

## 102. I. Traube: Assoziierte Stoffe. III.

(Eingegangen am 4. Januar 1907.)

Die Frage, ob assoziierte Flüssigkeiten und assoziierte feste Stoffe als atomistische Verbindungen aufzufassen sind, erscheint mir hinreichend wichtig, um die Ergebnisse, zu denen in dieser Hinsicht die in der voranstehenden Abhandlung entwickelte Theorie führt, in einer besonderen Mitteilung zu besprechen.

Beschäftigen wir uns zunächst mit dem Elektronenraume derartiger Verbindungen, so ergibt sich, daß unter der Annahme zweiwertigen Sauerstoffs, in Verbindungen, wie Methylalkohol und Ameisensäure, diese Verbindungen sich für die verschiedensten Temperaturen durchaus anormal verhalten; die Quotienten  $\frac{b-M_2}{n}$  sind nicht, wie bei den normalen Stoffen konstant, sondern etwa im Verhältnisse des Assoziationskoeffizienten größer, und wenn man unter Berücksichtigung dieser bisher nur in sehr roher Annäherung bestimmten Koeffizienten das Sauerstoffatom vierwertig annimmt, so verschwindet einigermassen die Anormalität dieser Verbindungen. Man wäre daher versucht, wenn nur der Elektronenraum in Betracht käme, diese Verbindungen atomistisch zu deuten.

Für normale C-, H-, O-, N-haltige Verbindungen hatten wir beispielsweise gefunden, daß der Quotient  $\frac{v-M_2}{n}$  beim absoluten Nullpunkte zwischen den Grenzwerten 1.65 und 1.78 schwankt; dahingegen ergeben sich bei der Annahme zweiwertigen Sauerstoffs für die folgenden assoziierten Stoffe die in der Tabelle enthaltenen Werte:

	$\frac{v-M_2}{n}$	A
Methylalkohol . . . . .	2.16	2.5
Äthylalkohol . . . . .	2.01	1.8
Ameisensäure . . . . .	2.03	2.0
Essigsäure . . . . .	1.93	1.6
Äthylformiat . . . . .	1.84	1.3
Aceton . . . . .	1.86	1.4

In der letzten Spalte finden sich die, wie erwähnt, nach früheren Methoden in sehr roher Weise berechneten Assoziationsfaktoren<sup>1)</sup>, und

<sup>1)</sup> I. Traube, diese Berichte **30**, 273 [1897] und Walden, Zeitsch. f. physikal. Chem. **46**, 103 [1903], **54**, 129 [1906], **55**, 207 [1907].

wenn man unter Berücksichtigung derselben und der Annahme, daß das Sauerstoffatom 4-wertig sei, die Quotienten  $\frac{v-M_{\alpha}}{n}$  berechnete, so könnte man, wie erwähnt, fast zu der Vermutung gelangen, daß es sich hier um atomistische Verbindungen handelt.

Einer solchen Annahme widerspricht aber durchaus das Verhalten in Bezug auf die übrigen Raumgrößen.

In Bezug auf die Innenräume verhalten sich stark assoziierte Verbindungen, wie Glycerin, Äthylalkohol, Milchsäure usw., ganz normal. Unter der Annahme 2-wertigen Sauerstoffs ergaben sich Sterenwerte wie 0.785, 0.796 bzw. 0.795, während der mittlere Sterenwert für normale Verbindungen = 0.787 ist. Andere assoziierte Stoffe zeigen zwar etwas höhere Sterenwerte, so beispielsweise Methylalkohol 0.816, Aceton 0.802 usw., aber wenn man beispielsweise für Methylalkohol unter Berücksichtigung des Assoziationsfaktors und der Annahme 4-wertigen Sauerstoffs den Quotienten  $\frac{M_{\alpha}}{n}$  berechnet, so erhält man den Wert 0.69, also einen Wert, welcher sich von dem normalen Sterenwerte 0.785 durchaus unterscheidet.

Diese Tatsache allein weist darauf hin, daß assoziierte Stoffe doch keineswegs als atomistische Verbindungen zu deuten sind. Indessen weit mehr noch bestärkt mich in dieser Auffassung das Verhalten der Kovolumina, d. h. der Größen  $v-b$ .

Die vorhergehende Abhandlung hatte ergeben, daß bei den normalen Siedepunkten und ebenso wohl auch übereinstimmenden Temperaturen assoziierte Stoffe sich in Bezug auf das molekulare Kovolumen ebenso verhalten, wie die nicht assoziierten Verbindungen. Die Kovolumina verhalten sich wie die Valenzzahlen.

Dahingegen zeichnen sich bei gewöhnlicher Temperatur assoziierte Stoffe durch besonders kleine Kovolumina aus; wie ich erwähnte, hat von 2 isomeren Stoffen stets der assoziiertere Stoff auch das geringere Kovolumen. Da nun das molekulare Kovolumen dem inneren Drucke umgekehrt proportional ist, so gelangen wir zu der Auffassung, daß die sogenannten assoziierten Stoffe Verbindungen sind, welche unter einem größeren inneren Drucke stehen, als die normalen Stoffe. Die inneren Drucke  $\frac{a}{v^2}$  gehen hiernach den Assoziationsfaktoren parallel, wie dies die folgende kleine Zusammenstellung<sup>1)</sup> zeigt.

<sup>1)</sup> I. Traube, Ann. d. Phys.. [4] 5, 552 [1901].

	$(v-b)_{273}$	$\frac{a}{v^2}$	A
	in ccm	in Atm.	
Pentan . . . . .	25.5	880	1.0
Octan . . . . .	30.2	740	1.0
Benzol . . . . .	16.2	1390	1.1
Äthyläther . . . . .	22.5	990	1.0
Methylformiat . . . . .	13.1	1720	1.6
Äthylacetat . . . . .	19.6	1140	1.2
Methylalkohol . . . . .	6.5	3450	2.5
Äthylalkohol . . . . .	10.4	2160	1.8
Propylalkohol . . . . .	12.5	1800	1.7
Essigsäure . . . . .	9.7	2310	1.6

Es ist mir hiernach sehr zweifelhaft, ob dem Assoziationskoeffizienten diejenige Bedeutung zukommt, welche man demselben im allgemeinen zuschreibt, d. h. ob man ein Recht hat, für assoziierte Stoffe ein Gleichgewicht verschieden großer Moleküle anzunehmen. Die verschiedenen Methoden, welche bisher zur Berechnung der Assoziationsfaktoren Anwendung fanden (molekulare Oberflächenenergie, Verdampfungswärme usw.) scheinen mir ebensowohl mit der Annahme vereinbar zu sein, daß es sich hier nur um Flüssigkeiten handelt, deren Moleküle unter einem besonders großen, inneren Drucke stehen.

Daß derartige Stoffe, wie beispielsweise Essigsäure, beim Uebergange in den Gaszustand zuweilen zur Bildung von Doppelmolekeln neigen, wird nicht weiter auffallen. Die Tatsache, daß assoziierte Stoffe in assoziierenden Lösungsmitteln leicht in einfache Molekeln gespalten werden, während nicht assoziierende Lösungsmittel die betreffenden Stoffe meist in Form von Doppelmolekeln enthalten, würde vom Standpunkte unserer Annahme besagen, daß Flüssigkeiten von großem inneren Drucke gelöste Stoffe von gleichfalls größerem inneren Drucke leicht in einzelne Moleküle spalten, während Flüssigkeiten von kleinerem inneren Drucke die gegenteilige Wirkung ausüben. Ebenso haben in erster Linie Lösungsmittel von größerem inneren Drucke die Fähigkeit, Salze usw. zu dissoziieren. Mir scheint es, daß diese Annahme vor der üblichen den Vorzug verdient; jedenfalls glaube ich gezeigt zu haben, daß man die assoziierten Verbindungen nicht den atomistischen Stoffen gleichstellen darf.

Ich zweifle nicht, daß auch auf dem Gebiete der komplexen Verbindungen die hier besprochene Theorie manches klären wird.