

316. I. Traube: Volumchemische Betrachtungen über Aggregationskräfte.

(Eingegangen am 15. Juli 1927.)

Die Frage nach dem Aufbau von Stoffen mit großen Molekeln hat in neuerer Zeit ein erhebliches Interesse erlangt. Die Annahme, daß der Aufbau von Stoffen, wie Cellulose, die Proteine und selbst der Kautschuk, nicht im Sinne der alten Struktur-Chemie zu deuten sind, sondern daß diese großmolekularen Stoffe sich, entsprechend den Annahmen von Heß u. a., aus kleineren Bausteinen durch Aggregation gebildet haben, findet in erster Linie bei den Physiko-Chemikern und insbesondere Kolloid-Chemikern immer mehr Anhänger.

Hier tritt aber die Frage in den Vordergrund: Wodurch unterscheiden sich denn die Aggregationskräfte im Wesen und Wirkung von den eigentlichen Valenzkräften? Daß das Wesen dieser Kräfte, die wir auch mit dem Namen Valenz- und Nebervalenz-Kräfte zu bezeichnen pflegen, in letzter Linie identisch ist, nimmt wohl ein jeder an; immerhin mögen die folgenden Betrachtungen dazu dienen, uns die verschiedene Wirkung volumchemisch zu veranschaulichen.

Zunächst für den Gaszustand gilt bekanntlich die Zustandsgleichung von van der Waals. Danach setzt sich das Volumen zusammen aus zwei Größen: dem Eigenvolumen der Molekeln, der Größe b und dem Covolumen $v-b$. Van der Waals wandte diese Gleichung an für den Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustand, und von mir¹⁾ wurde gezeigt, daß das Volumen der Flüssigkeiten und der festen Stoffe sich allgemein aus diesen beiden Größen aufbaut.

Es wurde gezeigt, daß die Betrachtungsweise von H. Kopp, welcher das Volumen einer flüssigen Verbindung nur aus einer Summe von Atomräumen aufbaut, nicht richtig ist, sondern daß ein Covolumen hinzukommt. Während das Covolumen im Gaszustande pro Mol bei 0° und 76 cm allgemein 22300 ccm beträgt, wurde das molekulare Covolumen für die nicht assoziierten Flüssigkeiten zu etwa $20-35$ ccm berechnet, woraus sich in Übereinstimmung mit anderen Berechnungen der innere Druck $\frac{a}{v^2}$ zu etwa $600-1100$ Atm. berechnet. Für die nach der Methode von Ramsay und Shields und nach anderen Methoden untersuchten assoziierten Flüssigkeiten sind die Covolumina wesentlich kleiner. Sie schwanken zwischen den Größen von etwa $5-25$ ccm pro Mol, und die Größe der Covolumina erwies sich als parallelgehend den nach der obigen Methode berechneten Assoziationsfaktoren. Die aus einer früheren Mitteilung in diesen „Berichten“²⁾ entnommene kleine Tabelle sei auf S. 1816 wiedergegeben.

Danach sind assoziierte Stoffe solche Stoffe, welche unter einem höheren Binnendruck stehen, und die Frage mag hier offen bleiben, ob es richtig ist, daß wir beispielsweise im homogenen Äthylalkohol Doppelmolekeln annehmen sollen. Es genügt die Annahme, daß die Molekeln derartiger assoziierter Stoffe infolge der Restvalenzen einen stärkeren inneren Druck auf-

¹⁾ I. Traube, Ann. Physik [4] 8, 207 [1902]; Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. 7, 199 [1905], 11, 231 [1909].

²⁾ I. Traube, B. 40, 734 [1907].

	$(v-b)_{279}$	a/v^2 Atm.	Assoz.-Fakt.
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

einander ausüben, und wir würden hiernach die Wirkung der Aggregationskräfte, gleichgültig, welche der beiden obigen Annahmen wir bevorzugen, darin sehen, daß nicht die Atome der Einzelmolekeln zu größeren Verbänden kettenartig zusammentreten, sondern daß die abgeschwächten Kräfte nur ausreichen, um die Covolumina entsprechend zu verkleinern. Wie zwei Gummibälle einander eindrücken können, so ist es auch mit den Molekeln. Das wurde insbesondere ja auch gezeigt für die Ringschließung, insofern für die verschiedenen Ringe in organischen Verbindungen ganz entsprechend der Baeyerschen Spannungstheorie ein entsprechendes Volumdekrement abzuziehen ist.

Damit erscheint mir der Unterschied der Aggregationskräfte und der eigentlichen Valenzkräfte gekennzeichnet. Die Kräfte sind wesensidentisch, aber die Aggregationskräfte wirken nicht als Bindekräfte von Atom zu Atom, sondern ihr Wirken erstreckt sich nur auf die mehr oder weniger große Verkleinerung des Covolumens. Der Grad dieser Verkleinerung des Covolumens kann allerdings, wie bei manchen Flockungsvorgängen der Kolloide oder auch der Submikronen-Bildung aus Einzelatomen, nach Null hin tendieren.

317. A. Frumkin und A. Donde: Über hydrolytische Adsorption an Platinmohr und Kohle.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Karpow-Institut für Chemie, Moskau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1927.)

Wie Frumkin und Obrutschewa¹⁾ vor kurzem zeigen konnten, muß ein fester Körper, der sich wie eine Wasserstoff-Elektrode verhält und eine genügend große Oberfläche besitzt, hydrolytisch adsorbieren. Die Potentialdifferenz zwischen einem solchen Körper und der Lösung kann sich nämlich nur in der Weise einstellen, daß H-Ionen aus der Lösung auf dem festen Körper niedergeschlagen oder vom Körper in die Lösung geschickt werden. Im ersten Falle werden die positiven Ladungen der Oberfläche Anionen aus der Lösung anziehen, so daß im ganzen eine bestimmte Menge Säure aus der Lösung verschwindet; wenn die ursprüngliche Lösung neutral war, wird sie jetzt alkalisch. Im zweiten Falle ziehen die negativen Ladungen der Oberfläche Kationen aus der Lösung an, und an der Stelle der aus der Lösung verschwundenen Kationen treten H-Ionen in der Lösung auf; eine ursprünglich

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **158**, 84 [1926].