1.38	.985	3.7
.398	1.07	1.28	.210	4.33
.663	1.04	1.24	.11	5.02
$\text{HJO}_3 - \text{Landolt } ^1).$				
.114	1.61	1.70	10.9	18.6
.228	1.60	1.61	20.5	21.8
.285	1.57	1.58	21.5	22.8
$\text{NaCl} - \text{Jones } ^2).$				
.03	1.875	1.895	18.4	22.9
.05	1.862	1.875	26.8	30.7
.1	1.839	1.842	43.6	45.0
$\text{KCl} - \text{Jones } ^2).$				
.03	1.880	1.910	19.4	27.6
.05	1.862	1.892	27.0	37.0
.1	1.835	1.860	42.4	52.9
$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} - \text{Arrhenius } ^1).$				
.0393	1.33	1.41	.639	1.12
.112	1.15	1.34	.296	1.96
.254	1.03	1.27	.0236	2.54

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 2.<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 10 und 11.

Aus der soeben erschienenen Abhandlung von Jones <sup>1)</sup> seien noch ein paar Beispiele an obige Tabelle angefügt:

Gramm-Moleküle pro Liter	i beobachteter Gefrierpunkt	i berechnete Leitfähigkeit	Gramm-Moleküle pro Liter	i beobachteter Gefrierpunkt	i berechnete Leitfähigkeit
HCl			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
0.01	1.958	1.989	0.01	1.688	1.635
0.03	1.944	1.975	0.0167	1.637	1.553
0.1	1.886	1.939	0.167	1.214	1.256
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			KOH		
0.015	2.439	2.508	0.01	1.937	1.992
0.025	2.394	2.404	0.03	1.919	1.953
0.05	2.214	2.246	0.1	1.831	1.928
HNO <sub>3</sub>			NaOH		
0.01	1.974	1.992	0.01	1.937	1.995
0.03	1.967	1.985	0.05	1.884	1.926
0.1	1.878	1.935	0.1	1.802	1.905

Vorliegende Tabelle I illustriert uns nun den Verlauf der Constanten nach den Gefrierpunkten (und der elektrischen Leitfähigkeit), wie sie sich aus den Beobachtungen von Arrhenius und Jones ergeben. Auch sind in der Tabelle I die Dissociationsgrade aus den Gefrierpunkten und der elektrischen Leitfähigkeit angegeben. Die Beispiele mit KCl, NaCl, J O<sub>3</sub> H u. s. w. zeigen ganz unzweifelhaft, dass wir bei der elektrischen Leitfähigkeit stark dissociirter Stoffe mit Verhältnissen zu thun haben, welche sich ohne Weiteres auf »experimentelle Schwierigkeiten«, auf die »Unbequemlichkeit der Berechnung« u. s. w. nicht zurückführen lassen.

Ziehen wir nun in Rücksicht das gesammte Beobachtungsmaterial aus der elektrischen Leitfähigkeit, so gerathen wir in die schwierige Lage von scheinbar sich widersprechenden und einander anschliessenden Sätzen: einerseits heisst es, alle Stoffe verhalten sich in Lösungen wie Gase, die nichtdissociirten Moleküle sind mit ihren Ionen durch die Gasgleichung verknüpft; das Verdünnungsgesetz ist aber von der seiner Gleichung zukommenden Constante nicht zu trennen, und das macht wieder die Existenz von solchen Beziehungen, wie bei KCl, MgSO<sub>4</sub>, HCl, KOH, bei vielen organischen Säuren u. s. w. u. s. w. (und zwar in solchen Verdünnungen, in welchen die Gasgesetze zum Ausdruck kommen müssen), unmöglich, denn, da diese Stoffe keine Constante aufweisen, so wird es andererseits heissen: nicht alle Stoffe werden durch das Verdünnungsgesetz geregelt und entsprechen der Gasgleichung, nicht alle Stoffe verhalten sich in der Lösung wie Gase. Nun sind die Stoffe, welche ebenso wie KCl, HCl u. s. w.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 622.

keine Constante aufweisen, ebenso zahlreich, ja noch zahlreicher als diejenigen, welche dem Verdünnungsgesetz folgen — diese Thatsache müssen wir uns in ihrer ganzen nackten Wahrheit klar machen. Es handelt sich hier somit in erster Linie um eine principielle Anschauung. Entweder, oder: entweder regelt die Gasgleichung alle Elektrolyte, und wir haben mit einem allgemeinen Gesetze zu thun, oder es handelt sich hier nur um eine bequeme Regel, bei welcher ausserdem noch schwer zu unterscheiden ist, was eigentlich die Regel, und was die Ausnahme bildet<sup>1)</sup>. Die Thatsachen aber, dass auch die Salze, Säuren, wie KCl, HCl u. s. w., mit der Verdünnung eine grössere moleculare Leitfähigkeit, eine grössere moleculare Gefrierpunkterniedrigung aufweisen, dass ein Rückgang der Dissociation bei der Einführung eines anderen Stoffes mit einem gemeinsamen Ion (»Theorie der isohydrischen Lösungen«, Arrhenius, Zeitschr. Phys. Chem. 2; »Ueber die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen«, Nernst, Zeitschr. Phys. Chem. 4) stattfindet u. s. w. u. s. w., sprechen aber ganz deutlich auch für die unzweifelhafte Beziehung der oben erwähnten Ergebnisse zu den Gesetzen der Massenwirkung, zu dem Verdünnungsgesetze, und dieses ist es namentlich, was meine obige Auffassung, welche die Gesetze der Massenwirkung, die Gasgleichung überall als gültig findet, so berechtigt und natürlich macht.

II. Bei der elektrischen Leitfähigkeit habe ich schon darauf hingewiesen, dass die thatsächlichen Vorgänge in den Lösungen durch nichtelektrolytische und elektrolytische Dissociationsgleichungen gleichzeitig geregelt werden, dass bei der Annahme in der Lösung einer einzelnen elektrolytischen Dissociationsgleichung wir nur eine Umrechnung dieser thatsächlichen Beziehungen in eine einzelne virtuelle elektrolytische Dissociationsgleichung vollbringen. Wir haben nun auch hier, bei den Gefrierpunkten, den Verlauf der (in der Wirklichkeit auch nur umgerechneten) Werthe für die Constante in causale Beziehung zu diesen thatsächlichen Verhältnissen zu bringen:

Unser allgemeines Schema ist: 
$$\begin{array}{l} a = cb^{n'} \\ \parallel \\ c' \cdot d^{n''} = k \cdot f^{n'''} \end{array}, \text{ wo } a \text{ die}$$

höheren nicht dissociirten Moleküle,  $\frac{a}{b}$  die Ionen des höheren Moleküls,  $\frac{c'}{d}$  die niederen nicht dissociirten Moleküle,  $\frac{c'f}{d}$  die Ionen des niederen Moleküls sind. Hier müssen  $\frac{a}{b}, \frac{c'}{d}, \frac{c'f}{d} > 1$ ,

<sup>1)</sup> In einer der letzten Arbeiten von Arrhenius (Zeitschr. Phys. Chem. XI, Heft 3, 400) finden wir folgenden Satz: »wir kommen also nach dieser Prüfung zu dem entschiedenen Resultat, dass das Massenwirkungsgesetz für die stark dissociirten Elektrolyte nicht gültig sein kann, indem die Annahme desselben zu unauflöslchen Widersprüchen führt.«

$\underline{n'} < \underline{n''}$ ,  $\underline{n''} < \underline{n'''} \leq \underline{n'}$  sein, dagegen kann  $\underline{n'} \leq \underline{n''}$  sein. Nehmen wir z. B. eine Chlorkaliumlösung, so sind die in derselben thatsächlich sich befindenden Moleküle  $\underline{a} + \underline{n'b} + \underline{n''d} + \underline{n'''f}$ , und diese bestimmen folglich den beobachteten Werth der Gefrierpunkterniedrigung. Unter Zugrundelegung der van't Hoff'schen Constante (für Wasser 1.89) werden wir, da die Gesamtzahl der Moleküle des Chlorkaliums, in einfachen nichtdissociirten Molekülen ausgedrückt, den Werth  $\underline{n''}(\underline{a} + \underline{b} + \underline{d} + \underline{f})$  ausmacht, für  $\underline{i}$  den Werth

$$\frac{\underline{a} + \underline{n'b} + \underline{n''d} + \underline{n'''f}}{\underline{n''}(\underline{a} + \underline{b} + \underline{d} + \underline{f})} = \underline{i_v}$$

herausrechnen. Für eine in derselben Volumeinheit aufgelöste grössere Menge des Chlorkaliums, wie dies durch das Schema

$$\begin{aligned} \underline{ma} &= c(\sqrt[n']{m}b)^{n'} \\ \parallel \quad \underline{c'(\sqrt[n'']{m}d)^{n''}} &= k(\sqrt[n''']{m}f)^{n'''} \end{aligned} \quad \text{ausgedrückt werden kann, erhalten wir ent-}$$

$$\text{sprechend für } \underline{i_c} \text{ den Werth } \frac{\underline{ma} + \underline{n'\sqrt[n']{m}b} + \underline{n''\sqrt[n'']{m}d} + \underline{n'''\sqrt[n''']{m}f}}{\underline{n''}(\underline{ma} + \underline{\sqrt[n']{m}b} + \underline{\sqrt[n'']{m}d} + \underline{\sqrt[n''']{m}f})} = \underline{i_c}.$$

Ziehen wir von dem Zähler den Nenner ab, so erhalten wir die von uns in der Lösung angenommene Anzahl der dissociirten Moleküle des Chlorkaliums: bei  $\underline{i_v}$  sind die dissociirten Moleküle =  $(\underline{n''' - n''})\underline{f} + (\underline{n' - n''})\underline{b} + (1 - \underline{n''})\underline{a}$ , bei  $\underline{i_c}$  sind die dissociirten

Moleküle =  $(\underline{n''' - n''})\sqrt[n''']{m}\underline{f} + (\underline{n' - n''})\sqrt[n']{m}\underline{b} + (1 - \underline{n''})\underline{ma}$ . Ziehen wir wieder diese Werthe von dem entsprechenden Nenner ab, so erhalten wir die von uns in der Lösung angenommene Anzahl der nichtdissociirten Moleküle des Chlorkaliums: bei  $\underline{i_v}$  sind die nichtdissociirten Moleküle =  $(2\underline{n'' - n'''})\underline{f} + (2\underline{n'' - n'})\underline{b} + (2\underline{n'' - 1})\underline{a} + \underline{n''d}$ ,

bei  $\underline{i_c}$  sind die nichtdissociirten Moleküle =  $(2\underline{n'' - n'''})\sqrt[n''']{m}\underline{f} + (2\underline{n'' - n'})\sqrt[n']{m}\underline{b} + (2\underline{n'' - 1})\underline{ma} + \underline{n''\sqrt[n'']{m}d}$ . Verknüpfen wir nun die dissociirten Moleküle mit den nichtdissociirten durch das Verdünnungsgesetz (binäre Dissociationsgleichung), so erhalten wir für die verdünntere und concentrirtere Lösung:

$$\frac{\{(\underline{n''' - n''})\underline{f} + (\underline{n' - n''})\underline{b} + (1 - \underline{n''})\underline{a}\}^2}{(2\underline{n'' - n'''})\underline{f} + (2\underline{n'' - n'})\underline{b} + (2\underline{n'' - 1})\underline{a} + \underline{n''d}} = \underline{K_v}(\alpha), \text{ und}$$

$$\frac{\{(\underline{n''' - n''})\sqrt[n''']{m}\underline{f} + (\underline{n' - n''})\sqrt[n']{m}\underline{b} + (1 - \underline{n''})\underline{ma}\}^2}{(2\underline{n'' - n'''})\sqrt[n''']{m}\underline{f} + (2\underline{n'' - n'})\sqrt[n']{m}\underline{b} + (2\underline{n'' - 1})\underline{ma} + \underline{n''\sqrt[n'']{m}d}} = \underline{R_c}(\beta).$$

Wir werden nun die am häufigsten vorkommenden Fälle aus dieser allgemeinen Gleichung ableiten: 1. Haben wir z. B. das Schema

$$\begin{array}{l} a = c \cdot b^2 \\ \parallel \\ cd^2 = k \cdot f^4 \end{array} \quad \text{resp.} \quad \begin{array}{l} ma = c (\sqrt{m}b)^2 \\ \parallel \\ c'(\sqrt{m}d)^2 = k (\sqrt{m}f)^4 \end{array}, \quad (\text{zerfallen die niederen und}$$

höheren Moleküle in ihre Ionen, sowie die höheren nichtdissociirten Moleküle in die niederen nichtdissociirten Moleküle alle nur binär), so haben wir  $n' = n'' = 2$ ,  $n''' = 4$ , und wir erhalten an Stelle ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ):

$$\frac{(2f - a)^2}{3a + 2(b + d)} = K_v, \quad \text{und} \quad \frac{(2\sqrt{m}f - ma)^2}{3ma + 2\sqrt{m}(b + d)} = K_c. \quad 2. \text{ Haben wir}$$

$$\text{das Schema} \quad \begin{array}{l} a = c \cdot b^3 \\ \parallel \\ c' \cdot d^2 = k \cdot f^4 \end{array} \quad (\text{d. h. zerfallen die höheren nichtdissociirten}$$

Moleküle in ihre Ionen tertinär, während sie in die niederen nichtdissociirten Moleküle nur binär zerfallen, ist die Dissociation der nichtdissociirten Moleküle in ihre Ionen binär), so ist  $3 = n' > n'' = 2$ ,  $n''' = 4$ ,

und wir erhalten an Stelle ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ):  $\frac{(2f + b - a)^2}{b + 3a + 2d} = K_v'$ , und

$$\frac{(2\sqrt{m}f + \sqrt{m}b - ma)^2}{\sqrt{m}b + 3ma + 2\sqrt{m}d} = K_c'. \quad 3. \text{ Haben wir das Schema} \quad \begin{array}{l} a = c \cdot b^2 \\ \parallel \\ c' \cdot d^3 = k \cdot f^6 \end{array}$$

(d. h. zerfallen die höheren nichtdissociirten Moleküle in ihre Ionen binär, während sie in die niederen nichtdissociirten Moleküle tertinär zerfallen, dissociiren sich die niederen nichtdissociirten Moleküle in 2 Ionen), so ist  $n' = 2$ ,  $n'' = 3$ ,  $n''' = 6$ , und wir erhalten an Stelle ( $\alpha$ )

$$\text{und } (\beta): \frac{(3f - b - 2a)^2}{4b + 5a + 3d} = K_v'', \quad \text{und} \quad \frac{(3\sqrt{m}f - \sqrt{m}b - 2ma)^2}{4\sqrt{m}b + 5ma + 3\sqrt{m}d} = K_c'' \text{ u. s. w.}$$

Betrachten wir nun die Werthe von diesen berechneten Constanten, so ist der Verlauf derselben beim Uebergange von den concentrirtesten Lösungen ab bis zu den verdünntesten somit folgender:

solange a gross, b klein sind und a klein, b gross geworden

$$K_c < K_v \quad . \quad . \quad . \quad \text{und} \quad . \quad . \quad . \quad K_c = K_v$$

$$K_{c'} < K_v, \quad . \quad . \quad . \quad \text{und} \quad . \quad . \quad . \quad K_{c'} > K_v'$$

$$K_{c''} < K_{v''} \quad . \quad . \quad . \quad \text{und} \quad . \quad . \quad . \quad K_{c''} < K_{v''}.$$

Sind a und d klein geworden, so gestaltet sich der Verlauf der Constanten wie bei a klein, b gross. Dagegen erhalten wir, wenn a klein geworden, b klein geblieben, und d und f allein von Bedeutung sind, dass  $K_c = K_v$ ,  $K_{c'} = K_v'$ ,  $K_{c''} = K_{v''}$ , d. h. wir erhalten das Verdünnungsgesetz.

Aus dem Verlaufe der Constanten (aus dem Gefrierpunkt) bei den Stoffen der obigen Tabelle folgt nun, dass das höhere nichtdissociirte Molekül des Chlorkaliums, der Jodsäure, Salzsäure u. s. w. in eine grössere Anzahl der Ionen zerfällt, als die Anzahl der niederen nichtdissociirten Moleküle ausmacht, in welche das höhere Molekül zerfällt, da Chlorkalium, Chlornatrium u. s. w. abnehmende Werthe der Constanten aufweisen; diese Stoffe fallen in das Schema (2); ebenso scheinen  $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CnSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ , welche zunehmende Werthe der Constanten aufweisen (während die elektrische Leitfähigkeit abnehmende giebt), in das Schema (3), und das  $\text{MgSO}_4$  nach Jones<sup>1)</sup> in das Schema (2) zu fallen.

III. Stellen wir nun die hier aus den thatsächlich bestehenden Schemata herausberechneten Werthe  $K_v$ ,  $K_c$ , resp.  $K_v'$ ,  $K_c'$ , resp.  $K_v''$ ,  $K_c''$ , mit den aus denselben Schemata in der vorigen Abhandlung bei der elektrischen Leitfähigkeit entsprechend herausberechneten zusammen, so erhalten wir für denselben Stoff in der Lösung:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Nach den Gefrierpunkten} & \text{Nach der elektrischen Leitfähigkeit} \\
 \left. \begin{array}{l} \frac{(2f-a)^2}{3a+2(b+d)} = K_v \\ \frac{(2\sqrt{mf}-ma)^2}{3ma+2\sqrt{m}(b+d)} = K_c \end{array} \right\} \text{und} \left\{ \begin{array}{l} \frac{(2f+b\epsilon)^2}{2(b+d)+2a-b\epsilon} = k_v \\ \frac{(2\sqrt{mf}+\sqrt{mb}\epsilon)^2}{2\sqrt{m}(b+d+2ma-\sqrt{mb}\epsilon)} = k_c \end{array} \right. \quad \cdot \cdot \cdot \text{(I)} \\
 \left. \begin{array}{l} \frac{(2f-a+b)^2}{3a+b+2d} = K_v' \\ \frac{(2\sqrt{mf}-ma+\sqrt{mb})^2}{3ma+\sqrt{mb}+2\sqrt{md}} = K_c' \end{array} \right\} \text{und} \left\{ \begin{array}{l} \frac{(2f+b\epsilon')^2}{2a+2d+b(2-\epsilon')} = k_v' \\ \frac{(2\sqrt{mf}+\sqrt{mb}\epsilon')^2}{2ma+2\sqrt{md}+\sqrt{mb}(2-\epsilon')} = k_c' \end{array} \right. \quad \cdot \cdot \cdot \text{(II)} \\
 \left. \begin{array}{l} \frac{(3f-b-2a)^2}{4b+5a+3d} = K_v'' \\ \frac{(3\sqrt{mf}-\sqrt{mb}-2ma)^2}{4\sqrt{mb}+5ma+3\sqrt{md}} = K_c'' \end{array} \right\} \text{und} \left\{ \begin{array}{l} \frac{(3f+b\epsilon'')^2}{3(a+d)+b(3-\epsilon'')} = k_v'' \\ \frac{(3\sqrt{mf}+\sqrt{mb}\epsilon'')^2}{3(ma+\sqrt{md})+\sqrt{mb}(3-\epsilon'')} = k_c'' \end{array} \right. \quad \cdot \cdot \cdot \text{(III)}
 \end{array}$$

Aus I. folgt: ist  $\underline{a}$  von Bedeutung,  $\underline{b}$  klein, so ist  $K_c < K_v$  und  $k_c < k_v$ , wir werden nach beiden Methoden Werthe für die Constante erhalten, welche mit der Verdünnung zunehmen. Ist der Werth von  $\underline{3a}$  resp.  $\underline{3ma}$  mit der Verdünnung sehr klein geworden, so haben wir  $K_v = \frac{(2f)^2}{2(b+d)} = K_c$ , und  $k_v =$

$$\frac{(2f+b\epsilon)^2}{2(b+d)-b\epsilon} > k_c = \frac{(2\sqrt{mf}+\sqrt{mb}\epsilon)^2}{\sqrt{m}(2b+2d-b\epsilon)}, \text{ d. h. nach den Gefrier-}$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 2.

punkten werden wir mit der Verdünnung zu einer Constante gelangen, und in derselben Zeit nach der Leitfähigkeit unter denselben Bedingungen immer noch zunehmende Werthe für die Constante erhalten. Der Werth  $K_v = K_e$  ist auch hier kleiner als  $k_v$ , und um so mehr  $< k_e$ , d. h. mit der Verdünnung werden die Constanten aus den Gefrierpunkten immer noch kleiner sein, als die entsprechenden Werthe der Constanten aus der elektrischen Leitfähigkeit. Diese Werthe werden sich aber mit der Verdünnung den Werthen aus der elektrischen Leitfähigkeit immer nähern. Nur dort, wo mit der Verdünnung a klein geworden, b klein geblieben ist, haben wir  $K_v = \frac{(2f)^2}{2d} = K_e$ , und  $\frac{(2f)^2}{2d} = k_v = k_e$ , d. h. wir werden dann nach beiden Methoden das Verdünnungsgesetz, und zwar dieselbe Constante erhalten. Die elektrische Leitfähigkeit, und nicht die Gefrierpunkte, sind somit hier für den experimentellen Nachweis des Verdünnungsgesetzes nach beiden Methoden das Maassgebende.

Aus II (hier gehören, wie schon früher angedeutet wurde, KCl, HCl, KOH, MgSO<sub>4</sub> u. s. w.) folgt: ist b klein, a von Bedeutung (also concentrirtere Lösung), so haben wir, dass  $K_{e'} < K_v$ , und  $k_{e'} < k_v$ , wir erhalten nach beiden Methoden mit der Verdünnung zuerst zunehmende Constanten. Auch ist  $K_v < k_v$  und  $K_{e'} < k_{e'}$ , d. h. d. h. so lange a noch von Bedeutung ist (concentrirte Lösung), muss die aus den Gefrierpunkten berechnete Constante sich kleiner ergeben, als die entsprechend aus der Leitfähigkeit berechnete. Ist dagegen a klein, b von Bedeutung geworden (also mit dem Uebergange zu verdünnteren Lösungen, so haben wir  $K_v = \frac{(2f + b)^2}{b + 2d}$  resp.

$$K_{e'} = \frac{(2\sqrt[4]{m}f + \sqrt[3]{m}b)^2}{\sqrt[3]{m}b + 2\sqrt[4]{m}d}, \text{ und } k_v = \frac{(2f + b\epsilon')^2}{2(b + d) - b\epsilon'} \text{ resp. } k_{e'} = \frac{(2\sqrt[4]{m}f + \sqrt[3]{m}b\epsilon')^2}{\sqrt[3]{m}b + 2\sqrt[4]{m}d - \sqrt[3]{m}b\epsilon'}. \text{ Es sind somit } K_{e'} > K_v \text{ und } k_{e'} > k_v,$$

d. h. mit dem Uebergange zu verdünnteren Lösungen werden wir nach beiden Methoden zu immer abnehmenden Werthen der Constante gelangen. Ob  $K_v$  resp.  $K_e \geq k_v$  resp.  $k_e$  ist, kommt es hier schon auch auf die Werthe der Wanderungsgeschwindigkeiten der höheren und niederen Ionen (auf den Werth  $\epsilon'$ ) und auf die Anzahl der Ionen des höheren Moleküls gegenüber der der niederen an: ist  $\epsilon' < 1$ , so haben wir  $K_v > k_v$  resp.  $K_{e'} > k_{e'}$ , d. h. die Constanten auch den G. P. sind grösser als die Constanten auch der elektrischen Leitfähigkeit, und diese Beziehungen kommen umso mehr



zum Vorschein, je mehr  $n' > n''$  ist; ist dagegen  $\epsilon' > 1$ , so werden wir in den verdünnten Lösungen erhalten, dass  $K_v' < k_v'$  resp.  $K_c' < k_c'$  (experimentelle Bestätigung siehe Tabelle I oben). Nur in dem Falle, wo mit der Verdünnung  $\underline{a}$  klein geworden und  $\underline{b}$  klein geblieben ist, erhalten wir hier wieder, dass  $K_v' = \frac{(2f)^2}{2d} = K_c'$  und ebenso  $k_v' = \frac{(2f)^2}{2d} = k_c'$ , d. h. wir erhalten nach beiden Methoden dieselben Constanten — das Verdünnungsgesetz (für eine einzelne Dissociationsgleichung).

Aus III folgt: ist  $\underline{a}$  von Bedeutung,  $\underline{b}$  klein (concentrirtere Lösung), so haben wir:  $K_c'' < K_v''$  und  $k_c'' < k_v''$ , d. h. wir erhalten mit der Verdünnung nach beiden Methoden zunehmende Werthe für die Constante; hier ist  $K_v'' < k_v''$  und  $K_c'' < k_c''$ , d. h. die Werthe der Constanten nach den Gefrierpunkten sind immer kleiner als die entsprechend aus der Leitfähigkeit berechneten. Ist  $\underline{a}$  klein,  $\underline{b}$  von Bedeutung geworden, so haben wir  $K_c'' < K_v''$  und  $k_c'' > k_v''$ , d. h. wir werden nach der Gefriermethode mit der Verdünnung noch zunehmende Werthe für die Constante erhalten, obwohl dieselben nach der Leitfähigkeit schon in abnehmende übergegangen sind (siehe oben in Tabelle I  $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Nur wo  $\underline{a}$  klein geworden,  $\underline{b}$  klein geblieben ist, erhalten wir nach beiden Methoden das Verdünnungsgesetz.

IV. Diese Beziehungen stehen natürlich in Zusammenhang mit den Werthen des Dissociationsgrades, wie er sich für denselben Stoff bei der Umrechnung in eine einzelne elektrolytische Dissociationsgleichung nach beiden Methoden ergibt.

Aus den oben angeführten allgemeinen Ausdrücken für  $i_v$  und  $i_c$  erhalten wir, wenn wir vom Zähler den Nenner abziehen, und durch den Nenner dividiren, den Ausdruck für den Dissociationsgrad in den verdünnten und concentrirten Lösungen nach den Gefrierpunkten:

$$\frac{(1 - n'')a + (n' - n'')b + (n''' - n'')f}{n''(a + b + d + f)} = D_v$$

$$\text{und } \frac{(1 - n'')ma + (n' - n'')\sqrt[n']{m}b + (n''' - n'')\sqrt[n''']{m}f}{n''(ma + \sqrt[n']{m}b + \sqrt[n'']{m}d + \sqrt[n''']{m}f)} = D_c.$$

Setzen wir in diese Ausdrücke für  $D_v$  und  $D_c$  bei den einzelnen der von uns betrachteten typischen Fälle die entsprechenden Werthe für  $n'$ ,  $n''$ ,  $n'''$  ein, und stellen wir diesen Werthen des Dissociationsgrades die entsprechend bei der Umrechnung in eine einzelne elektrolytische Dissociationsgleichung aus der elektrischen Leitfähigkeit erhaltenen Werthe gegenüber, so erhalten wir:

Nach den Gefrierpunkten

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2f-a}{2(a+b+d+f)} = D_v \\ \frac{4}{2\sqrt{m}f - ma} = D_c \\ 2(ma + \sqrt{m}(b+d) + \sqrt{m}f) \\ \frac{2f+b-a}{2(a+b+d+f)} = D_v \\ \frac{3}{2\sqrt{m}f + \sqrt{m}b - ma} = D_{e'} \\ 2(ma + \sqrt{m}b + \sqrt{m}d + \sqrt{m}f) \\ \frac{3f-b-2a}{3(a+b+d+f)} = D_{v''} \\ \frac{6}{3\sqrt{m}f - \sqrt{m}b - ma} = D_{e''} \\ 3(ma + \sqrt{m}b + \sqrt{m}d + \sqrt{m}f) \end{array} \right\}$$

Nach der elektrischen Leitfähigkeit

$$\left\{ \begin{array}{l} n' = n'' = 2, n''' = 4 \\ \frac{2f+b\epsilon}{2(a+b+d+f)} = d_v \\ \frac{4}{2\sqrt{m}f + \sqrt{m}b\epsilon} = d_e \\ 2(ma + \sqrt{m}(b+d) + \sqrt{m}f) \\ \frac{2f+b\epsilon'}{2(a+b+d+f)} = d_{v'} \\ \frac{3}{2\sqrt{m}f + \sqrt{m}b\epsilon'} = d_{e'} \\ 2(ma + \sqrt{m}b + \sqrt{m}d + \sqrt{m}f) \\ \frac{3f+b\epsilon''}{3(a+b+d+f)} = d_{v''} \\ \frac{6}{3\sqrt{m}f + \sqrt{m}b\epsilon''} = d_{e''} \\ 3(ma + \sqrt{m}b + \sqrt{m}d + \sqrt{m}f) \end{array} \right\}$$

(I')

(II')

(III')

Aus diesen Gleichungen folgt: so lange die höheren nicht dissociirten Moleküle gegenüber den höheren und niederen dissociirten Molekülen in der Lösung stark vertreten sind, werden die Werthe von  $\underline{D}$  negativ ausfallen, während die von  $\underline{d}$  immer positiv sein werden, d. h. nun: wir werden aus den Gefrierpunkten nicht auf eine Dissociation der niederen Molekulararten schliessen können, sondern auf eine Association derselben zu höheren Komplexen, aus der elektrischen Leitfähigkeit dagegen werden wir auf eine Dissociation derselben schliessen. Dies braucht kaum noch weiter bestätigt zu werden: in Benzol, Eisessig, Phenol u. s. w. (Beckmann, Eykman) erhalten wir Werthe des mittleren Moleculargewichtes, welche höher als die »normalen« sind, während wir aus der elektrischen Leitfähigkeit, mag sie noch so klein sein, immer auf eine Dissociation schliessen müssen<sup>1)</sup>; Beckmann, Eykman u. A. sind infolgedessen nicht berechtigt, aus den Werthen des Gefrierpunktes ohne Weiteres zu schliessen, dass die Stoffe in den gegebenen Lösungsmitteln u. s. w. elektrolytisch nicht dissociirt sind. Sind dagegen die höheren nichtdissociirten Moleküle gegenüber den höheren und niederen dissociirten Molekülen klein geworden, so gestalten sich die Verhältnisse wie folgt: 1) bei (I')  $\underline{D_v} < \underline{d_v}$  und  $\underline{D_c} < \underline{d_c}$ ; 2) bei (II') (wo  $n' > n''$  ist)  $\underline{D_v'}$  resp.  $\underline{D_c'}$   $\leq$   $\underline{d_v'}$  resp.  $\underline{d_c'}$ , je nachdem ob  $\underline{b} - \underline{a}$  resp.  $\sqrt[3]{\underline{mb}} - \underline{ma} \leq \underline{be'}$  resp.  $\sqrt[3]{\underline{mbe'}}$  ist; 3) bei (III') ist  $\underline{b} > \underline{3f}$  resp.  $\sqrt[6]{\underline{mb}} > \sqrt[6]{3\underline{mf}}$ , so sind  $\underline{D_v''}$  resp.  $\underline{D_c''}$  negativ und deuten auf Association des »normalen« Moleküls zu höheren Molekülen (thatsächlich aber überwiegen in der Lösung die höheren Ionen); ist dagegen  $\underline{b} < \underline{3f}$  resp.  $\sqrt[6]{\underline{mb}} < \sqrt[6]{3\underline{mf}}$ , so sind  $\underline{D_v''} < \underline{d_v''}$  resp.  $\underline{D_c''} < \underline{d_c''}$  (Illustration siehe Tabelle I).

Die oben angeführten Gleichungen zeigen somit, wo die Werthe des Dissociationsgrades nach beiden Methoden mehr oder weniger zusammenfallen können und wo dieses Zusammenfallen überhaupt nicht möglich ist: wo das dem  $\underline{D}$  (Gefrierpunkt) und  $\underline{d}$  (Leitfähigkeit) gemeinsame Glied  $\sqrt[4]{2f}$  resp.  $\sqrt[4]{2\underline{mf}}$ , oder  $\underline{3f}$  resp.  $\sqrt[6]{3\underline{mf}}$  gegenüber den anderen Werthen  $\underline{a}$  und  $\underline{b}$  gross ist, werden die Werthe des Dissociationsgrades nicht viel von einander

<sup>1)</sup> Ich werde später Anlass nehmen, zu zeigen, dass die wenigen, uns zur Verfügung stehenden Beobachtungen der Dampfstromverminderung und der elektrischen Leitfähigkeit in anderen Lösungsmitteln als Wasser diese Verhältnisse mit voller Klarheit zeigen.

differiren, das wird im Grossen und Ganzen z. B. bei den wässrigen Lösungen, wo die niederen Moleküle stark dissociirt sind, der Fall sein; diese Differenz wird aber um so grösser werden, und von einem Zusammenfallen der Werthe der Dissociationsgraden nach beiden Methoden wird um so weniger die Rede sein können, je mehr die Werthe  $\underline{a}$  und  $\underline{b}$  gegenüber  $\underline{f}$  von Bedeutung sind, das wird z. B. in den Benzollösungen u. s. w. der Fall sein. Der Satz von Arrhenius über das Zusammenfallen der Werthe des Dissociationsgrades nach der Gefriermethode und nach der Methode der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich somit im Lichte der nicht-elektrolytischen-elektrolytischen Dissociationstheorie als ein Privatfall mehr allgemeiner Beziehungen, der nicht für alle Lösungsmittel und nicht für alle Stoffe gelten kann. Die elektrolytische Dissociation hat aber infolgedessen nicht nur in ihrem Werthe nichts verloren, sondern ausserordentlich gewonnen, indem sie jetzt aus dem ihr von Arrhenius selbst und Anderen angewiesenen engen Gebiete der wässrigen (und ein paar anderen Lösungsmitteln) Lösungen zu dem allgemeinsten Naturgesetz sich emporhebt, welches neben der nichtelektrolytischen Dissociation die Vorgänge in allen Lösungen beherrscht.

V. Wir berechnen jetzt aus unserem allgemeinen Schema

$a = c \cdot b^{n'}$   
 $\parallel$   
 $c \cdot d^{n''} = k \cdot f^{n'''}$  resp.  $\parallel$   $ma = c \left( \sqrt[n']{m} b \right)^{n'}$   
 $c \left( \sqrt[n'']{m} d \right)^{n''} = k \left( \sqrt[n''']{m} f \right)^{n'''}$  das mittlere Moleculargewicht (aus allen Molekülarten; das Ion wird hier ebenso wie ein nichtdissociirtes Molekül behandelt, da es ebenso wie dieses letztere bei den Gefrierpunkten fungirt).

Haben wir z. B. eine Chlorkaliumlösung und besteht die aufgelöste Menge nur aus einfachen Molekülen Kaliumchlorid, so haben wir in der Lösung  $n''(a + b + d + f)$  resp.  $n''(ma + \sqrt[n']{m}b + \sqrt[n'']{m}d + \sqrt[n''']{m}f)$  Moleküle vom Moleculargewicht des Kaliumchlorids ( $M = 74$ ). Sind nun thatsächlich aber in der Lösung  $(a + n'b + n''d + n'''f)$  resp.  $(ma + n'\sqrt[n']{m}b + n''\sqrt[n'']{m}d + n'''\sqrt[n''']{m}f)$  Moleküle, so wird das mittlere Moleculargewicht (aus allen Molekülarten und ihren Ionen)

$$M_v = M \cdot \frac{n''(a + b + d + f)}{a + n'b + n''d + n'''f},$$

$$\text{und} \quad M_c = M \cdot \frac{n''(ma + \sqrt[n']{m}b + \sqrt[n'']{m}d + \sqrt[n''']{m}f)}{ma + n'\sqrt[n']{m}b + n''\sqrt[n'']{m}d + n'''\sqrt[n''']{m}f} \quad (IV)$$

$$\text{Daraus folgt: } M_v = \left( \frac{1 + (n''-1)a + (n''-n')b + (n''-n'')f}{a + n'b + n''d + n'''f} \right) \cdot M,$$

$$\text{und } M_c = \left( \frac{1 + (n''-1)a + \frac{(n''-n')b}{m^1 - \frac{1}{n'}} + \frac{(n''-n'')f}{m^1 - \frac{1}{n''}}}{a + \frac{n'b}{m^1 - \frac{1}{n'}} + \frac{n''d}{m^1 - \frac{1}{n''}} + \frac{n'''f}{m^1 - \frac{1}{n'''}}} \right) \cdot M, \text{ und } M_c > M_v$$

sein. Es ergibt sich somit, dass mit dem Uebergange von concentrirteren zu verdünnteren Lösungen im Sinne der nichtelektrolytischen-elektrolytischen Dissociationstheorie eine fortwährende Abnahme des mittleren Werthes des Moleculargewichtes stattfinden muss, und ebenso müssen umgekehrt mit fortwährender Concentration immer mehr die höheren Molekülararten zum Vorschein kommen. Die zahlreichen, interessanten Untersuchungen von Beckmann (auf 100 g berechnet) geben fast ohne Ausnahme eine gute Illustration der hier besprochenen Verhältnisse.

Tabelle II.

Benzol		Eisessig		Wasser		Die höheren Moleküle überwiegen in
Procentgehalt	Molekülarten	Procentgehalt	Molekülarten	Procentgehalt	Molekülarten	
I. Carbonyl- und Oximidverbindungen.						
Acetoxim = 73.						
.097	Einfache	.284	Einfache <sup>1)</sup>	.952	Einfache	B > W > E
	Doppelte	20.23	Doppelte	16.21	Doppelte	
9.074	Dreifache					
Benzaldoxim = 121.						
.374	Einfache	.455	Einfache <sup>2)</sup>			B > E
	Doppelte	27.90	Doppelte			
17.35	Dreifache					
Acetophenonoxim = 135.						
.621	Einfache	1.494	Einfache <sup>1)</sup>			B > E
	Doppelte	19.23	Doppelte			
28.87	Dreifache				u. s. w.	
II. Chloralverbindungen.						
Chloraldehyd = 147.5						
.730	Einfache	.757	Einfache	.880	Einfache <sup>1)</sup>	E > B > W?
24.39	Doppelte	23.03	Doppelte	13.19	Doppelte?	
					u. s. w.	
III. Aldehydammoniak = 61.						
		.474	Einfache <sup>3)</sup>	.811	(Einfache)	W > E
		2.308	Doppelte?		Doppelte	
				18.72	Dreifache	

1) Schwach dissociirt.

2) Und ihre Ionen.

3) Stark dissociirt.

Benzol		Eisessig		Wasser		Die höheren Moleküle überwiegen in
Procent-gehalt	Molekül-arten	Procent-gehalt	Molekül-arten	Procent-gehalt	Molekül-arten	

## IV. Hydroxylverbindungen.

(I) Aethylalkohol = 46.

.164	Einfache	.254	Einfache		Einfache	B > E > W
	Doppelte	14.20	Doppelte		Doppelte?	
	Dreifache					
	Vier »					
	Fünf »					
	Sechs »					
32.45	Sieben »					

(II) Phenol = 94.

.337	Einfache	.992	Einfache			B > E
	Doppelte	15.41	Doppelte			
26.77	Dreifache				u. s. w.	

(III) Benzoëssäure = 122.

.268	Einfache	.850	Einfache			B > E
	Doppelte	19.95	Doppelte			
4.725	(Dreifache)					

(IV) Eisessig = 60.

.465	(Einfache)					
	Doppelte					
22.80	Dreifache					

V. Bimolecular Cyanäthyl = 110.

.762	Einfache	1.307	Einfache			B > E
	Doppelte	3.020	Doppelte			
3.660	Dreifache?					

VI. Kohlenwasserstoffe.

Naphtalin = 128.

1.078	Einfache <sup>1)</sup>	.452	Einfache <sup>2)</sup>			E > B
20.48	Doppelte	5.666	Doppelte		u. s. w.	

Drückt man nach dem Vorgange von Arrhenius die Concentration der Lösung in Grammgewichten des in 100 ccm des Lösungsmittels aufgelösten Stoffes aus, so sind die dann berechneten mittleren Moleculargewichte dadurch kleiner geworden, in der gross überwiegenden Mehrheit der Fälle ist eine Abnahme des Werthes des mittleren Moleculargewichtes mit der Verdünnung immerhin zu constatiren, und die Existenz von mehreren Molekülarten in der Lösung (siehe Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 2) kommt ganz unzweifelhaft zum Vorschein.

Bei diesen Untersuchungen hat Beckmann den Zerfall der höheren Moleküle in die niederen besprochen. Ebenso wie Arrhenius und Hittorf, versucht er nicht die verschiedenen Molekülarten durch

<sup>1)</sup> Und ihre Ionen.<sup>2)</sup> Schwach dissociirt.

die Gasgleichung zu verknüpfen, sondern nur in den seltenen Fällen, z. B. bei den Oximen, findet er, dass der Verlauf der Werthe des Moleculargewichtes auf eine Dissociationscurve hindeutet. Später versuchte Behrend (bei den »Siedepunkten« Näheres) aus den Siedepunkten von Beckmann einzelne Fälle zu finden, wo die höheren und niederen Moleküle durch die Gasgleichung sich verknüpfen lassen, und da dieses ihm nur in seltenen Fällen in grober Annäherung gelingt, so glaubt er in Folge dessen darauf hinweisen zu müssen, dass auch die bei einzelnen Stoffen »anscheinenden Gesetzmässigkeiten, welche bei diesen Berechnungen zu Tage treten, mit aller Vorsicht aufzunehmen sind«. Sein Fehler bestand nun darin, dass er glaubte, nur zwei Arten nichtdissociirter Moleküle mit einander verknüpfen zu dürfen, während von denselben mehrere Arten in der Lösung vorhanden sind; auch lassen sie die gleichzeitige Gegenwart von Ionen ganz unberücksichtigt. Im Gegensatz zu ihnen und ganz unabhängig von ihnen<sup>1)</sup> habe ich alle nichtdissociirten Molekülarten in der Lösung unter einander, sowie alle nichtdissociirten Molekülarten mit ihren Ionen durch die Gasgleichung verknüpft, und ich betrachte die Beckmann'schen Curven als complicirte Dissociationscurven. Ich möchte hier wieder meinen Standpunkt, welchen ich in meiner ersten Abhandlung ausgesprochen habe, klar betonen. Ich stimme nicht mit der Anschauung von Arrhenius u. A. überein, dass wir »bei Elektrolyten« in der Lösung nur die niedrigsten nichtdissociirten Moleküle und ihre Ionen haben; ich nehme dagegen an, dass in der Lösung »bei Elektrolyten« immer noch höhere Moleküle und ihre Ionen mehr oder weniger vorhanden sind. Ich stimme aber auch mit Beckmann, Eykman, Arrhenius u. A. nicht überein, dass wir Lösungen (die überaus meisten) haben, welche nur nichtdissociirte Molekülarten oder nur eine einzelne Molekülart enthalten, und mache die Annahme, dass alle Stoffe in allen Lösungsmitteln elektrolytisch dissociirt sind. (Demnach müssen bei den »Nichtleitern« entweder die elektrolytische Dissociation in der gegebenen Concentration, oder die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, oder beide klein sein; im zweiten Falle werden wir bei den Gefrierpunkten eine Dissociation nachweisen können, während die Hilfsmittel, welche uns bei der elektrischen Leitfähigkeit zu Gebote stehen, die Messung der-

<sup>1)</sup> Hr. Prof. Ostwald hatte die Liebenswürdigkeit, mich nach meiner ersten Abhandlung in diesen Berichten auf die von Behrend und Arrhenius hier erwähnten Anschauungen aufmerksam zu machen. Auch waren mir die Ansichten von Beckmann ganz unbekannt, als ich die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissociation in ihrer allgemeinsten Form zuerst bei einer Arbeit, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ostwald unternommen habe (»Cyclische Gleichgewichte«, Zeitschr. phys. Chem. 11, 4), abgeleitet habe.

selben noch nicht gestatten wird)<sup>1)</sup>. Ich stimme mit Arrhenius u. A. auch in der Ansicht nicht überein, als sollten nur die niederen, nichtdissociirten Moleküle in Ionen zerfallen, die höheren, nichtdissociirten Moleküle dagegen nicht, als sollten die höheren, nichtdissociirten Moleküle mit ganz anderen Eigenschaften ausgestattet sein als die niederen.

Die »normalen« Moleculargewichte von Beckmann (aus den Gefrierpunkten), sowie die von Eykman untersuchten van't Hoff'schen Constanten erhalten dadurch eine ganz andere Beleuchtung, und sie werden später mit den »normalen« Werthen aus den Siedepunkten gleichzeitig besprochen werden. (Siehe oben IV).

VI. Kehren wir zu unserem allgemeinen Schema 
$$\begin{array}{l} a = c \cdot b^n \\ \| \\ c \cdot d^{n''} = k \cdot f^{n'''} \end{array}$$

welches die thatsächlichen Beziehungen ausdrückt, zurück, so folgt, dass wo  $\underline{b}$  und  $\underline{f}$  gegen  $\underline{a}$  und  $\underline{d}$  sehr klein sind, wir das Verdünnungsgesetz für die nichtdissociirten Moleküle experimentell nachweisen werden.

Ebenso ergibt sich, dass, wo mit der Verdünnung  $\underline{a}$  und  $\underline{d}$  klein geworden sind,  $\underline{b}$  und  $\underline{f}$  dagegen von Bedeutung sind, wir zu molecularen Gefrierpunktserniedrigungen und zu Moleculargewichten gelangen müssen, welche mit der Verdünnung sich nicht ändern, — dem Werthe des Moleculargewichtes bei unendlicher Verdünnung entsprechend, erhalten wir dann an Stelle (IV) bei V den Ausdruck  $M_\infty = \frac{n''(b+f)}{n'b+n'''f} \cdot M$ , d. h. das erhaltene constante mittlere Moleculargewicht wird grösser sein, als es sein würde, sollte in der Lösung nur Ionen des niederen Moleküls sein, und kann  $\cong$  sein als das »normale« Moleculargewicht. (Eine Illustration bei den Siedepunkten).

VII. Es ist auf chemischem und physikalischem Wege (z. B. bei der Absorption der Gase durch die Lösungen — siehe Setschenoff, Annales de Chim. et Phys. 25, »Cyclische Gleichgewichte«, Zeitschr. Phys. Chem. 11, u. s. w.) schon mehrfach der Beweis geführt worden, dass manche Säuren (wie  $H_2SO_4$  u. s. w.), Salze (wie  $MgSO_4$  u. s. w.) beim Auflösen einen Theil des Lösungsmittels für sich in Anspruch nehmen, indem sie Hydrate, Alkoholate u. s. w. bilden. Bei solchen Stoffen werden infolgedessen die oben besprochenen Verhältnisse durch diese sich neu hinzufügenden Beziehungen nicht ohne Weiteres allein hervortreten können.

<sup>1)</sup> Siehe die soeben erschienene Arbeit von Jones (Zeitschr. f. prakt. Chem. 12, 5), Rohrzucker, Dextrose, Propylalkohol, Aethylalkohol, Harnstoff, Phenol.



Die Verhältnisse gestalten sich dann wie folgt: in der concentrirteren Lösung wird ein grösserer Theil des Lösungsmittels in Anspruch genommen, der Werth für  $i$  der thatsächlich concentrirteren, als wir annehmen, Lösung wird infolgedessen grösser herausberechnet werden, als er thatsächlich ist; mit weiterer Verdünnung wird das Lösungsmittel durch den aufgelösten Stoff immer weniger in Anspruch genommen, und der wirkliche Werth von  $i$  kommt immer mehr zum Ausdruck. Infolgedessen werden wir bei solchen Stoffen zuerst mit der Verdünnung abnehmende Werthe der  $i$  erhalten, welche bei weiterer Verdünnung in zunehmende übergehen; oder (was am meisten der Fall sein wird) wir werden nur zu grosse Werthe der  $i$  erhalten, welche zwar keine abnehmenden sein werden, aber doch erst mit weiterer Verdünnung in ihrer wirklichen Grösse hervortreten werden ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; siehe auch Zeitsch. Phys. Chem. 2, S. 495, Arrhenius — Mannit, Dextrose, Rohrzucker, Aethylalkohol<sup>1)</sup>). Der Effect der Einwirkung des aufgelösten Stoffes auf das Lösungsmittel ist der nichtelektrolitisch-elektrolitischen Dissociation, welche zu kleineren Werthen von  $i$  führt, ein entgegengesetzter.

August 1893.

(Fortsetzung folgt.)

#### 540. St. v. Kostanecki: Notiz über die 2,3-Oxynaphtoësäure.

(Eingegangen am 27. November.)

Zu Anfang des vorigen Jahres habe ich mitgetheilt<sup>2)</sup>, dass die bei  $216^\circ$  schmelzende  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid ein Dinaphtoxanthon liefert. Hiernach musste diese Säure als eine Salicylsäure aufgefasst werden, da gleich zusammengesetzte Condensationsproducte bei anderen Oxysäuren nicht beobachtet worden sind. Nun leiten sich theoretisch vom  $\beta$ -Naphtol zwei Salicylsäuren (2,1 und 2,3) ab; eine derselben, die 2,1-Oxynaphtoësäure, liegt nach Rabe<sup>3)</sup> in der bei  $147^\circ$  schmelzenden  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure vor, mithin kann die bei  $216^\circ$  schmelzende Säure nur die 2,3-Oxynaphtoësäure sein.

Dieses Ergebniss war aber insofern überraschend, als demzufolge gerade das beständige Isomere ein 2,3-Derivat sein sollte. Daher erschien es für die Kenntniss der Naphtalinsubstitutionsproducte er-

<sup>1)</sup> Siehe die soeben erschienene Arbeit von Jones (Zeitschr. f. prakt. Chem. 12, 5), Rohrzucker, Dextrose, Propylalkohol, Aethylalkohol, Harnstoff, Phenol.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1640.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 392.