

R. Knietsch z. B. als Beweisgrund anführt, dass der Leukokörper gegen rauchende Säure sehr unbeständig sei, so wäre die Angabe, dass der betr. Versuch mit schwacher rauchender Säure angestellt wurde, durchaus nicht überflüssig gewesen. Gegen starke rauchende Säure, die doch vornehmlich in Betracht kommt, ist der Leukokörper, wie oben erwähnt wurde, sehr beständig. Weshalb ferner R. Knietsch immer wieder darauf zurückkommt, ich hätte die intermediäre Bildung eines Leukokörpers übersehen, ist mir nicht recht verständlich. In meiner vorigen Mittheilung (S. 1477 unten) habe ich ja ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die rauchende Schwefelsäure noch keinen fertig gebildeten Farbstoff, sondern den Schwefelsäureäther eines Indigcarminleukokörpers enthält.

497. J. Traube: Ueber das kryoskopische Verhalten verdünnter Lösungen.

(Eingegangen am 10. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die HHrn. Eykman¹⁾ und Arrhenius²⁾ nahmen vor Kurzem Veranlassung, die Richtigkeit der von mir³⁾ veröffentlichten kryoskopischen Messungen, insbesondere an wässerigen Rohrzuckerlösungen in Frage zu stellen; neue Messungen beider Autoren, desgl. auch Versuche Tamman's⁴⁾ führen zu durchaus entgegengesetzten Ergebnissen. Die Angaben von Hrn. Raoult und mir würden nach Ansicht der HHrn. Ostwald⁵⁾ und Arrhenius »um mehr als 76 bez. 80 pCt.« fehlerhaft sein.

Der Grund für den Widerspruch in den beiderseitigen Ergebnissen ist leicht zu finden.

Bisher waren fast sämmtliche Beobachter auf kryoskopischem Gebiete, einschliesslich des Hrn. Arrhenius⁶⁾ bestrebt, die Lösungen

¹⁾ Eykman, diese Berichte XXIV, 1783.

²⁾ Arrhenius, diese Berichte XXIV, 2255.

³⁾ J. Traube, diese Berichte XXIV, 1321, 1853, 1859.

⁴⁾ Da Hr. Arrhenius über die von Tamman befolgte Methode keine Mittheilungen macht, kann ich auf die Ergebnisse Tamman's nicht näher eingehen.

⁵⁾ Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 8, 235. Ein neuer Beitrag zur Charakteristik des Hrn. Ostwald; vgl. ibid. S. 234 Ostwald contra Pickering!

⁶⁾ Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 2, 492.

vor einer Ueberkühlung zu schützen; liegt doch nicht die mindeste Schwierigkeit darin, 0.1° oberhalb oder 0.1° unterhalb des betr. Gefrierpunktes einen kleinen Eiskrystall in die Lösung zu werfen. Jetzt dagegen kühlte Hr. Eykman seine Lösungen auf — 1° ab, und Hr. Arrhenius hält die geradezu enorme Ueberkühlung von »im Mittel« 3° für erforderlich. Eine Begründung dieses Vorgehens wird nicht gegeben; der Effect einer solchen Ueberkühlung besteht aber nach meinen Versuchen darin, dass eine Depression des Gefrierpunktes erfolgt, und zwar dass für das Wasser eine grössere Depression des Gefrierpunktes beobachtet wird, als für die Lösungen, zumal die Grösse der möglichen Ueberkühlung erheblich abnimmt von Wasser zur Zuckerlösung und zwar hier mit wachsender Concentration der Lösung. Die hierdurch verursachten Fehler wären vielleicht verminder worden, wenn die HHrn. Arrhenius und Eykman meine früheren Bemerkungen¹⁾ berücksichtigt hätten, nach welchen der Gefrierpunkt sich ändert, je nachdem man die Beobachtung 1 Minute oder 10 bis 20 Minuten lang fortsetzt.

Diese Abhängigkeit des Ergebnisses von der Dauer der Beobachtung ist, wie mir Hr. Raoult kürzlich mittheilte, auch von ihm bestätigt gefunden worden.

Hr. Eykman bedient sich, wie früher Hr. Arrhenius, des Thermometers zum Umrühren, und Hr. Arrhenius begnügt sich mit Correctionen, welche, in Anbetracht der Verwendung des Beckmann'schen Apparates bei der zweifellos hier colossalen Eisauscheidung doch recht bedenklich sind.

Bei dieser Art der Ausführung der nach Hrn. Eykman »in gleichförmiger Weise« vorgenommenen Versuche gelangt man zu Ergebnissen, wie solche nicht besser mit der Hypothese der elektrolytischen Dissociation im Einklang stehen können; auch zweifle ich nicht, dass, wenn Hr. Arrhenius in dieser Weise seine früheren Versuche²⁾ wiederholen würde, nicht mehr 12 von 17 Nichtelektrylen in äusserster Verdünnung — auch nur die Tendenz einer Zunahme der Moleculardepression zeigen würden. Die Uebereinstimmung mit der Dissociationshypothese würde eine noch bessere werden.

Bezüglich des Hrn. Raoult bin ich in der Lage mittheilen zu können, dass derselbe von Neuem mit sehr eingehenden Untersuchungen an sehr verdünnten Lösungen beschäftigt ist. Meine Auffassung über den Werth von Raoult's Arbeiten weicht allerdings insofern von derjenigen des Hrn. Arrhenius ab, dass ich auch dann die Richtigkeit von Raoult's Ergebnissen für möglich halte, wenn

¹⁾ J. Traube, diese Berichte XXIV, 1321.

²⁾ Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 2, 495.

dieselben nicht eine Stütze der Theorie bilden, welche vornehmlich auf Raoult's Zahlen hin aufgebaut wurde.

Hr. Arrhenius bringt sodann meine Messungen im Gegensatz zu denen des Hrn. Pickering. Ich halte die Art und Weise, wie Hr. Arrhenius einen Auszug aus Pickering's Arbeiten giebt, für wenig nachahmenswerth; ich empfehle Jedem die Lectüre von Pickering's Originalarbeiten; man wird dann trotz der bereits früher von mir¹⁾ festgestellten Abweichungen von Pickering's und meinen Zahlen andere Schlüsse ziehen als Hr. Arrhenius.

Die Dissociationshypothese verlangt für Nichtelektrolyte in grossen Verdünnungen eine Constanz der Moleculardepression; Hrn. Arrhenius' Beobachtungen führen zu dem von der Theorie geforderten Ergebniss. Ich finde dagegen, im Verein mit Raoult, eine erhebliche Zunahme der Moleculardepression mit der Verdünnung; Hr. Pickering macht ganz entsprechende Beobachtungen. Wenn nun auch seine Zahlen in vielen Fällen denen des Hrn. Arrhenius näher liegen, als den meinigen, so ist doch hier die Frage, welche absolute Zahlenwerthe am genauesten sind, nebensächlich gegenüber der Hauptfrage, ob mit wachsender Verdünnung eine Zunahme oder Constanz der Moleculardepression anzunehmen ist. In diesem Punkte weiss ich mich mit Hrn. Pickering einig.

Es wird Hrn. Pickering leicht sein, die übrigen Einwände gegen seine Arbeiten zu entkräften, zumal wenn Hr. Arrhenius u. A. an entscheidender Stelle in Pickering's Arbeiten einen Druckfehler²⁾ findet, welcher nur auf einem Irrthum des Hrn. Arrhenius beruht. Hr. Pickering hat seine Zahlen über Zuckerlösungen auf 100 Moleküle Wasser bezogen, und wird daher Hrn. Arrhenius' Berechnung durchaus hinfällig.

Hr. Pickering theilte mir freundlichst mit, dass er auch in Bezug auf die Beziehungen von elektrolytischem Leitvermögen und Gefrierpunkt zu ganz ähnlichen Ergebnissen gelangt sei, wie ich.

Diejenigen Fachgenossen, welche den hier besprochenen Fragen etwas ferne gegenüber stehen, können aus den abweichenden Ergebnissen der einzelnen Beobachter leicht den Schluss ziehen, dass die Fehlerquellen der Methode zu gross seien, um auf diesem experimentellen Wege die vorliegenden Fragen entscheiden zu wollen.

Selbst, wenn dem so wäre, so stände es schon schlimm genug um eine Theorie, welche auf so zweifelhafter Grundlage begründet ist, denn die auch von Hrn. Eykman anerkannte »fundamentale Bedeu-

¹⁾ J. Traube, diese Berichte XXIV, 1857. Vgl. übrigens Pickering's Beobachtungen mit Benzollösungen, wie auch wässerigen Lösungen von Phenol und Pyrogallol.

²⁾ Arrhenius, diese Berichte XXIV, 2262.

tung» derartiger Versuche wird vergeblich von Hrn. Arrhenius abzuschwächen versucht¹⁾. Wird, auch nur für einen einzigen Nichtleiter, ganz insbesondere den Rohrzucker, die Inconstanz der Moleculardepression in verdünnten Lösungen bewiesen, so verliert die Dissociationstheorie absolut jegliche Berechtigung.

Meiner Ansicht nach ist der Beweis leicht zu führen, wenn man sich nur auf den Standpunkt stellt, dass der Versuch nicht durch vorgefasste Meinungen beeinflusst werden sollte.

Berlin, Technische Hochschule.

498. J. Traube: Ueber die Capillaritätsconstanten von Salzen beim Schmelzpunkt.

(Eingegangen am 10. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vor Kurzem²⁾ erschienenen Abhandlung zeigte ich, dass für wässrige Lösungen organischer Stoffe das Studium der Capillaritätsconstanten bei gleicher Temperatur zu recht eigenthümlichen Gesetzmässigkeiten führte. Für »isocapillare« Lösungen, d. h. für Lösungen von gleicher Capillarität, standen die Zahlen der gelösten Moleküle vielfach in einfachem rationalem Verhältniss; so für isomere Fettsäuren und Ester im Verhältniss 1:1, für Propyl-Allylverbindungen im Verhältniss 1:2, und in zahlreichen homologen Reihen im Verhältniss 1:3:3²...3ⁿ. Es ist dies ein Ergebniss, welches in Anbetracht anderer einfacher und in letzter Zeit viel besprochener Zahlenverhältnisse für Lösungen in mancher Richtung zu denken giebt.

Aber nicht nur nach Seiten der Lösung, sondern auch für die homogenen Flüssigkeiten, haben die Forschungen auf dem Capillaritätsgebiete zu beachtenswerthen Ergebnissen geführt. Ich denke hier vornehmlich an die schönen Ergebnisse der Arbeiten von R. Schiff³⁾.

Schiff hat die Capillaritätskonstante beim Siedepunkte untersucht; ich möchte nun heute zeigen, dass auch der Schmelzpunkt als Vergleichstemperatur Berechtigung hat.

Untersuchungen beim Schmelzpunkt sind übrigens schon vor mehr als 20 Jahren von Quincke⁴⁾ ausgeführt worden.

Quincke gelangte zu dem Ergebniss, dass die Constante Poissons $a^2 = \frac{2\alpha}{s} = \frac{2\gamma}{s}$, sowohl bei Elementen, wie Salzen und organischen

¹⁾ Arrhenius, diese Berichte XXIV, 2256.

²⁾ J. Traube, Ann. Chem. Pharm. 265, 27 (1891).

³⁾ R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 223, 47 (1884).

⁴⁾ Quincke, Pogg. Ann. 134, 367 (1867); 135, 621 (1868) u. 138, 141 (1869).