

dieses einige Stunden im geschlossenen Rohre mit rauchender Salzsäure, so erhält man eine stark roth gefärbte Reactionsflüssigkeit. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt von der Benzoësäure ab, zieht das Filtrat mit Aether aus und dampft ein.

Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und die Lösung bis zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht und dann filtrirt. Man dampft dann ein, bis sich in der Hitze Krystalle abzusecheiden beginnen, und setzt zur Bindung der Salzsäure Ammoniak hinzu, wodurch das freie Tyrosin abgeschieden wird.

Das salzsaure Salz sowie das freie Tyrosin zeigen die von Erlenmeyer sen. und Lippe<sup>1)</sup> an ihrem synthetisch gewonnenen Tyrosin beobachteten Eigenschaften.

Es gelingt also auf diesem Wege, aus käuflichen Producten in 4 Operationen zum Tyrosin zu gelangen. Die bei den einzelnen Operationen beobachteten Producte sind den entsprechenden nicht hydroxylirten Producten in vieler Beziehung ähnlich, selbst die Schmelzpunkte sind verhältnissmässig wenig verschieden. Nur zeigt sich bei den hydroxylirten Producten eine grössere Löslichkeit in Wasser, ferner neigen sie mehr zur Bildung gefärbter Zersetzungsproducte.

Eine noch einfachere Gewinnung des Tyrosins steht zu erwarten durch Einwirkung von Ammoniak auf die *p*-Oxy- $\alpha$ -benzoylamidozimmtsäure, entsprechend der in der vorigen Abhandlung besprochenen Ueberführung der Benzoylamidozimmtsäure in Phenylalanin.

Versuche in dieser Richtung sind im Gange. Ferner möchten wir versuchen, sowohl das Tyrosin als das Phenylalanin optisch activ zu gewinnen.

Die ausführliche Mittheilung dieser Untersuchungen erfolgt in Liebig's Annalen.

Strassburg i. E., December 1897.

#### 524. Hans Jahn: Association oder Dissociation?

Eine Erwiderung an die HH. Holland Crompton und  
Isidor Traube.

(Eingegangen am 29. November.)

Die nachfolgenden Zeilen sind nicht in der Absicht niedergeschrieben worden, mit den in der Ueberschrift genannten Herren eine Controverse zu beginnen. Ich will nur im Interesse meiner chemischen Fachgenossen versuchen, möglichst gedrängt die Instanzen zu entwickeln, welche mit zwingender Nothwendigkeit zu der An-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 219, 161.

nahme geführt haben, dass die Elektrolyte in ihren Lösungen einer mehr oder weniger weitgehenden Dissociation in ihre Ionen verfallen. Es ist ja nicht zu verkennen, dass diese zuerst von Williamson und Clausius aufgestellte Hypothese, die dann von Arrhenius, van't Hoff, Planck, Nernst und Ostwald zu einer umfassenden Theorie ausgestaltet worden ist, für den Chemiker zunächst etwas Befremdendes hat. Allein wenn eine Theorie über heterogene und weitgestreckte Gebiete Licht verbreitet hat, so ist es die Theorie der elektrolytischen Dissociation; und es will mir scheinen, dass man einer Theorie gegenüber, die derartige Erfolge aufzuweisen hat, doch etwas vorsichtiger und bescheidener zu Werke gehen sollte, als es in den beiden jüngsten, überaus schwach begründeten Angriffen auf dieselbe geschehen ist.

Die strengen Ableitungen für die im Folgenden zu besprechenden Sätze hier zu entwickeln, kann ich mir versagen. Ich verweise die Fachgenossen, die sich dafür interessiren, auf die mit den einfachsten mathematischen Hilfsmitteln durchgeführten Betrachtungen meines Freundes Planck, in dessen kürzlich erschienenen Vorlesungen über Thermodynamik.

Beginnen wir mit dem osmotischen Druck. Es ist nicht hinwegzuleugnen, dass die Bestrebungen von Boltzmann u. A., den osmotischen Druck durch kinetische Vorstellungen zu deuten, zu keinem befriedigenden Resultat geführt haben. Gehen wir aber von der Beobachtungsthatsache aus, dass reines Wasser und eine Auflösung von  $n_1$  Molekeln einer beliebigen Substanz in  $n$  Molekeln Wasser an einer halbdurchlässigen Wand nicht im Gleichgewicht sind, selbst wenn die Temperatur der beiden Flüssigkeiten dieselbe ist, so führt uns die Thermodynamik zu dem Schluss, dass das Nichtbestehen des Gleichgewichtes auf die Verschiedenheit der Concentration des Wassers in den beiden Flüssigkeiten sowie auf eine Verschiedenheit des Druckes zurückzuführen ist, unter dem das Wasser in den beiden Flüssigkeiten steht. Bezeichnen wir mit

$n_1$  die Anzahl der gelösten Molekeln,

$n$  die Anzahl der in der Lösung vorhandenen Wassermolekeln,

$R$  die bekannte Gasconstante,

$T$  die absolute Temperatur,

$V$  das Molekularvolumen des reinen Wassers,

$p$  den Druck, unter dem das Wasser im reinen Wasser steht,

$p'$  den Druck, unter dem das Wasser in der Lösung steht,

so besteht, wie Planck<sup>7</sup> gezeigt hat, nach hergestelltem Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem reinen Wasser die Beziehung:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{(p' - p)V}{RT}$$

oder anders geordnet

$$(p' - p) = \frac{n_1 R T}{n V}$$

Da die in dieser Gleichung vorkommenden Grössen  $V, n, n_1, R$  und  $T$  der Natur der Dinge nach positiv sind, so muss auch:

$$p' - p > 0$$

sein, d. h. das Wasser steht nach hergestelltem Gleichgewicht in der Lösung unter einem höheren Druck, als in dem reinen Wasser. Die Druckdifferenz:

$$p' - p = P$$

giebt den osmotischen Druck, der also gemäss der Gleichung:

$$P = \frac{n_1 R T}{n V}$$

den Gesetzen von Avogadro, Mariotte und Gay-Lussac gehorchen muss. Wie dieser Druck zustande kommt, kann uns die Thermodynamik nicht lehren. Ich hebe aber noch einmal hervor, dass auch die Kinetik diese Aufgabe nicht gelöst hat. Wir müssen uns daher, wie in so vielen Fällen, zunächst damit bescheiden, dass wir die Gesetze kennen, denen der osmotische Druck gehorcht, ohne sein Zustandekommen mechanisch erklären zu können. Es will mir aber scheinen, dass die Kenntniss der Gesetze das Wesentliche ist, während die mechanische Erklärung nur ein secundäres Interesse bieten kann. Diese Erklärung, falls sie einmal gelänge, könnte uns über den osmotischen Druck nichts wesentlich Neues lehren, sie könnte auch in keinerlei Weise unser Zutrauen zu der Richtigkeit der thermodynamischen Schlüsse erhöhen, auf denen unsere augenblicklichen Kenntnisse beruhen. Denn da alle thermodynamischen Schlüsse von jeder Hypothese über die Constitution der Materie, ihre Bewegungszustände und was dergleichen mehr bei allen kinetischen Speculationen in Betracht kommt, unabhängig sind, so könnten nur zwei Eventualitäten eintreten, die im Stande wären, unser Vertrauen zu denselben wankend zu machen. Es müssten entweder Rechenfehler nachgewiesen werden — was bei der grossen Einfachheit der Betrachtungen ausgeschlossen ist —, oder aber die Basis der van't Hoff-Planck'schen Betrachtungen müsste in's Schwanken gebracht werden, d. h. es müssten begründete Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit des Gesetzes von der Constanz der Energie und der Vermehrung der Entropie auftauchen. Und zwar sei hier gleich bemerkt, dass jeder Angriff gegen die Theorie der elektrolytischen Dissociation, der nicht an dieser Basis seine Hebel ansetzt, von vornherein aussichtslos ist. Denn es ist eine ununterbrochene Kette strenger logischer Schlüsse, die von wohlbegründeten Erfahrungsthatfachen ausgehend, an der Hand der beiden Hauptsätze

der Thermodynamik zu der Theorie der elektrolytischen Dissociation führen.

Bekanntlich hat sich die Formel

$$\frac{n_1}{n} = \frac{PV}{RT}$$

für alle Nichtelektrolyte vortrefflich bestätigt. Für alle Elektrolyte hingegen ergaben sich in wässrigen Lösungen abnorm hohe osmotische Drucke.

Hr. Crompton<sup>1)</sup> geht nun bei seinen Betrachtungen von einer Formel aus, die Arrhenius<sup>2)</sup> auf elementare Weise unter Zugrundelegung des Raoult'schen Gesetzes über die Dampfdruckerniedrigung für den osmotischen Druck abgeleitet hat. Sind in einer verdünnten Auflösung einer nicht flüchtigen Substanz in einem flüchtigen Lösungsmittel  $n_1$  Molekeln des Gelösten,  $n$  Molekeln des Lösungsmittels vorhanden, bezeichnet  $p_0$  die Spannung des gesättigten Dampfes über dem reinen Lösungsmittel und  $p$  die Spannung des bei derselben Temperatur gesättigten Dampfes über der verdünnten Lösung, so setzt Arrhenius:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{p_0 - p}{p_0}$$

und unter Anwendung dieser Formel erhält man in der That für den osmotischen Druck die Gleichung

$$\frac{n_1}{n} = \frac{PV}{RT} \frac{m_0'}{m_0},$$

wo  $m_0'$  das Molekulargewicht des dampfförmigen,  $m_0$  das Molekulargewicht des flüssigen Lösungsmittels bezeichnet. Sonach hätte Hr. Crompton recht, wenn er behauptet, dass das thermodynamisch von Planck abgeleitete van't Hoff'sche Gesetz nur gelten könne, wenn

$$m_0' = m_0$$

ist, wenn also dem Lösungsmittel im flüssigen Zustand dasselbe Molekulargewicht zukommt wie im dampfförmigen Zustande, was z. B. für Wasser wahrscheinlich nicht der Fall ist. Hier liegt ein Missverständniss vor, auf das schon Planck in seiner Thermodynamik (S. 234) hingewiesen hat. Die Formel für die Dampfdruckerniedrigung gilt in der obigen Gestalt nur unter der Voraussetzung, dass

$$m_0' = m_0$$

ist. Macht man jedoch diese Voraussetzung nicht, so lehrt die Thermodynamik, dass

$$\frac{n_1}{n} = \frac{m_0}{m_0'} \frac{p_0 - p}{p_0}$$

<sup>1)</sup> Journal of the chemical society 71, 925 (1897). Diese Berichte 30, 2720 (1897).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physikalische Chemie 3, 115 (1889).

sein muss, wo das Verhältniss  $\frac{m_0}{m_0'}$  für jedes Lösungsmittel als eine Constante betrachtet werden kann. Führt man die Betrachtung von Arrhenius unter Benutzung dieses allgemein gültigen Gesetzes für die Dampfdruckerniedrigung durch, so erhält man für den osmotischen Druck den van't Hoff-Planck'schen Ausdruck:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{PV}{RT},$$

der lehrt, dass der aus den Gasgesetzen berechnete osmotische Druck von jeder Annahme über das Molekulargewicht des Lösungsmittels unabhängig ist, da  $V$  das Molekularvolumen des reinen Lösungsmittels bezeichnet. Gesetzt, die verdünnte Auflösung, für welche der osmotische Druck zu berechnen ist, enthielte  $b$  Gramme von dem Lösungsmittel und das Molekulargewicht desselben betrage  $m_0$ , so ist:

$$n = \frac{b}{m_0} \text{ und } V = m_0 v,$$

wo  $v$  das Volumen der Gewichtseinheit des Lösungsmittels bezeichnet, das wir ja allein experimentell ermitteln können. Unsere Formel geht also durch Einsetzung dieser beiden Werthe über in:

$$\frac{n_1}{b} m_0 = \frac{Pv}{RT} m_0 \text{ oder } \frac{n_1}{b} = \frac{Pv}{RT}.$$

Das Molekulargewicht des Lösungsmittels fällt also aus der Formel heraus und alle Abnormitäten des osmotischen Druckes können nur durch Abnormitäten in dem Molekularzustande des Gelösten, also durch Association, Dissociation, Hydrolyse u. dgl. m. erklärt werden.

Hr. Crompton führt auch einen vor 10 Jahren widerlegten Einwand gegen die allgemein übliche Benutzung der van't Hoff-Planck'schen Formel für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von Neum in's Feld, der genau auf demselben Missverständniss beruht. Die Formel lautet bekanntlich:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{(T_0 - T) Q_1}{R T_0^2}$$

und zwar bezeichnet  $T_0 - T$  die Gefrierpunktserniedrigung,  $T_0$  den in absoluten Graden gemessenen Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels,  $R$  die Gasconstante,  $Q$  die in mechanischem Maasse gemessene latente Schmelzwärme eines Molekulargewichtes des reinen Lösungsmittels. Es wird also die Gefrierpunktserniedrigung und, nebenbei bemerkt, auch die Siedepunkterhöhung aus demselben Grunde wie der osmotische Druck von jeder Annahme über das Molekulargewicht des Lösungsmittels vollkommen unabhängig sein. Diese Unabhängigkeit von dem Molekulargewicht des Lösungsmittels giebt ja eben gerade den Molekulargewichtsbestimmungen durch die Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunkterhöhung und des osmotischen Druckes ihren ganz besonderen Werth.

Durch die vorstehenden Erörterungen ist den gesammten Speculationen des Hrn. Crompton der Boden entzogen, wir können dieselben also auf sich beruhen lassen.

Ich wende mich nunmehr zu der Frage, die für Hrn. J. Traube<sup>1)</sup> im Mittelpunkt des Interesses steht und der er die schärfsten Waffen gegen die Theorie der elektrolytischen Dissociation zu entnehmen glaubt.

Wie wir gesehen haben, führt die Thermodynamik für die Erniedrigung der Spannung des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels über der verdünnten Lösung einer nicht flüchtigen Substanz zu der Formel

$$\frac{n_1}{n} = \frac{p_0 - p}{p_0} \frac{m_0}{m_0'}$$

oder in Worten: die relative Erniedrigung der Dampfspannung ist der Anzahl der gelösten Molekeln direct, der Anzahl der von dem Lösungsmittel vorhandenen Molekeln verkehrt proportional, da, wie schon bemerkt wurde, das Verhältniss  $\frac{m_0}{m_0'}$  für jedes Lösungsmittel eine constante Grösse ist. Die Thermodynamik kann keinerlei Aufklärung über die Zusammensetzung der gelösten Molekeln verschaffen; ob sich dieselben z. B. während der Auflösung mit einer grösseren oder geringeren Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels zu labilen Verbindungen vereinigt haben oder nicht. Eine Entscheidung darüber kann nur das Experiment erbringen. Dabei ist Folgendes im Auge zu behalten. Die Bildung derartiger labiler Verbindungen zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel kann auf die Grösse  $n_1$ , d. h. auf die Anzahl der gelösten Molekeln keinen Einfluss haben. Sind also in der verdünnten Lösung  $a$  Gramme der nicht flüchtigen Substanz aufgelöst und beträgt das Molekulargewicht der gelösten Substanz  $m$ , so ist immer

$$n_1 = \frac{a}{m},$$

denn es ist offenbar vollkommen gleichgültig, ob in einer Auflösung von Rohrzucker

$$n_1 = \frac{a}{m}$$

Molekeln Zucker im wasserfreien Zustande gelöst sind, oder ob sich diese  $n_1$  Molekeln mit einer beliebigen Anzahl von Wassermolekeln zu einem labilen Hydrat vereinigt haben: die Anzahl der gelösten Molekeln bleibt immer  $n_1$ . Jede Association zwischen Gelöstem und Lösungsmittel im Sinne des Hrn. J. Traube kann nur die Anzahl der von dem Lösungsmittel vorhandenen Molekeln verringern, muss

<sup>1)</sup> Wiedemann's Ann. 62, 490 (1897).

also nothwendiger Weise zu einer Erhöhung der relativen Dampfdruckverminderung führen.

Nun hat sich Hr. J. Traube mit einer von Poynting<sup>1)</sup> herührenden Ueberlegung solidarisch erklärt, die zu einem abweichenden Resultat führt. Ich wäre berechtigt zu behaupten, dass, wenn Poynting's Hypothese zu Resultaten führt, die mit den aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik abgeleiteten nicht übereinstimmen, die Unrichtigkeit der ersteren dadurch selber erwiesen ist. Denn der thermodynamische Schluss ist frei von jeder Voraussetzung ausser der, dass die betrachtete Lösung verdünnt ist. Jede andere Hypothese kann also, falls sie den Thatsachen entspricht, immer nur zu den Resultaten der Thermodynamik zurückführen. Es ist aber, wenn man dem Gedankengang von Poynting ohne Voreingenommenheit nachgeht, gar nicht schwer, das Fehlerhafte seiner ganzen Ansätze nachzuweisen. Poynting schliesst nämlich in folgender Weise: Es seien in der Raumeinheit des reinen Lösungsmittels  $N$  Molekeln desselben vorhanden, so wird die Spannung des gesättigten Dampfes bei einer bestimmten Temperatur der Zahl  $N$  proportional sein, sagen wir

$$p_0 = \alpha N.$$

In der Raumeinheit der verdünnten Lösung seien wieder  $N$  Molekeln des Lösungsmittels vorhanden und  $n$  Molekeln einer nicht flüchtigen gelösten Substanz. Jede Molekel der gelösten Substanz verbinde sich mit  $\alpha$  Molekelu des Lösungsmittels, so dass noch  $N - \alpha n$  Molekeln des freien Lösungsmittels übrig bleiben. Die Spannung des bei derselben Temperatur gesättigten Dampfes des Lösungsmittels über der Lösung soll wieder der Concentration der verdampfbaren Flüssigkeit proportional sein, also

$$p = \alpha (N - \alpha n)$$

Das Verhältniss der beiden Dampfspannungen ist demnach:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\alpha (N - \alpha n)}{\alpha N} = \frac{N - \alpha n}{N} = 1 - \frac{\alpha n}{N},$$

also:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\alpha n}{N},$$

d. h. wir erhalten im Gegensatz zu dem aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik erfließenden Gesetz das überraschende Resultat, dass unter der Annahme einer Association zwischen dem gelösten und dem Lösungsmittel die relative Dampfdruckerniedrigung nicht einfach der Anzahl der gelösten Molekeln, sondern dem Product aus dieser Anzahl mal der Anzahl der von dem Lösungsmittel associirten Mo-

<sup>1)</sup> Beiblätter zu Wiedemann's Ann. 21, 322 (1897).

lekeln proportional ist. Da nun die Erfahrung gelehrt hat, dass für alle Nicht-Elektrolyte in allen Lösungsmitteln das Gesetz

$$\frac{n}{N} = \frac{p_0 - p}{p_0}$$

sehr angenähert zu Recht besteht, so schliessen die HH. Poynting und J. Traube, dass für alle Nicht-Elektrolyte  $a = 1$  ist, d. h. alle Nicht-Elektrolyte verbinden sich mit je einer Molekel des Lösungsmittels, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung sowohl des Gelösten als des Lösungsmittels. Ob man also Harnstoff in Wasser, in Alkohol, in Aether oder was immer für einem flüchtigen Lösungsmittel auflöst, stets und immer associirt je eine Molekel des gelösten Harnstoffes eine Molekel des Lösungsmittels. Und, wohlverstanden, was hier für den Harnstoff und seine Lösungsmittel behauptet wird, muss für jeden der zahllosen Nicht-Elektrolyte und für jedes der flüchtigen Lösungsmittel gelten, für welche die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes erwiesen worden ist. Die nahezu doppelt so grossen Dampfdruckerniedrigungen über den wässrigen Lösungen von Elektrolyten werden dadurch erklärt, dass jede Molekel des Elektrolyten zwei Molekeln Wasser associirt. Eine gelöste leitende Kochsalzmolekel hat also die Zusammensetzung:



die nicht leitende Molekel hingegen die Zusammensetzung:



Weshalb die ersteren Molekeln leiten, die letzteren hingegen nicht, weshalb zwischen verschiedenen concentrirten Lösungen der ersteren Molekeln Potentialdifferenzen bestehen, zwischen verschiedenen concentrirten Lösungen der letzteren Molekeln dagegen nicht, über das und noch manches Andere schweigt sich Hr. J. Traube gründlich aus. Doch lassen wir das auf sich beruhen, schon das Gesetz, dass alle Nicht-Elektrolyte eine Molekel, alle Elektrolyte zwei oder mehr Molekeln Wasser associiren, wäre, wie schon Ostwald hervorgehoben hat, ein stöchiometrisches Gesetz von einer verblüffenden Einfachheit und Tragweite. Schade nur, dass die Formel, aus der dieses Gesetz gefolgert wurde, auf einem Trugschluss beruht, also falsch ist.

Sehen wir uns den ersten Ausdruck

$$p_0 = \alpha N$$

etwas genauer an, so kann uns nicht entgehen, dass  $\alpha$  — gewissermassen die Verdampfungstendenz einer Molekel des flüchtigen Lösungsmittels — von der Temperatur und dem Druck abhängen muss. Wir dürfen also beileibe nicht, wenn es sich um das Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem bei derselben Temperatur gesättigten Dampf des Lösungsmittels handelt,

$$p = \alpha (N - an)$$

setzen, da das Lösungsmittel im letzteren Fall unter einem anderen Druck steht. Wir könnten also höchstens

$$p = \alpha' (N - a n)$$

setzen, sodass wir erhielten:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\alpha' (N - a n)}{\alpha N},$$

und nun würde es noch weiterer Hypothesen über das Verhältniss  $\frac{\alpha'}{\alpha}$  bedürfen, um zu einem Gesetz zu gelangen. Das wäre aber eine

ganz überflüssige Mühe, da die thermodynamische Formel unter sorgfältiger Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse abgeleitet worden ist.

Die Formel von Poynting ist also falsch und kann von keinem an strenge Methoden gewöhnten Theoretiker zu weiteren Schlüssen benutzt werden. Es bleibt uns nichts übrig, als die von Hrn. J. Traube und seinen englischen Freunden vertheidigte Associationshypothese an der Hand der thermodynamisch abgeleiteten Formel

$$\frac{n_1}{n} = K \frac{p_0 - p}{p_0}$$

oder besser noch an der Hand der von dem Molekulargewicht des Lösungsmittels unabhängigen Gefrierpunktsformel

$$\frac{n_1}{n} = Q \frac{T_0 - T}{R T_0^2}$$

zu prüfen. Stellen wir uns für einen Augenblick auf den Standpunkt der Associationstheorie, acceptiren wir das Gesetz, dass jede Molekel eines gelösten Nicht-Elektrolyten je eine Molekel des Lösungsmittels zu einer losen Verbindung associirt. Die Anzahl der gelösten Molekeln bleibt durch die Association unverändert, für die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels haben wir nun aber nicht mehr einfach  $n$ , sondern die Differenz  $n - n_1$  zu setzen. Unsere Formel wird also

$$\frac{n_1}{n - n_1} = Q \frac{T_0 - T}{R T_0^2}.$$

Es ist schwer, für verdünnte Lösungen von Nicht-Elektrolyten experimentell zu entscheiden, welche von den beiden Formeln den Thatsachen besser entspricht. Denn da  $n_1$  klein gegen  $n$  ist, so ist der Unterschied zwischen

$$\frac{n_1}{n - n_1} \quad \text{und} \quad \frac{n_1}{n}$$

ein geringfügiger. In einer normalen, wässrigen Lösung z. B. für die

$$n_1 = 1; n = 56$$

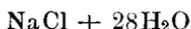
ist, würde

$$\frac{n_1}{n} = 0.0179,$$

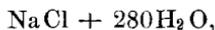
$$\frac{n_1}{n - n_1} = 0.0182$$

sein.

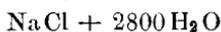
Anders verhält es sich dagegen, sowie wir versuchen, mit Hilfe der Associationshypothese die abnorm hohen Gefrierpunktserniedrigungen für die Lösungen von gut leitenden Elektrolyten zu erklären. Gesetzt, es wäre richtig, dass die doppelte Gefrierpunktserniedrigung in einer verdünnten, wässrigen Kochsalzlösung durch eine Association des Kochsalzes mit dem Wasser herbeigeführt wird, so müsste, da die Anzahl der gelösten Molekeln durch die Association nicht geändert wird, die Anzahl der Wassermolekeln durch die Association auf die Hälfte reducirt werden, die gelösten Molekeln müssten die Hälfte des überhaupt vorhandenen Lösungsmittels associiren. Demnach müssten in einer normalen Kochsalzlösung Molekeln von der Zusammensetzung



vorhanden sein. Und nicht genug an dem: diese Hydrate müssen um so wasserreicher sein, je verdünnter die Lösung ist. In einer  $\frac{1}{10}$  normalen Lösung hätten wir also das Hydrat



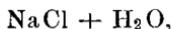
in einer  $\frac{1}{100}$  normalen Lösung das Hydrat



anzunehmen, und so ginge das weiter fort.

Die vollständige Unannehmbarkeit eines derartigen Schlusses liegt auf der Hand. Es bleibt also nur übrig, die Richtigkeit der van't Hoff-Planck'schen Formel und damit die Richtigkeit der beiden Hauptsätze der Thermodynamik zu bestreiten. Bis die Anhänger der Associationshypothese jedoch nicht den Beweis erbracht haben, dass das Gesetz von der Constanz der Energie und der Vermehrung der Entropie falsch ist, müssen wir schliessen, dass die abnorm grossen Gefrierpunktserniedrigungen nicht in einer Verringerung des Nenners  $n$ , sondern in einer Vergrösserung des Zählers  $n_1$  ihren Grund haben; mit anderen Worten, dass nicht eine Association zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel, sondern eine Dissociation des Gelösten der Grund der abnorm hohen Gefrierpunktserniedrigungen ist. Ein Drittes ist vollkommen ausgeschlossen.

Eine nüchterne Kritik führt uns also zu Resultaten, die für die ganze Vorstellung von Associationen nicht gerade günstig genannt werden können. Wir wollen aber doch noch das Sacrificium intellectus bringen und eine weitere Folgerung der Associationshypothese prüfen. Wir legen uns einfach die Frage vor: wie gross müssen unter der Annahme, dass, wie Hr. J. Traube meint, die nichtleitenden Kochsalzmolekeln die Zusammensetzung



die leitenden Molekeln hingegen die Zusammensetzung



haben, die Concentrationen dieser Molekeln sein, damit sich das Gleichgewicht



herstelle. Die allbekannte Gleichgewichtsbedingung lehrt, dass für constanten Druck und constante Temperatur

$$\frac{C_1 C_0}{C_2} = \text{Const.}$$

sein müsste, wenn

$C_1$  die Concentration der nichtleitenden Kochsalzmolekeln,

$C_2$  die Concentration der leitenden Kochsalzmolekeln,

$C_0$  die Concentration des Wassers

bezeichnet. Da für verdünnte Lösungen, für die diese ganze Gleichgewichtsbedingung nur gilt, die Concentration des Wassers als constant betrachtet werden kann, so nimmt unsere Gleichgewichtsbedingung die Gestalt an

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{Const.}$$

Nun ist, wenn wir das molekulare Leitvermögen bei der betreffenden Verdünnung mit  $\lambda$ , das bei unendlich grosser Verdünnung mit  $\lambda_\infty$  bezeichnen,

$$C_2 = (C_1 + C_2) \frac{\lambda}{\lambda_\infty},$$

$$C_1 = (C_1 + C_2) \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right),$$

unsere Gleichgewichtsbedingung wird demnach

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda} = \text{Const. oder } \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \text{Const.,}$$

d. h. gemäss der »Theorie« des Hrn. J. Traube müsste das molekulare Leitvermögen der Elektrolyte von der Concentration unabhängig sein. Einen krasserem Widerspruch mit der Erfahrung kann man sich wohl kaum denken.

Hr. J. Traube erklärt es für wahrscheinlich, dass seine Associationstheorie zu der von van't Hoff aufgestellten Formel

$$\frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^3}{v \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2} = \text{Const.}$$

führt. Es ist in hohem Grade bedauerlich, dass Hr. J. Traube nicht die leiseste Andeutung über den Weg macht, auf dem er von seiner Hypothese ausgehend, zu dieser, nebenbei bemerkt auch nach van't Hoff's Meinung, rein empirischen Formel zu gelangen gedenkt. Er wäre eigentlich den Anhängern der Dissociationstheorie diese Andeutung schuldig gewesen, denn keiner von ihnen,

soweit meine Kenntnisse reichen, hat eine ihn und Andere befriedigende Erklärung für diese Formel auffinden können. Aber noch mehr, nicht allein mir, sondern auch einem unserer ersten Theoretiker, mit dem ich die Sache reiflich erwogen habe, ist es unerfindlich, wie bei Ausschluss von falschen Ansätzen und bei Anwendung der bisher allgemein anerkannten Gesetze des chemischen Gleichgewichtes die »Theorie« des Hrn. J. Traube zu der van't Hoff'schen Formel führen soll. Oder, wenn Hr. J. Traube etwa im Besitz eines neuen Gleichgewichtsgesetzes wäre, so hätte er uns dasselbe um so weniger vorenthalten sollen, als ja augenblicklich alle derartige Fragen im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses stehen.

Auf alle die übrigen Einwendungen einzugehen, die Hr. J. Traube in seiner Abhandlung gegen die Theorie der elektrolytischen Dissociation vorbringt, halte ich für überflüssig. Diese Einwendungen erweisen nur, dass Hr. J. Traube der neueren Entwicklung der Elektrochemie nicht mit dem Verständniss gefolgt ist, das allein ihn berechtigen würde, über die Theorien dieser Disciplin zu urtheilen. Mir lag nur daran, dem Spuk, der mit der Associationsbypothese getrieben wird, einmal in's Angesicht zu leuchten. Ich hege keinen Zweifel darüber, dass für alle sachkundigen Fachgenossen diese ganze Hypothese der Association zwischen Gelöstem und Lösungsmittel in verdünnten Lösungen längst abgethan ist, und ich halte es daher auch für vollkommen überflüssig, in dieser Angelegenheit noch einmal öffentlich das Wort zu ergreifen.

Berlin, November 1897.

525. Edgar Wedekind: Ueber die Oxydation der sich vom Acetyl, vom Benzoyl und vom Methan ableitenden Formazylverbindungen.

[Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 11. December.)

Gelegentlich einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung über den Einfluss von Substituenten auf den Gang der Ringschliessung von Formazylkörpern zu Tetrazoliumbasen ergab sich auffallender Weise, dass die Fernwirkung der am Formylkohlenstoff befindlichen Radicale z. Th. grösser ist, als der directe Einfluss der der Ringschlussstelle räumlich nahen Benzolsubstituenten:

