

Zum Zweck der Charakterisirung als Keton und der Analyse wurde ein Theil der zwischen 230<sup>o</sup> und 240<sup>o</sup> siedenden Fraction ins Oxim übergeführt, was durch Digestion auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge mittels Sodalösung in Freiheit gesetzten Hydroxylamins geschah. Das rasch sich ausscheidende Oxim ist in Wasser sehr schwer löslich. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt es schön ausgebildete Stäbchen dar, die bei 182<sup>o</sup> schmelzen.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	Gefunden	
C	64.00	63.87	— pCt.
H	6.66	6.84	— »
N	18.66	—	18.59 »

Das Phenylhydrazon ist ölig und zeigt keine Neigung zum Krystallisiren, weshalb auf die Untersuchung desselben verzichtet wurde.

Ich bin mit dem Studium weiterer Umsetzungen des in der Aethylseitenkette bromirten Aldehydcollidins beschäftigt und möchte mir das beschrittene Gebiet hiermit reservirt haben.

#### 448. J. Traube: Die Hypothesen der elektrolytischen Dissociation und der Jonisation.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ein kaum absehbarer Erfolg der neuen Lösungstheorie von van't Hoff und Arrhenius muss der Nachweis angesehen werden, dass bestimmte Aenderungen des Leitvermögens, des Gefrierpunktes, des osmotischen Drucks etc., auf ein und dieselbe Ursache zurückzuführen sind. Nur über die nähere Natur dieser Ursache, welche von Arrhenius als »elektrolytische Dissociation« bezeichnet wird, gehen die Ansichten weit auseinander.

Vier Hypothesen können, wie mir scheint, in dieser Beziehung in Betracht gezogen werden:

1. Die Hypothese der elektrolytischen Dissociation, von welcher Lodge <sup>1)</sup> mit Recht sagt dass dieselbe »physikalisch so befriedigend und chemisch so abschreckend« sei.

2. Die Hypothese der hydrolytischen Dissociation. Man könnte annehmen, dass in einer verdünnten Chlornatriumlösung die NaCl-Theilchen grösstentheils in NaOH und HCl-Theilchen zerlegt

<sup>1)</sup> Lodge, Zeitschr. für physik. Chem. 7, 407 (1891).

sind. *Sohnke*<sup>1)</sup> hat gelegentlich einen derartigen Zerfall der Salzmolekeln angenommen; allein *Ostwald* und *Nernst*<sup>2)</sup> haben bestimmte Einwände hiergegen geltend gemacht.

Diese Einwände erscheinen mir nicht völlig hinreichend, denn man könnte ja sehr wohl einen Gleichgewichtszustand nach dem Schema  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{HCl}$  in verdünnten Lösungen annehmen. Dennoch glaube ich nicht, dass die hydrolytische Dissociation im Allgemeinen die hier in Frage kommenden Erscheinungen erklärt.

3. Die Hypothese der Dissociation complexer Moleküle. Ich bin für diese Hypothese vor einiger Zeit<sup>3)</sup> eingetreten, und ich halte auch heute noch einen grossen Theil dessen aufrecht, was ich damals zu Gunsten derselben gesagt habe. Insbesondere möchte ich nochmals auf die S. 3586 jener Abhandlung gemachten Mittheilungen hinweisen.

Es scheint mir, dass das ganz zweifellose Vorhandensein complexer Molekeln des Lösungsmittels (z. B. Wasser), sowie die Annahme complexer Molekeln der gelösten Stoffe in concentrirten Lösungen zu einem weiteren Ausbau der Theorie der elektrolytischen Leitung von *Clausius* führen könnte. Der Satz, dass nur einfache Molekeln — im Sinne von *Clausius* — dissociationsfähig sind und daher für die Grösse des Leitvermögens in Betracht kommen, beantwortet hier Fragen, welche *Clausius* als offene bezeichnen musste.

Dennoch habe ich von meinen damaligen Anschauungen in einem wesentlichen Punkte Abstand genommen; ich halte es nicht mehr für wahrscheinlich, dass das allerdings nur graduell so verschiedenartige, kryoskopische und elektrolytische Verhalten von Salzen, Säuren und Basen einerseits, indifferenten organischen Stoffen andererseits durch die Annahme verschieden grosser Molekülcomplexe seine Erklärung findet. Mein Standpunkt in dieser Richtung ist in der folgenden Hypothese gegeben.

4. Die Hypothese der Jonisation. Diese Hypothese, welche in ihren Grundzügen von *Fitzgerald*<sup>4)</sup> ausgesprochen wurde, scheint mir geeignet, eine Ueberbrückung der vorhandenen Gegensätze herbeizuführen. Sie steht der Hypothese der elektrolytischen Dissociation zweifellos sehr nahe, ist aber dennoch ebenso zweifellos verschieden von derselben. Die Hypothese führt zu denselben Ergebnissen, wie

1) *Sohnke*, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 10 (1889).

2) *Ostwald* und *Nernst*, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 130 (1889).

3) Diese Berichte XXIII, 3582 (1890).

4) *Fitzgerald*, Zeitschr. für physik. Chem. 7, 401 (1891); desgl. auch über dessen neuere Anschauungen, zu denen ich mich jedoch nicht bekennen kann, diese Berichte XXIV, 2261 (1891). Leider war mir die dort von *Arrhenius* erwähnte Originalmittheilung nicht zugänglich.

die Hypothese der elektrolytischen Dissociation; sie erklärt mehr wie diese und der Chemiker wird nicht mehr in seinen innersten Gefühlen verletzt.

Die Hypothese der elektrolytischen Dissociation nimmt in einer verdünnten Salzlösung freie Ionen an, welche sich frei von einander in dem Lösungsmittel fortbewegen können. Nur der Umstand, dass die Ionen grosse positive bzw. negative Elektrizitätsladungen auf sich vereinigen, verhindert, dass die Ionen bei ihren oft sehr verschiedenen grossen Geschwindigkeiten beisp. bei der Diffusion sich in verschiedenen Theilen der Lösung ungleichmässig ansammeln. Dieser Standpunkt der Hypothese der elektrolytischen Dissociation findet sich von Ostwald u. a. klar ausgesprochen Zeitschr. physik. Chem. 7, S. 408, 1891.

Mit Recht hebt Fitzgerald (ibid. S. 403) hervor, dass man in der Annahme der gegenseitigen Unabhängigkeit der Ionen von einander in ganz unnöthiger Weise zu weit gegangen sei. Man kann sehr wohl die verschiedenen Lösungserscheinungen verstehen, ohne dass es nöthig wäre das Band völlig zu zerreißen, welches die entgegengesetzt elektrischen Ionen derselben Molekel mit einander verknüpft. Nichts steht der Annahme entgegen, dass beim Lösungsprocess einer Salzmolekel (oder dem Zerfall eines Molekülcomplexes) nur diejenige Lockerung der entgegengesetzt elektrischen Theilchen stattfindet, welche auch Clausius zum Verständniss der elektrolytischen Leitung, als Vorbedingung zum gegenseitigen Ionenaustausch, für nöthig hält.

Man kann diese Lockerung der Ionen, diese Jonisation, derart annehmen, dass Eigenschaften, welche wie der osmotische Druck, Gefrierpunkt etc., nicht von der Grösse, sondern wesentlich nur von der Zahl der gelösten Einheiten abhängig sind, von der aus 2 oder 3 Einheiten bestehenden Molekel nahezu so beeinflusst werden, als ob die Ionen sich in freiem Zustande befänden. Ein grobsinnlicher Vergleich wird hier angebracht sein.

Zwei Schwimmkörper sind zunächst durch ein enges Band derart mit einander verbunden, dass sie nur ein und dieselbe Bewegung nach derselben Richtung ausführen können. Sie wirken etwa beim Stosse gegen eine feste Wand als eine Einheit; jetzt lockere man die Bande, nur soweit, dass die beiden Schwimmkörper sich bis zu einer bestimmten Entfernung von einander fortbewegen können und die Richtung der Bewegungen nicht nothwendig dieselbe zu sein braucht. In diesem Falle üben die beiden Schwimmkörper trotz des Bandes, welches sie verbindet, eine Wirkung aus, welche derjenigen von 2 Einheiten nahezu gleichkommen wird.

Hierin liegt das Wesen der Jonisationshypothese; wir erkennen, dass die Ergebnisse nahezu dieselben sein müssen, wie die der Hypothese der elektrolytischen Dissociation.

Dennoch sind beide Hypothesen verschieden. Nach der Hypothese der elektrolytischen Dissociation haben wir in einer verdünnten Salzlösung freie Ionen; mit wachsender Verdünnung einer concentrirteren Lösung wächst die Zahl der freien Ionen; an der elektrolytischen Leitung betheiligen sich nur die freien Ionen, nicht aber die nach Clausius doch auch dissociationsfähigen einfachen Molekeln<sup>1)</sup>.

Nach der Hypothese der Jonisation haben wir in einer verdünnten Lösung nur jonisirte Molekeln, mit wachsender Verdünnung einer concentrirten Lösung wächst (z. B. beim Zerfall der complexen Molekeln) die Zahl der jonisirten Molekeln, an der elektrolytischen Leitung betheiligen sich nur die einfachen, weil dissociationsfähigen Molekeln. Bei der Hypothese der elektrolytischen Dissociation können Dissociationen erfolgen ohne Association, bei der Hypothese der Jonisation keine Dissociation ohne gleichzeitige Association; die Anzahl der in der Zeiteinheit erfolgenden Trennungen und Wiedervereinigungen ist hier dieselbe.

Die Hypothese der Jonisation bestätigt nicht nur die meisten Ergebnisse der Hypothese der elektrolytischen Dissociation, sie erklärt mehr als jene.

Das Molecularvolumen einer Wassermolekel in verdünnten wässrigen Lösungen ist = 18, dasjenige einer elektrolytisch dissociirten bzw. jonisirten Chlornatriummolekel in verdünnter wässriger Lösung für 18° wurde berechnet = 17.5<sup>2)</sup>. Ein gelöstes Natrium, oder Chlorjon, wie die meisten übrigen Ionen haben demnach ganz zweifellos Atomvolumina, welche wesentlich kleiner sind als das Molecularvolumen des Wassers. Wie kommt es also, dass das Wasser die Membran durchdringt, dieselbe dagegen für die gelösten Ionen undurchlässig ist?

Die Hypothese der elektrolytischen Dissociation bleibt hierauf die Antwort schuldig<sup>3)</sup>, anders aber die Hypothese der Jonisation.

<sup>1)</sup> Man erkennt gerade hierin einen scharfen Gegensatz zwischen den Anschauungen von Clausius, Williamson und Arrhenius. Es ist mir auch nicht recht klar, wie man auf Grund der Hypothese der elektrolytischen Dissociation die Ionenwanderung und die Abscheidung nach dem Faraday'schen Gesetze darstellt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2526 (1892).

<sup>3)</sup> Wenn wir beispielsweise die Ausführung Ostwald's, Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 408 (1891), von der Diffusion auf die Osmose übertragen, so ist es nach der Hypothese der elektr. Dissociation unbegreiflich, warum nicht Ionen, wie Na und Cl, bei ihrem kleinen Atomvolumen, leichter durch die Membran diffundiren als das Wasser. Da sie dies nicht thun, so ist die natürliche Folgerung die, dass der Abstand des Cl und Na-Ions derselben Molekel nie wesentlich grösser als der Durchmesser der betreffenden Membran sein kann, denn sonst würde das eine Ion die Membran passiren und das andere nach sich ziehen.

Eine nicht jonisirte Molekel wird hiernach, selbst wenn dieselbe ein grösseres Molecularvolumen hat, leichter eine Membran passiren können, als eine jonisirte Molekel, wie uns obiges Analogon bezüglich der beiden Schwimmkörper sofort veranschaulicht.

In einer jonisirten Molekel werden die durch ein Band verknüpften Theilchen gleiche Bewegungsrichtung in der Flüssigkeit haben müssen, damit ein Passiren der Membran stattfinden kann, ein Umstand, der gewiss auf grossem Zufall beruhen würde. Auf die Natur jenes »Bandes«, welches die Ionen mit einander verknüpft, hier näher einzugehen, liegt gegenwärtig keine Veranlassung vor; nach dem, was wir wissen, ist es kaum zu bezweifeln, dass Vorstellungen elektrischer Natur nach dieser Richtung vor allem in Betracht zu ziehen wären.

Man kann der Hypothese der Jonisation noch ein anderes Gewand geben:

Wenn wir sagen, die in Wasser gelöste Chlornatriummolekel besteht ihrem ganzen Verhalten nach aus 2, die Molekel von Natriumsulfat aus 3 verschiedenen Einheiten, wenn das gesammte Verhalten jener Salze in verdünnter wässriger Lösung darauf hindeutet, dass die Ionen Na, Cl und Na, Na, SO<sub>4</sub> in der Molekel eine nahezu selbstständige Existenz führen, dass also die gelöste Salzmolekel aus mehreren mehr oder weniger stabilen Complexen bzw. Einheiten besteht, zusammengehalten durch ein Band voraussichtlich elektrischer Natur, so verlassen wir hiermit die unitären Theorien und stellen uns auf den Boden alter dualistischer Anschauungen.

In Wied. Ann. d. Chem. VI, S. 248, wird an einen Ausspruch Kekulé's vom Jahre 1878 erinnert, »wonach die elektrochemische Theorie von Berzelius wahrscheinlich — in modernisirter Form — in einem künftigen Stadium der Wissenschaft wieder auftreten könnte«.

Fast scheint es, als ob unser grosser Meister auch dieses Mal sich nicht geirrt hat.

Berlin. Technische Hochschule.

---