

**595. J. Traube. Ueber die Associationshypothese in ihrer Beziehung zu den Theorien von Clausius und van 't Hoff.**

(Eingegangen am 11. December.)

Im letzten Heft dieser Berichte<sup>1)</sup> habe ich eine Anzahl Einwände gegen die Dissociationshypothese von Arrhenius geltend gemacht.

Ich will hier zu zeigen versuchen, dass sich diese Hypothese besser durch eine andere ersetzen lässt, welche nicht die Dissociationen der einfachen Moleküle, sondern die Dissociationen und Associationen der Molekülkomplexe annimmt.

Diese — Associationshypothese — wurde neuerdings u. a. von Armstrong<sup>2)</sup> vertheidigt. Armstrong befindet sich aber in Widerspruch mit gewissen Fundamentalanschauungen von Clausius, insofern er die Erscheinungen der elektrolytischen Leitung glaubt auch mit Hilfe der Komplexbildungen und -Zersetzungen erklären zu müssen<sup>3)</sup>.

Während zunächst die Dissociationshypothese von Arrhenius vollständig unseren bisherigen Anschauungen über die chemischen Affinitätsgrössen widerspricht, steht eine solche Associationshypothese mit unserer Verwandtschaftslehre in bestem Einklang. Niemand zweifelte bisher, dass in den meisten homogenen Flüssigkeiten und concentrirten Lösungen die Moleküle sich theilweise zu grösseren Komplexen vereinigt hätten, und dass diese Komplexe mit zunehmender Verdünnung mehr und mehr zerfielen. Dass dieser Zerfall der komplexen Moleküle, je nach der Natur des gelösten Stoffes mehr oder weniger schnell erfolgen würde, war eine so allgemeine Annahme, dass es bei unbefangener Betrachtung gewiss nicht aufgefallen wäre, wenn Capillarität, elektrolytisches Leitvermögen wie auch die kryoskopischen Beobachtungen Raoult's übereinstimmend darauf hinweisen, dass der Zerfall der Komplexe der Salzmoleküle in Concentrationen schon nahezu beendet ist, wo die Dissociation derselben für die meisten organischen Stoffe erst beginnt.

Wenn in einer 1procentigen Chlornatriumlösung die Doppelmoleküle nur in grosser Minderheit noch auftreten werden, dagegen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3519. Die folgenden Betrachtungen sind nur verständlich im Anschluss an diese vorhergehende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Armstrong, Journ. of the Chem. Soc. 53, 116, 1888.

<sup>3)</sup> Der Gedanke einer hydrolytischen Dissociation im Anschluss an die Theorie van 't Hoff's ist jedenfalls nicht allgemein durchführbar; vergl. Zeitschr. physik. Chem. 3, 10, 1889 und 3, 130, 1889; dagegen kommt dieselbe gewiss häufig in Betracht ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  u. s. w.), und wäre es möglich, dass die grossen isotonischen Coëfficienten der mehrbasischen Salze auf theilweise hydrolytische Dissociation zurückzuführen wären.

eine 1procentige wässrige Lösung von Amylalkohol noch kaum einen Zerfall der komplexeren Moleküle andeutet, wenn wiederum in den Reihen der organischen Stoffe sich grosse Verschiedenheiten zeigen, in Bezug auf die Concentrationen, bei denen der Zerfall der Komplexe seinen Anfang nimmt, so sind dies Annahmen, zu denen jeder leicht sich verstehen kann. Verfolgen wir einmal die Concentrationscurven der verschiedensten Lösungen in Bezug auf die verschiedensten physikalischen Eigenschaften, so werden wir finden, wie sehr dieser Verlauf unseren bisherigen Affinitätsideen entspricht, wenn wir die Associationshypothese zu Grunde legen, wie sehr es denselben widerspricht, vom Standpunkte der Dissociationshypothese aus.

Um die Hypothese in Einklang mit Clausius' Theorie der elektrischen Leitung zu bringen, genügt, wie mir scheint, der Satz:

Doppelmoleküle und grössere Molekülkomplexe kommen für die Stromleitung nicht in Betracht.

Nach Clausius<sup>1)</sup> befinden sich die Moleküle in einer Lösung in schwingender, sich drehender und fortwählender Bewegung. Auf Grund dieser ständigen, wirt durcheinander verlaufenden Bewegungen der gelösten Theilchen wird nach Clausius zuweilen die negative Theilmolekel einer gelösten Molekel mit einer anderen positiven freien oder im Molekül gebundenen Theilmolekel vermöge der Schwingungsrichtungen in eine so nahe Lage zu einander kommen, dass ihre Vereinigung unter Abspaltung derjenigen Theilchen erfolgen würde, mit denen sie bisher zu Molekülen vereinigt waren. Die so frei gewordenen Theilchen treffen auf ihrer Wanderung andere Molekeln, und so finden fortwährende Trennungen und Neubildungen von Molekeln statt, derart dass in einer von einem Strome nicht durchflossenen Lösung die Zahl der Trennungen und Wiedervereinigungen in der Zeiteinheit gleich gross bleibt.

Den chemischen Ideen von der Affinität würde es vielleicht etwas mehr entsprechen, in einer Lösung unter gewöhnlichen Umständen die Zahl der Dissociationen plus Associationen noch ein wenig mehr zu beschränken. Die Annahme freier Atome ist nicht erforderlich, eine Reaction braucht nur dann angenommen zu werden, wenn in dem Momente, wo das negative Theilchen einer Molekel a mit dem positiven Theilchen einer Molekel b in eine besonders günstige Lage kommt, gleichzeitig auch das positive Theilchen von a mit dem negativen Theilchen von b in besonders grosse Schwingungsnähe gelangt. Oder aber, und dieser Fall wird häufiger eintreten, es müssten in dem Moment, wo die entgegengesetzt elektrischen Theilchen zweier Nachbarmolekeln eine besonders günstige Lage zu einander einnehmen,

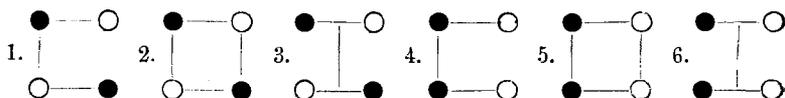
<sup>1)</sup> Clausius, Pogg. Ann. 101, 347, (1857).

gleichzeitig die beiden anderen Theilchen mit den entgegengesetzt elektrischen Theilchen weiterer Molekeln in so nahe Berührung kommen, dass durch das ständige Zusammenwirken einer grösseren Anzahl von Molekülen, ermöglicht durch die raschen Bewegungen in der Flüssigkeit, ein ständiger Austausch, eine Kette von Dissociationen und Associationen zu Stande käme.

Ist nun die Lösung in einen Stromkreis eingeschaltet, so muss auf Grund der an den Polen sich abspielenden Prozesse die regellose Bewegung von ehemals einer gewissen Richtung Platz machen. Mehr Theilchen der einen Gattung werden nach der einen, mehr Theilchen der anderen Gattung nach der anderen Richtung gerichtet sein müssen. Hierdurch sind für die Dissociationsprocesse weit günstigere Bedingungen geschaffen; die Zahl der durch ein Zusammenwirken vieler Moleküle in der Zeiteinheit erfolgenden Trennungen und Wiedervereinigungen, in Form einer ununterbrochenen Kette von Lösungen und Bindungen verlaufend, muss jetzt eine erheblich grössere werden. Die Drehbarkeit der Moleküle (siehe Clausius) wird dann bewirken, dass nach erfolgter Association die Mehrzahl der Moleküle wieder diejenige Richtung einnimmt, welche durch die in der Flüssigkeit wirkenden Kräfte geboten erscheint.

Nehmen wir nun in der Flüssigkeit das Vorhandensein von Molekülkomplexen an, und ziehen wir den einfachsten Fall eines binären Doppelmoleküls in Betracht.

Ein solches Doppelmolekül (beisp.  $(KCl)_2$ ) könnte dann nur nach den folgenden 6 Schematis constituirt sein:



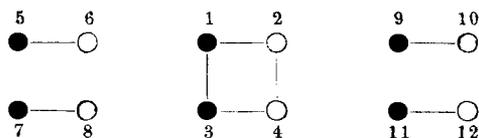
Ob Schema 1, 2 und 3 bezw. 4, 5 und 6 vorliegt, ist für die folgenden Betrachtungen gleichgültig, desgleichen ob durch Drehbarkeit der in den Doppelmolekülen enthaltenen Einzelmoleküle um eine gemeinsame Axe abwechselnd die Lagen 3 und 6 erfolgen können.

Angenommen, die Doppelmolekel habe die weit wahrscheinlichere Constitution 1, 2 oder 3, so kann im Sinne von Clausius wegen der symmetrischen Anordnung der Atome von einer Richtung des Moleküls nicht die Rede sein:

Wäre es selbst möglich, dass einzelne Atome aus dem Verbande der Doppelmolekel herausgerissen würden, was hier wegen der wirklichen grösseren Affinitäten noch unwahrscheinlicher ist als bei einfachen Molekeln, so müsste selbst in diesem Falle eine solche Lösung nach den verschiedenen Richtungen gleich häufig erfolgen. »Da nun (nach Clausius) für jede Art von Theilmolekeln 2 in ent-

gegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge sich gegenseitig aufheben und nur der für die eine Richtung bleibende Ueberschuss von Durchgängen in Betracht kommt, so würde selbst die Annahme einer derartigen höchst unwahrscheinlichen Dissociation einer Doppelmolekel die Grösse des Leitvermögens unbeeinflusst lassen.

Wäre nun aber die Doppelmolekel nach dem Schema 4, 5 oder 6 constituirt, so könnte die nach jeder Association erforderliche Richtung derselben allerdings erfolgen, aber dieselbe wäre zunächst sehr erschwert durch den grösseren Molecularcomplex. Ferner, nehmen wir an, der in beistehendem Schema



durch die Atome 1, 2, 3 und 4 dargestellten Doppelmolekel näherten sich einer Anzahl Einzelmolekeln, denen durch die Richtung des Stromes die erforderliche Richtung erteilt sei.

Wäre zunächst 1—2 mit 3—4 nicht zu einem festen System verbunden, so würde nach den oben entwickelten Anschauungen eine Dissociation am ehesten dann erfolgen, wenn gleichzeitig 6—1 und 2—9 in besonders grosse Schwingungsnähe treten; die neu gebildeten Molekeln 6—1, 2—9 würden dann nach erfolgter Association in der Mehrzahl der Fälle wieder die nöthige Richtung annehmen.

In dem System 1, 2, 3, 4 gilt es aber auch, die Affinitäten zu überwinden, welche 1—2 mit 3—4 verbinden; hier würde daher eine besonders günstige Lage von 6, 1 und 2, 9 zur Zersetzung nicht genügen, sondern es wäre der gewiss weit seltenere Fall erforderlich, dass gleichzeitig auch 8, 3 und 4, 11 in eine für die Dissociation besonders geeignete Nähe gelangten. Aber gesetzt auch, die Umsetzung erfolgte, so käme noch die schwierigere Drehbarkeit des grösseren Systems in Betracht; und dass schliesslich 6 und 9 nicht allein an Stelle von 1 und 2 in die Doppelmolekel eintreten, ist schon deshalb nicht sehr wahrscheinlich, weil dann für denselben Körper sowohl die Gleichgewichtslage



möglich erschiene.

Auf Grund der in einer Doppelmolekel anzunehmenden grösseren Affinitätswirkungen, der erschweren Drehbarkeit und Richtfähigkeit und demnach auch sehr erschweren Dissociations-

fähigkeit kann daher die Anzahl der Doppelmoleküle für die Grösse der elektrischen Leitung, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Grade in Betracht kommen.

Diese, wenn auch hypothetische, so doch auf Grund der vorhergehenden Betrachtungen, wie mir scheint, sehr einleuchtende Annahme erklärt:

1. die Uebereinstimmung zwischen  $i$  berechnet und beobachtet in Arrhenius' Tabellen, soweit dieselbe aufrecht erhalten werden kann. Nach Clausius sind die einfachen Moleküle auch dissociationsfähig. Wenn Arrhenius dieselben bei der Berechnung von  $\alpha$  als nicht dissociationsfähig ansieht, steht er im Widerspruch mit Clausius; dieser Widerspruch fällt weg durch die Annahme dissociationsfähiger einfacher und nicht dissociationsfähiger komplexerer Moleküle.

2. Der Widerspruch von Armstrong's und Clausius' Ansichten wird gehoben. Der Umstand, dass in den Curven des Leitvermögens häufig da Unregelmässigkeiten auftreten, wo auch andere Eigenschaften auf Krystallwasserabspaltungen oder Aggregationsvorgänge hinweisen, erklärt sich naturgemäss durch die in diesen Punkten erfolgende Vermehrung oder Verminderung der dissociationsfähigen einfachen Moleküle.

3. Die gute Leitfähigkeit geschmolzener Salze wird erklärt. Mit dem Process des Schmelzens dürfte zweifellos ein weitgehender Zerfall grösserer Komplexe verbunden sein; durch Annahme einer Kette ständiger Dissociationen und Associationen der einfachen Moleküle nach Williamson'scher Anschauung wird die gute Leitfähigkeit leicht verständlich.

4. Die Annahme, dass die homogenen Fluide, wie Wasser, Essigsäure etc., aus mehr oder weniger grossen Molekülkomplexen bestehen, erklärt die Thatsache, dass dieselben die Elektrizität nur äusserst wenig oder gar nicht leiten, und dass das Lösungsmittel sich im Allgemeinen nicht an der Elektrizitätsleitung beteiligt <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Clausius sagt Pogg. Ann. 101, S. 351:

»Weshalb das elektrische Leitvermögen, welches von der Leichtigkeit, mit welcher die Zerlegungen der Moleküle innerhalb der Flüssigkeit geschehen, abhängt, bei verschiedenen Flüssigkeiten so verschieden, weshalb z. B. bei den Molekülen des Schwefelsäurehydrats die Zersetzungen so viel leichter stattfinden, als bei den Wassermolekülen, und woher der bedeutende Einfluss kommt, welchen die Verdünnung der Schwefelsäure auf die Güte der Leitung ausübt, ist freilich bisher nicht hinlänglich erklärt, indessen ich sehe darin auch nichts, was als Widerspruch gegen die vorstehende Theorie geltend gemacht werden könnte«.

Für die komplexe Natur der Wassermoleküle sprechen beisp. die verschiedensten Gründe.

Ich erinnere an die Ausdehnung des Wassers zwischen 0 und 4°, an die kryoskopischen Untersuchungen Raoult's<sup>1)</sup>, die thermochemischen Beobachtungen J. Thomsen's<sup>2)</sup> und die capillarimetrischen Folgerungen de Heen's<sup>3)</sup>.

Für die Polymerisationsfähigkeit der Wassermoleküle sprechen auch die Versuche Eykman's<sup>4)</sup> — Wasser in Paratoluidin zeigt die halbe, im Phenol die normale Moleculardepression; diejenigen Paternò's<sup>5)</sup>, das Moleculargewicht des Wassers in Essigsäure ist gleich 18 oder 36 je nach der Erstarrungstemperatur der Mischung, und schliesslich Walker's<sup>6)</sup> Bestimmungen über die Schmelzwärmen des Eises in ätherischer Lösung, welche zu dem Moleculargewicht 36 führen<sup>7)</sup>.

Man würde nun voraussichtlich fehlgehen, wollte man sich die Komplexe in einer homogenen Flüssigkeit, oder auch diejenigen des gelösten Stoffes in einer concentrirten Lösung alle von genau gleicher Grössenordnung denken; vielmehr finden wahrscheinlich ständige Dissoziationen und Associationen der Moleküle wie Molekülkomplexe statt, derart dass bei diesen labilen Gleichgewichtszuständen wir mit einem einfachen Mittelwerthe der Molecularkomplexe in gleicher Weise rechnen können, wie, nach Maxwell, aus den verschiedenen Geschwindigkeiten der Gasmoleküle eine mittlere Geschwindigkeitsgrösse sich der Rechnung zu Grunde legen lässt<sup>8)</sup>.

Treten wir hiernach der Frage näher, wie weit unsere Hypothese mit der Theorie van 't Hoff's und Planck's im Einklang steht, so beantwortet sich diese Frage auf Grund unserer vorhergehenden Mittheilungen von selbst.

Es handelt sich hier nur um die Frage der Gültigkeit des Avogadro'schen Satzes für verdünnte Lösungen:

Van 't Hoff folgert diesen Satz:

1) »aus thermodynamischen Betrachtungen,

<sup>1)</sup> Raoult, Ann. Chim. Phys. [6], 4, 401, Wasser fügt sich nur dann dem die verschiedensten Lösungsmittel verknüpfenden Gesetze, wenn sein Molekül verdoppelt wird.

<sup>2)</sup> J. Thomsen, diese Berichte XVIII, 1088 (1885).

<sup>3)</sup> de Heen, Essai de Phys. compar. Bruxelles 1883, 34.

<sup>4)</sup> Eykman, Zeitschr. für physik. Chem. 4, 510 (1889).

<sup>5)</sup> Paternò, diese Berichte XXI, 3180 (1888).

<sup>6)</sup> Walker, Zeitschr. für physik. Chem. 5, 194 (1890).

<sup>7)</sup> Viele Curven der Leitfähigkeit werden nur verständlich durch Annahme eines Zerfalls der Wasserkomplexe in höheren Concentrationen.

<sup>8)</sup> So deutet das Verhalten der Essigsäure auf den Mittelwerth des Komplexes =  $1\frac{1}{2} C_2H_4O$ ; das des Wassers je nach der Temperatur voraussichtlich auf 2 bez.  $3H_2O$ .

- 2) aus Pfeffer's osmotischen Messungen, insbesondere an 1 procentigen Zuckerlösungen,
- 3) vor allem aus kryoskopischen Bestimmungen, in Hinsicht auf die Beziehungen von Moleculardepression und Leitvermögen.«<sup>1)</sup>

Bezüglich des Punktes 1 genügt es, auf gelegentliche Worte Nernst's<sup>2)</sup> hinzuweisen:

»Es muss denn doch die Möglichkeit zugegeben werden, dass auch im Falle der Thatsächlichkeit der von Avogadro gegebenen Moleculargewichte der Gasmoleküle, ein Gas sich gemäss dem Henry'schen Absorptionsgesetze in irgend einem Lösungsmittel auflösen und dabei trotzdem in einen anderen Molecularzustand übergehen könnte. Es liegt eben in der Natur der Sache, dass man durch thermodynamische Betrachtung nicht zu einer Vorstellung über Moleculargewichte gelangen kann.«

Was Punkt 2 betrifft, so genügt es, auf die Widersprüche von Raoult und Arrhenius über das kryoskopische Verhalten einer 1 procentigen Rohrzuckerlösung, sowie auf die Einwände hinzuweisen, welche schon von anderer Seite (Nasini)<sup>3)</sup> gegen die Pfeffer'schen Untersuchungen erhoben sind.

Und endlich, bezüglich des 3. Punktes, wie bedenklich es ist, auf Grund des heute vorliegenden Materials die Uebereinstimmung zwischen Leitvermögen und osmotischen Druck als zu weitgehend zu betrachten, dürfte von mir in meiner vorhergehenden Mittheilung hinreichend begründet sein.

Die Frage nach der Gültigkeit des Avogadro für verdünnte Lösungen möchte ich demnach hier zur Zeit als eine durchaus offene betrachten; ich will keineswegs die Gültigkeit dieses Satzes leugnen. Die Associationshypothese scheint im Einklang mit demselben zu stehen, jedenfalls bei gleichem osmotischem Druck, wenn nicht das Molecularverhältniss 1:1, so doch, das rationale Verhältniss 1:n nahe zu legen.

<sup>1)</sup> siehe van 't Hoff, Zeitschr. für physik. Chemie 1, 501 (1887):

»Demnach erscheint es gewagt, ein Avogadro'sches Gesetz für Lösungen derart in den Vordergrund zu stellen, wie es hier geschah, und ich würde mich dazu auch nicht entschlossen haben, hätte nicht Arrhenius mich brieflich auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, dass es sich bei Salzen und dergleichen um eine Spaltung in Ionen handelt.«

<sup>2)</sup> Nernst, Zeitschr. für physik. Chemie 6, 17, (1890).

<sup>3)</sup> Nasini, Atti d. R. Acc. d. Lincei 1890 1, 175.

Sehr einfache Zahlenverhältnisse bei meinen Capillaritätsbeobachtungen<sup>1)</sup> mahnen aber zu um so grösserer Vorsicht, als sich an den Begriff des osmotischen Drucks noch höchst unklare Vorstellungen knüpfen; in verdünnten Lösungen spielen doch noch Einflüsse eine Rolle, welche für Gase nicht in Betracht kommen.

Die Uebereinstimmung der Kinetik der verdünnten Lösungen und der Gase wäre demnach doch höchst wunderbar.

Die Bedeutung der Arbeiten van 't Hoff's, Planck's, Ostwald's, Arrhenius', Nernst's und so vieler Anderer, insbesondere für die zahlenmässige Einführung des Dissociationsfactors in die Gleichungen von Flüssigkeiten, die Beziehung desselben zur Affinität, ihre Bedeutung für den Anfang einer Kinetik der Flüssigkeit überhaupt, bleibt durch meine vorstehenden Ausführungen ungeschmälert:

»So erfreulich aber dieser rasche und vielversprechende Aufschwung ist, so macht uns gerade die Schnelligkeit dieser Entstehung doppelte Vorsicht zur Pflicht, damit nicht gleich in die Grundpfeiler des neuen Gebäudes lose Bausteine eingefügt werden.«<sup>2)</sup>

Hannover, den 1. December 1890.

### 596. M. Dittrich: Ueber einige Aether der Benziloxime.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Nachstehenden erlaube ich mir, über eine Arbeit zu berichten, welche schon vor mehr als einem halben Jahre beendet wurde, deren Veröffentlichung aber durch besondere Umstände hinausgeschoben worden ist.

Bei ihren Untersuchungen über die Isomerie der Benziloxime fanden Victor Meyer und Karl Auwers<sup>3)</sup>, dass bei der Methylierung des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Benzildioxims neben anderen Produkten je zwei isomere Dimethyläther entstehen. Das Verhalten dieser neuen Verbindungen machte es wahrscheinlich, dass ihre Isomerie auf anderen Ursachen beruhe, als wie sie von den genannten Forschern für die Benziloxime selbst angenommen wurden. Die Verschiedenheit

<sup>1)</sup> Leider werden die betreffenden Veröffentlichungen an anderer Stelle erst später erscheinen.

<sup>2)</sup> Lothar Meyer, Zeitschr. für physik. Chemie 5, 23, (1890).

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 3515.