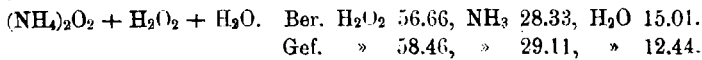
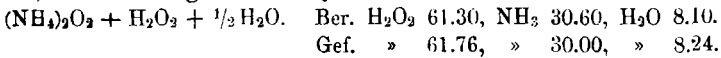


gelungen, Krystalle von Ammoniumhyperoxyd mit weniger, als einem Molekül Wasser zu erhalten:



In einem anderen Falle, bei länger dauernder Abkühlung, ist es uns gelungen, Krystalle mit einem halben Molekül Wasser zu erhalten, was aus folgender Analyse zu sehen ist:



Aus dem Angegebenen ist zu sehen, dass als constanteste Form des Ammoniumhyperoxydes erscheint:  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ , wobei der Wassergehalt sich mit den Bedingungen der Krystallisation ändert; wahrscheinlich ist es möglich auch ganz wasserfreies Ammoniumhyperoxyd zu erhalten.

Odessa, Universität.

#### 24. J. Traube: Ueber osmotischen Druck und elektrolytische Dissociation.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 19. Januar.)

In früheren Arbeiten bin ich auf Grund eines umfangreichen Beobachtungsmaterials<sup>2)</sup> zu dem folgenden Satze gelangt:

Die Contraction, welche ein Stoff bei seiner Lösung in Wasser<sup>3)</sup> hervorbringt, ist proportional der Concentration der Lösung, und nahezu unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes. Dieselbe beträgt im Mittel 13.5 ccm für jede gelöste Gramm-Molekel eines Nichtleiters, oder jedes gelöste Gramm-Ion eines Elektrolyten.

Ich habe bereits früher<sup>4)</sup> bemerkt, dass in diesem Satze die Sätze der osmotischen Theorie im Keime enthalten sein müssten, indem ich mich den Ansichten derer anschloss, welche annahmen, dass der osmotische Druck einem Minderdruck auf Seiten der Lösung entspricht, welcher aus der Anziehung von Lösungsmittel und

<sup>1)</sup> Hr. H. Jahn hat vor Kurzem (diese Berichte 30, 2982) auf eine in Wied. Ann. erschienene Abhandlung in diesen Berichten erwidert. Ich halte es daher für wünschenswerth, zum Verständniss der sich für diese Frage interessirenden Fachgenossen einen kleinen Auszug meiner in Wied. Ann. 62, 401 erschienenen Abhandlung an dieser Stelle zu veröffentlichen.

<sup>2)</sup> J. Traube, Zeitschr. für anorg. Chem. 8, 323; Ann. d. Chem. 290, 87; diese Berichte 28, 2722, 2728 u. 2925, 29, 1023.

<sup>3)</sup> Der Satz gilt sicherlich auch für andere Lösungsmittel.

<sup>4)</sup> J. Traube, Zeitschr. für anorg. Chem. 8, 330.

Lösung hervorgehe, während bekanntlich van't Hoff den osmotischen Druck als einen Ueberdruck der Theilchen des Gelösten bezeichnet, welcher direct dem Spannkraftsdrucke der Gase zu vergleichen wäre.

Offenbar führt zunächst für wässrige Lösungen die erhebliche Contraction zu der Annahme starker Anziehungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, und somit auch zu der Annahme von Bindungen und zwar — wechselnden — Bindungen zwischen Wasser und dem gelösten Stoffe.

Da nun die Contraction pro Gramm-Molekel bez. Gramm-Ion eines gelösten Stoffes gleich gross ist, so ergibt sich somit fast als nothwendige Folgerung der Satz:

Die Zahl  $a$  der Wassertheilchen, mit welcher eine in verdünnter Lösung befindliche Molekel unter Contraction eine wechselnde Bindung eingeht, ist für alle nicht-leitenden Stoffe <sup>1)</sup> gleich gross; dieselbe wächst für gelöste Elektrolyte proportional der Anzahl der Ionen.

Van't Hoff hat einen Satz abgeleitet, welcher besagt, dass der osmotische Druck einer Lösung gleich ist dem Drucke, den der gelöste Stoff bei derselben Temperatur im Gaszustande ausüben würde.

Dieser überaus wichtige Satz, welcher die Grundlage von van't Hoff's Theorie der Lösung bildet, lässt sich aber auf Grund der oben ausgesprochenen Ideen in folgender Weise ableiten:

Ich habe kürzlich <sup>2)</sup> im Anschluss an van der Waals Arbeiten gezeigt, dass das Gasgesetz von Boyle-Gay-Lussac  $PV = RT$  ganz allgemein auch für homogene Flüssigkeiten Gültigkeit hat; nur tritt an Stelle des äusseren Atmosphärendruckes  $P$  der aus der Anziehung der Flüssigkeitstheilchen sich ergebende innere Druck  $K$  und von dem Gesamtvolumen  $V$  ist der Eigenraum der Flüssigkeitstheilchen abzuziehen, d. h. an Stelle des Volumens  $V$  der Gase ist das Covolumen  $\psi = V - b$  zu setzen.

Haben wir nun auf das Volumen oder richtiger Covolumen <sup>3)</sup> von 1 L eines Gases unter normalen Bedingungen  $N$  Gramm-Molekeln, so ist der Druck bekanntlich =  $N \cdot 22.3$  Atmosphären, und für jede Gramm-Molekel, welche wir entfernen, vermindert sich der Druck um 22.3 Atm.

Haben wir ebenso auf 1 L Covolumen einer Flüssigkeit  $N$  Molekeln, so ist auch hier der Druck =  $N \cdot 22.3$  Atm. und auch hier

<sup>1)</sup> Die colloiden Stoffe vergl. weiter unten.

<sup>2)</sup> J. Traube, Wied. Ann. 61, 380.

<sup>3)</sup> Auch für die Gase ist der Satz von Avogadro im strengeren Sinne nicht auf das Molekularvolumen, sondern das molekulare Covolumen zu beziehen.

vermindert sich der Druck für jede Gramm-Molekel, welche entfernt wird, um 22.3 Atm.

Es ist nun bekannt, wie auf Grund der kinetischen Theorie der Druck hergeleitet wird aus den Stößen der Molekeln gegen die Wände des Gefässes.

Denken wir uns nunmehr Wasser und Zuckerlösung durch eine halbdurchlässige Membran getrennt, so werden von beiden Seiten Wassertheilchen in die Capillaren der Membran eindringen, aber die Zahl der auf Seiten der Lösung und von Seiten des Wassers in gleichen Zeiträumen eindringenden Molekeln ist offenbar verschieden gross. Enthält das Wasser auf 1 L Covolumen  $N$  Molekeln, und sind auf Seiten der Zuckerlösung auf  $N$  Molekeln Wasser  $n$  Molekeln gelösten Zuckers vorhanden, so treten diese  $n$  Molekeln nach obigen mit  $a$  Molekeln Wasser unter Contraction in Bindung, und es verhalten sich somit die Anzahl der Theilchen, welche von Seiten des Wassers und der Lösung in gleichen Zeiten in das Innere der Membrancapillaren entwandt werden, wie  $N : N - a$ .

Hiernach ergibt sich auf Seiten der Lösung ein Minderdruck von 22.3 an Atmosphären.

Wird  $a = 1$  gesetzt, so ergibt sich der Satz von van't Hoff. Jener Minderdruck entspricht dem osmotischen Druck. Der osmotische Druck ist somit zwar von gleicher Grösse wie der Gasdruck, aber beides sind Druckgrössen, welche nicht einander entsprechen.

Es wird hier eine einzige Hypothese eingeführt:

Es wird nämlich angenommen, dass eine Molekel eines beliebigen Nichtleiters, wie Zucker, Alkohol etc. bei der Lösung in einem beliebigen Lösungsmittel in verdünnter Lösung in einem gegebenen Moment immer nur mit einem Theilchen des Lösungsmittels in Bindung tritt.

Ich gebe zu, dass diese »verblüffend einfache« Hypothese im ersten Augenblick des Nachdenkens uns stutzig machen könnte. Bei genauerer Ueberlegung wird man aber einsehen müssen, dass die Kinetik<sup>1)</sup> geradezu jene Annahme verlangt.

Offenbar ist in einem bestimmten Augenblick 1 Theil sich lösenden Zuckers immer nur 1 Theilchen des Lösungsmittels am nächsten; mit diesem wird es unter Contraction in Bindung treten: im nächsten Augenblick wird sich ihm eine anderes Molekel des

<sup>1)</sup> Ich stelle mich hierbei nicht auf den Standpunkt gewisser Antikinetiker, welche ein bekannter englischer Forscher so treffend charakterisirt, wenn er sie vergleicht mit: »Builders who should object to using ladders and scaffolds in erecting a house, because they are not to be permanently part of the house.«

Lösungsmittels mehr nähern, das gelöste Theilchen wird mit diesem in Bindung treten, und sich so von Molekel zu Molekel des Lösungsmittels in der Flüssigkeit fortschlängeln<sup>1)</sup>.

Bei binären Salzen wie Chlornatrium etc., ist die Contraction in verdünnter wässriger Lösung die doppelte, folglich — so müssen wir schliessen — tritt hier ein Molekel des Gelösten mit 2 Molekeln des Lösungsmittels in Bindung<sup>2)</sup>. Den Grund hiervon können wir vorläufig nicht angeben, aber derselbe steht zweifellos mit dem elektrochemischen Gegensatz der Ionen, beispielsweise des Chlor- und Natrium-Ions im Zusammenhang.

Das Verdienst, mit Hilfe entsprechender Anschauungen die Grösse des osmotischen Druckes zuerst abgeleitet zu haben, gebührt dem berühmten englischen Physiker Poynting<sup>3)</sup>.

Immerhin dürfte meine Ableitung von van't Hoff's Gesetz auf Grund des Gesetzes von Boyle einfacher sein, als die Ableitung von Poynting, und ausserdem erlangen die Annahmen von Poynting erst ihre experimentelle Bestätigung durch das von mir aufgestellte Contractionsgesetz.

Die hier dargelegten Anschauungen von Poynting und mir stehen in vieler Hinsicht im besseren Einklang mit der Erfahrung, als die bisherigen Ansichten von der Natur des osmotischen Druckes.

Es sei u. A. auf die folgenden Punkte hingewiesen:

1. Die Molekulargewichtsbestimmungen gelöster Stoffe werden vielfach andere.

Beispielsweise ist in concentrirten Lösungen von Aethylalkohol in Benzol der osmotische Druck kaum  $\frac{1}{6}$  vom normalen Werthe. Die bisherige Annahme einer 6-fachen Polymerisation der Alkoholmolekel ist sehr unwahrscheinlich, zumal homogener flüssiger Alkohol bei 15° nur das 1.7 — 1.8-fache Molekulargewicht wie im Gaszustande hat. Nach der hier gegebenen Auffassung ist die Alkoholmolekel in Benzol normal oder nur wenig associirt, aber der Sechsering Benzol ist in concentrirten Lösungen mit 6 Alkoholmolekeln verbunden.

<sup>1)</sup> Vergl. den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme in der nächstfolgenden Erwiderung an Hrn. H. Jahn.

<sup>2)</sup> Sollte nicht hiermit die Thatsache im Zusammenhang stehen, dass anscheinend nur associirende Lösungsmittel ionisirende Kraft besitzen? Fast scheint es, als ob nur eine Doppelmolekel eines Lösungsmittels eine gelöste Molekel ionisiren kann; sind doch nach neueren Forschungen der Associationsfactor des Lösungsmittels und das Ionisationsvermögen desselben proportionale Grössen.

<sup>3)</sup> J. H. Poynting, Phil. Mag. [5], 42, 289, 1896. Ref. Beibl. Wied. Ann. 21, 322; vergl. auch das Ref. Zeitschr. Physik. Chem. 22, 645, 1897.

Aus den Siedepunkten der Amalgame berechnete Ramsay auf Grund der bisher geltenden Anschauungen die Atomgewichte  $\frac{1}{2}$  Natrium,  $\frac{1}{2}$  Kalium und  $\frac{1}{2}$  Baryum.

Nach der hier gegebenen Auffassung verschwinden die Schwierigkeiten sogleich, wenn man annimmt, dass sich je 1 Natrium-, Kalium-, Baryum-Atom mit je 2 Quecksilber-Atomen verbindet.

2. Die Colloïd-Lösungen führen bekanntlich zu einem osmotischen Druck = oder nahezu = 0.

Um dies Verhalten zu deuten, unterschied man Emulsionen von Lösungen, oder berechnete Molekulargewichte bis 49000.

Hier lässt sich eine anschaulichere Deutung geben:

Colloïd-Lösungen sind Lösungen, bei welchen nicht, wie bei krystalloïden Stoffen alternirende Bindungen und Trennungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stattfinden, oder bei welchen die Bindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem äusserst locker sind.

3. Nach Menschutkin wird der Verlauf einer Reaction sehr erheblich von der Natur des Lösungsmittels beeinflusst. Weist man dem Lösungsmittel eine so indifferente Rolle an, wie dies bisher — wider Willen — der Fall sein musste, sofern man die Analogie der Gase und Lösungen nicht auf's Spiel setzen wollte, so ist jener von Menschutkin festgestellte Einfluss schwer verständlich. Sehr leicht verständlich werden aber die hier geltenden Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit, Associations- und Ionisations-Vermögen der Lösungsmittel, sowie Contraction, wenn man sich auf den hier vertretenen Standpunkt stellt; vergl. meine ausführlichere Abhandlung in Wied. Ann. 62, 499 (1897).

4. Der Vorgang der Zuckerinversion und zahlreiche ähnliche Vorgänge erfahren hier eine einfache Deutung, während dies nach den bisherigen Anschauungen schwerlich der Fall ist.

5. Van't Hoff und Arrhenius müssen nach Grammmolekeln in Liter der Lösung rechnen; dagegen führt die Auffassung von Poynting und mir zu Concentrationen im Sinne von Raoult, d. h. nach Grammmolekeln auf ein Liter des Lösungsmittels.

Abegg's<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Gefrierpunkte concentrirter Lösungen führen nun auf das Entschiedenste zu dem Ergebnisse, dass die Concentrationen nach Raoult und somit auch Poynting und mir den Vorzug verdienen; vergl. meine Abhandlung in Wied. Ann. 62, 500 (1897).

6. Die vielumstrittene Hypothese der elektrolytischen Dissociation wird — im Sinne von Arrhenius — überflüssig. Wir kehren zu den alten Anschauungen von Clausius und Williamson zurück. Die zahlreichen Einwände, welche

<sup>1)</sup> Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 209, 1894.

gegen diese Hypothese zu erheben sind, vergl. man in meiner ausführlicheren Mittheilung l. c. S. 501 ff. siehe auch daselbst die interessante englische Literatur über diesen Gegenstand.

Nach den von mir vertretenen Anschauungen tritt in verdünnten wässrigen Lösungen 1 Chlornatriummolekel mit 2 Wassermolekeln zusammen, denn die Contraction ist pro Grammmolekel  $= 2 \times 13.5$  ccm. In concentrirten Lösungen dagegen sind auch solche Molekeln vorhanden, welche auf 1 Chlornatrium 1 Wassermolekel enthalten. Dementsprechend unterscheiden wir ionisirte und nichtionisirte Molekeln, und berechnen den Ionisationsfactor nach dem Vorgange von Arrhenius, dessen ausserordentlichen Verdiensten — nach dieser Richtung — wir volle Anerkennung zollen.

Was die ionisirten Molekeln betrifft, so ist anzunehmen, dass die gewaltige, sich auf Hunderte von Atmosphären beziffernde Anziehung des Wassers zu den Ionen deren Verband lockert, ohne dass die Annahme einer Trennung absolut erforderlich wäre.

Wenn aber eine auf diese Weise ionisirte Chlornatriummolekel auf ihrem Schlangenwege in der Flüssigkeit eine 2., eine 3. etc. Chlornatriummolekel trifft, oder wenn sich mehrere Molekeln gleichzeitig treffen, so wird, wie dieses von Clausius und Williamson in so überzeugender Weise gezeigt wurde, das Zusammentreffen häufig so erfolgen, dass Dissociationen und Associationen der entgegengesetzt elektrischen Theilchen stattfinden. Die Anzahl der Schwingungen eines in einer Flüssigkeit gelösten Theilchens ist ungefähr  $= 10^{13}$  in der Sekunde. Die Zahl der Zusammenstösse einer Chlornatriummolekel mit anderen würde daher selbst in sehr verdünnter Lösung sich nach Tausenden und Millionen in der Sekunde beziffern, sodass die Zahl der Dissociationen und Associationen eine ausserordentlich häufige sein wird. Möglich wäre es auch, dass die Anziehung des Wassers allein genügt, die Ionen zu trennen, dass die Ionen dann ständig wechselnde Hydratbindungen eingehen, und von den eine Kette von Ueberträgern bildenden Wassermolekeln anderen entgegengesetzt elektrischen Theilchen genähert würden, mit denen sie sich verbinden, um sich alsbald wieder zu entfernen. In diesem Falle wäre die Zeit der Trennung der Ionen grösser als die der Vereinigung. Diese letztere Hypothese bildet vielleicht eine Brücke zu derjenigen von Arrhenius, aber sie unterscheidet sich von derselben doch sehr wesentlich durch die wichtige Rolle, welche sie dem die Dissociationen verursachenden Lösungsmittel anweist, und die Annahme, dass nicht nur Dissociationen, sondern die gleiche Anzahl Associationen in der Lösung erfolgen. Ueber meine weiteren Mittheilungen vergl. die ausführlichere Abhandlung in Wied. Ann. 62.

Organ. Laboratorium. Technische Hochschule Berlin.