

477. Holland Crompton: Der Einfluss der Molekular-Association auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes und den osmotischen Druck von Lösungen.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Angenommen, wir haben ein Lösungsmittel, dessen Gefrierpunkt T (abs. Temperatur), dessen latente Schmelzwärme pro Grm. r und dessen Dichte D ist. Mit Hilfe desselben soll eine Lösung hergestellt werden, welche 1 Gramm-Molekül im Liter enthält und welche einen Gefrierpunkt $T - E'$ (abs. Temp.) hat. Nach dem Vorgange von van't Hoff soll 1 ccm des Lösungsmittels bei der Temperatur T aus der Lösung durch eine halb durchlässige Membran entfernt werden. Die Arbeitsleistung wird PV sein, wo P der osmotische Druck und V das abgetrennte Volum ist. Entziehen wir jetzt die Wärmemenge rD dem Systeme, so erstarrt das Vol. V des Lösungsmittels. Wenn wir dann das System auf $T - E'$ abkühlen, das erstarrte Lösungsmittel mit der Lösung vereinigen, den erstarrten Theil schmelzen und dann die Temperatur wieder auf T steigern, so haben wir einen vollkommenen Kreis beschrieben. Bei Anwendung der wohlbekannten thermodynamischen Gleichung erhalten wir dann:

$$\frac{PV}{rD} = \frac{E'}{T} \text{ oder } PV = \frac{E' r D}{T} \dots \dots (1).$$

Nun habe ich kürzlich ¹⁾ gezeigt, dass $\frac{rD}{T} = \text{const.} \frac{x}{a}$, wo x der Associationsfactor der Flüssigkeit, a der ihres Dampfes ist und die Constante den Werth 0.099 hat. Daher wird aus (1):

$$PV = 0.099 \cdot E' \cdot \frac{x}{a}.$$

Und wenn wir ferner mit van't Hoff annehmen, dass $PV = RT$, wo R in dem vorliegenden Falle den Werth 0.00198 haben würde, so erhalten wir endlich:

$$\frac{E'}{T} = 0.02 \frac{x}{a} \dots \dots \dots (2).$$

Um dieses Resultat mit den experimentellen Daten zu vergleichen, können wir, mit nur geringer Abweichung, $\frac{E}{10D}$ für E' setzen, wo E die nach Raoult'scher Methode gemessene Gefrierpunktserniedrigung vorstellt. So erhält man:

$$\frac{E}{DT} = 0.2 \cdot \frac{a}{x}$$

¹⁾ Chem. Soc. Journ. 1897, 71, 925.

oder, wenn die Flüssigkeit keine associirten Moleküle enthält, was ich dem Vorschlage Armstrong's folgend, mit »monomolekular« bezeichnet habe,

$$\frac{E}{DT} = 0.2.$$

Um die Richtigkeit dieser Formel zu prüfen, muss ein Vergleich monomolekularer mit associirten Flüssigkeiten angestellt werden. Unglücklicher Weise ist aber die grosse Mehrheit der Flüssigkeiten noch nicht mit solchen Methoden geprüft worden, welche zu einer Bestimmung ihres Molekulargewichtes führen. Andererseits aber lassen die mit den üblichen Methoden¹⁾ bisher erhaltenen Resultate natürlicher Weise gewisse Verallgemeinerungen zu, welche hier angenommen sind. So werden die Kohlenwasserstoffe, ihre einfachen Halogen-Derivate, die Ester, Aether, die secundären und tertiären Amine als monomolekular betrachtet. Die Anwesenheit der Hydroxylgruppe übt den grössten Einfluss bei der Bestimmung der Association in Flüssigkeiten aus, und daher werden alle Hydroxyl-Verbindungen als associirte angesehen. Die Amidogruppe scheint einen ähnlichen Einfluss, aber in bedeutend geringerem Maasse, als die Hydroxylgruppe, auszuüben; Ketone und Nitroderivate scheinen in der Regel associirt zu sein. Diese Verallgemeinerungen sind bei Aufstellung der folgenden Tabelle befolgt worden, welcher wohlbekanntere experimentelle Daten zu Grunde liegen:

Monomolekulare Verbindungen.

	E	D	T	E/DT	$\frac{x}{a}$
Benzol	49	0.887	278.5	0.198	1.01
Paraxylol	43	0.860	289.0	0.173	1.16
Naphtalin	70	0.978	353.0	0.203	0.98
Diphenyl	82	0.996	343.2	0.240	0.83
Diphenylmethan	67	1.000	299.0	0.224	0.89
Phenanthren	120	1.063	369.2	0.306	0.65
Aethylendibromid	118	2.192	280.9	0.192	1.04
Bromoform	144	2.850	280.8	0.180	1.11
Parabromtoluol	82	1.380	289.5	0.205	0.98
Chloral-Alkoholat	78	1.250	319.2	0.195	1.03
Stearin	51	0.924	328.6	0.168	1.19
Veratrol	64	1.086	288.0	0.205	0.98
Anethol	62	0.989	293.1	0.214	0.93
Dimethylanilin	58	0.970	272.5	0.224	0.89
Diphenylamin	88	1.070	323.2	0.254	0.81
Azobenzol	82	1.048	342.1	0.229	0.87

¹⁾ vgl. Traube, diese Berichte 1887, 30, 265.

Associirte Verbindungen.

	E	D	T	E/DT	$\frac{x}{a}$
Wasser	18.5	1.000	273.0	0.068	2.95
Ameisensäure	27.7	1.253	280.1	0.079	2.53
Essigsäure	39	1.053	289.9	0.128	1.57
Caprinsäure	47	0.935	303.0	0.166	1.21
Laurinsäure	44	0.874	316.4	0.159	1.26
Palmitinsäure	44	0.853	328.0	0.157	1.27
Stearinsäure	44	0.845	337.0	0.158	1.26
Crotonsäure	61	1.010?	340.4	0.177	1.13
Benzoësäure	78	1.082	395.8	0.182	1.10
Phenylpropionsäure	89	1.071	322.0	0.258	0.78
Acthal	62	0.817	319.9	0.237	0.84
Phenol	74	1.065	312.0	0.223	0.90
Parakresol	74	1.025	309.0	0.234	0.86
Thymol	83	0.950	321.2	0.272	0.73
Parabromphenol	107	1.60?	336.0	0.199	1.00
Resorcin	65	1.179	383.1	0.244	1.39
Acetoxim	55	0.902	332.4	0.183	1.09
Anilin	59	1.045	265.0	0.212	0.94
Paratoluidin	52	0.970	315.5	0.170	1.14
α -Naphthylamin	78	1.100	320.1	0.222	0.90
Urethan	50	1.060	321.7	0.147	1.36
Urethylan	44	1.124	323.0	0.121	1.65
Acetophenon	56	1.029	292.5	0.186	1.08
Benzophenon	95	1.215	321.1	0.243	0.82
Nitrobenzol	70.7	1.210	278.3	0.210	0.95

Die Werthe von $\frac{x}{a}$ in der letzten Columne sind erhalten bei der Division von 0.2 durch $\frac{E}{DT}$. Da a in den meisten Fällen der Einheit entspricht, so können die Zahlen dieser Columne als Maass für den Werth von x gemäss der gegebenen Ableitung angesehen werden. Wenn man die gewöhnlich ziemlich weiten Fehlergrenzen bei der Bestimmung der Werte von E in Betracht zieht, so muss nach meiner Meinung zugegeben werden, dass eine Bestätigung der Voraussetzungen erreicht ist. Dass die Erniedrigung des Gefrierpunktes von dem Grade der Association des Lösungsmittels beeinflusst wird, kann demnach kaum bezweifelt werden.

Es muss indessen bemerkt werden, dass eine grosse Anzahl wahrscheinlich associirter Verbindungen Werthe für $\frac{x}{a}$ geben, welche nicht weit von der Einheit entfernt sind, und dass diese Verbindungen demnach in ihren Werthen für $\frac{E}{DT}$ nur wenig von monomolekularen Verbindungen abweichen. Die Zahl dieser Verbindungen ist gross genug,

um sich die Möglichkeit vorzustellen, dass selbst bei associirten Verbindungen der Werth von $\frac{E}{DT} = 0.2$ ist, und dass demnach in Wirklichkeit keine Differenz zwischen monomolekularen und associirten Verbindungen in dieser Hinsicht besteht. Einer solchen Ansicht scheint zunächst das Verhalten von Wasser und einigen anderen Verbindungen vollkommen zu widersprechen, doch glaube ich, dass sie trotzdem gerechtfertigt ist und zwar aus folgenden Gründen:

Nehmen wir Gleichung (1), in welcher V den Werth 1 hat, und $\frac{rD}{T}$ gleich const. $\frac{x}{a}$ ist, so finden wir, dass

$$P = E' \cdot \text{const.} \frac{x}{a}$$

oder für monomolekulare Verbindungen $P = E' \cdot \text{const.}$

Nun hängen beide Werthe, E' und P , in erster Linie von dem Verhältniss $\frac{n}{N}$ ab, wo n die Anzahl der Moleküle der gelösten Substanz und N die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels bezeichnen. Ist dies wirklich der Fall, so ist es wahrscheinlich, dass die Gleichung $P = \text{const.} E'$ eine allgemeine ist und unabhängig von dem Grade der Association des Lösungsmittels. Dies kann aber nur dann stattfinden, wenn P gleichzeitig mit E' variirt mit der Association des Lösungsmittels, oder mit anderen Worten, wenn für ein associirtes Lösungsmittel die Gasgleichung $PV = RT$, welche für den osmotischen Druck gilt, die Form gewinnt $PV = x \cdot \frac{RT}{a}$.

Wenn dies der Fall ist, wird aus Gleichung (2) für monomolekulare sowohl wie für associirte Verbindungen $\frac{E'}{T} = 0.02$ und demnach für alle Substanzen $\frac{E}{DT} = 0.2$.

Wie sind nun in diesem Falle die Abweichungen bei Wasser und einigen anderen associirten Verbindungen zu erklären? Wir müssen uns erinnern, dass E auf experimentellem Wege mit Hilfe der Gleichung $E = \delta T \cdot \frac{M}{p}$ erhalten ist, in welcher δT die beobachtete Gefrierpunktsniedrigung für ein Lösungsmittel ist, welches p g gelöster Substanz in 100 g Lösungsmittel enthält, und M das Molekulargewicht der gelösten Substanz ist. Wenn das Lösungsmittel monomolekular und die gelöste Substanz associirt ist, und wenn kein Grund vorliegt, den gelösten Körper in associirtem Zustande anzunehmen, dann wird bei der Annahme des Molekulargewichts M der gelösten Verbindung an Stelle von $x \cdot M$ ein zu niedriger Werth ertheilt, und E wird kleiner gefunden, als es der Fall sein sollte. Glücklicherweise scheint es aber wohl eine allgemeine Regel zu sein, dass mono-

molekulare Verbindungen sich in monomolekularen Lösungsmitteln lösen und associirte Verbindungen in associirten Lösungsmitteln, und dass Lösungen von Körpern der einen Klasse in denen der anderen zur Ausnahme gehören. In Folge dessen können unternormale Werthe von E wohl in einer Minorität von Fällen vorkommen, wenn das Lösungsmittel monomolekular ist; sie sind dann als anormal bezeichnet und durch eine besondere Ursache, nämlich die Association des gelösten Körpers erklärt worden. Sie sind dann ohne Frage bei allen Bestimmungen des Werthes von E ausser Betracht gelassen.

Bei associirten Lösungsmitteln liegen die Verhältnisse aber ganz anders. Wenn wir nicht die einigermaassen unwahrscheinliche Annahme machen, dass alle associirten Lösungsmittel auch alle in ihnen gelösten associirten Verbindungen dissociiren, so wird auch hier wiederum, wenn keine Anzeichen für den associirten Zustand des gelösten Körpers sprechen, der für M angenommene Werth zu klein und E wird kleiner gefunden, als es der Wahrheit entspricht. Und da associirte Lösungsmittel vorzugsweise associirte Verbindungen aufzulösen scheinen, so wird dies Resultat wohl die Regel sein bei Lösungsmitteln dieser Klasse.

Ein kleinerer, als der richtige Werth wird demnach in der Mehrzahl der Fälle erhalten werden, wo das Lösungsmittel associirt ist; und dies führt zu jenen geringen Werthen, welche als die normalen angesehen werden. Hiernach scheint es ein allgemeines Bestreben der associirten Lösungsmittel zu sein, zu kleine Werthe für E zu geben, und dies erklärt vielleicht die niedrigen Zahlen, welche in einigen Fällen für $\frac{E}{DT}$ erhalten sind.

Zugegeben, dass die kryoskopische Beschaffenheit von Lösungen durch den Grad der Association der Lösungsmittel beeinflusst wird, so ist es ferner nicht unwahrscheinlich, dass auch der osmotische Druck in ähnlicher Weise beeinflusst wird. Hieraus folgt, dass die Gasgleichung $PV = RT$, welche van't Hoff für den osmotischen Druck von Lösungen anwendet, in $PV = \frac{xRT}{a}$ geändert werden muss, wenn das Lösungsmittel associirt ist.

Zur weiteren Prüfung dieser Ansicht wollen wir annehmen, dass in einem grossen und bestimmten Volumen V einer Lösung 1 Gramm-molekül einer monomolekularen Substanz gelöst ist. Der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels sei T und der der Lösung $T - dT$, wo dT sehr klein ist. Ein geringes Volumen dV des Lösungsmittels soll durch eine halbdurchlässige Membran unter dem osmotischen Druck P der Lösung entfernt werden und zwar bei der Temperatur T . Die geleistete Arbeit ist $P \cdot dV$. Nun soll das Volumen dV gefrieren durch Wegnahme der Wärmemenge rD , wo r die latente

Schmelzwärme für die Gewichtseinheit und D die Dichte ist. Das System soll nunmehr auf $T - dT$ abgekühlt werden, das Erstarrte wird zur Lösung zurückgegeben, geschmolzen und dann die Temperatur wiederum auf T gebracht. Als Resultat des vollendeten Kreises erhalten wir:

$$\frac{P \cdot dV}{rD} = \frac{dT}{T}.$$

Wenn wir nunmehr die van't Hoff'sche Gleichung

$$PV = RT \text{ oder } P = \frac{RT}{V}$$

anwenden, so erhalten wir

$$\frac{dV}{V} = \frac{rD \cdot dT}{RT^2}$$

und nach Integration unter der Annahme, dass rD constant und unabhängig von T ist,

$$\log V = \frac{-rD}{RT} + \text{const.},$$

oder, da V und R unter den gegebenen Bedingungen constant sind,

$$\frac{rD}{T} = \text{const.}$$

Das Resultat wird offenbar, wenn es auf experimentellem Wege geprüft wird, nicht für alle Verbindungen als richtig befunden werden; es gilt nur für solche von monomolekularem Charakter. Aber wenn wir mit der obigen Gleichung an Stelle von $PV = RT$ die Gleichung

$$PV = \frac{xRT}{a}$$

combiniren, so resultirt

$$\frac{rD}{T} = \text{const.} \frac{x}{a},$$

welche, wie ich bewiesen habe, allgemein anwendbar ist.

Einige der Resultate, welche sich aus diesem modificirten Gesetz über den osmotischen Druck namentlich in Bezug auf die Hypothese der elektrolytischen Dissociation ergeben, habe ich an anderer Stelle (l. c.) erweitert, worauf ich die Herren verweise, welche sich für diese Sache interessiren.

Bedford College, London W.