

Mittheilungen.

1. J. H. van 't Hoff: Wie die Theorie der Lösungen entstand.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

I. Historische Einleitung.

Als die im höchsten Grade ehrenvolle Aufforderung an mich erging, in der Deutschen chemischen Gesellschaft über meine physikalisch-chemischen Arbeiten etwas Zusammenfassendes zu bringen, schienen mir zum Ausgang zwei Centra geeignet.

Einerseits waren es die Untersuchungen über Doppelsalze und deren Existenzgrenze, über Astrakanit, Kupferkaliumchlorid, Kupfercalciumacetat, Racematbildung und Kaliastrakanit, die ich, z. T. gemeinschaftlich mit Reicher, van Deventer, Meyerhoffer, Vriens, von der Heiden und Cohen, ausführte und die zusammenfassend noch nicht dargestellt sind.

Andererseits war es die Theorie der verdünnten Lösungen und der osmotische Druck, und ich überliess dem Vorstand die Wahl, speciell weil ich nicht gegen den Wunsch der Gesellschaft ein Thema anrühren mochte, das wegen des ungünstigen Urtheils von Fachgenossen, die Sie und ich hochschätzten, in diesem Moment weniger geeignet erschien.

Der Vorstand hat sich jedoch für die Theorie der Lösungen entschlossen. Wiewohl ich es halb anders gehofft hatte, komme ich als Gast diesem Wunsche nach, habe jedoch ausdrücklich versprochen, jeden polemischen Anflug zu vermeiden.

Nun verbindet sich aber ein anderes »leider« mit dieser Theorie der Lösungen, und zwar, dass sie den Hauptzügen nach bei Ihnen wohl so bekannt ist, dass einfache Auseinandersetzung Wiederholung wäre.

So habe ich denn gedacht, wo ich doch selber jetzt hier stehe, Sie eine Weile mit der Entstehung der betreffenden Lehre zu beschäftigen, nicht etwa, um Prioritätsansprüche zu erheben, sondern nur um zu gestehen, wie in meinem Geist der Gedankengang war, damit der Gegner schliesslich auch sagen kann, dass alles wissen, alles vergeben ist.

Es ist schon lange her, ich kann wohl sagen zur Zeit, da die Atomlagerung entstand, als ich unter Kekulé's und Wislicenus' Auspicien chemisch zu denken anfang, dass diese Absicht keimte.

Die ganze »Atomlagerung im Raum« war schliesslich nur ein Ausbau, der auf der Beziehung einer physikalischen Eigenschaft, der optischen Activität, zur chemischen Constitution fusste.

Jung wie ich war, wollte ich dann auch die Beziehungen zwischen Constitution und chemischen Eigenschaften kennen lernen. Die Constitutionsformel soll ja doch schliesslich Ausdruck des ganzen chemischen Verhaltens sein.

So entstanden meine »Ansichten über die organische Chemie«, die Sie wohl nicht kennen. Es lohnt sich auch kaum. Nur hatten sie für mich den Werth, dass sie eine bestehende Lücke mir sehr scharf zeigten.

Nehmen wir ein Beispiel:

Wie bekannt, übt in organischen Verbindungen der Sauerstoff eine beschleunigende Wirkung auf fast sämtliche Umwandlungen aus: Oxydation bei CH_4 schwerer als bei CH_3OH u. s. w.

Um jedoch daraus werthvolle Beziehungen zu erhalten, ist genaue Kenntniss der Reaktionsgeschwindigkeit Bedürfniss, und so gieng zur Reaktionsgeschwindigkeit, und es entstanden meine:

Études de dynamique chimique.

Reaktionsgeschwindigkeit zunächst als Hauptzweck. Chemisches Gleichgewicht aber unmittelbar daneben. Wo doch das Gleichgewicht einerseits auf Gleichheit zweier entgegengesetzter Reactionen beruht und andererseits durch seine Verknüpfung mit der Thermodynamik eine feste Stütze gewährt.

Sie sehen, um mein Ziel zu erreichen, kam ich stets weiter vom Ziel; das kommt öfter vor.

Und weiter musste ich noch, denn die Gleichgewichtsfrage grenzt unmittelbar an das Affinitätsproblem, und so war ich angelangt bei der sehr einfachen Affinitätserscheinung, zunächst derjenigen, welche als Wasseranziehung sich äussert.

Schon Mitscherlich hatte sich in seinem Lehrbuch der Chemie (4. Auflage 1844, 565) die Frage gestellt nach der Grösse der Anziehung, welche das Krystallwasser im Glaubersalz zurückhält. Ein Maass dafür erblickte er in der verminderten Krystallwassertension:

»Wenn man in die Barometerleere bei 9° Glaubersalz bringt, sinkt das Quecksilber um $2\frac{1}{2}$ Linien (5.45 mm) durch Wasserdampf-abgabe. Wasser selbst bewirkt dagegen eine Senkung von 4 Linien (8.72 mm) — die Affinität des Natriumsulfats zu seinem Krystallwasser entspricht also der Differenz $1\frac{1}{2}$ Linien (3.27 mm) d. i. etwa $\frac{1}{16}$ Pfd. ($\frac{1}{32}$ kg) pro Quadrat Zoll (2.615 qcm).«

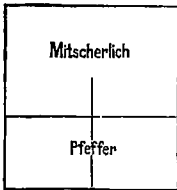
Dieser Werth, $\frac{1}{200}$ Atm., kam mir unerhört klein vor, hatte ich doch den Eindruck, dass auch die schwächsten chemischen Kräfte sehr gross sind, wie es mir z. B. auch aus Helmholtz' Faraday-Lecture hervorzugehen schien.

So lag die Frage nahe, ob nicht noch in einfacheren Fällen diese Wasseranziehung in mehr directer Weise zu messen sei, und dann ist

wohl die wässrige Lösung die einfachst denkbare, bedeutend einfacher als die Krystallwasserbindung.

Mit dieser Frage auf den Lippen aus dem Laboratorium kommend, begegnete ich dann meinem Collegen de Vries und seiner Frau; der war gerade mit osmotischen Versuchen beschäftigt und machte mich mit Pfeffer's Bestimmungen bekannt.

Sie kennen den hier vorgezeigten Apparat. Mit einer Batteriezelle, deren Wand, nach Traube, durch eine eingelagerte Ferrocyan-kupfermembran halbdurchlässig gemacht war, d. h. durchdringbar nur für Wasser, nicht jedoch für Gelöstes, z. B. Zucker, liess sich der sogenannte osmotische Druck messen; er war für 1 pCt. Zuckerlösung $\frac{2}{3}$ Atmosphäre.



Dieser Druck war auffallend gross, demjenigen von Mitscherlich gegenüber, und doch besteht zwischen beiden eine Beziehung: Denken wir uns unten links die Zuckerlösung, durch die halbdurchlässige Wand von Wasser, unten rechts, getrennt. Die Wasserbewegung geht dann vor sich nach links, im Dampfraum mit dem von Mitscherlich, im Wasser mit dem von Pfeffer beobachteten Druck.

Sogar eine Rechnung kann auf diese Beziehung gegründet werden. Die von Mitscherlich beregte Kraft ist so klein, weil sie auf den verdünnteren Dampf wirkt, die von Pfeffer so gross, weil sie auf das concentrirte Wasser sich bezieht; also:

$$\text{Pfeffer : Mitscherlich} = 1000 : \frac{p}{760} \cdot 0,08956 \cdot \frac{18}{2} \left(1 + \frac{1}{273} t\right)$$

und so berechnet sich Pfeffer's Kraft aus Tensionsabnahme (Gefrierpunkt):

Tabelle.		
Temp.	Osm. Druck	0,00239 T
6.8°	0.664	0.668
15.5°	0.684	0.689
22°	0.721	0.704
32°	0.716	0.728
36°	0.746	0.737

Nicht vollkommen streng jedoch ist die obige Proportionalität. Die genaue Formel wird erhalten, falls die Arbeit, welche die Wasseranziehung leisten kann, zum Ausgang gewählt wird; dieselbe ist unabhängig davon, ob das Wasser als solches oder als Dampf übergeführt wird, und so entsteht die Beziehung (für 18 kg Wasser):

$$2 T_1 \cdot \frac{p_w}{p_1} = \frac{1}{423} P V,$$

worin p_w und p_1 resp. die Tension des Wassers und der Lösung, P der osmotische Druck in kg pro q_m , V das Volum von 18 kg Wasser in cbm.

Diese Formel entspricht Pfeffer's Resultaten sehr genau; sie lässt sich dann aber zur Bestimmung des Druckes benutzen, falls nur die Tension p_1 bekannt ist, und so ist auch Mitscherlich's Frage für Krystallwasser gelöst, da offenbar diese Wasseranziehung derjenigen einer Lösung von gleicher Maximaltension entspricht; so entsteht Folgendes:

Substanz	Temp.	Druck
$\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	9°	600 Atm.
$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	25°	510 »
$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	65°	245 »
$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	50°	1100 »
$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	—	1730 »

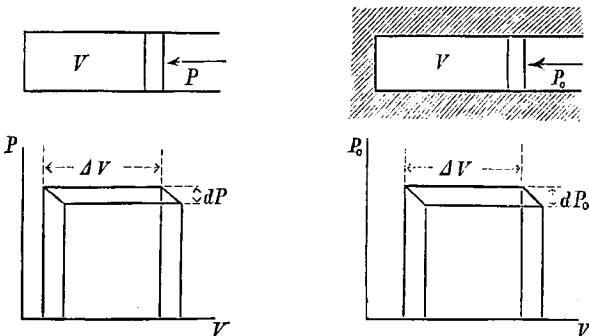
d. h. falls in geeigneter Weise SO_4Na_2 durch Druck, etwa in Pfeffer's Apparat, gehindert werden soll, sein Wasser aufzunehmen, sind dazu 600 Atmosphären bei 9° genügend und nothwendig.

Wir müssen jetzt zurück von der Affinitätsfrage Mitscherlich's zu den verdünnten Lösungen; da, wo es sich um Krystallwasserbindung handelt, gilt es offenbar enorme Concentrationen. Wo ich Sie bis dahin mit einigem, das in meinen »Études de dynamique chimique« zur Veröffentlichung kam, belästigte, handelt es sich jetzt um eine Arbeit, die in den »Archives Néerlandaises« erschien. Es galt den Beweis meiner Gleichung:

$$\frac{d.l.K}{d.T} = \frac{q}{2T^2},$$

die auch schon in meinen »Études« zur öfteren Anwendung kam. Diese Gleichung sei hier nur ganz beiläufig erwähnt, sie ist hier Nebensache. Hauptsache war, dass ich dieselbe für verdünnte gasförmige Systeme mittelst reversibler Kreisprocesse ableiten konnte. Ich möchte jetzt auch für verdünnte Lösungen die Anwendbarkeit prüfen.

Da fiel mir auf, dass mit der halbdurchlässigen Wand sämtliche reversible Umwandlungen, die bei Gasen die Anwendung der Thermodynamik so wesentlich erleichtern, ebenfalls durchführbar sind für Lösungen, wie leicht aus der Figur ersichtlich.



Das war ein Lichtpunkt, und sofort entstand als unumgängliches Ergebniss, dass der osmotische Druck für verdünnte Lösungen, ganz dem Gasdruck entsprechend, sich mit der Temperatur ändern muss, also nach Gay-Lussac's Gesetz. Directer Vergleich ist am einfachsten. Links ist der bekannte Kreisprocess mit einem Gase vorgestellt. Die mitgetheilte Wärme bei T , welche für verdünnte Gase nur der äusseren Arbeit $P \Delta V$ entspricht, kommt bei einer Erniedrigung dT um $V dP$ als Arbeit hervor. Rechts ist der osmotische Druck P_0 gleich P gewählt; der Cylinder ist halbdurchlässig und in Wasser getaucht; die Volumvergrösserung, wiederum ΔV , entspricht dann (für verdünnte Lösung, wo die Verdünnungswärme Null) ebenfalls nur der äusseren Arbeit $P \Delta V$. Dann muss jedoch dieselbe Temperaturabnahme dT auch derselben Arbeitsleistung $V dP_0$ entsprechen, also $dP_0 = dP$. Beiläufig sei erwähnt, dass derartige Kreisprocesse sich sehr einfach gestalten, falls V so gross ist, dass ΔV keine wesentliche Druckänderung veranlasst. Andererseits ist dP so klein gegenüber ΔV , dass der Lauf der Adiabate unberücksichtigt bleiben kann.

Dies Resultat, Gay-Lussac's Gesetz für verdünnte Lösungen, war durchaus im Einklang mit den vorliegenden Zahlenergebnissen, wiewohl man nicht behaupten kann, dass dieselben zum Beweise ausreichen. Ein Blick auf die frühere Tabelle von Pfeffer's Resultaten mit 1 pCt. Zucker zeigt beides.

Dann fügt sich aber sofort eine zweite Beziehung hinzu, die schon Pfeffer nahe gelegen hatte: der osmotische Druck ist bei verdünnten Lösungen mit der Concentration proportional, d. h. aber neben dem Gay-Lussac'schen Gesetz dasjenige von Boyle. Ohnehin entsteht dann der bekannte mathematische Ausdruck für beide:

$$P V = R T$$

und damit konnte ich meine oben erwähnte thermodynamische Formel beweisen und mein Zweck war erreicht.

Als es dann aber weiterhin zum Berechnen von R kam, stellte sich etwas ganz Unerwartetes heraus. Bekanntlich ist dieser Werth für Gase, falls die moleculare Menge z. B. in kg genommen wird, nach Avogadro constant und entspricht etwa 846, falls $P = \text{kg pro qm}$, $V = \text{cbm}$ genommen wird. Führen wir nun aber obigen, von Pfeffer z. B. für 60.8 erhaltenen Werth von 0.664 Atm. für 1 pCt. Zucker ein, so wird:

$$P = 0.664 \times 10333 \quad V = 34.2 \quad T = 279.8$$

also $R = 840$.

Ich sah hierin zunächst einen Zufall, konnte aber nicht umhin, die physikalische Deutung dieses Zutreffens, wenigstens für Zucker, mir klar zu machen: Gleichheit der beiden R -Werte für Gas und Lösung heisst nichts anderes, als dass der Zucker einen osmotischen Druck

ausübt, demjenigen Druck gleich, welchen er bei derselben Concentration und Temperatur in gasförmigem Zustande ausüben würde. Das ist aber Anwendbarkeit, für den Zucker wenigstens, von Avogadro's Satz auf dessen Lösung, unter Ersatz von Gasdruck durch osmotischen Druck.

II. Die Theorie der verdünnten Lösungen.

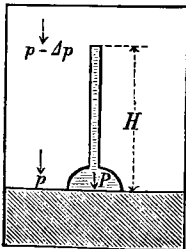
Wiewohl anfangs scheinbar zufällig, fand sich das oben erwähnte auffällige Ergebniss, Gleichheit von osmotischem und Gasdruck bei gleicher Molecularconcentration und Temperatur, so wiederholt und mit so vielen bereits erkannten und dann neu aufgefundenen Gesetzmässigkeiten verknüpft, dass kaum mehr an Zufall zu denken war.

Zunächst gelang es de Vries, auf Grund des ermittelten Avogadro'schen Satzes, Moleculargewichtsbestimmung in Lösungen mit gutem Erfolg durchzuführen. Es betraf die Raffinose, welcher nach Loiseau-Scheibler eine Formel mit C_{18} , nach Berthelot eine mit C_{24} zukäme. Zur Entscheidung wurde mit Zucker verglichen und von beiden ein Paar sogen. isotonische Lösungen dargestellt, d. h. ein Paar Lösungen mit gleichem osmotischen Druck. Dasselbe geschah in höchst eigenthümlicher Weise, indem die Pflanzenzelle hinzugezogen wurde, deren Inneres von einem elastischen sogen. Protoplast angefüllt ist; die Membran dieses Protoplasten ist halbdurchlässig, und in Lösungen mit grösserem osmotischen Druck eingetaucht, zieht sich der Protoplast, frei von der Zellwand, zurück, es tritt sogen. Plasmolyse ein; hat die Lösung jedoch kleineren osmotischen Druck als der Inhalt vom Protoplasten, so füllt letzterer die Zelle nach wie vor an. Die Grenzerscheinung wird nun für eine Lösung von Zucker und eine von Raffinose aufgesucht und so an beiden Isotonie bewiesen. Dann hat man nur das Verhältniss der in gleichen Volumina vorhandenen Mengen, wie bei Gasen, für die Moleculargewichtsbestimmung zu verwenden, und die Raffinose kommt mit C_{18} heraus.

Hauptsache ist, dass diese Schlussfolgerung seitdem durch die Spaltung der Raffinose in gleiche Mengen der drei Zucker mit C_6 , nämlich Glucose, Galactose und Lävulose, vollkommen sichergestellt ist.

Und jetzt die zusammenhängenden Gesetzmässigkeiten.

Die Tensionsabnahme zunächst. Denken wir uns, mit Arrhenius, ein osmotisches Gleichgewicht mit 1 procentiger Lösung, der Steighöhe H , so entspricht der osmotische Druck P offenbar der Säule H als Lösung, die Tensionsabnahme der Säule H als Dampf. Ganz wie früher erhalten wir also jetzt für beliebige Lösungsmittel:



Tensionsabnahme: Osm. Druck =

$$0.08956 \frac{M}{2} \frac{\text{Tension}}{760} : 1000 s,$$

worin s das specifische Gewicht des Lösungsmittels, M sein Moleculargewicht als Dampf. Falls der osmotische Druck dem Gasdruck gleich ist, wird sie, beim Vergleich mit Wasserstoff:

$$\frac{10 s}{0.08956 \frac{m}{2}} 760,$$

für 1 procentige Lösung eines Körpers mit Moleculargewicht m . Somit:

$$\frac{\text{Tensionsabnahme}}{\text{Tension}} m = 0.01 M,$$

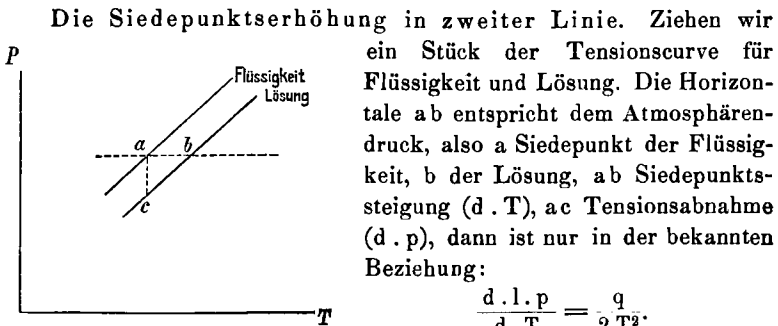
das ist aber nichts anderes als der bekannte Raoult'sche Satz, dass die moleculare, relative Tensionsabnahme gleich $\frac{1}{100}$ des Moleculargewichts vom Lösungsmittel ist.

Bemerken wir, dass hier, wie immer, wo es sich um »verdünnte« Lösungen handelt, nur ein Limitgesetz vorliegt, das nur strenge Gültigkeit für unendlich grosse Verdünnung beanspruchen kann und also in strenger Form sich folgendermaassen gestaltet:

$$\frac{d.p}{p d.m} = M.$$

Folgende Tabelle enthält die für ziemlich verdünnte Lösungen erhaltenen Resultate:

Formel	M	Relat. mol. Tensionsabnahme
H ₂ O	18	0.185
P Cl ₃	138	1.49
CS ₂	76	0.8
CCl ₄	154	1.62
CHCl ₃	120	1.3
C ₃ H ₁₀	70	0.74
C ₆ H ₆	78	0.83
JCH ₃	142	1.49
CH ₄ O	32	0.33
C ₄ H ₁₀ O	74	0.71
Hg	200	2 (Gallium).



$$\frac{d.l.p}{d.T} = \frac{q}{2 T^2}.$$

worin q die latente Dampfwärme pro Kilogrammmolekül, obige Beziehung von Raoult einzuführen:

$$\frac{\Delta p}{p} m = 0.01 M,$$

und es entsteht:

$$m \Delta T = \frac{0.02 T^2}{q/M} = \frac{0.02 T^2}{W} \quad (\text{oder streng } m \frac{d.t}{d.m} = \frac{2 T^2}{W})$$

d. i. aber die bekannte van't Hoff-Beckmann-Arrhenius'sche Beziehung für die moleculare Siedepunktssteigung, welche wiederum durch folgende Tabelle bestätigt wird (W = latente Dampfwärme pro kg):

Substanz	$\frac{0.02 T^2}{W}$	Beckmann
CHCl ₃	36.6	37—39
CS ₂	23.7	23—25
C ₂ H ₄ O ₂	25.3	25—26
C ₂ H ₆ O	11.5	11—13
C ₂ H ₃ O ₂ C ₂ H ₅	26.1	27
(C ₂ H ₅) ₂ O	21.1	20—22
H ₂ O	5.2	5—5.6
(CH ₃) ₂ CO	16.7	16—17

Die Gefrierpunktserniedrigung zuletzt. Bekanntlich entsteht in entsprechender Weise $\frac{0.02 T^2}{W}$ als Ausdruck für die moleculare Gefrierpunktserniedrigung und konnte in der der Schwedischen Akademie überreichten Abhandlung, wo ich zuerst Avogadro's Satz für Lösungen als »propriété curieuse de la matière diluée« beschrieb, auf Bestätigung durch Raoult's sogen. Normal-Zahlen hingewiesen werden:

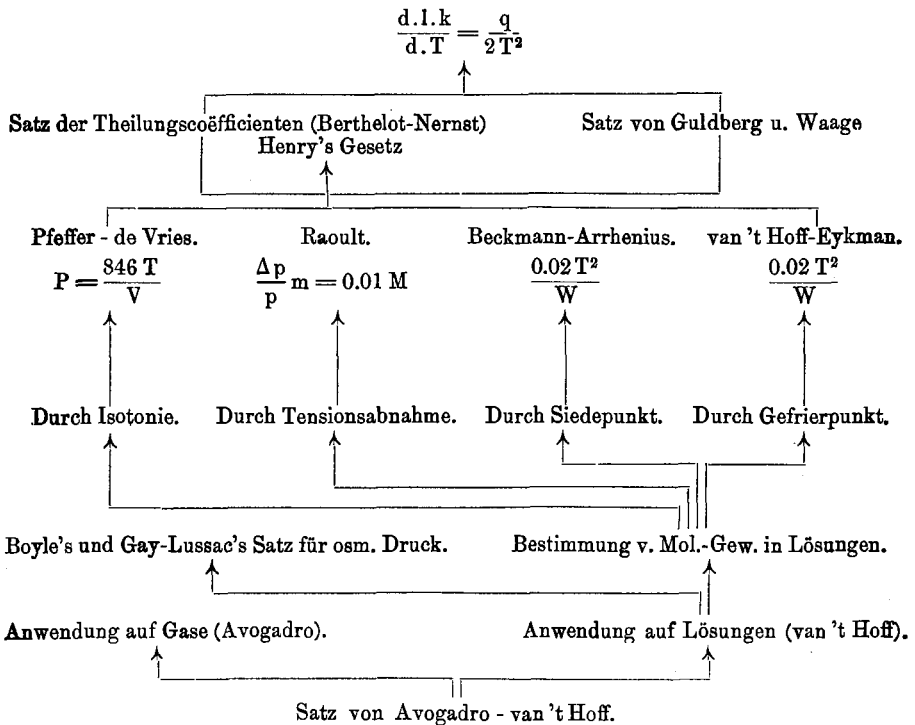
Substanz	W	T	$0.02 \frac{T^2}{W}$	Raoult
H ₂ O	79	273 + 0	19	28.5
C ₂ H ₄ O ₂	43	273 + 17	39	38.6
CH ₂ O	56	273 + 9	28	27.7
C ₆ H ₆	29	273 + 5	53	50
C ₆ H ₅ NO ₂	22	273 + 5	70	70.7

Vorsichtshalber habe ich damals nicht nur von »propriété curieuse« gesprochen, sondern zuerst noch Petterson ersucht, die von mir für Bromäthylen aus Raoult's Zahlen prognosticirte latente Schmelzwärme 13 zu prüfen. Erst nach deren Bestätigung erfolgte Publication und seitdem ist diese Bestätigung, speciell durch Eykman, in grösstem Umfang durchgeführt.

Folgende Tabelle enthält nebeneinander die berechneten und gefundenen Wärmewerthe:

Substanz	W. ber.	gef.	Substanz	W. ber.	gef.
Laurinsäure	44	45	Thymol	27	28
Naphtalin	36	36	Urethan	41	41
Phenol	25	26	N ₂ O ₄	33	34
<i>p</i> -Toluidin	39	39	JCl α	16	16
Diphenylamin	21	24	JCl β	14	14
Naphtylamin	20	26	Hg	2.8	2—3
Diphenyl	28	29	Sn	13	14—17
Azobenzol	29	29			

Die Zeit fehlt, um sämmtliche andere Beziehungen, die mit der Grundannahme $R = 846$ verknüpft sind, noch weiter zu verfolgen, und ein tabellarischer Ueberblick muss genügen:



III. Die Abweichungen.

Ist nun das bis dahin entwickelte Gesamtbild als eine Theorie der Lösungen zu betrachten?

Im Wesentlichen nicht. — Es handelt sich vielmehr um eine nothwendige Verknüpfung von theilweise schon sehr alten, zum andern Theil auch ganz neuen Versuchsergebnissen und Gesetzmäßigkeiten. Und ich glaube kaum, dass gegen diesen Zusammenhang ernste Bedenken zu erheben sind.

Auch ist es nicht einmal nothwendig, den osmotischen Druck zum Ausgang zum wählen; es liess sich das Ganze wohl ebenso gut aus Henry's oder aus dem Raoult'schen Gesetz herleiten.

Nur ist das osmotische Gesetz ein so handgreiflich einfacher Ausdruck des ganzen Verhaltens, und dessen physikalischer Inhalt lässt sich so leicht in Worten geben und bildlich vorstellen:

Wenn eine verdünnte Materie sich in einer Umgebung befindet, worin sie sich durch Diffusion auszubreiten versucht, so ist bei gegebener Temperatur der Druck, welcher sie daran verhindert, nur von der Zahl der Moleküle abhängig; unabhängig von deren Natur und vom Medium.

Wo fängt dann aber die Theorie der Lösungen an! Meiner Meinung nach dort, wo man die Abweichungen als von secundärer Natur zu deuten sucht.

Derartige Abweichungen liegen vor und zeigen sich dann offenbar gleichzeitig im Nichtzutreffen von sämtlichen, nach oben verknüpften Gesetzmässigkeiten: abnormer Werth von osmotischem Druck, Abweichung von Henry's Gesetz, unerwartete Gefrierpunkts-erniedrigung u. s. w.

Wenn ich also jetzt zur eigentlichen Theorie der Lösungen vorgehe, so handelt es sich darum, kurz zu erwähnen, in welcher Weise diese Abweichungen zu deuten gesucht sind und mit welchem Erfolg.

Eins ist dabei ins Auge zu fassen: die erwähnten Beziehungen, falls überhaupt gültig, beanspruchen nur, die Sachlage bei grosser Verdünnung darzustellen, sind also Limitgesetze, wie auch das von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro.

Aber auch bei grosser Verdünnung sind bekanntlich Abweichungen vorhanden: Einige Gefrierpunktserniedrigungen sind unerwartet klein, andere sind unerwartet hoch.

Dass dies aber nicht so weit geht, dass die Hauptzüge verschwinden, das wird wohl am besten dadurch bewiesen, dass Raoult, Jahre vor der Lösungstheorie, immer die jetzt berechneten Werthe als »normal« bezeichnet hat.

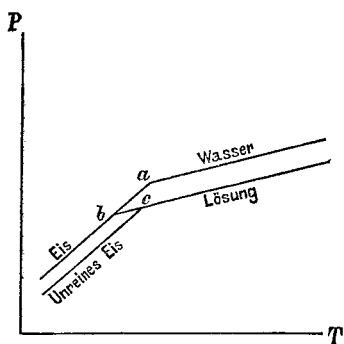
Die kleineren Gefrierpunktserniedrigungen, also die kleineren osmotischen Drucke, sind zweierlei Art. Das eine Mal kommen Werthe heraus, die offenbar in der Hälfte des Normalwerthes liegen. Es sind speciell die hydroxyhaltigen Körper, Alkohole und Säuren, in benzolischer Lösung.

Sofort sind diese Abweichungen gedeutet als von Bildung doppelter Moleküle herrührend. Und diese Erklärung fand ihre Berechtigung darin, dass derartige Lösungen öfters beim Verdünnen zum Normalwerth führten, als fände eine Dissociation der Doppelmoleküle statt.

Zweitens aber war längst bekannt, dass einige Säuren, Ameisen- und Essigsäure, auch im Gaszustand die doppelmoleculare Natur zeigen.

Schliesslich, und das wohl hauptsächlich, sind ganz neuerdings Ramsay und Shields durch eine Methode, die mit osmotischem Druck nicht entfernt verwandt ist, zum Schluss gelangt, dass Alkohole und Säuren, abweichend nach oben, im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffen, mehrmoleculare Constitution aufweisen, und ich habe Grund, zu vermuthen, dass, falls Ramsay seine Rechnungsweise etwas ändert, eine noch grössere Annäherung erreicht wird.

Es giebt jedoch noch einen anderen Fall, wo kleine Gefrierpunktsniedrigungen sich herausstellen, die nicht auf mehrfache Moleculargrösse zurückzuführen sind, eben schon deshalb, weil keine einfache Halbierung sich zeigt und weil öfters sogar Gefrierpunktserhöhung auftritt, wie bei Antimon in Zinn, Naphtol in Naphtalin, Carbazol in Phenanthren.



Da schien mir eben die Möglichkeit vorzuliegen, dass ein Mitausfrieren stattfand. Ist je in nebenstehender Figur die Tension von Eis und Wasser unweit des Gefrierpunkts, also a der Gefrierpunkt, angegeben, so ist, falls die Tension der Lösung mit in Zeichnung kommt, b der Gefrierpunkt eben dieser Lösung. Ist nun jedoch auch das Eis im Stande, etwa Gelöstes aufzunehmen, so geht auch seine Tension zurück und der Gefrierpunkt steigt

entsprechend bis zu c , kann sogar rechts von a kommen.

Factisch hat der Versuch wiederholt auch diese Annahme bestätigt, bei Blei, Cadmium, Zinn und Gold in Quecksilber (Tammann), bei Thiophen in Benzol, Antimon in Zinn, Naphtol in Naphtalin (van Bylert), bei Ketopentenderivaten u. s. w. (Küster), bei Indol in Naphtalin, Carbazol in Anthracen (Ferratina und Garelli), sogar scheint nach letzteren eine zu kleine Gefriererniedrigung ein einfaches Mittel, um zur Constitutionsbestimmung einen Beitrag zu liefern, da Mitkrystallisiren sehr oft auf Aehnlichkeit der Constitution zurückzuführen ist. In dieser Weise wird z. B. für Nicotin wahrscheinlich gemacht, dass darin kein Dipyridylderivat vorliegt, wie auch Pinner und Blau fanden.

Die abnormal grossen Gefriererniedrigungen schliesslich. Kehren wir nochmals zu dem osmotischen Versuche von de Vries zurück, zu den sogen. isotonischen Coëfficienten. Dieselben sind durch Vergleich von isotonischen Lösungen erhalten und drücken die relative osmotische Kraft in Lösungen aus, welche gleich viele der betreffenden Moleküle im gleichen Volumen enthalten, mit andern Worten die relative osmotische Kraft der molecularen Menge.

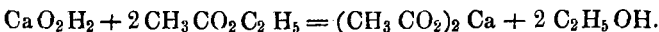
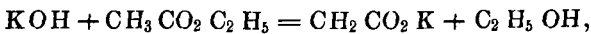
Diese sogen. isotonischen Coëfficienten, die man bei so vielen physiologischen Versuchen als bedingende Factoren wiederfindet, sollten schliesslich der Theorie nach gleich 1 sein, sie waren also offenbar für die Entwicklung einer »Theorie der Lösungen« in hohem Grade bedenklich und haben mich in meiner schwedischen Abhandlung denn auch davon zurückgehalten, wo ich immer nur ziemlich nebensächlich von einer merkwürdigen, öfters wiedergefundenen Eigenschaft der verdünnten Materie sprach.

Seitdem ist bekanntlich die Sachlage verändert. Arrhenius hat darauf hingewiesen, dass nur elektrolytisch leitende Lösungen die abnorm hohen Werte zeigen, und zahllose Gründe werden jetzt angeführt, um die abnorm hohen Werte zu erklären, durch das Vorhandensein von in Ionen gespaltenen Molekülen in Lösung. Ich habe die Zahlenergebnisse beigefügt, die sich für die hier gesammelten, am meisten bedenklichen Fälle ergeben haben, und Sie ersehen, was in dieser Weise wirklich schon erreicht ist.

Substanz	Isot. Coëff. gef.	D ⁰ aus Leitfähigkeit ber.
KCl	1.81	1.85
NH ₄ Cl	1.82	1.84
Ca(NO ₃) ₂	2.48	2.46
LiCl	1.92	1.84
MgCl ₂	2.8—2.3	2.48
MgSO ₄	1.2—1.4	1.35
FeCy ₆ K ₄	3.09	3.07
Co ₂ Cy ₁₂ K ₆	6.02	5.93
Brechweinstein	1.2	1.37
Seignettesalz	2.47	2.39

Ob nun diese Annahme von elektrolytischer Dissociation der Wirklichkeit entspricht? Ich bin eben daran, mir darüber eine Meinung zu verschaffen, und ich bitte Sie noch eine kurze Weile um Gehör für dasjenige, was auf dem beschränkten, aber wichtigen Gebiet der Verseifung sich bis dahin herausgestellt hat.

Es waren zunächst die Untersuchungen über Reaktionsgeschwindigkeit, Verseifung durch Basen, womit ich 1883 mit Reicher beschäftigt war. Wir hatten Ester verseift und möglichst genau den Reactionslauf verfolgt. Wir hatten Natron genommen und Kali und schritten zum Kalk. Der Gedanke lag uns nahe, im letzten Fall einen anderen Reactionsverlauf zu finden; sind doch die betreffenden Gleichungen:

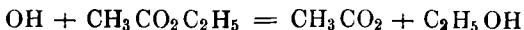


Proportionalität von Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Quadrat der Ester-Concentration könnte im letzten Falle, mit der Concentration selbst im ersten erwartet werden. Wir finden in beiden Fällen dasselbe, sogar fast identische Geschwindigkeit:

Kali 2.298

Kalk 2.285

Die damals für mich auffällige Thatsache fand sofort ihre Erklärung, indem nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation die Reaction in beiden Fällen vom selben Hydroxyl veranlasst wird und demnach:



entspricht.

Eine entsprechende Bestätigung wurde durch die Versuche Ostwald's gebracht in der Thatsache, dass die starken verdünnten Säuren ebenfalls gleiche Verseifungsgeschwindigkeit bewirken. Die Erklärung geht dann dahin, dass hier das H-Ion die Wirkung veranlasst.

Dann kam aber ganz neuerdings durch die Untersuchung von Wys in meinem Laboratorium die Verseifung durch das Wasser selbst in Untersuchung. Diese hatte jetzt erneutes Interesse wegen der Frage, ob das Wasser seine bekanntlich äusserst geringe verseifende Wirkung den darin in ganz geringem Grade vorhandenen OH- und H-Ionen verdankt.

Die Sache liegt hier, experimentell sowie auch theoretisch, etwas verwickelter.

Experimentell wird die verseifende Wirkung des Wassers sofort nach angefangener Verseifung gestört durch die Mitwirkung der gebildeten Säure, also wäre nur ganz im Anfang zu messen.

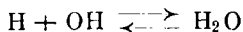
Theoretisch ist die Combination von H- und HO-Ionen in deren Wirkung und auch wieder die Zunahme der ersteren durch die Säurebildung zu beachten.

Experimentell ist die Lösung gebracht, indem als Mittel zur Untersuchung das bis dahin beste quantitative Mittel zur Säurebestimmung in äusserst verdünnter Lösung gewählt wurde, wo es sich um Normalitäten von 0.00005 handelt: die Leitfähigkeit.

Was nun überhaupt die Untersuchung zum guten Abschluss gebracht hat, ist die theoretische Vorhersagung und die experimentelle Bestätigung eines Geschwindigkeitsminimums.

Was geht hier vor sich?

Die H- und OH-Ionen im Wasser verseifen: es bildet sich Säure, die durch elektrolytische Spaltung H-Ionen erzeugt. Das Gleichgewicht jedoch, das zwischen H und OH einerseits, H₂O andererseits besteht:



macht ein Zurückgehen der Hydroxylionen beim Auftreten neuer H-Ionen nothwendig.

Diese Hydroxyionen verseifen aber eben stark, und zwar wie die Geschwindigkeit der Basenwirkung beweist, 1400 mal so stark wie die H-Ionen.

Also Abnehmen der Geschwindigkeit, danach jedoch Ansteigen durch die fortwährend mehr entstehende Säuremenge, mit anderen Worten: es muss eine Minimalgeschwindigkeit auftreten.

Mathematisch haben wir

$$\text{Geschwindigkeit} = KC(C_H + 1400 C_{OH})$$

C = Concentration des Esters, C_H und C_{OH} die der Ionen; also auch:

$$C_H C_{OH} = k$$

Geschwindigkeitsänderung:

$$d C_H + 1400 d C_{OH}$$

Geschwindigkeitsminimum $d C_H = -1400 d C_{OH}$

und $C_{OH} d C_H = - C_H d C_{OH}$

also
$$C_{OH} = \frac{C_H}{1400}$$

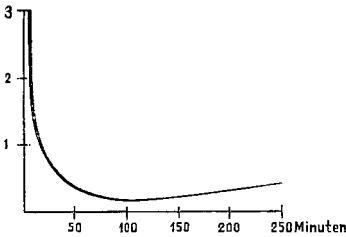
Das Minimum tritt also ein, wenn 1400 H-Ionen neben einem

OH-Ion vorhanden sind. Graphisch wird die Sache ungefähr wie neben-

stehend: die Anfangsgeschwindigkeit soll nach etwa zwei Stunden auf etwa

$\frac{1}{20}$ des Anfangswerthes sinken.

Als dies Rechenresultat vorlag, zeigte sich, dass in zwei schon gemachten Beobachtungsreihen das Minimum faktisch vorlag.



Als dies Rechenresultat vorlag, zeigte sich, dass in zwei schon gemachten Beobachtungsreihen das Minimum faktisch vorlag.

Dann aber wurde eine dritte, mit möglichster Vorsorge ausgeführte Versuchsreihe hinzugefügt, um die Minimalgeschwindigkeit genau kennen zu lernen und so die Dissociation des Wassers zu bestimmen; sie war $0.071 \cdot 10^{-6}$ pro Minute in Normallösung von Ester.

Entsprechend $0.12 \cdot 10^{-6}$ Grammmolekül Wasser dissociirt pro Liter.

Was nun diesem Resultat noch eine so überaus hohe Bedeutung gab, ist, dass Ostwald kurz vorher auf ganz anderem Wege zu

$$0.74 \text{ bis } 0.27 \cdot 10^{-6}$$

kam, während er aus Kohlrausch's Leitfähigkeit

$$0.6 \cdot 10^{-6}$$

als Maximum fand, Arrhenius-Shields $0.11 \cdot 10^{-6}$. Bredig etwa $0.6 \cdot 10^{-6}$.

Ist damit nun die Theorie der elektrolytischen Dissociation erwiesen? Wohl keineswegs. Sie hat jedoch auf dem Gebiet der Verseifung ganz unerwartet viel geleistet.