

## Über die Molekulargröße der Verbindungen im festen Zustande und die Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktsdepression und Siedepunktserhöhung;

von

Wilhelm Vaubel.

Soweit mir bekannt ist, sind bisher zwei Methoden zur Ermittlung der Molekulargröße der Verbindungen im festen Zustande vorgeschlagen worden, nämlich die Methoden von J. Traube und G. Longinescu.

1. J. Traube<sup>1)</sup> berechnete die diesbezüglichen Werte aus dem molekularen Lösungsvolum, dem Molekularvolum und dem molekularen *Ko*-Volum. Ein Beispiel möge die Art der Berechnung näher erläutern.

„Das molekulare Lösungsvolum des Chlornatriums berechnet sich aus verdünntesten wäßrigen Lösungen bei 18° = 16,3 ccm. Addiert man die Ionisationskonstante, im Mittel = 13,5, so erhält man für nicht ionisiertes Chlornatrium das molekulare Lösungsvolum  $v_m = 29,8$  ccm. Nun ist für wäßrige Lösungen  $v_m = \sum nl + 12,4$ . Das Molekularvolum  $V_m$  des festen Chlornatriums ist ferner = 27,0 ccm. Da  $V_m = \sum nl + \Phi$  zu setzen ist, so wird das molekulare *Ko*-Volum

$$\Phi = 12,4 - (29,8 - 27,0) = 9,6$$

und der Assoziationsfaktor  $x$  annähernd

$$= 1 + \frac{25,9 - 9,6}{12,95} = 2,3.“$$

Traube erhielt für die Salze, die aus zwei Ionen bestehen, im allgemeinen Werte von 2,0—2,4, für die Salze, die aus drei Ionen bestehen, 1—1,03. Für die organischen Verbindungen erhielt er ebenfalls Werte, die nahezu der Zahl zwei entsprechen.

<sup>1)</sup> J. Traube, Ber. 28, 2780 (1895); Ann. Chem. 290, 88; Zeitschrift anorg. Ch. 3, 3; 8, 12; vgl. auch W. Vaubel, Lehrb. d. theoretischen Chem. I, 351 u. f. (1903).

Wenngleich mit letzteren Resultaten die Ergebnisse anderer Untersuchungen, wie der Bestimmung der Molekulargröße von Naphtalin und Naphtol sowie von Indigblau und Indigrot in Lösung übereinstimmen, so dürfen doch nicht die Schwächen dieser Methode unberücksichtigt gelassen werden.

Wir wissen, daß die Methode von Traube bei flüssigen Körpern nur dann gültig ist, wenn wir die Konstitution derselben genau kennen. Ist dies nicht der Fall, so versagt die Methode leicht. Um so schwieriger ist natürlich die Sachlage für die festen Körper, bei denen wir von Konstitution und dergl. zunächst recht wenig wissen. Richtige vertrauenswürdige Resultate sind also nach der Methode von Traube durchaus nicht immer zu erhalten.

2. Longinescu<sup>1)</sup> benutzte zur Feststellung der Assoziationsgrade bei Flüssigkeiten die Gleichung:

$$\left(\frac{T}{cD}\right)^3 = n.$$

Hierin bedeuten:

- $n$  die Anzahl der Atome im Molekül,
- $T$  die absolute Siedetemperatur,
- $D$  die Dichte,
- $c$  eine Konstante.

$c$  wurde für die Flüssigkeiten = 100 gesetzt, und die mit Hilfe dieser Gleichung erhaltenen Werte stehen meist in guter Übereinstimmung mit den auf andere Weise erhaltenen.

Für feste Körper wurde

$T$  = absolute Schmelztemperatur

und  $c$  = 70 oder 50 (oder 40).

Longinescu fand, daß, wenn  $c$  = 100 oder = 70 gesetzt wird, die betreffenden Werte nicht den Erwartungen entsprechen, dagegen aber diejenigen, die mit dem Werte  $c$  = 50 erhalten werden. Die von mir auf andere Weise erzielten Resultate zeigen jedoch, daß ein einheitlicher Wert von  $c$  nicht in allen Fällen Geltung besitzen kann, so daß also diese Art der Berechnung ebenfalls kein allzu weitgehendes Zu-

---

<sup>1)</sup> G. Longinescu, Ann. de l'Univ. de Jassy, 1901 u. 1903. Man vergleiche auch die Erweiterung das. 1904.

trauen verdient. In seiner letzten Arbeit hat Longinescu Abänderungen, in der Art vorgenommen, daß er die Konstante in bestimmte Beziehung zum Atomgewicht bringt.

Name	$c = 70$		$c = 50$		$c = 40$	
	$n$	Assoziation	$n$	Assoziation	$n$	Assoziation
Ameisensäure	11	: 5 = 1,2	22	: 5 = 2,4	33	: 5 = 6,6
Essigsäure	16	: 8 = 2,0	32	: 8 = 4,0	48	: 8 = 6,0
Benzol	20	: 12 = 1,8	40	: 12 = 3,33	60	: 12 = 5,4
Phenol	17	: 13 = 1,3	34	: 13 = 2,6	51	: 13 = 3,9
Diphenylamin	33	: 24 = 1,4	66	: 24 = 2,7	99	: 24 = 4,1
p-Toluidin	18	: 17 = 1,1	36	: 17 = 2,3	54	: 17 = 3,2
Naphtalin	18	: 18 = 1,1	36	: 18 = 2,0	54	: 18 = 3,0
Anilin	13	: 14 = 0,9	26	: 14 = 1,8	39	: 14 = 2,8
Dimethylanilin	17	: 20 = 0,85	34	: 20 = 1,7	51	: 20 = 2,55
Wasser	14,5	: 3 = 4,8	29	: 3 = 3,67	43,5	: 3 = 14,5.

Hierin bedeutet  $n$  die berechnete Anzahl der Atome im Molekül; die Zahlen, mit denen  $n$  dividiert wird, sind die Anzahl der Atome im Dampfmolekül und die Werte unter Assoziation die Anzahl der Dampfmoleküle, welche im festen Zustande mit einander vereinigt sind.

Für andere, anorganische Verbindungen werden nach Longinescus Methode folgende Werte unter Annahme von  $c = 50$  und  $c = 40$  erhalten.

Formel	$c = 50$		$c = 40$	
	$n$	Assoziation	$n$	Assoziation
HF	14	: 2 = 7	21,2	: 2 = 10,5
KCl	100	: 2 = 50	150	: 2 = 75
KF	73	: 2 = 36,5	109,5	: 3 = 55
NaCl	94	: 2 = 47	141	: 2 = 70,5
NaF	72	: 2 = 36	108	: 2 = 54
HCN	52	: 3 = 17	78	: 3 = 26
NH <sub>3</sub>	40	: 4 = 10	60	: 4 = 15
SO <sub>2</sub>	9	: 4 = 2,3	135	: 4 = 4,4
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	30	: 4 = 7,5	45	: 4 = 11
K	—	= K <sub>50</sub>	—	= K <sub>40</sub>
Li	—	= Li <sub>146</sub>	—	= Li <sub>219</sub>
Mg	—	= Mg <sub>151</sub>	—	= Mg <sub>226</sub>
Na	—	= Na <sub>56</sub>	—	= Na <sub>94</sub>
P	—	= P <sub>12</sub>	—	= P <sub>18</sub>
S	—	= S <sub>14</sub>	—	= S <sub>21</sub> usw.

Obschon die meisten dieser Werte sehr hoch erscheinen, so muß man immerhin berücksichtigen, daß die für Schwefel und Phosphor erhaltenen Zahlen nicht allzusehr von den für den flüssigen bzw. gelösten Zustand mitunter beobachteten abweichen, nämlich  $S_{1,2}$  und  $P_9$  statt der hier in der ersten Reihe erhaltenen  $S_{1,4}$  und  $P_{12}$  für  $c = 50$ .

Bemerkt sei noch, daß der Wert für  $c = 50$  doppelt so groß ist als der für  $c = 70$ , und der für  $c = 40$  3 mal so groß ist als der für  $c = 70$  und 6,2 mal so groß ist als der für  $c = 100$ , so daß diese Art der Umrechnung leicht ausgeführt werden kann.

3. Dem Anscheine nach bedeutend zuverlässiger ist die dritte Methode, die von mir ausgearbeitet worden ist. Raoult<sup>1)</sup> hat bereits vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, daß die relativen Dampfdruckverminderungen, welche in verschiedenen Lösungsmitteln hervorgebracht werden, gleich sind, wenn in den verschiedenen Lösungsmitteln das Verhältnis der Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels gleich ist. Die Dampfdruckverminderung ist gleich 0,0105 im Mittel, wenn wir ein Molekül des zu lösenden Stoffes in 100 Molekülen des Lösungsmittels lösen.

$$\frac{d}{m} = 0,0105.$$

In entsprechender Weise gilt dies auch für die Siedepunkterhöhung.

$$\frac{100 l}{m} = 3,15.$$

Folgende Tabelle bestätigt dies.

---

<sup>1)</sup> M. Raoult, Compt. rend. 104, 1430 (1887); W. Ostwald, Allg. Ch. I, 176; W. Vaubel, Theoretische Ch. I, 195 (1903).

Lösungsmittel	Mol.- Gew. $m$	Dampfdruck- verminderung 1 g.-Mol. pro 100g Lösungsmittel $= d$	$\frac{d}{m}$	Siedepunkts- erhöhung 1 g.-Mol. pro 100 g $= l$	$\frac{l \cdot 100}{m}$
Wasser	18	0,185	0,0102	5,2	2,89
Chlorphosphor	137,5	1,49	0,0108	—	—
Schwefelkohlenstoff	76	0,80	0,0105	23,7	3,04
Chlorkohlenstoff	154	1,62	0,0109	—	—
Chloroform	119,5	1,30	0,0106	36,6	3,06
Amylen	70	0,74	0,0106	—	—
Benzol	78	0,83	0,0105	26,7	3,44
Jodmethyl	142	1,49	0,0109	—	—
Bromäthyl	109	1,18	0,0096	—	—
Äther	74	0,71	0,0101	21,1	2,85
Aceton	58	0,59	0,0103	16,7	2,88
Methylalkohol	32	0,33	0,0103	—	—
Äthylalkohol	46	—	—	11,5	2,61
Äthylacetat	88	—	—	26,1	3,04
Äthylenbromid	186	—	—	63,2	3,40
Anilin	93	—	—	32,2	3,50
Phenol	94	—	—	30,4	3,27
Essigsäure	60	—	—	25,3	4,22

Im Mittel = 0,0105.

Im Mittel = 3,15.

Wir sehen also, daß Dampfdruckverminderung bezw. Siedepunktserhöhung für die einzelnen Substanzen annähernd gleich groß sind, wenn wir 1 Grammmolekül des gelösten Körpers auf 100 Grammmolekül bezw. 1 Grammmolekül des Lösungsmittels haben. Die kleineren Abweichungen erklären sich wohl dadurch, daß wir es beim Siedepunkte teilweise noch nicht mit den wahren oder echten Dampf molekülen zu tun haben, sondern daß da noch Komplexe vorhanden sind und als solche auch in den Dampfzustand übergehen. Durch Division des kleinsten Wertes in die anderen läßt sich die Größe der Dampf moleküle demgemäß feststellen. Hierüber werde ich in einer anderen Arbeit berichten.

Aus dieser Erscheinung der annähernd gleichen Größe für Dampfdruckverminderung bezw. Siedepunktserhöhung für gleichwertige molekulare Lösungen folgt:

a) daß je ein Grammmolekül des Lösungsmittels mit je einem Grammmolekül des gelösten Körpers

in Beziehung steht. Dies wurde schon von J. Traube<sup>1)</sup> behauptet, ergibt sich aber hieraus als sichere Tatsache.

b) daß also der Energieverlust, den eine Lösung durch Auflösen von einem Grammmolekül eines Körpers in einem Grammmolekül des Lösungsmittels erleidet, immer eine leicht zu berechnende Größe ist, nämlich in der Nähe des Siedepunktes im Mittel:

$$\begin{aligned} E_{\text{Verlust}} &= 3,15 (m c + m_1 c_1) \text{ cal.} \\ &= 3,15 c_l (m + m_1) \text{ cal.} \end{aligned}$$

Hierin bedeuten:

$m$  Grammmolekül des Lösungsmittels,  
 $m_1$  „ „ „ gelösten Körpers,  
 $c$  spezifische Wärme des Lösungsmittels,  
 $c_1$  „ „ „ gelösten Körpers.

Auch kann man für  $c$  und  $c_1$ , was wohl noch richtiger ist, die spezifische Wärme der Lösung,  $c_l$ , einsetzen (Gleichung 2).

Der für jedes Grammmolekül des Lösungsmittels beim Lösen eines Grammmoleküls einer Substanz in Betracht kommende Verlust an lebendiger Kraft beim Siedepunkt ist also gleich groß.

Somit besteht der osmotische Druck darin, daß der Energieverlust, der in der konzentrierten Lösung vorhanden ist, möglichst verteilt wird durch Zufuhr von neuem Lösungsmittel, also durch Verdünnung. Wir können diese Erscheinung etwa vergleichen mit dem Ausgleich der Spannung in einer elastischen Masse, auf welche an einer Stelle ein Druck ausgeübt wird.

Das sind also die wirklichen Beziehungen zwischen osmotischem Druck und Dampfdruckverminderung bzw. Siedepunktserhöhung. Wie wir sofort sehen werden, gilt das Gleiche auch für die Gefrierpunktserniedrigung.

Berechnen wir in ähnlicher Weise wie für die Siedepunktserhöhung die wahre molekulare Gefrierpunktserniedrigung, so ergeben sich folgende Werte:

---

<sup>1)</sup> J. Traube, Ber. 31, 154 (1898).

1.	2.	3.	4.	5.
Name	Mol.-Gew. $m$	Gefrierpunktserniedrigung 1 g-Molekül pro 100 g Lösungs- mittel $= q$	Gefrierpunktserniedrigung 1 g-Molekül pro 1 g-Mol. Lösungs- mittel $= \frac{100 q}{m}$	Assoziations- faktor für festen Zustand
Wasser	18	18,7	105	: 17,2 = 6,1
Essigsäure	60	38,7	64,63	: 17,2 = 3,76
Ameisensäure	44	28,4	64,8	: 17,2 = 3,8
Benzol	78	53	66,5	: 17,2 = 3,85
Nitrobenzol	123	70,0	56,9	: 17,2 = 3,31
Phenol	94	75,5	80,3	: 17,2 = 4,66
Naphtalin	128	69,2	54,1	: 17,2 = 3,14
Anilin	93	58,7	63,1	: 17,2 = 3,7
Dimethylanilin	121	58	48,0	: 17,2 = 2,7
p-Toluidin	107	50	46,7	: 17,2 = 2,71
Diphenylamin	169	98,3	55,3	: 17,2 = 3,21
Naphtylamin	143	90	62,9	: 17,2 = 3,66
Laurinsäure	200	44,6	22,3	: 17,2 = 1,29
Palmitinsäure	256	44,15	17,2	: 17,2 = 1,00
Äthylbromid	186	117,19	63,4	: 17,2 = 3,70

Zunächst zeigt sich, daß die wahre molekulare Gefrierpunktserniedrigung (Spalte 4) eine wechselnde Größe ist, und zwar wechselnd mit der Molekulargröße der festen Verbindungen bzw. der flüssigen bei dem Übergang

Flüssig  $\longrightarrow$  Fest.

Diese Größe müßte jedoch in allen Fällen in derselben Weise wie die wahre Siedepunkterhöhung den gleichen Betrag erreichen, sobald der wahre Wert für das Molekulargewicht eingesetzt wird. Umgekehrt muß sich, sobald man einen Wert richtig erhalten hat, mit Hilfe desselben die wahre Molekulargröße der betreffenden Lösungsmittel in der Nähe des Gefrierpunktes berechnen lassen.

Der kleinste der vorhandenen Werte der wahren molekularen Gefrierpunktserniedrigung ist der für die Palmitinsäure = 17,2. Es spricht sehr vieles dafür, daß wir es bei der Palmitinsäure mit einer Substanz zu tun haben, die wenig oder gar nicht assoziiert ist. Wir wissen, daß in der Essigsäurereihe mit zunehmender Länge des Alkylrestes auch die

Größe der Assoziation sich vermindert. Dies würde also sehr dafür sprechen, daß die Palmitinsäure überhaupt nicht assoziiert ist. Gehen wir von dieser Voraussetzung aus, und nehmen an, 17,2 sei die wahre allgemeine Gefrierpunktsdepression, so müßten wir also mit 17,2 in die anderen Werte dividieren, um die Molekulargröße der betreffenden Flüssigkeiten bezw. der diesbezüglichen Größe für den festen Zustand in der Nähe des Gefrierpunktes zu erhalten. Dies sind die Werte in Spalte 5.

Wir haben also als Energieverlust in der Nähe des Gefrierpunktes

$$17,2 (m c + m_1 c_1) \text{ cal. bezw. } 17,2 c_1 (m + m_1) \text{ cal.}$$

und als Molekulargröße der festen, sich ausscheidenden Moleküle der Lösungsmittel die in Spalte 5 angegebenen Werte.

Für Wasser ergibt sich als Molekulargröße im festen Zustande der Wert 6,1; es sind also  $(\text{H}_2\text{O})_6$  zu einem Komplex vereinigt. Dies steht in bester Übereinstimmung mit dem von mir früher ermittelten Werte von  $(\text{H}_2\text{O})_{5,5}$  für den flüssigen Zustand in der Nähe des Siedepunktes sowie mit den übrigen auf andere Weise von anderen Forschern ermittelten Werten<sup>1)</sup>, desgleichen mit der hexagonalen Kristallform des Eises.

Auch alle übrigen Werte stimmen mit den Erwartungen überein, so für Essigsäure, Ameisensäure usw.

Benzol hat hiernach im festen Zustande die Molekulargröße  $(\text{C}_6\text{H}_6)_{3,85}$ , so daß wir also  $(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  setzen können. Dies steht ebenfalls in gutem Einklange mit der rhombischen Kristallform des Benzols.

Die so erhaltenen Werte verdienen meines Erachtens, soweit dies bis jetzt zu beurteilen ist, volles Vertrauen, und sind wohl als die vorerst zuverlässigsten anzusehen.

Der Energieverlust in der Nähe des Gefrierpunktes ist also ebenfalls für alle Lösungsmittel gleich groß, nämlich

$$= 17,2 (m c + m_1 c_1),$$

---

<sup>1)</sup> Vgl. J. Vaubel, dies. Journ. [2] 69, 138 (1904).

sobald wir nur die richtige Molekulargröße für die einzelnen Flüssigkeiten beim Gefrierpunkte einsetzen. Er ist ca. 5,5 mal so groß, als der Energieverlust beim Siedepunkte, wobei allerdings auch noch die Verschiedenheit der spezifischen Wärmen und der Molekulargröße in Rücksicht zu ziehen ist. Unter Berücksichtigung des letzteren ergibt sich das Verhältnis zu ca. 3,15 (s. später).

Für Wasser würden z. B. unter der Annahme gleicher spezifischer Wärme ( $c$ ) für Lösungsmittel und gelösten Körper, also für die Lösung, folgende Gleichungen gelten.

$$17,2 c_i(18,6 + m_1) \text{ cal.} = \text{Energieverlust beim Gefrierpunkt,}$$

$$3,15 c_i(18 + m_1) \text{ cal.} = \text{Energieverlust beim Siedepunkt.}$$

Bei dieser Sachlage könnte man zunächst meinen, der osmotische Druck müsse vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt entsprechend abnehmen, da auch der Energieverlust in gleicher Weise abnimmt.

Nach van 't Hoff gilt der Satz: Der osmotische Druck einer Lösung ist der Konzentration proportional. Er ist auch proportional der absoluten Temperatur, wenn das Volum der Lösung oder die Konzentration unverändert bleibt.

Für diese theoretische Ableitung von van 't Hoff sprechen auch die Versuche von W. Pfeffer<sup>1)</sup>, bei denen z. B. die für Rohrzucker ermittelten Werte sich hinreichend genau durch die Formel

$$P = 0,649 (1 + 0,00367 t) \text{ Atm.}$$

wiedergeben lassen. Folgende Tabelle bestätigt dies.

Osmotischer Druck einer 1prozent. Rohrzuckerlösung bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	Druck	
	beobachtet	berechnet
6,8	0,664	0,665
13,8	0,691	0,681
14,8	0,670	0,682
15,9	0,688	0,687
22,0	0,721	0,701
32,0	0,718	0,725
36,0	0,746	0,735

<sup>1)</sup> W. Pfeffer, Osmotische Vers., Leipzig 1875.

Wenngleich Pfeffer zunächst infolge wahrscheinlich fehlerhafter Versuche mit der Temperaturerhöhung eine Abnahme des osmotischen Druckes beobachtete, so sprechen doch obige und einige andere Versuche dafür, daß tatsächlich eine Zunahme des osmotischen Druckes mit Erhöhung der Temperatur eintritt.

Die Zahl 0,649 in der oben verwendeten Gleichung

$$P = 0,649 (1 + 0,00367 t) \text{ Atm.}$$

läßt sich auf folgende Weise berechnen.

340 g Rohrzucker = Grammmol. Rohrzucker würden in Gasform bei 0° und 760 mm Druck einen Raum von 22,367 l einnehmen. In einer 1 prozent. Lösung, also in insgesamt 34000 g Lösung ist ihnen ein Raum von 340.101,4 qcm gewährt. Der hierin von dem Rohrzucker pro qcm ausgeübte Druck berechnet sich nach der Gleichung

$$22367 : 340.101,4 = x : 1;$$

$$x = \frac{22367}{34476} = 0,630$$

statt der oben verwendeten Zahl von 0,649 Atm. Für 100 qcm ergeben sich 63,0 bezw. 64,9 Atm., das sind Werte, die mit dem später mit Hilfe der Siedepunktserhöhung berechneten von 63,0 Atm. ziemlich Übereinstimmung zeigen.

Nach den von mir ermittelten Beziehungen ergeben sich nun bei einer 1 prozent. Rohrzuckerlösung folgende Verhältnisse. Die Gefrierpunktserniedrigung für die Lösung eines Grammmolekül eines Körpers in 100 ccm Wasser beträgt 18,7°, für eine 1 prozent. Rohrzuckerlösung also

$$\frac{18,7}{340} = 0,055^\circ.$$

Es werden also insgesamt, wenn wir die spezifische Wärme einer solchen 1 prozent. Lösung = 1 setzen, für 100 g

$$0,055 \cdot 100 = 5,5 \text{ cal.} = \frac{5,5 \cdot 42570}{1033,3} = 227,6 \text{ Atm.}$$

Wie schon erwähnt wurde, läßt sich aus den Versuchen Pfeffers die Formel ableiten

$$P = 0,649 (1 + 0,00367 t).$$

Dies ist der Druck pro qcm.

100 g einer 1 prozent. Rohrzuckerlösung nehmen bei 15° einen Raum von 100,4 ccm ein. Das kleinste Volum, welches wir aus 100,4 ccm erhalten können, ist das einer Kugel, deren Inhalt 100,4 ccm beträgt. Die Oberfläche einer solchen Kugel berechnet sich nach den Gleichungen:

$$J = 4/3 \pi r^3 = 4,188 r^3 = 100,4;$$

$$r = 0,62035^3 \sqrt[3]{100,4}.$$

$$O = 4 \pi r^2 = 12,566 r^2 = 12,566 \cdot 0,62035^2 \cdot \sqrt[3]{100,4};$$

$$O = 104,44 \text{ qcm.}$$

Hieraus würde sich der Gesamtdruck, der von dieser Kugeloberfläche ausgehen würde, zu

$$104,44 \times 0,649 = 68,78 \text{ Atm.}$$

ergeben.

Für 1° Temperaturerhöhung berechnet sich als Zunahme ein Druck von

$$0,649 \times 0,00367 \times 104,44 = 0,2487$$

und für 100° ein solcher von

$$24,87 \text{ Atm.}$$

Nehmen wir an, die Verhältnisse hinsichtlich der allein durch Temperaturerhöhung bedingten Volumzunahme seien bei einer 1 prozent. Rohrzuckerlösung die gleichen wie bei reinem Wasser, so berechnet sich aus folgenden Ansätzen:

Volum von Wasser nimmt von 15°—100° zu

von 1,000841—1,0432,

von 100,4—104,7.

Oberfläche von 100,4 ccm bei Kugelform = 104,44 qcm,

„ „ 104,4 „ „ „ = 108,91 „

eine Oberflächenzunahme von 108,91—104,44 = 4,47 qcm und demgemäß eine Arbeitsleistung, die 4,47 Atm. entspricht.

Dies gilt für eine Temperaturerhöhung von 15°—100°, also für 85°, während sich für 100°

$$\frac{4,47 \cdot 100}{85} = 5,25 \text{ Atm.}$$

berechnen.

Nehmen wir an Stelle der Kugelform eine Würfelform an, so ändern sich diese Wertverhältnisse nicht sehr erheblich.

Aus Pfeffers Daten berechnete ich eine Zunahme des scheinbaren osmotischen Druckes von 24,87 Atm. bei An-

nahme einer Kugel als Gefäß für die 100,4 ccm 1 prozent. Rohrzuckerlösung. Letzterer Wert ist 4,74 und größer als ersterer:

$$4,74 \times 5,25 = 24,87.$$

Das Verhältnis des Ausdehnungskoeffizienten des flüssigen Wassers zu dem des gasförmigen ist dagegen

$$\frac{0,04243}{85} = 0,0005 \text{ bzw. } 0,0006 \text{ und } 0,00367;$$

$$7,34 \times 0,0005 = 0,00367; 6,1 \times 0,0006 = 0,00366.$$

Wenngleich die Übereinstimmung der Faktoren 4,74 und 7,34 nicht vorhanden ist, so lassen sich aus diesen Ergebnissen doch folgende Schlüsse ziehen:

Die Zunahme des osmotischen Druckes mit Erhöhung der Temperatur entspricht der Ausdehnung eines Dampf moleküls. Der diesbezügliche Ausdehnungskoeffizient ist 6—7 mal größer als der Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Wassers. Auch hieraus lassen sich Folgerungen ableiten in betreff der Molekulargröße der Körper im flüssigen Zustande gegenüber der im gasförmigen Zustande, was ebenfalls in einer später folgenden Arbeit ausführlicher behandelt werden wird.

Berechnen wir nun die Arbeitsleistung, welche der Siedepunktserhöhung einer 1 prozent. Rohrzuckerlösung entspricht, unter den gleichen Annahmen wie vorher, so finden wir

$$\frac{5,2 \cdot 100}{340} = 1,53 \text{ cal.}$$

als Siedepunkt-Energieverlust für 100 g einer 1 prozent. Zuckerlösung und hieraus

$$\frac{1,53 \cdot 42570}{1033,3} = 63,0 \text{ Atm.}$$

In Wirklichkeit sinkt also der Einfluß des gelösten Körpers bei einer 1 prozent. Zuckerlösung

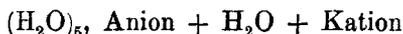
von 227,6 Atm. beim Gefrierpunkt

auf 63,0 Atm. beim Siedepunkt.

Wie erklärt sich trotzdem die scheinbare Zunahme des osmotischen Druckes mit Erhöhung der Temperatur?

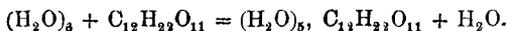
Die Beantwortung dieser Frage führt uns zur Erklärung des Vorganges, der beim Lösen eines Körpers im Wasser stattfindet.

Das Wassermolekül besteht im flüssigen Zustande, wie mir jetzt sicher genug nachgewiesen scheint, aus  $(\text{H}_2\text{O})_6$ . Dies ergibt sich aus dieser Arbeit, sowie aus meinen früheren, die in meinem Lehrbuche der theoretischen Chemie vollzählig aufgeführt sind. Ich habe bereits früher, — und wie ich glaube mit einigem Erfolge — die Ansicht vertreten, daß die elektrolytische Dissoziation in wäßrigen Lösungen mit einem Wasserkomplex  $(\text{H}_2\text{O})_6$  derart zustande kommt, daß ein  $\text{H}_2\text{O}$  des  $(\text{H}_2\text{O})_6$  durch das Anion bezw. Kation ersetzt wird, und wir demgemäß die Konstellation



erhalten. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit könnte ich mich versucht fühlen, diese Annahmen in etwas zu modifizieren, doch behalte ich mir dies für später vor.

Kehren wir nun zu dem Beispiele des Rohrzuckers, also eines Nichtelektrolyten, zurück, so läßt sich die Annahme machen, daß bei der Auflösung eines Grammmoleküls Rohrzucker in Wasser folgende Beziehungen eintreten:



Es wird also ein Komplex  $(\text{H}_2\text{O})_6$  zerlegt in  $(\text{H}_2\text{O})_5 + \text{H}_2\text{O}$  und ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem flüssigen in den Gaszustand übergeführt.

Dieses in der Lösung befindliche Dampfmolekül  $\text{H}_2\text{O}$  ist es, welches bei Erhöhung der Temperatur, den Gasgesetzen folgend, einen größeren Raum beansprucht, und somit den Anschein erweckt, als nehme der osmotische Druck mit Erhöhung der Temperatur zu. Dies ist in Wirklichkeit gar nicht der Fall. Vielmehr sinkt der Einfluß des gelösten Körpers auf das Lösungsmittel vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt im Verhältnis

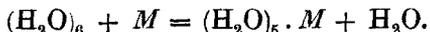
von 227,6 auf 63,0 Atm.

Und auch das, was wir osmotischen Druck nennen, ist überhaupt nichts anderes als das Ausdehnungsbedürfnis des dem Grammmolekül des gelösten Körpers entsprechenden dampfförmigen Molekül Wassers. Dessen Übergang in die

Atmosphäre ist verhindert durch die Beziehungen zu dem gelösten Körper und den von ihm verlassenen Komplex  $(\text{H}_2\text{O})_6$ . Aus der Lösung entweichen kann es deshalb nur unter erschweren Umständen, aber es sucht wenigstens nach Möglichkeit seiner gasförmigen Natur gerecht zu werden und sich, wenn immer die Möglichkeit vorhanden ist, auszudehnen.

Diese Untersuchungen haben also in kurzer Zusammenfassung der Resultate auch zu folgenden Annahmen über das Wesen des osmotischen Druckes in verdünnten Lösungen geführt.

1. Beim Lösen eines Körpers in Wasser tritt der gelöste Körper in Wechselwirkung mit dem Komplex  $(\text{H}_2\text{O})_6$  derart, daß ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  ersetzt wird durch das Molekül des gelösten Körpers  $M$ . Wir haben also im allgemeinen folgenden Vorgang:



2. Das so aus dem Komplex  $(\text{H}_2\text{O})_6$  gelöste Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  übt die Funktionen eines Dampf moleküls aus. Es sucht sich also auszudehnen, wenn ihm die Möglichkeit einer größeren Raumerfüllung geboten wird, und bewirkt die Erscheinungen des osmotischen Druckes mit seinen Beziehungen zu Druck und Temperatur.

3. Das Arbeitsquantum, welches durch das Auflösen eines Körpers in Wasser beim Gefrierpunkt entzogen wird, steht zu dem beim Siedepunkte etwa im Verhältnis von

$$227,6 : 63.$$

Mit Erhöhung der Temperatur nimmt also der Einfluß des gelösten Körpers auf das Lösungsmittel in Wirklichkeit bedeutend ab, dagegen der scheinbare, durch den sog. osmotischen Druck sich kundgebende, aus den vorerwähnten Gründen zu.

4. Der osmotische Druck einer Lösung entspricht fast genau dem Druck, welcher sich aus der Siedepunktserhöhung berechnet. Indem man beide in Atmosphären ausdrückt, erhält man nahezu identische Werte (63,0 bezw. 64,9 und 63,0).

5. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Auflösen eines Körpers in Wasser läßt sich durch die Bewegungen des entsprechenden Dampfleküls  $H_2O$  und diejenigen des gelösten Körpers erklären, die Erhöhung des Siedepunktes aber nur durch die die Dampfildung verzögernde Wirkung der Bewegungen des  $H_2O$ -Moleküls, das durch den gelösten Körper aus dem Komplex  $(H_2O)_6$  verdrängt wurde. Die Wirkung des gelösten Körpers ist alsdann = 0 zu setzen.

Beim Gefrierpunkt haben wir bei einer 1prozent. Rohrzuckerlösung zunächst die Wirkung des gelösten Körpers, 164,6 Atm. entsprechend, ferner die Wirkung des Dampfleküls, 63 Atm. entsprechend, zusammen = 227,6 Atm.. Beim Siedepunkt haben wir nur die direkte Wirkung des Dampfleküls = 63 Atm.

Dies gilt für wäßrige Lösungen, insbesondere für eine 1prozent. Rohrzuckerlösung.

Bei anderen Lösungsmitteln haben wir andere Verhältniszahlen, und diese geben uns jeweilig ein klares Bild von den Beziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper.

Darmstadt, im Mai 1904.

---