Über die Ursache des osmotischen Druckes und der Ionisation (elektrolytischen Dissoziation).

Von

J. TRAUBE.

V. Abhandlung.

In einer vor kurzem¹ veröffentlichten Abhandlung über das atomare und molekulare Lösungsvolumen gelangte ich zu folgendem Satze:

Verwandte (gleichwertige) Ionen üben, gleichgültig mit welchem anderen Ion dieselben in der Lösung enthalten sind, eine gleich starke Anziehung auf das Wasser aus.

Es wurde bemerkt, daß dieser Satz unter gewissen Voraussetzungen noch zu verallgemeinern sei und dann lauten würde:

Jedes Gramm-Äquivalent eines beliebigen Ions übt auf das Lösungsmittel bei gleicher Temperatur eine gleich starke Anziehung aus.

Diese Sätze waren abgeleitet worden aus den Beziehungen des Molekularvolumens der homogenen Stoffe zu dem molekularen Lösungsvolumen² der gelösten Stoffe.

Wo immer bei verwandten Stoffen für das Molekularvolumen Regelmäßigkeiten in den Differenzen der auf einander bezogenen Stoffe gefunden wurden, ergab sich, daß diese Differenzen dieselben waren als die sehr gleichmäßigen Differenzen der molekularen Lösungsvolumina. Da nun ferner für zahlreiche verwandte

¹ J. TRAUBE, *Diese Zeitschr.* (1895) 8, 68 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1894) 27, 3177. — Auf Wunsch des Herrn Prof. KOHLRAUSCH teile ich zu einer in meiner letzten Abhandlung S. 75 enthaltenen Anmerkung berichtend mit, daß der so bemerkenswerte Richtungswechsel, welchen eine Anzahl Kurven der molekularen Lösungsvolumina in großen Verdünnungen erfahren, bereits in früheren Abhandlungen von KOHLRAUSCH und HALLWACHS *Gött. Nachr.* (Juni 1893) und *Wied. Ann.* (1893) 50, 118 enthalten war.

² Es wird für obige Konstante mehrfach der Ausdruck „scheinbares Molekularvolumen“ gebraucht. Da dieser Ausdruck leicht zu Mißverständnissen führen kann, insofern derselbe schon in anderem Sinne gebraucht wird, so erlaube ich mir den Vorschlag, daß man sich doch allgemein jener von mir eingeführten Bezeichnungsweise bedienen möge.

Ionen aus den kleinen und oft negativen Werten der molekularen Lösungsvolumina mit Notwendigkeit eine Kontraktion des Wassers gefolgert werden mußte, so führte jene Gleichheit der Differenzen für feste und gelöste Körper zu dem Schlufs, daß verwandte Ionen eine gleich starke Anziehung auf das Wasser ausüben.

Es konnte ferner keinem Zweifel unterliegen, daß die Gesetzmäßigkeiten, welche sich für die Differenzen der molekularen Lösungsvolumina ergeben hatten, in Bezug auf die Differenzen der Molekularvolumina häufig nur deshalb verdeckt wurden, weil sich hier störende Nebeneinflüsse geltend machten; so vor allem die Aggregation der Moleküle zu größeren Komplexen.¹ Dieser Aggregationsgrad der Moleküle durfte nun für verwandte Stoffe² annähernd als gleich angenommen werden; daher blieb in diesem Falle die Gleichheit der Volumdifferenzen für den festen und gelösten Zustand gewahrt. Für nicht verwandte Ionen war aber sicherlich die Gröfse der komplexen Moleküle meist eine sehr verschiedene, und es konnte daher aus diesen und anderen Gründen nicht auffallen, daß hier Regelmäßigkeiten nur in den Differenzen für den gelösten Zustand vorhanden waren. Unter Berücksichtigung jener störenden Momente schien es aber, daß eine Verallgemeinerung des erwähnten speziellen Satzes erlaubt sei, d. h. für jedes Gramm-Äquivalent eines beliebigen Ions eine gleich starke Anziehung auf das Lösungsmittel angenommen werden dürfe.

Dieser verallgemeinerte Satz läßt sich in der That aus meinen bisherigen Versuchsergebnissen noch in ganz anderer Weise ableiten, ja es läßt sich, wenn wir mit DRUDE und NERNST³ gewisse Voraussetzungen machen, sogar die Gröfse der Kontraktion pro Gramm-Molekül des gelösten Stoffes berechnen.

Nach meinen früheren Mitteilungen ist das atomare Lösungsvolumen von Natrium und Wasserstoff gleich groß. Die molekularen Lösungsvolumina der starken Mineralsäuren und Natriumsalze wurden so angenähert gleich groß gefunden, daß die minimalen Abweichungen nur auf kleine Verschiedenheiten des Ionisationsgrades sowie Fehler des Experiments zurückgeführt werden durften.

In meiner ersten Mitteilung⁴ über das molekulare Lösungsvolumen findet sich nun eine Tabelle, welche u. a. auch für

¹ Vergl. I. c.

² Vergl. S. 340 der folgenden Arbeit.

³ Vergl. weiter unten S. 326.

⁴ J. TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) 25, 2528.

schwache Säuren und deren Natriumsalze die Differenzen der molekularen Lösungsvolumina enthält.

Diese Tabelle soll auf Grund neuerer Daten¹ vervollständigt und korrigiert hier zum Abdruck gelangen. — Die Konzentrationen, welche auf einander bezogen wurden, sind so gewählt, daß die Ionisation der Säure höchstens 5 % betrug, während das Natriumsalz zu mindestens 90 % und meist darüber als ionisiert angesehen werden konnte. Arsensäure und Phosphorsäure wurden mit den einbasischen Salzen verglichen.

	H—Na		2(H—Na)
Metaborsäure	12.7	Malonsäure	2. 12.8
Phosphorsäure	12.4	Bernsteinsäure	2. 12.4
Arsensäure	13.5	Maleinsäure	2. 11.0
Chloressigsäure	11.6	Äpfelsäure	2. 13.6
Ameisensäure	10.3	Weinsäure	2. 10.1
Essigsäure	12.1	Citrakonsäure	2. 12.5
Propionsäure	12.7	Mesakonsäure	2. 10.6
Buttersäure	13.8	Itakonsäure	2. 12.2
Milchsäure	13.1		

Die Differenz H—Na, bei gleichem Ionisationsgrade von Säure und Salz ist gleich 0, dagegen beim Vergleich nahezu völlig ionisierten Salzes mit nicht ionisierter Säure im Mittel = 12.2.

Ich war bisher geneigt, die Abnahme des molekularen Lösungsvolumens, welche mit wachsender Ionisation einer Lösung stets eintritt, auf den Umstand zurückzuführen, daß die Summe der Ionen ein kleineres Volumen einnimmt als das nichtionisierte Molekül.

Es ist das Verdienst von DRUDE und NERNST, zuerst die entgegengesetzte Annahme gemacht zu haben. Sie folgern aus der Additivität des Molekularvolumens, daß die Summe der Ionen wahrscheinlich gleich sei dem Volumen der nichtionisierten Moleküle.

Jenes Argument scheint allerdings nicht stichhaltig. Immerhin läßt sich zeigen,² daß bei der Spaltung komplexer in einfache

¹ Die Werte sind entnommen den Arbeiten von REYHER, *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) **2**, 744. LE BLANC, *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) **4**, 557. LAUENSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) **9**, 420. TRAUBE, *Ann. Chem. Pharm.* (1891) **265**, 27 und *Diese Zeitschr.* (1892) **3**, 11, (1894) **8**, 12. KOHLRAUSCH und HALLWACHS, *Gött. Nachr.* (1893) 350. KANNONIKOF, *Journ. pr. Chem.* (Neue Folge, 1885) **31**, 321.

² Vergl. weiter unten S. 334.

Moleküle stets eine Volumvergrößerung eintritt; dementsprechend würde eine Volumverkleinerung bei dem einigermaßen vergleichbaren Vorgang der Ionisation nicht wahrscheinlich sein. Auch wäre nicht recht einzusehen, weshalb die Volumverkleinerung für die verschiedenartigsten Säureionen gleich groß sein sollte.

Trotz allem ist jene Annahme von DRUDE und NERNST noch recht hypothetisch; es scheint jedoch, daß die Folgerungen derselben Recht geben.

Aus der Annahme, daß jene Volumkontraktion bei dem Vorgang der Ionisation nicht auf Kosten einer Volumänderung der ionisierten Moleküle zurückzuführen ist, ergibt sich ohne weiteres die Annahme einer gleich großen Kontraktion des Wassers pro Gramm-Äquivalent gelösten Stoffes.

Diese Kontraktion beträgt für jedes Gramm-Äquivalent eines einwertigen Ions im Mittel = 12.2 ccm.

Wenn ein Äquivalent einer starken Base mit einem Äquivalent einer starken Säure in wässriger Lösung neutralisiert werden, so besteht nach den neueren Anschauungen der wesentlichste Vorgang in der Bildung eines nichtionisierten aus einem ionisierten Wassermolekül. Der Vorgang müßte hiernach bei vollständiger Ionisation mit einer Ausdehnung von 2×12.2 ccm pro Gramm-Äquivalent gebildeten Salzes verbunden sein.

In Wahrheit beträgt nach den neuesten Messungen TAMMAN'S¹ die Ausdehnung für verdünnteste Lösungen pro Gramm-Äquivalent = 23 ccm, eine Zahl, welche der berechneten sehr nahe kommt.²

DRUDE und NERNST³ folgern in einer uns erst vor kurzem bekannt gewordenen Arbeit: Über Elektrostriktion durch freie Ionen, aus theoretischen Betrachtungen, daß die elektrischen Ladungen der in Wasser gelösten Ionen eines Elektrolyten die Ursache der erheblichen Volumänderungen seien, welche das Lösungsmittel durch den gelösten Stoff erfährt. Sie machen hierbei die Annahme, daß bei Nichtelektrolyten das Volumen der gelösten Substanz ungefähr so groß sei, wie dasjenige im freien (flüssigen oder festen) Zustande.

¹ G. TAMMAN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) **16**, 96.

² Es sei bemerkt, daß die 138 K (bei vollständiger Dissoziation = 165 K), welche bei der Neutralisation einer starken Säure und Basis frei werden, nicht, wie ARRHENIUS u. a. annahmen, die Dissoziationswärme des Wassers bezeichnen. Es entspricht vielmehr $165 \text{ K} = \text{H}, \text{OH} - \text{H}, \text{aq} - \text{OH}, \text{aq}$.

³ DRUDE und NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **15**, 79.

Auf diese Annahme hin wird eine Theorie der Elektrostriktion entwickelt.

Diese Theorie kann unmöglich den Thatsachen entsprechen, denn, wie ich weiter unten¹ zu zeigen gedenke, besteht zwischen Elektrolyten und Niehtelektrolyten in Bezug auf die Kontraktion gar kein Unterschied. Auch wurden von mir in anderen Lösungsmitteln als Wasser oft sehr erhebliche Kontraktionen festgestellt, obwohl man die Zahl der gelösten Ionen in jenen Fällen als nicht sehr groß ansieht. Die hypothetische elektrische Ladung der gelösten Ionen ist daher sicherlich nicht die Ursache der Kontraktionserscheinungen. Von besonderem Interesse sind dagegen die weiteren Ausführungen der Verfasser.

Unter der bereits erwähnten Annahme, daß das Volumen der gelösten Moleküle bei dem Vorgang der Ionisation ungeändert bleibt, wird aus einigen Werten von KOHLRAUSCH und HALLWACHS, sowie von mir der Satz gefolgert, „daß für die Elektrostriktion pro Gramm-Molekül eines binären, aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Elektrolyten sich in einer Anzahl Fälle (etwa bis auf die Beobachtungsfehler) gleiche Zahlen (8—11 ccm) ergeben haben.“ Wird für Elektrostriktion das Wort Kontraktion gesetzt, so ist dieser Satz im wesentlichen identisch mit dem von mir aufgestellten Satze.

Allerdings stützt sich bei DEUDE und NERNST die Begründung jenes Satzes nur auf die folgenden fünf Zahlen:

Essigsäure 9.5 ccm.
Phosphorsäure 11.3 ccm bzw. 12.4 ccm.
Monochloressigsäure 10.6 ccm.
Weinsäure 8.1 ccm.

Davon dürften nur die ersten beiden Zahlen nach einwandfreier Methode erlangt sein. Es wird hier zu dem Wert des ionisierten Natriumacetats bzw. -monophosphats der Wert HCl—NaCl addiert, eine Methode, die sich nach S. 324 noch etwas einfacher gestaltet.

Die letzten drei Werte wurden dagegen erhalten, indem die Differenz der molekularen Lösungsvolumina für ein bestimmtes Konzentrationsintervall dividiert wurde durch die Differenz der aus dem Leitvermögen berechneten Dissoziationsgrade.

Ich betrachte die annähernde Übereinstimmung der obigen drei Werte als eine rein zufällige; in einer weit größeren Anzahl von Fällen werden durchaus andere Werte erhalten. Es kann dies

¹ Vergl. S. 331 ff.

auch gar nicht anders sein, da die scheinbare Abnahme des molekularen Lösungsvolumens mit abnehmender Konzentration aufser von der Ionisation auch von der Spaltung der komplexen Moleküle¹ abhängt. Es soll nun versucht werden, die Bedeutung jenes von zwei Seiten übereinstimmend gefolgerten Satzes klarzulegen.

Gegen die Theorien des osmotischen Drucks und der elektrolytischen Dissoziation ist mit Recht wiederholt der Vorwurf erhoben worden, daß bei dem Bestreben, die völlige Analogie des Zustandes in den Gasen und verdünnten Lösungen nachzuweisen, den Lösungsmitteln eine zu passive Rolle angewiesen wurde. Auch auf die Frage, welche Kräfte thätig seien, um die Ionen eines Elektrolyten im Sinne der Dissoziationstheorie von einander zu trennen oder den Ionenverband zu lockern, wurde nie eine genügende Antwort erteilt.

Allerdings halten ARRHENIUS² und NERNST³ die Annahme einer Anziehung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff mit der Theorie des osmotischen Druckes sehr wohl für vereinbar, CIAMICIAN⁴ wie auch in ähnlicher Weise WERNER⁵ suchen die Ursache der elektrolytischen Dissoziation in der Wasseranziehung der freien Ionen, aber im großen und ganzen wird doch so sehr die Rolle des Lösungsmittels vernachlässigt, daß gewiß VAN DER WAALS⁶ ein Recht hat zu behaupten, „daß man nicht richtig handle, wenn ein Stoff in einem andern gelöst sei, dem Lösungsmittel jede Wirkung auf den aufgelösten Stoff abzusprechen, was in letzter Zeit doch vielfach geschehen sei.“ Die Beobachtungen stimmen nach VAN DER WAALS nicht mit der Hypothese der elektrolytischen Dissoziation überein, „es sei denn, daß man zu gleicher Zeit annimmt, daß das Lösungsmittel eine starke Wirkung auf den gelösten Stoff ausübt und umgekehrt“. Die Wirkung des Wassers auf die Ionen ist nach ihm eine stärkere als auf die Salzmoleküle.

H. A. LORENTZ⁷ leitet in einer Abhandlung: Zur Molekulartheorie verdünnter Lösungen, die Gesetze des osmotischen Druckes

¹ Vergl. S. 334 ff.

² ARRHENIUS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) 2, 500.

³ NERNST, *Theoret. Chem.* (1893) 226.

⁴ CIAMICIAN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) 6, 403.

⁵ WERNER, *Diese Zeitschr.* 3, 267. R. s. *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1893) 26, 353.

⁶ VAN DER WAALS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1891) 8, 188 u. 215.

⁷ H. A. LORENTZ, *Zeitschr. phys. Chem.* (1891) 7, 36.

ab, indem er die beiden Voraussetzungen macht, dafs: 1. ein Molekül eines gelösten Stoffes im Mittel eine ebenso grofse kinetische Energie besitzt, wie ein Gasmolekül bei der gleichen Temperatur; 2. der gelöste Stoff seitens des Lösungsmittels eine Anziehung erfährt, die gleich und entgegengesetzt der äufseren Kraft ist, welche auf die verdrängte Menge der Flüssigkeit wirken würde.

HOFMEISTER¹ hat in einer Arbeit über die wasserentziehende Wirkung der Salze das Fällungsvermögen der Salze für gewisse Kolloide aus ihren wässrigen Lösungen untersucht. Für Lösungen von Eisenoxyd etc. ergab sich, dafs annähernd gleiche Gramm-Molekulargewichte der verschiedensten binären Salze vorhanden sein müssen, damit Fällung erfolgt. Der Grund dieser Erscheinungen wird wohl mit Recht in der Fähigkeit der Salze gesucht, infolge ihrer Anziehung zum Wasser, der Lösung des Kolloids Wasser zu entziehen. Eine gleiche Anzahl verschiedener Ionen würde demnach eine gleiche Anziehung auf das Wasser ausüben.

Endlich hat G. C. SCHMIDT² im Anschluß an die Arbeiten von GORE die Gröfse der Adsorption festgestellt, welche stattfindet, wenn gleiche äquivalente Mengen enthaltende Salzlösungen mit einer bestimmten Menge feinen Sandes in Berührung gebracht wurden. Es ergab sich, dafs die Adsorption der Salze an der Oberfläche des Sandes für gleiche Äquivalente gleich grofs war; ein Ergebnis, welches wohl auch am besten in einer gleich starken Anziehung des Wassers auf die Ionen seine Deutung findet.^{3 4}

¹ HOFMEISTER, *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol.* (1888) 25.

R. s. *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) 2, 860.

² SCHMIDT, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) 15, 56.

³ POISSON hat eine von VOLKMANN und ROTHER an Salzlösungen geprüfte Gleichung aufgestellt, welche lautet: $\gamma = u_1^2 \gamma_1 + 2u_1 u_2 \gamma_{12} + u_2^2 \gamma_2$. Hier bezeichnet γ die Oberflächenspannung der Lösung, γ_1 und γ_2 diejenige von Salz und Wasser, u_1 und u_2 bezeichnen das Volumen vorhandenen Wassers und Salzes, und γ_{12} ist das Maß der Anziehung zwischen Salz und Wasser. Für diese Gröfse γ_{12} berechnet nun VOLKMANN für die verschiedensten Salze gleiche Werte. Diese Werte sind sogar nicht sehr verschieden von den von uns berechneten Werten, nämlich im Mittel = 10. Trotzdem handelt es sich hier um keine Übereinstimmung, denn γ_{12} bezeichnet nicht die Anziehung pro Gramm-Molekül gelösten Salzes. Vergl. OSTWALD, *Lehrb. d. allg. Chem.* (1891) 1, 536.

⁴ Hingewiesen sei auch hier auf die sogenannte Brownsche Bewegung, welche, wie kürzlich von MEADE BACHE, *Proc. Amer. Philos.* (1894) 33, 163, nachgewiesen wurde, nur im Wasser eintritt, und daher eine spezifische Wirkung dieses Lösungsmittels darstellt. Da, wie ich feststellen konnte, gröfsere Kontraktionen im allgemeinen nur im Wasser eintreten, so möchte ich annehmen,

Erinnern wir uns nunmehr an den für die Aufstellung der VAN'T HOFF'schen Theorie der Lösungen so fundamentalen Versuch, bei welchem Zuckerlösung und Wasser durch eine halbdurchlässige Membran getrennt sind, so muß zugegeben werden, daß die unbefangene Beobachtung des Phänomens uns keineswegs zur Annahme eines von Zucker ausgeübten Druckes geführt haben würde.

Wenn die Beobachtung lehrt, daß Wasser so lange in die Zuckerlösung fließt, bis sich in dem Behälter ein bestimmter Druck einstellt, so würde die frei von theoretischer Annahme erfolgende Übersetzung dieses Versuches lauten: die Zuckerlösung bzw. der Zucker übt eine bestimmte Anziehung auf das Wasser aus;¹ infolgedessen fließt so lange Wasser zur Zuckerlösung, bis das Gleichgewicht sich einstellt. Die Größe der Anziehung wird durch die osmotische Druckhöhe gemessen.

Es ist wohl anzunehmen, daß, wenn VAN'T HOFF jener Erscheinung eine andere Deutung gab,² er hierzu wesentlich veranlaßt wurde durch den Wunsch, in die Theorie der Lösungen eine Druckgröße einzuführen, welche das Analogon bildete zu dem Spannkraftsdruck der Gase. Der unbefangene Beobachter mußte, wie mir scheint, zu derjenigen Auffassung gelangen, welche s. Z. LOTHAR MEYER³ über das Wesen des osmotischen Druckes ausgesprochen hat.

Wir haben nun den Satz aufgestellt: Jedes gleichwertige Ion übt auf das Lösungsmittel eine gleich starke Anziehung aus. Es scheint mir, daß in diesem Satze die Gesetze des osmotischen Drucks bereits im Keime enthalten sind.

Wenn die verschiedenen Ionen auf das Lösungswasser die gleiche Anziehung ausüben, so muß auch ihr osmotischer Druck der gleiche sein. Es müssen⁴ Gesetze gelten, welche denen von BOYLE, GAY-LUSSAC und AVOGADRO analog sind. Wenn ein Elektrolyt in Wasser

daß auch allein das Wasser eine stärkere Anziehung auf freie suspendierte feste Teilchen, wie Karmin, Koehenille etc., ausübt. Es bildet sich um jedes feste Partikelchen als Centrum infolge der Anziehung eine Wasserkugel, und aus der gegenseitigen Verschiebung dieser Wasserkugeln gegen einander resultiert die bekannte Zickzackbewegung der festen Substanz. Die Anziehung ist auch die Ursache, daß suspendierte Teilchen sich so lange schwebend erhalten.

¹ Entsprechend kann man annehmen: das Wasser übt einen bestimmten Druck auf die Zuckerlösung aus.

² VAN'T HOFF, *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) 5, 174.

³ LOTHAR MEYER, *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) 5, 23.

⁴ Vergl. die Anschauungen von LORENTZ, Seite 328.

gelöst wird, so wird dieselbe Anziehung, welche die Erscheinungen des osmotischen Druckes veranlaßt, hier eine Lockerung des Ionenverbandes herbeiführen.

Ich habe immer den Standpunkt¹ eingenommen, daß die Annahme einer vollständigen Trennung der Ionen im Sinne der Dissoziationstheorie keineswegs notwendig sei, und mit gewissen That- sachen im Widerspruch stehe. Hier möchte ich einmal die Frage aufwerfen, ob nicht die Annahme ausreicht, daß bei der Auflösung eines NaCl-Moleküls nur ein (wenn auch sehr großer) Teil der Energiemenge, welche das Cl und Na-Atom mit einander verbindet, durch die Wasseranziehung überwunden wird. Da die in Gestalt dieser Wasseranziehung vorhandene Energiemenge für alle gleichwertigen Ionen gleich groß ist, so erklären sich auch vom Standpunkte dieser Ionisationshypothese, wie mir scheint, die osmotischen Erscheinungen, die additiven Erscheinungen der Lösungen, die thermischen Erscheinungen, insbesondere Dissoziationswärmen etc.

Wenn nun aber obige Anschauungen über das Wesen des osmotischen Druckes richtig sein sollen, so muß der zunächst für die Ionen aufgestellte Satz noch einer Verallgemeinerung fähig sein.

Auch jedes Molekül eines nichtionisierten Stoffes muß alsdann eine gleiche, einer Kontraktion von 12.2 ccm entsprechende Anziehung auf das Wasser ausüben.

Prüfen wir diesen den Anschauungen von DRUDE und NERNST direkt widersprechenden Satz auf seine Richtigkeit.

Ein großes mir zu Gebote stehendes Beobachtungsmaterial, dessen Veröffentlichung in nächster Zeit bevorsteht, zeigt, daß auch für die aus wässerigen Lösungen organischer Stoffe berechneten molekularen Lösungsvolumina sich sehr gleichmäßige Differenzen berechnen. Auch hier findet man für die verdünnten Lösungen Gesetzmäßigkeiten, da, wo für die homogenen festen und flüssigen Stoffe nur Regelmäßigkeiten vorhanden sind.

Wo aber für die Molekularvolumina der festen und homogenen flüssigen Stoffe regelmässige Differenzen auftreten, sind diese Differenzen gleich denen für den gelösten Stoff. Dies ist für alle diejenigen Substanzen der Fall, bei denen angenommen werden darf,² daß das Molekulargewicht der homogenen Substanz nicht eine kom-

¹ J. TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) 25, 2989.

² Vergl. weiter unten S. 333.

plexe Gröfse ist. Nur wenn dieses der Fall ist, verschwindet die Regelmäßigkeit in den Differenzen für die Molekularvolumina.

In allen bisher untersuchten Fällen wurde nun bei der Auflösung eines organischen Stoffes in Wasser eine Kontraktion festgestellt. Nehmen wir auch hier an, daß das Molekularvolumen eines Stoffes sich im Zustande der Lösung nicht ändert,¹ so würde die Kontraktion auf Kosten des Wassers zu setzen sein, und wir würden zu einem Satze gelangen, nach welchem die Mehrzahl der organischen Stoffe auf das Wasser eine gleiche Anziehung ausübt.

Da nun für die eine scheinbare Ausnahme bildenden Stoffe eine Komplexität der flüssigen und festen Moleküle nachgewiesen wurde, so würde, bei Berücksichtigung dieses störenden Umstandes, auch hier jener Satz auf alle Moleküle ausgedehnt werden können.

Die Tabelle auf S. 325 lehrt ferner, daß für die verschiedensten organischen Säureionen die Kontraktion pro Gramm-Äquivalent gleich groß (ca. 12.2 ccm) ist. Hieraus läßt sich schon mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß das, was für die verschiedenartigsten organischen Ionen gilt, auch für die verschiedenartigsten organischen nichtionisierten Moleküle gelten werde, denn daß die Addition des einen Wasserstoffatoms in dem Verhalten der Ionen eine Änderung herbeiführen sollte, ist sehr wenig wahrscheinlich.

Ich habe nun für eine größere Anzahl organischer Stoffe in verdünnter wässriger Lösung das molekulare Lösungsvolumen berechnet.

In folgender Tabelle findet sich unter m das Molekulargewicht der Substanz. V_m bezeichnet das aus Werten von PERKIN² sowie Angaben von BEILSTEIN, LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen und LANDOLT-GRAHAM-OTTOS Lehrbuch von HORSTMANN berechnete Molekularvolumen; v_m das molekulare Lösungsvolumen für die verdünnte wässrige Lösung vom Prozentgehalt p . V_m und v_m beziehen sich fast immer auf 15°. v_m ändert sich für verdünnte Lösungen mit dem Prozentgehalt meist gar nicht oder sehr wenig. In einigen Fällen (beispielsweise Alkoholen) findet eine kleine Zunahme statt, hier wurde p so gewählt, daß v_m ein Minimum wurde.

Die Differenz $V_m - v_m$ bezeichnet die Kontraktion des Wassers

¹ Vergl. S. 325.

² PERKIN, *Journ. pr. Chem.* N. F. (1885) **31**, 481.

pro Gramm-Molekül gelösten Stoffes unter der Voraussetzung, daß sein Molekularvolumen bei dem Lösungsvorgange ungeändert bleibt. Über x vergl. weiter unten.

	m	V_m	v_m	p	$V_m - v_m$	x	x korr. bei 20°
Äthylenhydrat	62.04	55.6	54.2	1.5	1.4	2.9	—
Methylalkohol	32.03	40.2	37.2	30	3.0	3.4	2.32
Ameisensäure	46.01	37.5	34.5	1	3.0	3.6	—
Äthylalkohol	58.04	67.7	63.2	5.8	4.5	1.9	—
Äthylalkohol	46.04	57.9	52.7	20	5.2	2.7	1.65
Propylalkohol	60.06	74.2	68.9	10	5.3	2.3	—
Essigsäure	60.03	56.8	51.0	1	5.8	3.6	2.13
Isopropylalkohol	60.06	75.9	69.7	6	6.2	2.9	—
Pyridin	79.07	82.8	76.6	10	6.2	0.9	—
Isoamylalkohol	88.08	108.1	101.4	2.2	6.7	2.0	—
Propionsäure	74.04	74.2	67.4	10	6.8	1.8	—
Isobutylalkohol	74.07	91.8	84.7	7.4	7.1	1.9	—
Buttersäure	88.06	91.1	83.7	10	7.4	1.6	—
Aceton	58.04	72.9	65.4	5.8	7.5	1.3	—
Methylacetat	74.04	78.8	71.2	1	7.6	1.0	—
Äthylsulfhydrat	62.1	74.5	66.8	0.2	7.7	1.0	—
Crotonsäure	86.04	85.0	77.2	4	7.8	—	—
Propylformiat	88.06	96.8	88.6	2.2	8.2	1.0	—
Methylpropionat	88.06	95.7	87.1	4.4	8.6	1.0	—
Isobuttersäure	88.06	92.2	83.6	10	8.6	1.4	—
Dimethyläthylkarbinol	88.06	108.1	199.4	4.4	8.7	—	—
Isovaleriansäure	102.07	109.3	00.0	5	9.3	1.4	—
Äthylacetat	88.06	97.1	187.7	4.4	9.4	1.0	—
Propylacetat	102.07	114.3	04.9	1.3	9.4	1.0	—
Acetessigsäures Äthyl	130.07	126.8	117.4	1	9.4	1.0	—
Äthylpropionat	102.07	113.9	104.2	1.3	9.7	0.9	—
Paraldehyd	132.08	132.3	122.2	6.6	10.1	0.9	—
Allylacetat	100.06	108.6	97.8	1.3	10.8	—	—
Nikotin	162.1	160.3	149.9	9	10.4	—	—
Propylamin	59.10	82.2	70.9	1.5	11.3	—	—
Methylpropylketon	86.07	106.2	94.3	1	11.9	1.1	—

Die Werte $V_m - v_m$, welche unter der erwähnten Annahme die Kontraktion des Wassers pro Gramm-Molekül gelösten Stoffes bezeichnen, sind, wie man erkennt, sehr verschieden groß, aber man sieht, daß dieselben in der That nach der Zahl 12 hin konvergieren.

Es ist nun aus verschiedenen, namentlich von GUYE aufgestellten Gleichungen kritischer Größen, aus Messungen der Verdampfungswärmen und vor allem aus den von RAMSAY und SHIELDS¹

¹ RAMSAY und SHIELDS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **12**, 433. RAMSAY und ASTON, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **15**, 89 und 98. RAMSAY, *Zeitschr. phys.*

untersuchten Beziehungen der Oberflächenenergie zur Temperatur übereinstimmend gefolgert worden, daß ein Teil der homogenen Flüssigkeiten zu den nicht assoziierenden gehört, d. h. eine molekulare GröÙe hat, die derjenigen im Gaszustande entspricht, ein anderer Teil dagegen als „assoziierend“ bezeichnet werden muß, da das flüssige Molekül mehr oder weniger größer ist als das gasförmige.

Der Assoziationsfaktor würde diejenige Zahl sein, welche angiebt, um wie viel das Molekulargewicht im flüssigen Zustande größer ist als für den gasförmigen Zustand.

Die GröÙe dieser nach den verschiedenen Methoden berechneten Assoziationsfaktoren ist zwar noch recht verschieden, aber von Bedeutung ist es, daß die Gruppierung der einzelnen Stoffe in den beiden Klassen, trotz der Verschiedenheit der Methoden, eine sehr übereinstimmende ist.

Unter x finden sich nun die von RAMSAY und SHIELDS berechneten Assoziationsfaktoren. Diese Faktoren bedürfen sicherlich vielfach der Korrektur; so berechnen die Verf. neuerdings die unter x korrr. berechneten Werte.

Bedenken wir auch, daß die Temperaturen, für welche x bestimmt wurde, vielfach andere sind, als die, für welche V_m und v_m berechnet wurden, so ist unverkennbar, daß im großen und ganzen die Werte $V_m - v_m$ und x einander parallel gehen.

Bei den nicht assoziierenden Flüssigkeiten ist die Kontraktion meist größer als 8 und kleiner als 12, bei den assoziierenden Flüssigkeiten dagegen sind die Werte oft ganz erheblich kleiner.

Die Assoziation der Moleküle bewirkt daher eine Volumverkleinerung,¹ ebenso wie die Verbindung der Ionen mit dem Wasser. In hohem Grade wird demgemäß die Annahme wahrscheinlich, daß bei Berücksichtigung der Assoziation jedes Gramm-Molekül eines nicht ionisierten Stoffes eine Kontraktion des Wassers von ca. 12.2 ccm hervorbringt.

Einwertige Ionen, sowie nicht ionisierte Moleküle nichtleitender Stoffe scheinen demnach das Wasser um gleich viel zu kontrahieren. Anders scheint dies dagegen bei den mehrwertigen Ionen zu sein.

Chem. (1894) **15**, 106. VAN DER WAALS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **13**, 714. RAMSAY und ASTON, *Journ. chem. Soc.* (1894), 173. Ref. *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **14**, 572.

¹ Für die Doppelsalzbildung gilt auffallenderweise das umgekehrte. Vergl. J. TRAUBE, *Diese Zeitschr.* (1895) **8**, 74.

Schon in einer früheren Abhandlung¹ wies ich darauf hin, daß die Abnahme der molekularen Lösungsvolumen mit wachsender Verdünnung für gleiche Konzentrationsintervalle pro Gramm-Äquivalent eines ternären Salzes erheblich größer sei als für ein binäres Salz.

Wenn schon diese Thatsache eine größere Kontraktion für ein zwei- und mehrwertiges Ion wahrscheinlich macht, so scheint auch das Verhalten der mehrbasischen Säuren in der Tabelle S. 325 darauf hinzudeuten, daß hier die Kontraktion pro Gramm-Äquivalent eines mehrwertigen Ions = 12.2 beträgt.

Wenn k die Anzahl Ionenäquivalente sind, in welche ein Molekül zufällt, und γ der aus dem Leitvermögen abgeleitete Dissoziationsgrad, so würde hiernach die Kontraktion pro Gramm-Molekül eines beliebigen ionisierten oder nicht ionisierten Stoffes durch die Formel $c = 12.2[1 + (k-1)\gamma]$ gegeben sein.

Ebenso wird sich das von dem Einflusse der Assoziation befreite Molekularvolumen eines beliebigen Stoffes berechnen müssen, wenn man dem molekularen Lösungsvolumen für verdünnte Lösungen obigen Wert c hinzuaddiert.

Nun noch einige Worte über den Zusammenhang, welcher anscheinend zwischen Kontraktions- und elektrischen Erscheinungen besteht.

Für die Volumerscheinungen gilt der Satz:

Gleiche Äquivalente verschiedener Ionen bringen bei der Lösung in Wasser die gleiche Volumverminderung ($= 12.2 \text{ ccm}$)² hervor.

Das FARADAYSche Gesetz lautet:

Gleiche Äquivalente verschiedener Ionen erfordern zu ihrer Abscheidung aus der Lösung die Aufwendung gleicher Elektrizitätsmengen (96540 Coulombs).

Die Anhänger der elektrolytischen Dissoziationstheorie nehmen an, daß die Ionen im Wasser elektrisch geladen seien. DRUDE und NERNST betrachten die elektrische Ladung der Ionen als die Ursache der Volumkontraktion. Mir scheint die Analogie der obigen beiden Gesetze darauf hinzudeuten, daß die Ionen in Lösung überhaupt nicht elektrisch geladen sind, daß dieselben erst elektrisch

¹ J. TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) 25, 2530.

² Der Zahl 12.2 ccm entspricht ein Druck von ca. 250 Atmosphären und eine Wärmemenge von $\frac{1}{2} \cdot 165 \text{ K}$.

geladen werden im Moment ihrer Abscheidung, und daß die elektrische Ladung der Ionen demnach nicht die Ursache, sondern die Folge der Volumkontraktion sein werde. Raumenergie würde sich in elektrische verwandeln, und das Gesetz von FARADAY wäre die Folge des hier aufgestellten Satzes.

Allerdings handelt es sich hier zunächst nur um eine Analogie und noch nicht um den Nachweis eines quantitativen Zusammenhanges beider Gesetze, welcher vorläufig noch mit Schwierigkeiten verbunden war.

Charakteristisch für die nahen Beziehungen, welche anscheinend zwischen elektrischen und Volumerscheinungen bestehen, ist die Stellung, welche das Wasser inmitten der verschiedenen Lösungsmittel einnimmt.

Während nämlich die Kontraktion pro Gramm-Molekül für Wasser = ca. 12,2 ccm betrug, werden zwar für Lösungen von Nichtleitern in organischen Lösungsmitteln, insbesondere Flüssigkeitsgemischen, auch Volumänderungen beobachtet, aber diese Volumänderungen sind im Vergleich zum Wasser meist höchst unbedeutend. Alles scheint dafür zu sprechen, daß hier die kleinen Volumänderungen ausschließlich durch Assoziationen und Dissoziationen komplexer Moleküle bedingt werden.

Erinnert man sich nun daran, daß selbst wässerige Lösungen von Nichtleitern die Elektrizität unendlich viel besser leiten als die meisten Gemische organischer Flüssigkeiten, für welche vielfach nur eine metallische Leitung angenommen wird, so fällt auch hier die Analogie elektrischer und räumlicher Erscheinungen auf.¹

Zunächst sehr auffallend verhielten sich Lösungen von Elektrolyten in Äthylalkohol, und insbesondere Methylalkohol. Hier finden, wie aus demnächst zu veröffentlichenden Zahlen folgt, allgemein Kontraktionen statt, welche weit erheblicher sind als für Wasser.

Aber von SCHALL² wurde für Lösungen von Salzsäure in Methylalkohol, und von mir für Jodnatrium in Methylalkohol nachgewiesen, daß diesen Lösungen auch ein unerwartet großes, sich mit der Konzentration stark änderndes Leitvermögen zukommt.

¹ So wurde beispielsweise in Alkoholwassergemischen für dieselbe mittlere Konzentration ein Minimum von mol. Lösungsvolumen und elektrischer Leitfähigkeit festgestellt.

² SCHALL, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **14**, 701.

Also auch hier scheint ein Zusammenhang beider Arten von Erscheinungen zu bestehen.

Hinweisen möchte ich endlich auf eine u. a. von TAMMAN¹ aufgestellte Beziehung zwischen Binnendruck, Kontraktion und Kompressionskoeffizienten.

Nimmt man an, daß bei der Neutralisation äquivalenter wässriger Lösungen von Säure und Basis die Änderung des Binnendruckes gleich ist der Volumänderung, dividiert durch den Kompressionskoeffizienten der Salzlösung, so berechnen sich aus den von TAMMAN abgeleiteten Werten für Binnendruck sowie Kompressionskoeffizienten als Werte der Volumdilataion pro 0.5 Mol. NaCl, KCl, NaBr und KBr, die Werte $\Delta v = 11.3, 11.0, 9.6$ und 11.7 cem. Gefunden wurden $9.8, 10.0, 10.0$ und 10.2 cem.

TAMMAN glaubt an eine nur zufällige Übereinstimmung, indem er annimmt, daß die Volumänderung der Änderung der Binnendrucke plus der Volumänderung entspricht, welche bei der Bildung eines Gramm-Moleküls Wasser aus seinen Ionen H und OH resultiert.

Diese letztere Volumänderung ist aber nach unserer Annahme $= 0$, womit die in Anbetracht der nicht völligen Dissoziation vorzügliche Übereinstimmung von Beobachtung und Berechnung in gutem Einklang steht.²

¹ TAMMAN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1803) **11**, 691. Vergl. auch RUPPIN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894), **14**, 484.

² Vergl. übrigens die soeben *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) **16**, 139 erschienene Abhandlung von TAMMAN. Verf. kommt hier zu interessanten Schlüssen, die sich mit denen von mir in Einklang bringen lassen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin, den 18. Februar 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1895.