

218. J. Traube: Zur Dissociationshypothese. Ueber die kryoskopische Methode und über die Gefrierpunkte wässriger Rohrzuckerlösungen.

(Eingegangen am 21. April.)

Es dürfte nicht schwer sein, den von mir gegen die Hypothese der elektrolytischen Dissociation erhobenen Einwänden¹⁾ auch verschiedenartige experimentelle Belege hinzuzufügen, welche, wie mir scheint, die völlige Unhaltbarkeit der vielbesprochenen Hypothese darzuthun geeignet sind.

Ich veröffentliche zunächst die Ergebnisse meiner kryoskopischen Untersuchungen mit wässrigen Rohrzuckerlösungen, denn gerade dies ist ein Punkt, welcher, wie kein anderer geeignet ist, die Entscheidung über den Werth der Hypothese von Arrhenius herbeizuführen.

Hr. van't Hoff²⁾ vergleicht den aus Pfeffer's Untersuchungen berechneten osmotischen Druck einer wässrigen 1procentigen Rohrzuckerlösung (bei verschiedenen) Temperaturen mit der Spannkraft eines Gases, welches gleich viel Moleküle im gleichen Raume enthält. Die Uebereinstimmung der bezüglichen Werthreihen bildet einen der entscheidendsten Ausgangspunkte für die Ausdehnung des Avogadro'schen Satzes auf verdünnte Lösungen, sowie für die Aufstellung der Hypothese der elektrolytischen Dissociation. War das Rohrzuckermolekül in einer 1procentigen Lösung unzersetzt, hatte dasselbe die Grösse $C_{12}H_{22}O_{11}$, so wären auch alle anderen organischen Stoffe, welche in jener Concentration gleichen osmotischen Druck hatten, unzersetzt, folglich mussten, auf Grund des Satzes von Avogadro, wegen der doppelten Grösse ihres osmotischen Drucks, die Salze in den verdünnten wässrigen Lösungen in ihre Ionen dissociirt sein.

Es ist hierbei nur ein Punkt nicht berücksichtigt worden, nämlich, dass nach den kryoskopischen Untersuchungen Raoult's³⁾ der osmotische Druck einer 1procentigen Rohrzuckerlösung weit mehr demjenigen 1 basischer Salze angenähert sein würde, als dem um die Hälfte kleineren osmotischen Druck wässriger Lösungen organischer Stoffe bei mittleren Concentrationen. Nach Raoult steigt die Moleculardepression einer circa 8.5- zu einer 4procentigen Zuckerlösung schon von 20.5 auf 25.5! Raoult findet für verschiedene organische Stoffe in verdünntesten Lösungen ein plötzliches anormales Anwachsen der Moleculardepression, »qu'aucun expérimentateur n'a observée jus-qu'ici.«

¹⁾ Vergl. J. Traube, diese Berichte XXIII, 3519—3530 und 3582—3589, 1890; ferner XXIV, 737—745, 1891.

²⁾ van't Hoff, Zeitschr. physik. Chem. 1, 492, 1887.

³⁾ Raoult, Ann. Chim. phys. [6] 8, 289 u. f. 1886.

Hr. Arrhenius¹⁾ unterzieht die betreffende Angabe des Hrn. Raoult einer eingehenden Prüfung; er findet, entgegengesetzt Hrn. Raoult²⁾, »eine vollkommene Regelmässigkeit der Gefrierpunkts-erniedrigung selbst bei den verdünntesten Zuckerlösungen«.

Hr. Raoult hielt, wie er mir brieflich mittheilte, gegenüber Hrn. Arrhenius die Resultate in Bezug auf den Zucker etc. aufrecht, und zwar »sans aucune hésitation au moins dans leur signification générale«.

Nach Hrn. Arrhenius aber steht auch neuerdings³⁾ ein »Zerfall in Ionen« bei »Rohrzucker und Alkohol«, im Streit mit der Dissoziationshypothese.

Meine capillaren und electrolytischen Messungen sprachen von vornherein so sehr zu Gunsten der Ergebnisse Raoult's, dass ich keinen Anstand nahm, schon vorher, ohne eigene kryoskopische Untersuchungen anzustellen, meine Vermuthungen öffentlich auszusprechen⁴⁾.

Hr. Raoult scheint mit so grosser Sorgfalt gearbeitet zu haben⁵⁾, unter so peinlicher Berücksichtigung auch der kleinsten Fehlerquellen, dass von vornherein seine Angaben grösseres Vertrauen verdienen, als die irgend eines Beobachters auf kryoskopischem Gebiete nach ihm. Dem gegenüber ist es nicht gerade vertrauenerweckend, wenn Hr. Arrhenius sein Thermometer zum Umrühren benutzt, und das Thermometergefäss mit einem kleinen Gummiring schützt⁶⁾, noch weit weniger vertrauenerweckend aber, wenn Hr. Arrhenius bemerkt, dass »der Nullpunkt des Thermometers« während der Versuchszeit um 0.015° stieg, und »da es schwieriger ist, den Gefrierpunkt

1) Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 2, 495 u. 500 1888. Hr. Arrhenius sagt wörtlich: »Nach einer Angabe von Raoult wächst für Rohrzucker bei grosser Verdünnung die moleculare Gefrierpunkts-erniedrigung sehr stark mit der Verdünnung. Der Rohrzucker würde sich also nach diesen Angaben wie die Salze verhalten. Bei diesen ist ein solches Wachsen sehr leicht durch die mit der Verdünnung zunehmende Spaltung in Ionen zu erklären. Bei Zucker sollte dagegen diese Erscheinung nicht auftreten etc.«

2) Vergl. diese Berichte XXIV, 743 — 744 1891.

3) Arrhenius, diese Berichte XXIV, 230, 1891.

4) J. Traube, diese Berichte XXIII, 3525 u. 3582 1890, ferner XXIV, 743, 1891.

5) Raoult, Ann. chim. phys. [6] II, 93, 1884.

6) Arrhenius, Zeitschr. physik. chem. II, 492, 1888. Ich habe genau, wie Hr. Arrhenius gearbeitet und gefunden, dass beim Umrühren mit dem vom kleinen Gummiring geschützten Thermometer naturgemäss eine scharfe Constantz schwer zu erreichen ist. Die Werthe lagen sowohl bei Wasser, wie den verdünnten Lösungen um 0.01° höher als sonst; aber selbst diese Werthe führten zu dem am Schlusse meiner Abhandlung erwähnten Ergebniss.

des reinen Wassers als denjenigen der wässrigen Lösungen zu bestimmen«, sich mit der Annahme begnügt, »dass dieses Steigen proportional der Zeit verlief, und der so ermittelte Werth des Nullpunktes als Correction angebracht wird.

Bedenkt man, dass ein Fehler bei der Nullpunktsbestimmung von 0.015° auf den Werth der Moleculardepression der von Hrn. Arrhenius untersuchten verdünntesten Zuckerlösung einen Fehler von mehr als 20 pCt. ausmacht, so ist es kaum begreiflich, dass Hr. Arrhenius bei jedenfalls mehrwöchentlichen Versuchen die Bestimmung des Nullpunktes nicht täglich vorgenommen hat. Bei Versuchen von so entscheidender Bedeutung war es absolut selbstverständlich, dass die Bestimmung des Gefrierpunktes vom Wasser unmittelbar der Gefrierpunktsbestimmung der verdünnten Lösung vorangehen und auch folgen musste ¹⁾.

Ich habe im Anschluss an die Mittheilungen des Hrn. Raoult, welche ich fast sämmtlich bestätigt fand, über meine eigenen Untersuchungen nur das Folgende zu erwähnen.

Meine Versuche wurden zunächst ausgeführt sowohl im offenen Becherglas nach Art der HHrn. Raoult und Arrhenius, wie im Apparat nach Beckmann.

Bei sorgfältiger Ausführung erhielt ich in den verschiedenen Apparaten übereinstimmende Resultate; ich sah aber sehr bald von der Benutzung der Beckmann'schen Apparate ab, da dessen Anwendung, speciell bei concentrirten Lösungen, wohl nur bei hygroskopischen Lösungen und werthvollen Substanzen zu empfehlen ist. Der Werth eines Luftbades erscheint mir deshalb zweifelhaft, weil eine zu allmähliche Abkühlung eben so leicht zu Fehlerquellen Veranlassung geben kann, wie eine zu plötzliche und zu starke Eisabscheidung.

Bei reinem Wasser und verdünnten Lösungen ist es nach meinen Beobachtungen gleichgültig, ob die äussere Kältemischung — 15° oder — 5° beträgt, vorausgesetzt, dass stets ein sorgfältiges Rühren erfolgt, und dass das Gefrieren rechtzeitig durch Einwerfen eines kleinen Eiskrystalles oberhalb oder bis 0.1° unterhalb des Gefrierpunktes eingeleitet wird. Bei Ueberkühlung kann der Gefrierpunkt namentlich bei Wasser und verdünnten Lösungen leicht zu niedrig gefunden werden, bei zu geringer Eisabscheidung dagegen zu hoch. Bei den

¹⁾ Aus eigener Erfahrung kann ich Hrn. Arrhenius mittheilen, dass bei meinen mehrwöchentlichen Versuchen der Nullpunkt sich sehr plötzlich, beim Wechsel der Jahreszeit, um 0.02° C. änderte, andererseits dagegen Wochen lang constant blieb.

concentrirten Lösungen dürfte es sich am meisten empfehlen, die Kältemischung etwa $3 - 5^{\circ}$ unterhalb des Gefrierpunktes zu halten.

Ich benutzte ein Becherglas, welches bei 1 bis 2 mm Wandstärke 125 ccm Flüssigkeit fasste. Das eigens zu diesem Zweck von der Firma C. Gerhardt in Bonn construirte Thermometer war in $\frac{1}{50}$ Grade getheilt, und umfasste nur die Grade von 0 bis $- 5^{\circ}$ C. Die Theilung war derart, dass bei den Ablesungen mit der Lupe noch 0.002° C. mit ziemlicher Sicherheit abzuschätzen waren. Das Thermometer wurde in die Mitte des in die Kältemischung eingesenkten Glases eingespannt, doch waren stets — und zwar nicht zu schwache — Erschütterungen des Thermometergefässes, wie dies auch Raoult erwähnt, dringend erforderlich. Der Rührer bestand aus Platin, ein aus einem Tiegeldeckel verfertigter Platinring war an einem starken Platindraht befestigt.

Die grösste Aufmerksamkeit erforderte die Bestimmung des Nullpunkts. Um die hier maassgebenden Einflüsse festzustellen, habe ich wohl gegen 100 derartige Bestimmungen ausgeführt, und zwar, indem ich an verschiedenen Tagen dieselben Zuckerlösungen wiederholt untersuchte, habe ich täglich vor und nach jeder Versuchsreihe mehrere Bestimmungen mit Wasser vorgenommen. Wurden Ueberkühlung, und zu geringe Eisausscheidung vermieden, das Thermometer in ständiger Vibration erhalten und kräftig gerührt, so erhielt man stets ein und denselben höchsten Punkt, bis zu welchem das Quecksilber stieg, welcher namentlich bei annähernd gleichen äusseren Umständen nie mehr als um 0.002° abweichende Werthe ergab. Diese Constanz des Quecksilbermeniscus tritt aber häufig bei Wasser und verdünnten Lösungen, besonders wenn die Vibrationen des Thermometergefässes nicht genügend heftig sind, erst nach 5, ja zuweilen gar 10 Minuten ein, das Quecksilber beharrt manchmal während mehrerer Minuten 0.01 oder 0.02° unter dem definitiven Stand. Hat es denselben aber erst einmal erreicht, und dies war bei meinen Versuchen nach 5 bis 10 Minuten stets der Fall, so beharrt es bei gleichmässigem Rühren 15 Minuten und länger unverändert in derselben Höhe. Hört man jetzt auf zu rühren, so steigt das Quecksilber ziemlich schnell um 0.1° und mehr über den Nullpunkt. Sobald aber nun von Neuem mit Rühren begonnen wird, nimmt das Quecksilber seinen alten Stand wieder ein, oder zeigt um höchstens 0.002° von demselben abweichende Werthe. Ich empfehle daher dringend, bei kryoskopischen Beobachtungen mit Wasser und verdünnten Lösungen (ähnlich wie bei capillaren Beobachtungen) nicht nur die Quecksilberhöhe durch Steigenlassen des Quecksilbers, sondern auch durch Fallenlassen desselben

in obenerwähnter Weise festzustellen. Man erlangt hierdurch einen hohen Grad von Sicherheit, nur muss man zunächst die Gleichgewichtslage des Quecksilbermeniscus durch Steigenlassen, mit der Uhr in der Hand, erreicht haben, anderen Falles erlangt man auch durch Fallenlassen einen zu niedrigen Quecksilberstand.

Indem ich auf diese Weise arbeitete, darf ich behaupten, zumal die Gefrierpunktbestimmung von Wasser und Lösung stets an demselben Tage erfolgte, dass zum mindesten der relative Fehler sowohl in der Bestimmung der Gefrierpunkte, wie der Gefrierpunktserniedrigung kaum grösser als $0,002^{\circ}$ C. ist, keinesfalls aber bei den verdünnten Lösungen $0,005^{\circ}$ erreicht. Mit jeder Lösung wurden, auch an verschiedenen Tagen, wenigstens 3 Beobachtungen vorgenommen; die Abweichungen bei den verdünnten Lösungen betragen selten $0,005^{\circ}$; bei den concentrirten kamen Unterschiede bis 0.01° vor.

Hr. Arrhenius ¹⁾ hält es für zweckmässig, den Gehalt der Lösungen nicht in der Weise zu bestimmen, wie Raoult, Rüdorff und de Coppet, welche angaben, wieviel gelöste Substanz in 100 g Wasser enthalten ist; Hr. Arrhenius wählt vielmehr Grammolekeln pro Liter der Lösung ²⁾. Mir erscheint es aber sehr zweifelhaft, ob man die schönen Gesetzmässigkeiten ³⁾, welche Raoult gefunden, gerade indem er gleichviel Moleküle gelöster Substanz auf eine gleiche Anzahl Moleküle der verschiedenen Lösungsmittel bezog, so ohne Weiteres opfern darf zu Gunsten der van't Hoff'schen Lösungstheorie. Immerhin habe ich eine Anzahl Lösungen untersucht, sowohl molecularer Art, nach dem Vorschlage des Hrn. Arrhenius, wie auch solche nach Art des Hrn. Raoult.

Die von mir untersuchten Lösungen wurden durch sorgfältiges Abwiegen hergestellt. Als Rohrzucker benutzte ich den reinsten Kandiszucker des Handels, welcher grösstentheils nochmals umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

¹⁾ Arrhenius Zeitschr. physik. Chem. II, 493, 1888.

²⁾ Hr. Arrhenius hätte doch hier etwas mehr Werth auf seine »Nomenclatur« legen sollen. Es wird oft schwer zu errathen, was er meint. Er spricht (S. 493) von »Grammolekeln pro Liter« oder »Grammolekeln pro Liter gelöster Substanz«; ja, nach S. 494 soll die erste Kolumne seiner Tabellen, die »Anzahl Gramme von in 100 ccm Wasser gelöster Substanz« enthalten, die zweite Kolumne »den Gehalt in Grammolekeln pro Liter.« Diese Zahlen von Kolumne 2 werden aber erhalten durch einfache Division der Zahlen von Kol. 1 durch das Molekulargewicht. Da es sich in Kol. 2 doch wohl um Grammolekeln pro Liter der Lösung handeln muss, darf man wohl zu Gunsten des Herrn Arrhenius vermuthen, dass es sich hier um einen Druckfehler handelt, welcher sich allerdings an höchst unpassender Stelle befindet.

³⁾ Raoult, Ann. chim. phys. [6] II, 91, 1884.

Rohrzuckerlösungen nach Raoult.			Rohrzuckerlösungen nach Arrhenius.			
Anzahl Gramme auf 100 g Wasser = P	Gefrier- punkts- erniedri- gung = C Grade Cels.	Molecular- depression M. $\frac{C}{P}$	Normale Lösungen	Anzahl Gramme auf 100 ccm der Lösung = P	Gefrier- punkts- erniedri- gung = C Grade Cels.	Molecular- depression M. $\frac{C}{P}$
50.418	3.300	22.4	—	38.391	3.300	29.4
31.412	1.958	21.3	—	26.278	1.958	25.5
21.5705	1.290	20.4	—	19.015	1.290	23.2
14.739	0.892	20.7	—	13.502	0.892	22.6 ¹⁾
9.8964	0.615	21.2	$\frac{1}{4}$	8.55	0.562	22.5
2.8508	0.200	24.0	$\frac{1}{8}$	4.275	0.285	22.8
2.3950	0.175	25.0	$\frac{1}{16}$	2.1375	0.160	25.6
1.4879	0.120	27.6	$\frac{1}{32}$	1.0687	0.088	28.2
1.0145	0.080	27.0	$\frac{1}{64}$	0.5344	0.055	35.2
0.572	0.053	31.6	$\frac{1}{128}$	0.2672	0.029	37.1
0.372	0.040	36.8				

Würden wir selbst bei Wasser und den verdünnten Lösungen den Fehler ²⁾ in der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung = 0.01° annehmen, also 4 bis 5 mal grösser wie er in Wirklichkeit sein kann, so würde hierdurch nichts an unserem Gesamtresultat geändert werden, wonach unsere Versuchsergebnisse in bestem Einklang mit denen von Raoult, und in schroffstem Gegensatze zu der Dissociationshypothese stehen.

Was für Rohrzucker gefunden wurde, gilt auch für sämtliche anderen organischen Stoffe. Der Versuch bestätigt meine Annahme ³⁾, dass der osmotische Coefficient sämt-

¹⁾ Die vier ersten Werthe dieser Tabelle sind aus den entsprechenden Werthen der ersten Tabelle mit Hülfe der spec. Gewichtstabellen von Brix und Gerlach umgerechnet. Das Anwachsen der Moleculardepression in den concentrirtesten Lösungen würde vom Standpunkte der Dissociationshypothese kaum, vom Standpunkte der Associationshypothese leicht durch den Zufall der complexeren Wassermoleküle mit zunehmender Concentration zu erklären sein; doch bleibt die wesentlich grössere Constanz der Werthe $M. \frac{C}{P}$ in der Tabelle nach Raoult zu beachten.

²⁾ Dass kein Fehler von 0.01° vorliegen kann, ergibt sich auch schon daraus, dass in diesem Falle (bei den verdünnten Lösungen) die 2, 4, 6 mal so starke Lösung mehr als die 2, 4, 6fache Erniedrigung zeigen würde, wofür natürlich vom Standpunkte der Theorie aus keine Erklärung vorhanden wäre.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3525, 1890.

licher organischen Stoffe in hinreichend verdünnten Lösungen gleich oder sehr nahe demjenigen vieler Salze wird.« Die kryoskopischen Messungen stehen in vollstem Einklang mit den Ergebnissen der elektrolytischen Leitung und Capillarität, sowie vor allem mit der Hypothese der Dissociation und Association der Complexe¹⁾. Der einzige Unterschied zwischen den wässrigen Lösungen der meisten organischen Stoffe von denjenigen der Salze besteht darin, dass bei ersteren Stoffen die Dissociation der Molekülcomplexe erst in Concentrationen beginnt, wo bei den Salzlösungen die Dissociation derselben schon beendet ist.

Hr. Spencer U. Pickering aus London war so liebenswürdig, mir mitzuthellen, dass er mit Hülfe seiner sehr feinen Thermometer soeben gleichfalls mit Gefrierpunktsbestimmungen sehr verdünnter Lösungen von Nichtelectrolyten (in Wasser und Benzol) beschäftigt sei. Er schreibt:

»It is undoubted, that in the majority, though not all cases the depression here is abnormally large. In fact, these nonelectrolytes behave just like electrolytes, the differences are differences of degree only and not of kind. In most cases also wick have been investigated sufficiently fully, I find irregularities and sudden changes, even with excessively dilute solutions, which are quite irreconcilable with any purely physical theory of solution.«

Den Ergebnissen des Hrn. Arrhenius stehen jetzt die übereinstimmenden Resultate von Raoult, Pickering und mir gegenüber.

Die HHrn. Ostwald²⁾ und Arrhenius werden sich jetzt zu entscheiden haben, ob sie sich zur Annahme eines Zerfalls sämtlicher organischen Stoffe in Ionen entschliessen wollen, und eventuell in welche Ionen. Mit diesem Zugeständniss allein kann ich mich aber auch noch nicht begnügen, denn Hrn. van't Hoff's theoretische Ausführungen fordern für das Zuckermolekül der 1procentigen Lösung die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Ich bin gegenwärtig mit weiteren kryoskopischen und elektrolytischen Bestimmungen bei wässrigen Lösungen von Nichtelectrolyten beschäftigt. Hr. stud. A. Meyenberg aus Hannover war mir sowohl bei diesen, wie den weiter zu veröffentlichenden Versuchen mit einer Bereitwilligkeit behülflich, die ich dankbar anerkenne.

Hannover, den 18. April 1891.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3582, 1890.

²⁾ Ich begnüge mich damit, an dieser Stelle auf die meinen Arbeiten seitens des Hrn. Ostwald zu Theil gewordene »Charakteristik« hinzudeuten; vgl. u. A. Zeitschr. für physik. Chemie 7, 429, 1891.