

181. I. Traube: Ueber die Molekulargewichtsbestimmung fester Stoffe. Erwiderung an Hrn. A. Fock.

(Eingegangen am 2. April.)

Hr. Fock hat vor Kurzem in diesen Berichten ¹⁾ meine Methode der Molekulargewichtsbestimmung fester Stoffe ²⁾ einer Kritik unterworfen.

Hr. Fock ³⁾ nimmt an, dass die Molekulargewichte fester Stoffe unimolekular sind; ich dagegen bin der Ansicht, dass die Molekulargewichte der meisten festen Stoffe (organische Stoffe, binäre Salze) bimolekular sind.

Es ist mir nicht verständlich, wie Hr. Fock das, was man über die Association der Flüssigkeiten weiss, insbesondere auch die Ergebnisse der kryoskopischen und ebullioskopischen Untersuchungen, sowie vor allem die Dampfdichtebeobachtungen mit seinen Annahmen in Einklang bringen will. Hr. Fock nimmt an, dass die Volumverminderung, welche fast immer bei der Krystallisation einer Flüssigkeit stattfindet, nicht oder kaum auf die Association der Molekeln zurückzuführen ist, sondern darauf, dass eine regelmässige Anordnung von Körpern zumeist ein kleineres Volumen besitze, als eine willkürliche, zufällige.

Ich bin gewiss kein Gegner der atomistisch-mechanistischen Anschauungsweise, aber es scheint mir doch zu weit gegangen, wenn man die chemischen Molekeln in der Weise, wie dieses von Hrn. Fock geschieht, mit geometrischen Gebilden vergleicht, ganz abgesehen davon, dass eine Volumverminderung von 13 Einheiten des Molekularvolumens doch unmöglich auf solche Weise zu Stande kommen kann. Auch hat Hr. Fock wohl nicht bedacht, dass die Volumverminderung — beim Uebergang vom flüssigen in den krystallisirten Zustand abnimmt mit wachsendem Associationsgrade der Flüssigkeit —, gewiss der sicherste Beweis für den ausserordentlichen Einfluss der Association auf den Krystallisationsvorgang.

Hr. Fock übergeht mit Schweigen ein Hauptargument, welches ich zu Gunsten meiner Anschauungen geltend machte.

Ich fand, dass das molekulare Covolumen der Gase bei 15° = 22300 ccm war, der Flüssigkeiten = 25.9 ccm, der meisten festen Stoffe im Mittel = $\frac{1}{2}$ 25.9 ccm, sofern man diesen festen Stoffen die einfache Molekularformel zuschrieb. Auch den festen racemischen Verbindungen (Traubensäure etc.) und deren

¹⁾ Fock, diese Berichte 31, 506.

²⁾ I. Traube, diese Berichte 31, 130.

³⁾ Fock, Zeitschr. für Kryst. 28, 337 und Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 74.

activen Componenten kam im festen Zustande das Covolumen $= \frac{1}{2} \times 25.9$ ccm zu, falls man dieselben als unimolekular auffasste, dagegen 25.9 ccm, d. h. das Covolumen der Flüssigkeiten, falls denselben die doppelte Molekularformel zugesprochen wurde.

Da diese letztere Annahme kaum¹⁾ zu umgehen ist, so war nichts natürlicher, als dass — unter Aufrechterhaltung des Satzes von Avogadro — auch allgemein die Verdoppelung der Molekularformel für die übrigen Verbindungen angenommen wurde. Andernfalls hätte sich eine ganz unverständliche Zweitheilung der festen Stoffe ergeben.

Gegen die von Hrn. Fock angewandte Methode der Molekulargewichtsbestimmung habe ich nun ein sehr erhebliches Bedenken geltend zu machen!

Wenn ein Stoff sich zwischen zwei im Gleichgewicht befindlichen Phasen vertheilt, so lehrt der thermodynamisch begründete Vertheilungssatz, dass bei gegebener Temperatur — für jede Molekelgattung das Concentrationsverhältniss in beiden Phasen constant ist.

Wenn etwa ein Salz in einer flüssigen Phase, beispielsweise Wasser, und einer festen Phase, einem isomorphen Salze, vertheilt wird, so kommen für das gelöste Salz in der festen Phase nur einfache und Doppelmolekeln, in der wässrigen Phase sehr wahrscheinlich nur einfache und ionisirte Molekeln in Betracht. Sind die Concentrationen des gelösten Stoffes in der flüssigen und festen Phase $= c$ bez. x , der Ionisationsgrad in der flüssigen Phase $= \gamma$, der Assocationsgrad in der festen Phase $= \delta$, so gilt für die nichtionisirten und nichtassociirten Molekeln nach dem Vertheilungssatz die Gleichung

$$\frac{c(1-\gamma)}{x(1-\delta)} = \text{const.}$$

Nur diese Gleichung²⁾ erscheint mir einwandfrei.

Hr. Fock stellt nun aber l. c. folgende Gleichungen auf

$$\frac{c(1-\gamma)}{x} = \text{const.} \quad \frac{c^2\gamma^2}{x} = \text{const.} \quad \text{und somit auch}$$

$$\frac{c(1-\gamma)}{x} + \frac{c\gamma}{\sqrt{x}} = \text{const.}$$

¹⁾ Hr. Fock ist allerdings geneigt, die entgegengesetzte Ansicht für richtig zu halten; vgl. Zeitschr. Kryst. 28, 398. Wenn oberhalb 27° das traubensaure Natriumammonium beständig ist, unterhalb dieser Temperatur aber in die activen Salze zerfällt, so folgt aus dieser und ähnlichen That-sachen nur, dass die activen Stoffe dasselbe doppelte Molekulargewicht besitzen, wie die racemischen Verbindungen.

²⁾ Ich möchte hierzu bemerken, dass ein Krystall wahrscheinlich nur aus einer einzigen Molekulargattung aufgebaut ist.

Die ersteren beiden Gleichungen fordern aber die Richtigkeit der Gleichung $c(1 - \gamma) = \text{konst. } c^2 \gamma^2$. Setzen wir für $\gamma = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ und für $c = \frac{1}{v}$, so erhalten wir die in den modernen Lösungstheorien so oft besprochene Gleichung:

$$\frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{v\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)} = K,$$

welche für starke Elektrolyte, also für alle die von Hrn. Fock untersuchten Fälle sich als durchaus ungültig erwiesen hat.

So lange nicht der Nachweis erbracht ist, dass jene Gleichung gilt¹⁾, hat man kein Recht, die Theorie von Nernst in derjenigen Weise auf Elektrolyte anzuwenden, wie dieses von Hrn. Fock geschehen ist²⁾.

Hr. Biltz hat in seinem Lehrbuche: Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, meine Methode der Molekulargewichtsbestimmung in ausführlicher und durchaus sachgemässer Weise besprochen.

Gelegentlich eines Referates über jenes Lehrbuch hat Hr. Ostwald an die Kritik des meinen Methoden gewidmeten Kapitels eine Bemerkung geknüpft, auf welche Hr. Fock glaubt, sich berufen zu sollen.

Ich kann jene allgemeine Bemerkung des Hrn. Ostwald nicht besser widerlegen als dadurch, dass ich die Herren Fachgenossen, welche sich ein Urtheil bilden wollen, auf die Darstellungen meiner Methoden in dem Lehrbuche von Biltz verweisen möchte.

Was schliesslich den Einwand des Hrn. Fock gegen Küster's Arbeiten betrifft, so glaube ich zu der Annahme berechtigt zu sein, dass Hr. Küster diesen Einwand nicht anerkennt.

Organ.-Chem. Labor. d. Techn. Hochsch. Berlin.

¹⁾ Man wolle mir nicht einwenden, dass ich die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes läugne, ich glaube vielmehr, dass jene Formel nur deshalb nicht gilt, weil die Ionisation nicht ganz so verläuft, wie Arrhenius annimmt.

²⁾ Bezüglich weiterer Bedenken gegen Hrn. Fock's Methode verweise ich besonders auf dessen Ausführungen (Zeitschr. Physik. Chem. 25, 75 u. 76).