

13. *Ueber osmotischen Druck und electrolytische Dissociation; von J. Traube.*

Wird ein Behälter mit wässriger Zuckerlösung, welcher mit einem engen Rohre verbunden und unten durch eine semi-permeable Membran geschlossen ist, in einen Behälter mit Wasser getaucht, so fliesst bekanntlich Wasser in die Zuckerlösung, und zwar so lange, bis der Druck im Rohre eine bestimmte Höhe erreicht hat. Dieser hydrostatische Druck misst denjenigen Druck, welcher als *osmotischer* Druck bezeichnet wurde.

Van't Hoff¹⁾ nahm an, dass der Druck der Wassertheilchen zu beiden Seiten der Membran sich aufhebe, und dass der osmotische Druck einen *Ueberdruck* der gelösten Zuckertheilchen darstelle, welcher dem Spannkraftsdrucke der Gase unmittelbar vergleichbar wäre.

Gegen diese Auffassung wurden von verschiedenen Seiten Einwände erhoben.

Jäger²⁾, Moore³⁾ und Monti⁴⁾ nahmen an, dass die osmotischen Erscheinungen in dem Unterschiede der Oberflächenspannung von Lösung und Lösungsmittel ihre Erklärung fänden; auch Fitzgerald⁵⁾ neigt zu ähnlichen Anschauungen, hebt aber gleichzeitig hervor, dass man den Laplace'schen Druck sowie auch die starken Anziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe bei der Deutung des osmotischen Druckes nicht vernachlässigen dürfe. Auf eben diese Anziehungen wird der osmotische Druck von Lothar Meyer⁶⁾,

1) Van't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. **5.** p. 174. 1890.

2) Jäger, Sitzungsber. der k. k. Akad. d. Wiss. zu Wien. **100.** Abth. IIa. p. 496. 1891.

3) Moore, Phil. Mag. **38.** p. 279. 1894. Ref. Ber. d. d. chem. Gesellsch. **28.** p. 5. 1895.

4) Monti, Nuov. Cim. **36.** p. 259. 1894 und (4) **5.** p. 187. 1897.

5) Fitzgerald, Vgl. die sehr lesenswerthe Helmholtz Memorial Lecture Journ. Chem. Soc. **69.** p. 904. 1896.

6) Lothar Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. **5.** p. 23. 1890.

H. A. Lorentz¹⁾, Bouty²⁾ und Reychler³⁾ zurückgeführt; auch werden solche Anziehungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem angenommen u. a. von van der Waals⁴⁾, Ciamician⁵⁾ und Werner.⁶⁾

Von mir wurde in einer früheren⁷⁾ Mittheilung darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse der Arbeiten von Hofmeister⁸⁾ über die Colloidfällung durch Salze, sowie von Gore wie auch G. C. Schmidt⁹⁾ über die Adsorption an festen Körpern in Berührung mit Salzlösungen am ehesten verständlich waren, wenn man annimmt, dass der osmotische Druck einem *Minderdruck* entspricht, welcher von der Anziehung des Lösungsmittels zum Gelösten herrühre.

Zu dieser Ansicht wurde ich aber vor allem geführt durch den folgenden von mir experimentell an einem umfangreichen Beobachtungsmaterial¹⁰⁾ begründeten Satz:

Die Contraction, welche ein Stoff bei seiner Lösung in Wasser¹¹⁾ hervorbringt, ist proportional der Concentration der Lösung und nahezu unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes. Dieselbe beträgt im Mittel 13,5 ccm für jedes gelöste Gramm-Molecul eines Nichtleiters, oder jedes gelöste Gramm-Ion eines Electrolyten.

Dass dieser Satz in unmittelbarster Beziehung zu den

1) H. A. Lorentz, Zeitschr. f. physik. Chem. **7**. p. 36. 1891.

2) Bouty, Journ. d. Phys. (3) **4**. p. 154. 1895; vgl. Wied. Beibl. **20**. p. 98. 1896.

3) Reychler, Les Théories Physico-Chimiques Brüssel, H. Lamartin, 1897. p. 224.

4) van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chem. **8**. p. 188 u. 215. 1891.

5) Ciamician, l. c. **6**. p. 403. 1890.

6) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**. p. 267. 1892; vgl. Ref. d. d. chem. Gesellsch. **26**. p. 353. 1893.

7) J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**. p. 329. 1895.

8) Hofmeister, Arch. exper. Pathol. u. Pharmak. **25**. Jahrg. 1888; vgl. Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. **2**. p. 860. 1888.

9) G. C. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. **15**. p. 56. 1894.

10) J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**. p. 323. 1895; Ann. Chem. Pharm. **290**. p. 87. 1896; Ber. d. d. chem. Gesellsch. **28**. p. 2722, 2728 u. 2925. 1895; **29**. p. 1023. 1896.

11) Der Satz gilt sicherlich auch für alle anderen Lösungsmittel. Für die Salze namentlich wurden erhebliche Contractionen in Lösungsmitteln wie Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton (das sind *associirende* Lösungsmittel) festgestellt. Anscheinend treten hier die Salze oft zu Doppelmoleculen zusammen.

Sätzen der osmotischen Theorie stehen musste, lag überaus nahe. Die erhebliche Contraction führt zu der Annahme *starker Anziehungen*¹⁾ zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, und somit auch zu der Annahme von *Bindungen*, und zwar — *wechselnder — Bindungen*²⁾ zwischen Wasser und dem gelösten Stoffe. Als eine nothwendige Folgerung meiner Arbeiten er giebt sich somit weiter der Satz:

Die Zahl a der Wassertheilchen, mit welcher ein in verdünnter Lösung befindliches Molecül unter Contraction eine wechselnde Bindung eingeht, ist für alle nichtleitenden Stoffe³⁾ gleich gross; dieselbe wächst proportional dem Ionisationsgrade eines Electrolyten.

Die vollkommene Analogie der osmotischen und Contractionerscheinungen veranlasste mich schon früher⁴⁾ zu der Annahme, dass in den Contractionssätzen die osmotischen Gesetze im Keime enthalten seien; aber es fehlte eine Erklärung für den so überaus wichtigen Satz von van't Hoff, wonach der osmotische Druck einer Lösung gleich ist dem Drucke, welchen der gelöste Stoff bei derselben Temperatur im Gaszustande ausüben würde.

Nachdem von mir nunmehr die Gültigkeit des Gesetzes von Boyle⁵⁾ für homogene Flüssigkeiten allgemein nachgewiesen wurde, ist es leicht, — bei Berücksichtigung gewisser von Poynting⁶⁾ zuerst ausgesprochener Ideen — *obigen Satz von van't Hoff in einfacher Weise abzuleiten.*

Das Gesetz von Boyle für Flüssigkeiten lautet:

$$K \Phi = R T = \frac{1}{3} n m v u^2.$$

1) Einer gleichen Contraction entspricht nicht eine *gleiche* Anziehung, wie ich dies früher fälschlich angenommen hatte.

2) Ich vermeide das Wort: Verbindung, da es sich jedenfalls nicht um stabile Verbindungen handelt. Dass aber die grosse Contraction auf Bindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem schliessen lässt, erscheint mir als eine unerlässliche Folgerung, denn auf rein physikalische Ursachen lässt sich die Contraction nicht zurückführen, zumal ich früher (Zeitschr. f. anorg. Chem. 8. p. 326. 1895) gezeigt habe, dass nicht etwa die „electriche Ladung“ der Ionen die Ursache der Contraction sein kann.

3) Die *colloiden* Stoffe vgl. weiter unten.

4) J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. 8. p. 330. 1895.

5) J. Traube, Wied. Ann. 61. p. 380. 1897.

6) Poynting, Phil. Mag. (5) 42. p. 289. 1896; Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. 22. p. 645. 1897; Beibl. zu Wied. Ann. 21. p. 322. 1897.

Hier ist $K = a/v^2$ der innere Druck der Flüssigkeit, $\Phi = v - b$ das moleculare Covolumen, R die Gasconstante, T die absolute Temperatur, n die Anzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Molecüle, m das Moleculargewicht, v das Volumen, u die moleculare Geschwindigkeit.

Sind in 1 l Covolumen einer homogenen oder gemischten Flüssigkeit N Grammmolecüle enthalten, so ist der Druck wie bei den Gasen $= 22,38 \times N$ Atmosphären.

Denken wir uns nunmehr Wasser und Zuckerlösung durch eine semipermeable Membran getrennt, so werden von beiden Seiten Wassertheilchen in die Capillaren der Membran eindringen, aber die Zahl der auf Seiten der Lösung und von Seiten des Wassers in gleichen Zeiträumen eindringenden Molecüle ist offenbar verschieden gross. Enthält das Wasser in 1 l Covolumen N Molecüle und sind auf Seiten der Zuckerlösung auf N Molecüle Wasser v Molecüle gelösten Zuckers vorhanden, so treten diese v Molecüle nach obigen mit a Molecülen Wasser unter Contraction in Bindung, und es verhalten sich somit die Anzahl der Theilchen, welche von Seiten des Wassers und der Lösung in gleichen Zeiten in das Innere der Membrancapillaren entsandt werden, wie $N : N - av$.

Hiernach ergibt sich auf Seiten der Lösung ein Minderdruck von $22,38 av$ Atmosphären.

Wird $a = 1$ gesetzt, so ergibt sich der Satz von van't Hoff. Jener Minderdruck entspricht dem osmotischen Druck. Der osmotische Druck ist somit zwar von gleicher Grösse wie der Gasdruck, aber beides sind Druckgrössen, welche nicht einander entsprechen.

Die Analogie zwischen Gasen und Lösungen ist hiernach nicht ganz in der Weise vorhanden, wie dies ursprünglich von dem Begründer dieser so wichtigen Theorie angenommen wurde; aber die Beziehungen der Gase und Flüssigkeiten sind nichtsdestoweniger sehr innige, insofern die Gesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro ganz allgemein für homogene und gemischte Flüssigkeiten Geltung haben, auch die kinetischen Vorstellungen¹⁾ mit Erfolg auf das Gebiet der Flüssigkeiten übertragen werden können.

1) Man bemüht sich jetzt vielfach, die kinetischen Vorstellungen so in Miscredit zu bringen, dass einiger Muth dazu gehört, sich zu dem

Der Satz, dass a unabhängig von der Natur des Stoffes ist, beruht auf experimenteller Feststellung, somit wird zur Ableitung von van't Hoff's Gesetzen eine einzige Hypothese eingeführt, nämlich die einfache und auf Grund kinetischer Vorstellungen gewiss sehr einleuchtende Annahme, dass a für Nichtleiter = 1 ist.

Hiernach würde bei der Lösung eines nichtleitenden Stoffes in einem Lösungsmittel eine Bindung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in der Weise stattfinden, dass ein Molecül des sich lösenden Stoffes mit dem ihm zunächst befindlichen Molecül des Lösungsmittels in Bindung tritt, dies Molecül alsbald gegen ein anderes vertauscht etc., sodass die Molecüle des Lösungsmittels gegenüber jedem Molecül des gelösten Stoffes eine Kette bilden, an welcher sich letztere unter fortwährenden Bindungen und Trennungen in der Flüssigkeit fortschlängeln.

Von hochverehrter Seite ist mir hier der Einwand erhoben worden, dass die Annahme solcher Bindungen doch kaum zugänglich sei, da ja die Hydrate, welche im festen Zustande sich ausscheiden, in gar keiner Beziehung ständen zu den hier innerhalb der Lösung angenommenen Hydraten. Hiergegen ist aber geltend zu machen, dass die *labilen* Hydrate in der Lösung kaum verglichen werden dürfen mit den *stabilen* Hydraten der festen Stoffe, dass bei der Krystallisation des Körpers aus seiner Lösung die *Form* der Stoffe sehr wohl auf die Wasseranlagerung verändernd einwirken könnte, vor allem aber ist daran zu erinnern, dass bei Stoffen, welche wie CaCl_2 , MgSO_4 , Na_2SO_4 etc. mit Krystallwasser krystallisiren, *höchst wahrscheinlich* die concentrirteren Lösungen u. a. Hydrate wie $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ etc. enthalten; hierfür sprechen die Gefrierpunktsbeobachtungen von Rüdorff, de Coppet, Raoult¹⁾ und Guthrie²⁾, die thermogegentheiligen Standpunkt zu bekennen. Meine persönliche Ueberzeugung ist es nun allerdings, dass wir in nächster Zeit auf dem Gebiete der Flüssigkeiten und festen Stoffe von der Kinetik ganz Ausserordentliches zu erwarten haben werden, und dass der Zeitpunkt nicht fern ist, wo wir uns an die wichtigste Aufgabe der Kinetik — welche Physiker und Chemiker in gleichem Maasse interessirt — heranwagen können, nämlich: die Beziehungen aufzusuchen zwischen den Schwingungszahlen des Aethers und denen der Atome der wägbaren Materie.

1) Vgl. hierüber Ostwald, Lehrb. Allg. Chem. I. Aufl. 1. p. 407. 1885.

2) Vgl. Engel, Compt. rend. 9. Oktober 1893. Wächst der Procentgehalt einer wässerigen Lösung von Chlorcalcium von 5—39 Proc., so

chemischen Versuche von J. Thomsen und zahlreiche andere Gründe.¹⁾

Das Verdienst, mit Hilfe obiger Anschauungen zuerst die Grösse des osmotischen Druckes abgeleitet zu haben, gebührt Poynting.

Poynting machte die Annahme, dass lockere Verbindungen zwischen Wasser und Gelöstem bestehen, und es gelingt ihm, zwar nicht mit Hülfe des Gesetzes von Boyle, sondern auf etwas umständlicherem Wege die osmotische Arbeit zu berechnen, wenn er die Hypothesen einführt, dass 1. jedes gelöste Theilchen sich mit gleich vielen Theilchen α des Lösungsmittels verbindet; 2. dass die Grösse α für Nichtleiter = 1 sei.

Meine frühere Arbeit: Ueber die Ursache des osmotischen Druckes und der Ionisation²⁾ hat Poynting leider nicht gekannt, und er bemüht sich aus diesem Grunde vergebens, die Contraction (change in density) für seine Theorie zu verwerthen. Es gelang daher Poynting nicht, den Beweis für seine Theorie zu erbringen, und er bezeichnet dieselbe wohl vornehmlich aus diesem Grunde bescheiden als „crude in its simplicity“.³⁾

steigt die Moleculardepression des Gefrierpunktes von 43—77, wenn man auf wasserfreies Salz berechnet. Dies Ergebniss lässt kaum eine andere Deutung zu, als dass die concentrirten Lösungen ein Gemisch von Hydraten enthalten, wie $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ etc., vgl. auch Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**. p. 31. 1889.

1) Vgl. J. Traube, Ber. d. d. chem. Gesellsch. **23**. p. 3522. 1890; Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**. p. 14. 1892. Der später (Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**. p. 61. 1895) von mir eingenommene Standpunkt ist nicht aufrecht zu erhalten, da, wie sich jetzt herausgestellt hat, das Molecularvolumen über die Frage des Krystallwassergehaltes in Lösungen nichts aussagt.

2) J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**. p. 323. 1895.

3) Poynting schliesst seine Mittheilung mit folgenden Worten: „The supposition here made is no doubt crude in its simplicity, but my attempts, to introduce other considerations such as change in density in the solution, have led to such complicated results, that much more extravagant suppositions had to be made to reconcile these results with experiments. I therefore leave the hypothesis in this crude form in which it will at least serve to show that it is not necessary, to ascribe osmotic pressure to dissociation, but rather to association, or some kind of combination of salt and solvent.“

Van't Hoff's Dampfdruckformel ergibt sich nach Poynting auf Grund der oben dargelegten Anschauungen sehr einfach in folgender Weise:

Sind ω und ω' die Dampfdrucke von Lösungsmittel und Lösung, N und ν die Anzahl Grammmoleküle von Lösungsmittel und Gelöstem, und hat α die Bedeutung wie oben, so ist offenbar $\omega'/\omega = (N - \alpha \nu / N)$, folglich $(\omega - \omega')/\omega = (\alpha \nu / N)$ und wenn $\alpha = 1$ gesetzt wird, so erhält man $(\omega - \omega')/\omega = \nu / N$, d. i. van't Hoff's Dampfdruckformel.

Ist P der Druck in der Lösung, welcher erforderlich ist, um die Beweglichkeit ihrer Moleküle bis zu derjenigen des Lösungsmittels zu steigern, sind ρ und σ die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes, so lehrt die Abhandlung von Poynting, dass

$$\omega = \omega' \left(1 + \frac{P \sigma}{\omega' \rho} \right)$$

ist, folglich

$$\frac{\omega - \omega'}{\omega} = \frac{P \sigma}{\omega \rho} = \frac{\nu}{N}$$

und somit

$$P = \frac{\nu \omega \rho}{N \sigma}.$$

Ferner ist

$$\frac{\omega}{\sigma} = \frac{\omega_0}{\sigma_0} (1 + \alpha t) = \frac{2}{M} \left(\frac{\omega_0}{\sigma_0} \right)_H (1 + \alpha t),$$

wenn M das Moleculargewicht des Lösungsmittels und $(\omega_0/\sigma_0)_H$ den Werth für Wasserstoff bei 0° bedeutet. Für $\omega_0 = 1$ Atm. ist $\sigma_0 = 0,0000896$ und da $NM = 1000 \rho$ ist, so wird

$$P = 22,3 \nu (1 + \alpha t) \text{ Atm.};$$

d. i. der osmotische Druck.

Es ist wiederholt behauptet worden, dass die Ergebnisse der Theorie des osmotischen Druckes nicht davon berührt würden, wie man sich auch das Zustandekommen des osmotischen Druckes denken möge. Diese Annahme trifft allerdings in vielen Fällen einigermaassen zu, denn meist genügt es, in den Gesetzen der osmotischen Theorie keine andere Aenderung vorzunehmen, als etwa die Zeichen $+$ und $-$ mit einander zu vertauschen.

Man denke hierbei beispielsweise an die *Diffusion*. Nicht der gelöste Zucker wandert vermöge seines osmotischen Druckes

in Richtung der verdünnten Lösung oder des reinen Lösungsmittels, sondern gerade umgekehrt sind die Pfeile der Flüssigkeitsbewegungen zu zeichnen:

In manchen Fällen führt aber die neue Auffassung über das Wesen des osmotischen Druckes zu ganz anderen Ergebnissen.

So lehrt dieselbe zunächst *grösste Vorsicht* hinsichtlich zahlreicher *Moleculargewichtsbestimmungen*.

In concentrirten¹⁾ Lösungen von Aethylalkohol in Benzol sinkt der osmotische Druck auf weniger als $\frac{1}{6}$ des normalen Werthes. Man nahm an, dass das Alkoholmolecül sich in Benzol um mehr als das 6 fache der einfachen Molecüle polymerisirt. Hiermit im Widerspruche stehen alle anderen Methoden der Moleculargewichtsbestimmung homogener und gelöster Stoffe²⁾, insbesondere auch die molecularvolumetrischen Bestimmungen an alkoholischen Benzollösungen. Als homogene Flüssigkeit hat Alkohol bei 15° das 1,7—1,8 fache Moleculargewicht wie im Gaszustande.

Nach der hier gegebenen Auffassung über den osmotischen Druck ist das Alkoholmolecül in Benzol normal oder nur wenig associirt, aber der *Sechsring* Benzol ist in concentrirten Lösungen verbunden mit 6 Alkoholmolecülen. Aehnliche Betrachtungen kommen wahrscheinlich für die Lösungen von Phenol, Essigsäure und zahlreiche andere Stoffe in Benzol in Betracht.³⁾

Ramsay⁴⁾ hat die Siedepunkte von Metalllösungen in Quecksilber bestimmt. Unter der gewiss berechtigten⁵⁾ Annahme, dass flüssiges Quecksilber einatomig ist, berechnet Ramsay die Atomgewichte: $\frac{1}{2}$ Na, $\frac{1}{2}$ K und $\frac{1}{2}$ Ba.

Nach der hier gegebenen Auffassung verschwinden die Schwierigkeiten sogleich, wenn man annimmt, dass sich ein

1) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**. p. 728. 1888.

2) J. Traube, Ber. d. d. chem. Gesellsch. **30**. p. 265. 1897.

3) Hierüber giebt wahrscheinlich das Gesetz der Massenwirkung Aufklärung; vgl. Auwers u. Orton, Zeitschr. f. physik. Chem. **21**. p. 377. 1896. Diese Forscher finden im allgemeinen die Gleichung $c = K(1 - y/y^2)$ nicht bestätigt.

4) Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chem. **3**. p. 359. 1889.

5) J. Traube, Ber. d. d. chem. Gesellsch. **30**. p. 277. 1897.

Natrium-, ein Kalium- und ein Baryumatom mit je zwei Quecksilberatomen verbindet.¹⁾

Auch die Beobachtungen von Schlamp²⁾ über Lösungen von salicylsaurem Lithium in Propylalkohol, von Zanninowich-Tessarini³⁾ über Lösungen von Salzsäure und anderen Stoffen in Ameisensäure, ferner die Farberscheinungen bei Lösungen von Jod in Alkohol und Schwefelkohlenstoff erfahren *vielleicht* eine bessere Deutung im Sinne obiger Anschauungen über den osmotischen Druck.

Wesentlich anschaulicher gestalten sich ferner die Erscheinungen auf dem Gebiete der *Colloidlösungen*.

Nach Paterno's⁴⁾ Gefrierpunktsbestimmungen hat in Essigsäure gelöste Gallussäure dasjenige Moleculargewicht, welches der einfachen Formel $C_7H_6O_5$ entspricht. Dagegen ist für wässrige Lösungen der osmotische Druck so gering, dass sich das Moleculargewicht $109 \times C_7H_6O_5$ berechnen würde. Für Stärke in Wasser würde man ein Moleculargewicht von ca. 25000, für Kieselsäure sogar von mindestens 49000 erhalten.⁵⁾

Da solche Moleculargewichte äusserst unwahrscheinlich sind, so nahmen die Vertreter der bisherigen Anschauung mehrfach an: Eine Colloidlösung sei keine eigentliche Lösung, sondern eine Emulsion. Hiermit scheint mir aber wenig gesagt, denn: Was ist eine Lösung? Was ist eine Emulsion?

Vom Standpunkte, der hier vertreten wird, ist eine anschaulichere Deutung zu geben:

Colloidlösungen sind Lösungen, bei welchen nicht wie bei krystalloiden Stoffen alternirende Bindungen und Trennungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stattfinden, oder bei welchen die Bindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem äusserst locker sind.

1) Hier sind auch die vielfach bemerkenswerthen Ergebnisse der Arbeiten von Heycock u. Neville zu erwähnen; vgl. Chem. News 59. p. 157. 1889; Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. 3. p. 615. 1889 u. 6. p. 191. 1890; ferner Journ. Chem. Soc. p. 376. 1890; Ref. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 23. p. 376. 1890 u. Proc. Chem. Soc. p. 158. 1890; Ref. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 24. p. 693. 1891.

2) Schlamp, Zeitschr. f. phys. Chem. 14. p. 284. 1894.

3) Zanninowich-Tessarini, l. c. 19. p. 251. 1896.

4) Paterno, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 459. 1889.

5) Nernst, Theor. Chem. 1. p. 328. 1893.

Aus dieser Annahme erklärt sich der Umstand, dass der osmotische Druck des *reinen* Colloids wahrscheinlich = oder nahezu = 0 ist, ferner die geringe Wanderungsgeschwindigkeit, das Verhalten bei der Dialyse, sowie auch die Fällbarkeit der Colloide aus den Lösungen durch kristalloide Stoffe.

Menschutkin¹⁾ hat festgestellt, dass der Verlauf einer bestimmten Reaction in sehr erheblichem Maasse von der Natur des Lösungsmittels beeinflusst wird. Kümmernt man sich so wenig um das Lösungsmittel, wie dies bisher der Fall sein musste, so ist dieser Einfluss schwer verständlich. Nimmt man aber an, dass die Molecüle des Lösungsmittels lockere Bindungen mit dem Gelösten eingehen, so wird offenbar die Reactions-*geschwindigkeit* im innigsten Zusammenhang stehen mit der Wanderungsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes, oder der Geschwindigkeit, mit welcher das gelöste Theilchen von einem Molecül des Lösungsmittels zum andern übertragen wird. *Reactions- und Wanderungsgeschwindigkeit* werden nun aus nahe-*liegenden* Gründen in naher Beziehung stehen zu der Grösse der *Contraction*, welche zwischen Lösungsmittel und Gelöstem besteht. Die Lösungsmittel mit *grösster Contraction* sind aber diejenigen, welche das *grösste Associations- und Ionisationsvermögen* besitzen, und in der That *beschleunigen* die *Lösungsmittel* mit *grosser associirender und ionisirender Kraft* die in denselben stattfindenden *Reactionen* am *meisten*.²⁾ Wiederum wird es verständlich, dass *Association und Contraction* zwischen *Lösungsmittel und Gelöstem parallel* gehen, und es liegt sogar die Annahme nicht fern, dass die *Contraction* eines Molecüls gegenüber *gleichartigen* Molecülen gleich ist der *Contraction* gegenüber *ungleichartigen* Molecülen. Zwischen zwei Wassermolecülen müsste dann die der Association entsprechende *Contraction* etwa gleich derjenigen sein, welche stattfindet zwischen einem Alkohol- oder einem Zucker- und einem Wassermolecül. Das, was man bis jetzt hierüber weiss, spricht mehr für als gegen diese Annahme.

Auch der Einfluss des Lösungsmittels auf die *Lichtabsorption* und die *Polarisation* des *Lichtes*, sowie ferner auf die

1) Menschutkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 6. p. 41. 1890.

2) Nernst, Theor. Chem. 1. p. 455. 1893.

Affinitätsconstante und *Reaktionsgeschwindigkeit* der Säuren kann hier geltend gemacht werden.

Von besonderer Bedeutung in Bezug auf die beiden sich gegenüberstehenden Ansichten erscheint die Beantwortung der folgenden Frage:

Ist es richtig, nach Concentrationen zu rechnen im Sinne von van't Hoff und Arrhenius, d. h. nach *Grammmolecülen* im *Liter* der *Lösung*?

Oder sind Concentrationen zu wählen im Sinne von Raoult, d. h. *Grammmolecüle* auf ein *Liter* des *Lösungsmittels*?

Die Auffassung von van't Hoff fordert das erstere, die Auffassung von Poynting und mir das letztere, die Beobachtungen sprechen nun *durchaus* zu Gunsten der *letzteren* Ansicht. Dies folgt namentlich aus der Arbeit von Abegg¹⁾ über die Gefrierpunkte concentrirter Lösungen. Rechnet man nach den Concentrationen von van't Hoff-Arrhenius, so zeigen fast sämtliche Curven, welche die Abhängigkeit der osmotischen Arbeiten von der Concentration darstellen, — sowohl für Lösungen organischer Stoffe in Wasser, Benzol wie Eisessig — ein oft bedeutendes Ansteigen mit wachsender Concentration, während bei der Berechnung nach Raoult die weitaus meisten Curven entweder der Abscissenaxe parallel sind, oder mit wachsender Concentration eine geringe Neigung in Richtung derselben, entsprechend einer Abnahme der osmotischen Arbeit mit zunehmendem Gehalt der Lösung erkennen lassen.

Beispielsweise liegen für dieselben sehr erheblichen Concentrationsintervalle die osmotischen Arbeiten für wässrige Lösungen von Rohrzucker nach van't Hoff-Arrhenius zwischen 1,87—2,72, nach Raoult zwischen 1,87—2,14; von Glycerin nach van't Hoff-Arrhenius zwischen 1,86—2,95, nach Raoult zwischen 1,86—2,14; von Aethylalkohol nach van't Hoff-Arrhenius zwischen 1,77—2,92, nach Raoult zwischen 1,77—2,13.

In ähnlicher Weise spricht das gesammte grosse Zahlenmaterial durchaus zu Gunsten der Berechnung nach Raoult²⁾

1) Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. 15. p. 209. 1894.

2) Abegg schreibt l. c. „In Betreff einer Bevorzugung der Raoult'schen oder Arrhenius'schen Concentrationszählung muss man sich hier

und damit auch zu Gunsten der Anschauungen von Poynting und mir.

Wir kommen nunmehr zu der *wichtigsten* Frage: Wie gestalten sich unsere Ansichten in Bezug auf die *Hypothese* der *electrolytischen Dissociation* vom Standpunkte der Anschauungen von Poynting und mir?

Die Antwort lautet: *Wir verlassen diese Hypothese, und kehren zu den alten Anschauungen von Clausius und Williamson zurück.*

Ohne die ausserordentlichen Verdienste von Arrhenius insbesondere um die Berechnung des Ionisationsfactors zu verkennen, habe ich mich zu den verschiedensten Zeiten ¹⁾ als Gegner der Hypothese der electrolytischen Dissociation bekannt. In ganz bestimmter Absicht habe ich fast immer in meinen Arbeiten von „*Ionisation*“ gesprochen, wo sonst die Worte *electrolytische Dissociation* gebraucht wurden.

Die Hypothese der electrolytischen Dissociation giebt zunächst keine befriedigende Antwort darauf, weshalb Ionen, wie H, Na, OH die Membran nicht zu durchdringen vermögen, während die Wassermoleküle — trotz grösseren Volumens — leicht durch die Capillaren hindurchgehen.

Dem Lösungsmittel wird, — *der Noth gehorchend* — eine viel zu passive Rolle angewiesen, und auf die Frage, durch welche Kräfte die ungeheuren Anziehungen zwischen den Ionen gelöst werden, ertheilt die Hypothese keine auch nur einigermaßen befriedigende Antwort.

Thermochemisch führt die Hypothese zu den ärgsten Widersprüchen. Negative Dissociationswärmen sind ein Unding und selbst das Gesetz der Thermoneutralität ²⁾ kann nicht

(bei Benzollösungen) wohl noch entschiedener als bei den wässerigen Lösungen zu Gunsten ersterer erklären. Ihre Curven weisen eine ganz erheblich kleinere Divergenz auf, was namentlich für die Benzollösungen ungemein in die Augen fällt; auch ist ihre Form wiederum fast durchweg geradlinig, während die nach Arrhenius berechneten häufig gekrümmt sind.“

1) Vgl. insbesondere Ber. d. d. chem. Gesellsch. 25. p. 2989. 1892 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 8. p. 331. 1895.

2) Von H. Crompton wurde soeben in zwei Abhandlungen, Trans. Chem. Soc. p. 946 und 951. 1897, in interessanter Weise nachgewiesen, dass weder das Gesetz der Thermoneutralität, noch das Gesetz der opti-

mit der Hypothese aussöhnen, wenn man beispielsweise aus der nahezu gleichen Neutralisationswärme von Essigsäure (133 K), Buttersäure (137 K) und Salzsäure (137 K) mit Natron glaubt schliesen zu müssen¹⁾, dass die Dissociationswärmen von Essigsäure oder Buttersäure nahezu = 0 sind.

Die Ionen sind es, welche sich an den chemischen Reactionen vor allem betheiligen; dies mag zugegeben werden; weshalb aber das „unelectrische“ Kalium das Wasser zersetzt, das Ion Kalium nicht, darauf ist bis jetzt wohl kaum eine genügende Antwort ertheilt worden.

Nur die Ionen sollen die Electricität leiten, und man kommt so dazu, Harnstoff²⁾ und Rohrzucker etc. in wässriger Lösung in Ionen zu spalten, anstatt zu bedenken, dass zwischen Leitern und Nichtleitern nur ein *gradueller* Unterschied besteht, und dass eine Lösung auch bei Abwesenheit *freier* Ionen die Electricität leiten kann.

Das Gesetz der Massenwirkung³⁾ — man denke an die Formel Ostwald's

$$\frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^v} = k$$

— steht da am wenigsten mit der Theorie im Einklang, wo dies am ehesten der Fall sein sollte, nämlich bei den starken Electrolyten, und selbst da, wo die Formel anscheinend sich bewährt hat, kann man sich des Bedenkens nicht verschliessen, dass hier ein willkürlicher Unterschied geschaffen wird zwischen organischen Säuren, und indifferenten Stoffen, wie Harnstoff, Rohrzucker, Paraldehyd. Wohin kommt man, wenn man in Anbetracht der stark constitutiven Eigenschaften des electrischen Leitvermögens versuchen wollte, auch die letzteren Stoffe in Ionen zu zerlegen, damit man hier ebenso wie bei den

schen Activität der Salzlösungen von Oudemans zu Gunsten der electrolytischen Dissociationstheorie geltend gemacht werden kann. Ebenso unberechtigt sind auch die anderen Schlüsse, welche man aus den additiven Verhalten der Lösungen gezogen hat.

1) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 3. p. 588. 1889.

2) Trübsbach, l. c. 16. p. 709. 1895.

3) Rudolphi, l. c. 17. p. 385. 1895; van't Hoff, l. c. 18. p. 300. 1895

schwachen Säuren das Gesetz von Kohlrausch anwenden und mit Hülfe desselben den hypothetischen Werth μ_{∞} berechnen kann?!

Die Ionen stehen unter dem Einflusse starker electrostatischer Ladungen. Man kann berechnen, dass diese Ladungen stark genug sein *müssten*, um eine Vereinigung herbeizuführen, aber man berücksichtigt diese Ladungen nur dann, wenn es nicht anders geht, bei der Diffusion, der Verdampfung etc.

Woher diese Ladungen kommen, in welcher Weise ein Ion seine Ladung auf ein anderes überträgt, wie es kommt, dass die im „unelectrischen“ Zustande electrolytisch abgeschiedenen Stoffe doch dem Gesetze der electrochemischen Spannungsreihe gehorchen, d. h. dass ihre chemischen und electrischen Eigenschaften parallel gehen, ob man berechtigt ist, die electrostatische Ladung der Ionen der chemischen Anziehung also etwas Besonderes *gegenüber*zustellen, weshalb endlich geschmolzene Salze und sogar gewisse feste Stoffe, sich als Electrolyte verhalten, das alles sind Fragen¹⁾, deren bisherige Beantwortung nur den Anhänger der Theorie der freien Ionen befriedigt hat.

Solche Schwierigkeiten sind nicht vorhanden, wenn man sich auf den hier vertretenen Standpunkt stellt:

Ein Chlornatriummolecül erzeugt in verdünnter wässriger Lösung die *doppelte* Contraction wie ein Zuckermolecül. Das Chlornatriummolecül tritt daher in Bindung mit *zwei* Wassermolecülen. Die gewaltige auf Hunderte von Atmosphären sich beziffernde Anziehung des Wassers zu den Ionen lockert deren Verband, *ohne dass die Annahme einer Trennung erforderlich wäre*. Wenn nun ein auf diese Weise *ionisirtes* Chlornatriummolecül auf seinem Schlangenwege in der Flüssigkeit ein zweites, ein drittes etc. Chlornatriummolecül trifft, oder wenn sich mehrere Molecüle gleichzeitig treffen, so würde, wie dies Clausius und Williamson so überzeugend dar-

1) Vgl. u. a. den vortrefflichen Aufsatz von Fitzgerald, Journ. Chem. Soc. **60**. p. 504. 1896, sowie die neueren Kritiken der Theorie, insbesondere von Armstrong, Nature **55**. p. 78. 1896; Herroun, Nature **55**. p. 152. 1896; Pickering, Nature **55**. p. 223. 1897; Crompton, Proc. Roy. Soc. **180**. p. 109. 1896/97; vgl. Chem. Centrbl. **2**. p. 87. 1897.

gethan haben, das Zusammentreffen häufig so erfolgen, dass Dissociationen und Associationen der entgegengesetzt electrischen Theilchen stattfinden. Die Anzahl der Schwingungen eines in einer Flüssigkeit gelösten Theilchens ist ungefähr $= 10^{18}$ in der Secunde.¹⁾ Die Zahl der Zusammenstösse eines Chlornatriummolecüls mit anderen würde daher selbst in sehr verdünnter Lösung sich nach Tausenden und vielleicht Millionen pro Secunde beziffern, sodass die Zahl der Dissociationen und Associationen eine ausserordentlich häufige sein wird. Aber auf jede *Dissociation* erfolgt eine *Association*, und die Annahme freier Ionen wird ganz entbehrlich.

Möglich wäre es ja auch, dass die Anziehung des Wassers allein genügt, die Ionen auseinanderzureissen, dass die Ionen dann ständig wechselnde Hydratbindungen eingingen, und von den eine Kette von Ueberträgern bildenden Wassermolecülen anderen entgegengesetzt electrischen Theilchen genähert würden, mit denen sie sich verbänden, um sich alsbald wieder zu entfernen. Im letzteren Falle wäre die Zeit der Trennung der Ionen grösser als die der Vereinigung, doch unterscheidet sich auch diese Hypothese sehr wesentlich von derjenigen der electrolytischen Dissociation.

Mir ist überdies die erste nicht modificirte Hypothese von Clausius und Williamson die wahrscheinlichere. So würde die Annahme, dass ein nichtionisirtes und ein ionisirtes NaCl-Molecül durch die Formelsymbole NaCl, H_2O und NaCl, $2H_2O$ ausgedrückt werden, vom Standpunkte jener Hypothese aus vermuthlich zu der Formel $c_1^3/c_2^2 v = k$ oder

$$\frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^3}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2 v} = k$$

führen, d. i. die Formel von Rudolphi und van't Hoff.²⁾

2) Vgl. J. Traube, Wied. Ann. **61**. p. 391. 1897. Diese Zahl wurde von mir berechnet aus der Geschwindigkeit und Weglänge der Flüssigkeitsmolecüle. Es ist gewiss bemerkenswerth, dass die Zahl von derselben Grössenordnung ist, wie die entsprechende Zahl für die Wellen.

1) Rudolphi, Zeitschr. f. physik. Chem. **17**. p. 385. 1895; van't Hoff, l. c. **18**. p. 300. 1895.

Eine sichere Entscheidung lässt sich aber erst dann fällen, wenn eine weitere Prüfung der Guldberg-Wage'schen Theorie in Bezug auf den Einfluss des Lösungsmittels erfolgt ist.

Was nun die in vieler Beziehung so werthvolle Theorie der electromotorischen Kräfte betrifft, welche wir Nernst verdanken, so wird sich auch von dem hier vertretenen Standpunkte aus die Formel $\varepsilon = R T \ln(P/p)$ übernehmen und beweisen lassen. Die Interpretation dieser Formel kann aber nicht beibehalten werden. Der Begriff des Lösungsdruckes oder der Lösungstension ist, wie mir scheint, zu verwerfen, denn ein Druck, welcher von dem Lösungsmittel abhängt¹⁾, ist nicht zu vergleichen mit dem Drucke einer vergasenden Flüssigkeit. Das was Nernst Lösungstension nennt, ist nichts anderes als die Differenz zweier inneren Drucke, zweier Anziehungen, nämlich Metall:Flüssigkeit — Metall:Metall, d. h. zweier Grössen, welche wir einzeln noch nicht kennen, und welche van der Waals Grösse a entsprechen.

Schon früher²⁾ habe ich erwähnt, dass sehr wahrscheinlich das von mir aufgestellte Gesetz der *Molecularcontraction* dem electrolytischen Gesetze von Faraday entspricht.

Gleiche Aequivalente verschiedener Ionen bringen bei der Lösung in Wasser die gleiche Contraction (= 13,5 ccm) hervor und:

Gleiche Aequivalente verschiedener Ionen transportiren die gleichen Electricitätsmengen (96540 Coulombs).

In demselben Verhältnisse wie Nernst's „Lösungsdruck“ zur electromotorischen Kraft, steht anscheinend die Contraction von 13,5 ccm zur Electricitätsmenge von 96540 Coulombs. Wir haben hier die Ursache und Wirkung.³⁾ Der Contractions-

1) Jones, Zeitschr. f. physik. Chem. 14. p. 360. 1894.

2) J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. 8. p. 335. 1895.

3) Nach Beendigung dieser Mittheilung erhielt ich Kenntniss von den sehr interessanten Discussionen, zu welchen die Theorie des osmotischen Drucks und die electrolytische Dissociation in England Veranlassung gegeben hat. Vgl. Fitzgerald, Journ. Chem. Soc. 69. p. 904. 1896; Whetham, Nature 54. p. 571. 1896; Poynting, l. c. 55. p. 33. 1896; Armstrong, l. c. 55. p. 78. 1896; Lodge, Whetham und Herroun, l. c. 55. p. 150. 1896; Sp. U. Pickering, l. c. 55. p. 223. 1897; Lord Rayleigh, l. c. 55. p. 253. 1897; Lord Kelvin, l. c. 55. p. 272. 1897; J. W. Gibbs, l. c. 55. p. 461. 1897; Larmor, l. c. 55. p. 545. 1897;

welle — wenn man sich so ausdrücken darf — entspricht die gleiche *electrische Welle*, und es wäre somit die Möglichkeit gegeben, die „*electrostatischen Ladungen*“ der *Ionen* im Sinne der neueren Theorien in *Wellenbewegungen* des *Aethers* aufzulösen.

Berlin, Organ. Chem. Labor. d. Techn. Hochschule.

Crompton, Proc. Roy. Soc. 180. p. 109. 1896/97; vgl. Chem. Centrbl. 2. p. 87. 1897. Diese Discussion hat eine Anzahl interessanter neuer Gesichtspunkte in Bezug auf die Kritik der betreffenden Theorien ergeben. Leider muss zugegeben werden, dass man sich in England von Anfang an den Theorien kritischer gegenübergestellt hat, als bei uns. Man lese die Ansichten eines Fitzgerald, Armstrong, Lord Kelvin, Lord Rayleigh, Lodge u. a., die sämmtlich die grossen Mängel der Theorie zum Theil in sehr scharfen Worten hervorheben.

(Eingegangen 28. Juli 1897.)
