

### Die Theorie der elektrolytischen Dissociation.

Von Privatdocent Dr. **Max Roloff**, Halle a/S.

Aus den Kreisen praktischer Chemiker ist mehrfach die Aufforderung an mich herangetreten, Aufklärung über das Wesen der elektrolytischen Dissociation und über die Grundlagen der Ionentheorie zu geben. Es erscheint mir deshalb angebracht, das zu Vorträgen im Bezirksverein deutscher Chemiker für Sachsen und Anhalt und im Chemikerverein zu Stassfurt zusammengestellte Material auch weiteren Kreisen zugänglich zu machen. An Lehrbüchern der physikalischen Chemie und der Elektrochemie ist ja freilich kein Mangel, aber das darin behandelte Gebiet ist so gross, dass Viele durch die zur Verarbeitung erforderliche Mühe abgeschreckt werden, die nur sehen wollen, was an den modernen Theorien eigentlich daran ist und ob ein eingehendes Studium sich für sie verlohnen würde.

Die vorliegende Darstellung ist deshalb in erster Linie nicht darauf berechnet, wissenschaftlich neue Thatsachen ans Licht zu bringen oder das bisher vorliegende Material in lückenloser Vollständigkeit wiederzugeben, sie soll nur aus der Fülle des letzteren das herausgreifen, was zur Erläuterung der Grundbegriffe und ihrer Anwendungen auf Fragen der täglichen chemischen Praxis dienen kann.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation hat seit ihrer Begründung, oder richtiger gesagt, seit ihrer präzisen Formulirung durch Arrhenius i. J. 1887, viele Anhänger und mehr Feinde gefunden. „Die Forderung, Lösungen von Stoffen, wie Chlorwasserstoff, Chlorkalium, Kaliumhydroxyd, die man als durch die stärksten Verwandtschaften verbunden ansah, als in ihren Lösungen zerfallen anzusehen, und zwar als ziemlich vollständig dissociirt, fand zunächst vielfachen Widerspruch, der um so leidenschaftlicher geltend gemacht wurde, je weniger die Gegner von der Theorie, die sie bekämpften, und ihren Grundlagen verstanden hatten.“ Diese Worte von W. Ostwald<sup>1)</sup> haben leider auch heute von ihrer Gültigkeit noch nichts verloren. Die Theorie hat allerdings etwas an

sich, das allem „chemischen Gefühl“ widerspricht, und naturgemäss versteht Niemand sich leicht dazu, mit den altgewohnten Anschauungen zu brechen und neue anzunehmen, deren Unhaltbarkeit „auf den ersten Blick einleuchtet“. Von dem ernstesten Naturwissenschaftler muss man aber verlangen, dass er sich nicht durch Autoritätenglauben bestechen lässt, sondern alle, auch die scheinbar gewagtesten Hypothesen objectiv prüft, und dass er nicht nach unbestimmten Gefühlen und oberflächlich vorgefassten Meinungen, sondern nach der Logik der experimentell gefundenen Thatsachen sein Urtheil bildet.

Es soll deshalb im I. und II. Theil dieser Abhandlung gezeigt werden, dass die Dissociationstheorie nicht durch das müssige Spiel einer verschrobenen Phantasie ersonnen ist, sondern dass die experimentelle Arbeit eines halben Jahrhunderts sie als logische Consequenz nach sich zog.

Im III. und IV. Theil soll geschildert werden, wie das auf verschiedenen unabhängigen Wegen gefundene, aber bis dahin nur zaghaft und unbestimmt ausgesprochene Resultat mit grosser Kühnheit scharf präcisirt, die Theorie darauf gegründet, weiterentwickelt und gegen die zahlreichen mehr oder minder überlegten Einwendungen vertheidigt wurde.

Der V. Theil soll sich mit den Anwendungen der Ionentheorie auf specielle chemische Probleme beschäftigen und den Beweis für die unverkennbare praktische Überlegenheit der „modernen“ Anschauungen über die älteren erbringen.

### I. Begründung der Dissociationstheorie. Aus den Leitfähigkeitsserscheinungen der Elektrolyte.

Die von Davy<sup>2)</sup> und vor ihm schon von Anderen<sup>3)</sup> beobachtete Thatsache, dass elektrisch leitende Flüssigkeiten (Lösungen und geschmolzene Salze) durch den Strom zersetzt werden, legte diesem den Gedanken nahe, dass wohl eine Beziehung zwischen der chemischen Verwandtschaft und den

<sup>2)</sup> Davy, Gülb. Ann. 7, 114 u. ff., besd. 28, 1 u. 161 (1808).

<sup>3)</sup> Nicholson und Carlisle, Nichols. Journ. of nat. phil. 4, 179 (1800).

<sup>1)</sup> Lehrb. d. allg. Chemie. 2. Aufl. Bd. II, 1, 543.

elektrischen Kräften bestehen müsse. Wird z. B. ein Molecül geschmolzenen Chlorkaliums durch den galvanischen Strom zerrissen, indem das K von der einen, das Cl von der andern der elektrostatisch geladenen Elektroden angezogen wird, so müssen die Atome im Molecül selbst mit entgegengesetzten elektrischen Ladungen behaftet sein, und es ergiebt sich die Hypothese von selbst, dass die chemische Affinität des K und des Cl nichts ist, als die elektrostatische Anziehung entgegengesetzt geladener Körper. Das vom negativen Pol angezogene K würde als positiv, das Cl als negativ elektrisch anzusehen sein.

Nun ist aber bei beiden Elementen im unverbundenen Zustande keinerlei freie elektrostatische Ladung bemerkbar, woher kommt dieselbe bei den verbundenen Atomen? Davy<sup>4)</sup> half sich über diese Schwierigkeit durch die zunächst ganz plausibel scheinende Annahme hinweg, dass ebenso wie ein Stück Siegellack und das reibende Tuch auch die Atome bei der Berührung entgegengesetzte Ladungen annehmen. Dann würde aber die Kraft der chemischen Affinität mit ihren energetischen Äusserungen (Wärmetönung, Lichterscheinungen u. s. w.) aus nichts geschaffen werden.

Berzelius<sup>5)</sup> glaubte sich über den Ursprung der Ladungen nicht weiter kümmern zu sollen, er nahm dieselben eben einfach als vorhanden an und um die Wirkungslosigkeit der freien Elektricitäten im unverbundenen Zustande zu erklären, stattete er jedes Atom mit zwei gleichen, aber entgegengesetzten, auf zwei Polen fixirten Ladungen aus. Dies hatte nebenbei den Vortheil, dass jedes Atom bald positiv, bald negativ auftreten und dass z. B. die beiden ausgesprochen negativen Elemente N und O sich zu der Gruppe NO<sub>2</sub> vereinigen konnten. Freilich musste immer ein negativer Überschuss dabei herauskommen, um die Zersetzung durch den galvanischen Strom zu erklären, und die ad hoc gemachte Annahme, dass immer die eine der beiden Ladungen jedes Atoms doch etwas stärker wäre als die andere, bringt uns genau auf den Standpunkt von Davy zurück.

Die Anschauung, dass der galvanische Strom die Salze in zwei Bestandtheile zerlegt, ein Oxyd und ein Säureanhydrid, die nach den Elektroden wandern, dort entladen werden und mit je einem Molecül Wasser freie Basis und freie Säure bilden, machte

Berzelius bekanntlich zur Grundlage seiner dualistischen Theorie, die die unumstrittene Herrschaft behauptete, bis Liebig's<sup>6)</sup> Arbeiten über die Natur der Säuren ihre Unhaltbarkeit erwiesen. Eine Folgerung der Berzelius'schen Theorie war die Annahme, dass die Halogene Sauerstoffverbindungen sein müssten, indem bei der Elektrolyse von NaCl die Basis NaOH an der Kathode und HCl an der Anode entsteht, und die HCl somit aus einem Säureanhydrid und 1 Mol. H<sub>2</sub>O zusammengesetzt, also das Chlor sauerstoffhaltig sein müsste. Erst die Untersuchungen von Daniell<sup>7)</sup> brachten hier Aufklärung, indem dieser aus der Anwendung des Faraday'schen Gesetzes nachwies, dass NaSO<sub>4</sub> — wie man damals statt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schrieb — nicht durch den Strom in NaO und SO<sub>3</sub>, sondern in Na und SO<sub>4</sub> zerlegt wird, und dass die Bildung von NaOH an der Kathode auf einem secundären Vorgange beruht.

So weitgehend auch die Schlüsse waren, die Berzelius aus der Erscheinung der Zerreissung der Molecüle durch den elektrischen Strom und der sie bedingenden Polarität der beiden Gruppen des Molecüls zog, eine befriedigende Erklärung der Verhältnisse vermochte er nicht zu geben, und es ist anzuerkennen, dass er selbst sich darüber vollkommen klar war.

Nach ihm versuchten noch andere Forscher die Schwierigkeiten in theilweise sehr geistreicher Form hinwegzuräumen. Ampère<sup>8)</sup> z. B. gab jedem Atom im freien Zustande schon eine ihm eigenthümliche elektrische Ladung, die aber ihre Wirkung gewissermaassen versteckte, indem sie eine entgegengesetzt geladene Hülle um das Atom heranzog. Gingen zwei Atome eine chemische Verbindung ein, so neutralisirten sich die Ladungen der Hüllen unter Wärmeentwicklung, während die Kernladungen bestehen blieben. Ähnliche Hypothesen stellten Fechner<sup>9)</sup>, de la Rive<sup>10)</sup> und andere auf. Sie sollen jedoch hier nicht erörtert werden, da alle mit Leichtigkeit als unhaltbar zu erweisen sind und die Frage nach dem Ursprung der elektrischen Ladung um keinen Schritt weiter bringen.

Eine weitere Schwäche der Davy-Berzelius'schen Theorie der Elektrolyse lag in Folgendem. Die Beobachtung hatte gelehrt, dass die an beiden Elektroden abge-

<sup>6)</sup> Liebig's Annalen 26, 113 (1838).

<sup>7)</sup> Philos. Trans. 1839, I, 97. 1840, I, 109. Pogg. Ann. Erg. 1, 565 (1842).

<sup>8)</sup> Journ. de phys. 93, 450 (1821).

<sup>9)</sup> Pogg. Ann. 44, 39 (1838).

<sup>10)</sup> Traité d'Electricité 2, 814 (1856).

<sup>4)</sup> Elem. of Chemical Philos. 1812.

<sup>5)</sup> Gilb. Ann. 27, 270, 1807.

schiedenen Producte im äquivalenten Verhältniss standen, sogar wenn die Elektroden sich in räumlich getrennten Gefässen befanden. Dass stets die Bestandtheile desselben Molecüls beiderseits zu gleicher Zeit frei wurden, war ausgeschlossen. Wie war aber die gegenseitige Beeinflussung der beiden Vorgänge zu erklären? Davy selbst und andere<sup>11)</sup> glaubten die Zersetzung des Elektrolyten auf die nächste Nähe der Elektroden beschränkt, nahmen metallische Leitung der Lösung an oder sprachen sich überhaupt nicht darüber aus.

Eine bemerkenswerthe Lösung der Frage versuchte Grothuss<sup>12)</sup> zu geben. Die Molecüle bestehen aus zwei entgegengesetzt geladenen Gruppen. Sowie die Elektroden elektrisch geladen werden, richten die Molecüle sich so ein, dass sie eine Art Kette bilden, indem alle —-Pole nach der Anode, alle +-Pole nach der Kathode weisen. Die letztere entreisst dem ihr nächsten Molecül das positiv geladene Atom. Der negative verwaiste Rest entschädigt sich durch das positive Atom seines nächsten Nachbarn und so fort, bis an der Anode ein negatives Atom übrig bleibt, das dort entladen wird. Die neugebildeten Molecüle führen nun sämmtlich eine halbe Drehung aus und der Process beginnt von Neuem. Man versteht zwar nicht recht, warum in einer sehr verdünnten HCl-Lösung sich nur die HCl-Molecüle und nicht auch die viel zahlreicheren H<sub>2</sub>O-Molecüle an dieser „grande chaîne“ betheiligen, und auch sonst hat die Theorie noch ihre Schwächen, z. B. im Falle, dass zwei Elektrolyten an einander grenzen, für die damalige Zeit aber schaffte sie alle Bedenken aus der Welt.

Sie enthielt zwar schon den Gedanken, dass die Elektrizität von einer Elektrode zur anderen nur unter gleichzeitiger Wanderung der Ionen transportirt wird, zum klaren Ausdruck brachte ihn aber erst Faraday<sup>13)</sup>. Dieser stellte durch zahlreiche Versuche fest, 1. dass die zersetzte Menge des Elektrolyten stets der durchgegangenen Strommenge proportional ist, 2. dass die Zersetzung verschiedener Elektrolyten in demselben Stromkreis stets im chemisch äquivalenten Verhältniss erfolgt. Faraday selbst zweifelte an der letzten Genauigkeit seiner Messungen, er hielt eine nebenherlaufende geringe metallische Leitung des Stromes nicht für ausgeschlossen,

Buff<sup>14)</sup> und Soret<sup>15)</sup> aber bestätigten das Faraday'sche Gesetz mit aller nur wünschenswerthen Schärfe. Die ausserordentlich wichtige Consequenz, welche sich aus demselben für die Theorie der Elektrolyse ergibt, ist der bindende Beweis, dass 1. die Ionen mit elektrischen Ladungen behaftet sind und 2. dass die Ladungen verschiedener Ionen im Verhältniss der chemischen Äquivalente stehen, ein Zinkion also z. B. gerade die doppelte Ladung eines Kaliumions trägt, alle einwerthigen Ionen aber gerade die gleiche (eventuell mit entgegengesetztem Vorzeichen).

Dass die Ionen mit dem Strome der Elektrizität wandern, lässt sich sogar experimentell zeigen<sup>16)</sup>. In ein U-Rohr wird die lebhaft rothe Lösung von KMnO<sub>4</sub> gefüllt (Concentration 0,510 g i. Liter, specifisch schwer gemacht durch viel H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), bis die Schenkel zur Hälfte gefüllt sind. Darüber wird vorsichtig eine Lösung von KNO<sub>3</sub> (Concentr. 0,303 g i. Liter) in beiden Schenkeln geschichtet und je eine Elektrode hinein von oben eingeführt. Die KMnO<sub>4</sub>-Lösung verdankt ihre Färbung den MnO<sub>4</sub>-Ionen. Schickt man einen Strom hindurch, so wandern diese zur Anode, die K-Ionen zur Kathode und die Grenzen der rothen Färbung verschieben sich in dem angegebenen Sinne. Die Geschwindigkeit beträgt etwa 0,0006 cm/sec bei 1 Volt Spannung pro cm Elektrodendistanz, bei höheren Spannungen entsprechend mehr. Wird der Strom dann umgekehrt, so kehrt die Färbung in die alte Lage zurück und geht nach der anderen Seite darüber hinaus.

Trotz der eminenten Verdienste, die Faraday sich um die Erforschung der Vorgänge bei der Elektrolyse erworben hat, kann man doch nicht sagen, dass er zur Aufklärung der oben erwähnten Schwierigkeiten etwas beigetragen hätte. Er fasste den Mechanismus der Zersetzung durch den Strom immer noch so auf, dass derselbe „die chemische Affinität derart modificirt, dass er ihre Wirkungsfähigkeit in der einen Richtung grösser macht, als in der anderen, so dass die Theilchen gezwungen werden, durch eine Reihe aufeinanderfolgender Zersetzungen und Wiedervereinigungen in entgegengesetzten Richtungen zu wandern“.

Der erste, der auf die Unmöglichkeit

<sup>11)</sup> Riffault u. Champré, Ann. chim. phys. 59, 83 (1807). De la Rive, ebd. (2) 28, 190 (1825).

<sup>12)</sup> Ann. chim. phys. 58, 64 (1806), 63, 20 (1808).

<sup>13)</sup> Experim. Researches in Electricity. Ser. 3, 377, 7, 783 (1833). Pogg. Ann. 32, 435 (1834).

<sup>14)</sup> Ann. Chem. Pharm. 85, 1 (1853).

<sup>15)</sup> Ann. chim. phys. (3) 42, 257 (1854).

<sup>16)</sup> Lodge, Zeitschr. phys. Chem. 11, 220. Noyes u. Blanchard, ebd. 36, 1. Speciell für diesen Versuch Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 308.

dieser Wirkungsweise des zersetzenden Stromes hinwies, war Grove<sup>17)</sup>. Er hatte eine „Gaskette“ construirt, die aus Wasserstoff und Sauerstoff mit eingetauchten Platinelektroden und verbunden durch eine Schwefelsäureschicht bestand und einen galvanischen Strom lieferte, indem die Gase in äquivalenten Mengen verschwanden, also Wasser bildeten. Mit dieser Kette konnte er Wasser zersetzen. Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff lieferte also demnach die Kraft, um äquivalente Mengen Wassermoleküle zu zerreißen. Dies ist ein offenkundiger Widerspruch.

Von demselben Gesichtspunkte ausgehend, aber in viel präciserer Weise, griff dann Clausius<sup>18)</sup> die Davy - Grothuss'sche Theorie an. Zur Zerreißen der Moleküle ist eine bestimmte Kraft erforderlich und zwar muss diese die gleiche sein für alle Moleküle derselben Gattung. Der Vorgang müsste sich also in der Weise abspielen, dass, „solange die im Stromkreise wirkende Kraft diese Stärke nicht besitzt, gar keine Zersetzung der Moleküle stattfinden könne, dass dagegen, wenn die Kraft bis zu dieser Stärke angewachsen ist, sehr viele Moleküle mit einem Male zersetzt werden müssen, indem sie alle unter dem Einfluss der gleichen Kraft stehen und fast gleiche Lage zu einander haben“. Man kann also sagen: „solange die im Leiter wirksame treibende Kraft unter einer gewissen Grenze ist, bewirkt sie gar keinen Strom, wenn sie aber diese Grenze erreicht hat, so entsteht plötzlich ein sehr starker Strom“. „Dieser Schluss widerspricht aber der Erfahrung vollkommen. Schon die geringste Kraft bewirkt einen durch abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen geleiteten Strom und die Intensität dieses Stromes wächst nach dem Ohm'schen Gesetze der Kraft proportional“.

„Demnach muss die obige Annahme, dass die Theilmoleküle eines Elektrolyten in fester Weise zu Gesamtmolekülen verbunden sind und diese eine bestimmte regelmässige Anordnung haben, unrichtig sein.“

Mit aller nur wünschenswerthen Deutlichkeit hat also Clausius hier schon den Gedanken der elektrolytischen Dissociation der Moleküle ausgesprochen, und er dürfte somit wohl als einer der Begründer der modernen Ionentheorie zu bezeichnen sein. Sein Gedanke war der, dass die Moleküle sich in fortwährender Zersetzung und Wiedervereinigung, also im kinetischen Zersetzungs-

gleichgewicht befinden, dass ein Teil also stets bereit ist, der geringsten Anziehung seitens der Elektroden zu gehorchen, ohne dass eine Zerreißen des Moleküles durch die elektrische Kraft voranzugehen braucht. Wie gross der in Dissociation befindliche Antheil aber ist, das vermochte Clausius noch nicht zu bestimmen.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Zersetzung von Elektrolyten mittels ganz schwacher Ströme durch Helmholtz<sup>19)</sup> gleichfalls untersucht und im Clausius'schen Sinne bestätigt ist. Helmholtz sagt: „Da die schwächsten vertheilenden Anziehungskräfte ebenso vollständiges Gleichgewicht der Elektricität im Innern von elektrolytischen Flüssigkeiten erzeugen, wie in metallischen Leitern, so ist anzunehmen, dass der freien Bewegung der positiv und negativ geladenen Ionen keine anderen (chemischen) Kräfte entgegenstehen, als allein ihre elektrischen Anziehungs- und Abstossungskräfte.“ Sowie die Anziehung der Elektroden auf die Ionen zu wirken aufhört, werden sie sich „ohne in Betracht kommende Arbeitsleistung“ wieder zu Molekülen vereinigen.

Einige Jahre früher als Clausius hatte auch Williamson<sup>20)</sup>, um die Vorgänge der Ätherbildung zu erklären, die Hypothese aufgestellt, dass z. B. in der HCl „jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben einem Atom Chlor bleibe, mit dem es zuerst verbunden war, sondern dass ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen stattfindet.“ Die Ansicht Williamson's scheint nicht sonderlich viel Anhänger gefunden zu haben, sie nahm die Grundlage des heute allgemein anerkannten Massenwirkungsgesetzes eben zu früh voraus. Clausius kannte die Arbeit übrigens und hat sie auch in seinen Schriften erwähnt. Als Unterschied zwischen seiner Anschauung und derjenigen Williamson's hebt er hervor, dass jener einen fortwährenden Zerfall aller Moleküle mit darauffolgender Wiedervereinigung annimmt, während es für seine Theorie schon genügt, wenn ein Theil der Moleküle im Zersetzungsstande befindlich ist, dessen Grösse abhängt von der Art des Lösungsmittels und der Temperatur.

Zur gleichen Zeit etwa war Hittorf<sup>21)</sup> mit seinen Untersuchungen der Überföhrungserscheinungen beschäftigt, d. h. der Concen-

<sup>17)</sup> Phil. Mag. 27, 348, 1845.

<sup>18)</sup> Pogg. Ann. 101, 338 (1857).

<sup>19)</sup> Wied. Ann. 11, 737 (1880).

<sup>20)</sup> Lieb. Ann. 77, 37, 1851.

<sup>21)</sup> Pogg. Ann. 89, 117 u. 177. 98, 1. 103, 1. 106, 337 u. 513 (1853–59).

trationsänderungen, die in den Elektrolyten beim Stromdurchgange in Folge der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen auftreten. Er war zu ähnlichen Resultaten gelangt wie Clausius und schloss sich dessen Ansicht vollkommen an. Er sagt darüber<sup>22)</sup>: „Der Schluss, zu dem er aus diesen Prämissen gelangt, ist unbestreitbar. Das Faraday'sche Gesetz, welches für die schwächsten Ströme sich als gültig erwiesen, tritt in Widerspruch mit den Vorstellungen der heutigen Chemie über die Beschaffenheit eines flüssigen zusammengesetzten Körpers. Die Ionen eines Elektrolyten können nicht in fester Weise zu Gesamtmoleculen verbunden sein und diese in bestimmter regelmässiger Anordnung bestehen.“

Während Clausius für alle Elektrolyte die Möglichkeit gelehrt hatte, dass der Strom die zur Aufhebung der chemischen Verwandtschaft nöthige Arbeit leiste, differencirte Hittorf<sup>23)</sup> diesen Einwand gewissermassen. „Unter den Elektrolyten besitzen diejenigen, deren Ionen durch eine im chemischen Sinne schwache Verwandtschaftskraft vereinigt sind, keineswegs das bessere Leitungsvermögen. . . . . Zu den bestleitenden Salzen gehören die des Kaliums, Natriums, wie KCl, NaCl, KSO<sub>4</sub>, NaSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, während die Verbindungen des Quecksilbers (HgCl, HgJ, HgBr, HgCy) einen nicht viel geringeren Widerstand als das reine Wasser besitzen. Die Chemie betrachtet aber die Bestandtheile des Chlorkaliums als durch eine der grössten Verwandtschaftskräfte vereinigt, Quecksilberchlorid wird von ihr zu den schwächeren Verbindungen gezählt.“

Diese Thatsache lässt sich experimentell in folgender Weise sehr anschaulich darstellen<sup>24)</sup>. Zwei verticale enge Glasylinder werden mit je einer festen Elektrodenplatte am Boden und einer zweiten in der Längsrichtung dagegen verschiebbaren versehen. Die Cylinder werden in denselben Stromkreis parallel geschaltet, in jeden Zweig vor den Cylinder eine Glühlampe mit geringem Widerstande (also für geringe Spannung). In einen Cylinder wird  $\frac{1}{10}$ -N. KCl-Lösung gefüllt, in den andern  $\frac{1}{10}$ -N. HgCl<sub>2</sub>-Lösung. Wird die elektromotorische Kraft des Stromkreises allmählich gesteigert, so fängt die Lampe im KCl-Zweige eher an zu leuchten, als die andere bei gleicher Stellung der Elektroden. Im HgCl<sub>2</sub>-Kreise muss man die

Elektrodenabstand ganz bedeutend vermindern, ehe die Lampe zum Glühen kommt, denn der Widerstand der HgCl<sub>2</sub>-Lösung verhält sich zu der KCl-Lösung wie 11,19 : 0,147<sup>25)</sup> unter entsprechenden Verhältnissen.

Von Magnus<sup>26)</sup> war behauptet worden, dass in einer gemischten Lösung von KCl und KJ nur das (chemisch) leichter zersetzbare KJ den Strom leite, Hittorf<sup>27)</sup> wies aber die fast genau gleichmässige Betheiligung beider Salze an der Stromleitung experimentell nach und lieferte damit den schlagenden Beweis, dass von einer Zerreissung der Molecüle durch den Strom keine Rede sein kann, dass die Ionen sich vielmehr freiwillig durch Dissociation bilden müssen.

Hittorf und Clausius hatten bereits vorausgesagt, dass ein ausgedehntes Material von Leitfähigkeitsmessungen wichtige Aufschlüsse geben würde. Leider waren solche nicht mit der nöthigen Sicherheit auszuführen, bis F. Kohlrausch<sup>28)</sup> durch Anwendung von Wechselstrom und Telephon in der Wheatstone'schen Brücke die geeignete Methode schuf. Das für unsere Betrachtung wichtige theoretische Resultat von Kohlrausch ist das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen<sup>29)</sup>. Es ergab sich nämlich, dass bei entsprechenden Verdünnungen die Differenzen ähnlicher Leitfähigkeiten gleich waren, z. B. KNO<sub>3</sub> — KCl = NaNO<sub>3</sub> — NaCl und KCl — NaCl = KBr — NaBr. Konnten auch die einzelnen Antheile der Ionen hieraus noch nicht isolirt werden, so war doch klar zu erkennen, dass die Leitfähigkeit sich stets aus zwei Factoren zusammensetzt, die den Ionen in allen Fällen eigenthümlich sind und nicht beeinflusst werden durch die Natur des andern zum Molecul gehörenden Bestandtheils. Kohlrausch zog hieraus den Schluss, dass die Ionen während ihrer Wanderung frei sind und nicht in Moleculen gebunden.

Gleichfalls aus den Leitfähigkeiterscheinungen ergibt sich noch ein weiterer Einwand gegen die alte Davy-Grothuss'sche Hypothese, auf den schon vorher Andere, mit

<sup>23)</sup> Leitfähigkeit des KCl = 11,19 nach Kohlrausch. W. A. **50**, 385 (1893). Leitfähigkeit des HgCl<sub>2</sub> = 0,147 nach Grothian. W. A. **26**, 161 (1885).

<sup>26)</sup> Pogg. Ann. **102**, 1 (1857).

<sup>27)</sup> Pogg. Ann. **103**, 1 (1858).

<sup>28)</sup> Pogg. Ann. **138**, 280 (1869). Wied. Ann. **11**, 653 (1880) **49**, 225 (1893).

<sup>29)</sup> Götting. Nachr. 1876, 213. Wied. Ann. **6**, 167 (1879).

<sup>22)</sup> Pogg. Ann. **103**, 1 (1858).

<sup>23)</sup> Pogg. Ann. **106**, 337 (1859).

<sup>24)</sup> Nach Noyes u. Blanchard, Journ. Am. Chem. Soc. **22**, 726.

besonderer Schärfe aber Arrhenius<sup>30)</sup> hingewiesen hat. Nach der Grothuss'schen Anschauung vom fortwährenden Austausch der Ionen unter den Moleculen müsste dieser um so leichter vor sich gehen, je dichter die Moleculé des Elektrolyten angeordnet sind, je concentrirter also die Lösung ist. Die Beobachtung lehrt aber, dass ganz im Gegentheil die Leitfähigkeit einer  $\frac{1}{1000}$  normalen Lösung nicht kleiner ist, als der tausendste Theil derjenigen einer normalen Lösung, sondern ausnahmslos grösser. Mit der Theorie der Dissociation steht dies im vollen Einklange, wie wir später sehen werden.

Unsere bisherige Betrachtung hat uns also gezeigt, dass die alte Annahme von einer Zerreiſung der Moleculé durch den galvanischen Strom auf Schwierigkeiten und unlösbare Widersprüche mit den experimentellen Thatsachen stösst und dass diese mit Nothwendigkeit zu der Dissociationshypothese hinführen, nach welcher in der Lösung eines Elektrolyten die Moleculé zum Theil in Ionen zerfallen sind und zwar auffallender Weise gerade um so mehr, je stärker die chemische Verwandtschaftskraft, die sie zusammenhalten sollte, von der alten chemischen Theorie angenommen wird.

„Es ist hohe Zeit, dass aus den Lehrbüchern der Physik und der Chemie die Irrthümer, welche die Autorität von Berzelius hineingebracht hat, verschwinden. . . . Die Chemie der Zukunft kehrt niemals zur elektrochemischen Theorie von Berzelius oder einer ähnlichen zurück. Dagegen wird sie den Thatsachen der Elektrolyse und ihren unerbittlichen Consequenzen Rechnung tragen müssen.“

So schrieb Hittorf vorahnend schon im Jahre 1878.

## II. Begründung der Dissociationstheorie aus den anomalen osmotischen Drucken, Dampfdrucken, Siedepunkten und Gefrierpunkten.

In der zweiten Gruppe von Erscheinungen, die zur Dissociationshypothese geführt haben, sind in erster Linie die anomalen osmotischen Drucke der Salzlösungen zu nennen. Um die Beweiskraft dieser Ausnahmefälle für unsern Zweck hervortreten zu lassen, wird es sich empfehlen, die Theorie des osmotischen Druckes in kurzen Zügen zu skizziren.

Wenn wir Wasser über eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff schichten, so wird ein Theil des Jodes allmählich auch in das Wasser übergehen. Diese Diffusion kommt dadurch zu Stande, dass die Jodmoleculé bei ihren lebhaften Bewegungen im Schwefelkohlenstoff auf die Grenze beider Flüssigkeiten treffen, diese durchbrechen und im Wasser weiterwandern. In ganz analoger Weise werden einige der nunmehr im Wasser gelösten Jod-Moleculé auch den Rückweg in den Schwefelkohlenstoff finden und nach unendlich langer Zeit — die wir freilich durch Umschütteln sehr abkürzen können — wird sich ein kinetisches Gleichgewicht der Jodvertheilung in der Weise herstellen, dass gleichviel Jod-Moleculé die Grenzfläche hin- und zurück passiren. Die beiden Jodconcentrationen im Schwefelkohlenstoff und im Wasser sind dabei durchaus nicht dieselben, sondern die erstere ist wesentlich grösser, und vielleicht können wir uns die Thatsache, dass trotzdem dieselbe Anzahl Jod-Moleculé in beiden Richtungen die Grenze passiren, durch die Annahme erklären, dass das Jod sich im Wasser schwerer zu bewegen vermag oder von diesem weniger (in Folge der Reibung) festgehalten wird, als vom Schwefelkohlenstoff.

Bringen wir zu der schon vorhandenen und im bestimmten Verhältniss vertheilten Jodmenge noch eine zweite Portion Jod in das System hinein, so gelten für diese genau dieselben Betrachtungen und ohne Rücksicht auf den vorhandenen Jodbestand wird die Vertheilung in genau dem gleichen Verhältniss erfolgen, das ja nur durch die Fähigkeiten beider Flüssigkeiten das Jod zurückzuhalten bedingt ist, nicht durch die absolute Anzahl der Jodmoleculé.

Wir erhalten so den Satz, dass das Verhältniss der Jodconcentrationen in  $H_2O$  und in  $CS_2$  stets das gleiche bleibt, unabhängig von der Grösse der Concentrationen selbst. (Vertheilungssatz von Berthelot und Jungfleisch<sup>31)</sup>, präcisirt von Nernst<sup>32)</sup>.) Nebestehende Tabelle giebt Versuche von Berthelot und Jungfleisch<sup>33)</sup> wieder, die den Satz gut bestätigen.

Das Verhältniss muss bei derselben Temperatur ( $15^\circ$ ) natürlich das gleiche bleiben, wenn wir die Concentrationen bis zur beiderseitigen Sättigung vermehren, oder umgekehrt: Der Vertheilungsfactor ist nichts als

<sup>31)</sup> Berthelot und Jungfleisch, Ann. Chim. Phys. (4) 26, 396, 408 (1872).

<sup>32)</sup> Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 8, 110 (1891).

<sup>33)</sup> Berthelot und Jungfleisch, Compt. Rend. 69, 338.

<sup>30)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 631 (1887).

das Verhältniss der beiden maximalen Löslichkeiten.

g Jod in		Verhältniss
10 ccm H <sub>2</sub> O	10 ccm CS <sub>2</sub>	
0,0041	1,74	1 : 420
0,0032	1,29	: 400
0,0016	0,66	: 410
0,0010	0,41	: 410
0,00017	0,076	: 440

Die Bedingung bei der Ableitung des Vertheilungssatzes war, dass die beiden Lösungsmittel sich nicht (wesentlich) vermischen und dass sie eine scharfe Grenzfläche bilden. Wenn sie dies nicht thun, kann man sie eventuell durch eine dritte Schicht trennen, z. B. das System: Schwefelkohlenstoff, Wasser, Benzol benutzen<sup>34)</sup>. Eine zuerst im Schwefelkohlenstoff gelöste Jodmenge wird durch das Wasser hindurch auch in das Benzol einwandern und das schliessliche Vertheilungsverhältniss zwischen CS<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> wird durch die Zwischenschicht durchaus nicht beeinflusst, wie besonders im Falle der vollkommenen Sättigung aller drei Schichten mit Jod leicht ersichtlich ist.

Der einfachste Fall ist dann der, wo das Medium auf beiden Seiten einer für dasselbe undurchlässigen Schicht das gleiche ist, z. B. Luft auf beiden Seiten einer Wasserlamelle (Seifenblase). Einen sehr instructiven Versuch können wir folgendermaassen anstellen. Wir bringen auf den Boden eines Glasgefässes eine Schicht Seifenwasser und erzeugen durch Einleiten von Luft Seifenblasen. Leiten wir dann einen Kohlensäurestrom in das Gefäss, so dass die Luft über den Seifenblasen stark kohlensäurehaltig wird, so bemerken wir, wie die Seifenblasen sich zunehmend ausdehnen dadurch, dass zu der in ihnen abgeschlossenen Luft noch Kohlensäure von aussen durch die Wandung hinzudiffundirt, weil die Kohlensäure, die in der äusseren Luft in grosser, in der inneren Luft nur in kleiner Concentration vertreten ist, sich in beiden Luftvolumen gleichmässig zu vertheilen sucht, denn der Vertheilungssatz muss hier natürlich 1 : 1 sein.

Die Wasserlamelle hat auf das Vertheilungsverhältniss — ebenso wie die oben erwähnten Zwischenschichten — keinerlei Einfluss. Sie wirkt nur als „halbdurchlässige Wand“, indem sie der Kohlensäure freien Durchtritt gestattet, nicht aber der Luft. Diese Halbdurchlässigkeit beruht dar-

auf, dass die Kohlensäure sich leicht in Wasser löst, die Luft aber fast gar nicht<sup>35)</sup> und der ganze Vorgang der „Osmose“ stellt sich dar als eine zweimalige Anwendung des Vertheilungssatzes für Kohlensäure auf die Systeme: Aussenluft—Wasserlamelle, Wasserlamelle—Innenluft. Dass die Halbdurchlässigkeit durch die Porengrösse der Seifenblase bedingt wäre, die Kohlensäuremoleküle (Molecularvol. ca. 27) durchlassen, Luftmoleküle (Molecularvol. ca. 14) aber nicht, wird wohl Niemand behaupten.

Solcher halbdurchlässigen Wände sind bisher eine ganze Anzahl bekannt. So lassen z. B. Platinblech und noch besser Palladiumblech den Wasserstoff weit leichter als andere Gase hindurch<sup>36)</sup>. Auch hier liegt dem Vorgange erwiesener Maassen die Löslichkeit des Wasserstoffs in den Metallen zu Grunde<sup>37)</sup>, und zwar genauer wohl die Löslichkeit der in Einzelatome zerfallenen Moleküle<sup>38)</sup>. Thierische Membranen lassen Wasser durch, Äthylalkohol aber nicht, wie durch zahlreiche Versuche von Parrot, Magnus, Liebig, Jolly und Andere lange bekannt geworden ist. Eine Gummihaut lässt Äther durch und Methylalkohol nicht, eine thierische Membran verhält sich gerade umgekehrt<sup>39)</sup>.

Man hat auch halbdurchlässige Schichten von Stoffen, die an sich nicht die genügende mechanische Stabilität haben würden, in andere Membranen eingebettet. So benutzt Nernst<sup>40)</sup> eine wassergetränkte Schweinsblase, um Äther durchzulassen, Benzol aber nicht. M. Traube<sup>41)</sup> erzeugt in der Wand einer Thonzelle einen Niederschlag von Ferrocyan- oder Ferrocyankupfer, der halbdurchlässig für Wasser ist, Rohrzucker z. B. aber zurückhält<sup>42)</sup>.

An den letztgenannten Fall wollen wir unsere weiteren Betrachtungen anknüpfen. Eine irgendwie stabil gemachte Ferrocyan-

<sup>35)</sup> Absorptionscoefficient bei 15° für CO<sub>2</sub> = 1,002, für N<sub>2</sub> = 0,0148, für O<sub>2</sub> = 0,0299. Selbstverständlich dringt auch die Luft, die innen unter höherem Drucke steht als aussen, durch die Wasserwand hinaus. Dieser Vorgang kommt aber gegen die Kohlensäurediffusion nicht in Betracht.

<sup>36)</sup> Deville u. Troost, Compt. Rend. **56**, 977 (1863). Graham, Phil. Mag. (4) **32**, 401 (1866). Planck, Thermodynamik S. 199 (1882).

<sup>37)</sup> Dewar, Proc. Chem. Soc. **183**, 192 (1896). Mond, Ramsay u. Shields, Proc. Roy. Soc. **62**, 290 (1900).

<sup>38)</sup> Winkelmann, Ann. Phys. (4) **6**, 104 (1901).

<sup>39)</sup> Raoult, Compt. Rend. **121**, 187 (1890).

<sup>40)</sup> Nernst, Zeitschr. **6**, 37 (1890).

<sup>41)</sup> M. Traube, Arch. f. Anat. u. Physiol. **1867**, 67.

<sup>42)</sup> Die Ferrocyan- oder Ferrocyankupfermembran lässt manche Salze durch (KCl, NaCl, NaNO<sub>3</sub>, HCl), andere nicht (BaCl<sub>2</sub>). Die Versuche von Adie (Chem. Soc. Journ. **1891**, 344) von Ponsot (Compt. Rend. **128**, 1447) sind daher unzuverlässig.

<sup>34)</sup> Ähnliche Systeme von L'Hermite, Ann. Chim. Phys. (3) **43**, 420 (1854) Chloroform, Wasser, Äther und Crum Brown. Proc. Roy. Soc. Edinb. **22**, 439. Zeitschr. Elektroch. **6**, 531 (1900). Calciumnitrat in Wasser, Phenol, Wasser.

kupferhaut soll eine concentrirte und eine verdünnte Lösung von Rohrzucker in Wasser trennen. Der Rohrzucker wird zurückgehalten, das Wasser aber kann die Membran passieren und zwar geschieht dies in dem Sinne, dass der Konzentrationsunterschied ausgeglichen wird, also von der verdünnten Lösung — oder im Grenzfall von reinen Wasser — zur concentrirten Lösung. (Es darf nicht verwirren, dass hier das „Lösungsmittel“ durch die Zwischenschicht geht, nicht wie in den oben erwähnten Fällen die „gelöste Substanz“. Es sind ja aber in einer Lösung beide Componenten, trotz ihrer verschieden grossen Menge, ganz gleichberechtigt und es ist ganz willkürlich, welche man als Lösungsmittel und welche man als gelöste Substanz bezeichnen will.) Es kommt hier immer nur darauf an, dass die eine Componente des Gemisches die Wand passiert in der Richtung von ihrer grösseren zu ihrer kleineren Concentration.

Die Concentration einer Zuckerlösung an Wassermoleculen ist insofern maassgebend für die Herstellung eines Gleichgewichtes mit dem Wassergehalte der Membran, als bei der Molecularbewegung der Molecul in der Lösung um so häufiger statt der löslichen Wassermolecul die unlöslichen Rohrzuckermolecul gegen die Membran treffen werden, je grösser der Zuckergehalt ist. Ein Liter Wasser enthält  $\frac{1000}{18} = 55,5$  oder rund 56 g

Mol. Wasser. Setzen wir 1 g Mol. Rohrzucker (342 g) hinzu, so wird im Durchschnitt jedes 57ste gegen die Wand stossende Molecul ein Rohrzuckermolecul sein und dadurch ein Wassermolecul an der Auflösung verhindern. Die zur Auflösung in Frage kommende Anzahl Wassermolecul wird somit um den Betrag von  $\frac{1}{57}$  verringert. Dabei ist es ganz unwesentlich, ob das störende Molecul aus Rohrzucker, Glycerin, Alkohol oder sonst einem ähnlichen Stoffe besteht, es kommt nur auf die Zahl der fremden Molecul an, nicht auf ihre chemische Natur oder das Volumen, welches sie in der Lösung einnehmen. Es bleibt sich also für den Vorgang der Osmose ganz gleich, ob wir durch die halbdurchlässige Membran zwei verschieden concentrirte Zuckerlösungen oder eine Zuckerlösung und eine Glycerinlösung von verschiedenem Moleculargehalte trennen, vorausgesetzt nur, dass die Wand auch für Glycerin undurchlässig ist.

Den Vorgang des Wasseraustausches zwischen verschiedenartigen Lösungen kann man in folgender von Tammann<sup>43)</sup> ange-

gebenen Weise sehr anschaulich demonstrieren. In eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat bringt man einen Tropfen von concentrirter Ferrocyankaliumlösung, so dass derselbe an der Oberfläche hängen bleibt. An der Grenzfläche bildet sich eine Haut von Ferrocyan kupfer, die Wasser durchlässt, die Salze aber nicht. Die Kupfersulfatlösung giebt dann Wasser an die concentrirtere Ferrocyan kalilösung im Inneren des aus der Haut gebildeten Schlauches ab, dieser bläht sich auf und die bei dem Vorgang in der Nähe des Schlauches concentrirter und damit specifisch schwerer gewordene Kupfersulfatlösung fliesst in Schlieren durch die andere noch verdünntere Lösung nach unten ab.

De Vries<sup>44)</sup> benutzte die im Inneren der Pflanzenzellen den flüssigen Zellinhalt umgebende Protoplasmahülle als halbdurchlässige Wand. Wird die Zelle in eine Lösung getaucht, die an Zucker oder einem Salz concentrirter ist als der Zellsaft, so giebt dieser Wasser nach aussen ab, die Hülle zieht sich also zusammen. Dies hört jedoch auf, sowie die Wasserconcentration innen und aussen gleich ist, sowie beide Lösungen „isotonisch“ sind. Durch Variation der äusseren Concentration hat de Vries Lösungen verschiedener Stoffe ermittelt, die eben keine Zusammenziehung der Protoplasmahaut veranlassen, die also mit dem Zellsafte und folglich auch mit einander isotonisch sind.

Auch die Blutkörperchen sind mit einer halbdurchlässigen Wand umgeben, die durch Wassereintritt gesprengt wird und den Farbstoff sich nach aussen ergiessen lässt, wenn die umgebende Lösung wasserreicher ist, als der flüssige Inhalt der Blutkörperchen. Von Hamburger<sup>45)</sup> und von Löb<sup>46)</sup> ist hierauf eine Methode zur Auffindung isotonischer Lösungen begründet. Ähnlich ist die von S. G. Hedin<sup>47)</sup> und H. Köppe<sup>48)</sup> ausgearbeitete Methode, bei welcher die der Sprengung vorausgehende Ausdehnung der Blutkörperchen gemessen wird. Hamburger fand so, dass folgende Lösungen isotonisch sind. Die entsprechenden Angaben von de Vries sind zum Vergleich daneben gesetzt.

	Hamburger	De Vries	Molecul.-Gehalt
NaNO <sub>3</sub>	1,0 Proc.	1,01 Proc.	0,09986
NaCl	0,58 -	0,585 -	0,100
CH <sub>3</sub> COOK	1,03 -	0,98 -	0,0999

<sup>43)</sup> Wied. Ann. **34**, 299, 1888.

<sup>44)</sup> Pringsheim's Jahrbücher **14**, 427, 1884.  
Zeitschr. phys. Chem. **2**, 423, 1888. **3**, 103, 1889.

<sup>45)</sup> Zeitschr. phys. Chem. **6**, 319.

<sup>46)</sup> Ebd. **14**, 424.

<sup>47)</sup> Ebd. **17**, 164. **21**, 272.

<sup>48)</sup> Ebd. **16**, 261. **17**, 552.



Die in der letzten Spalte berechneten Moleculargehalte der Lösungen sind nahezu identisch, wodurch bewiesen wird, dass nur die Zahl, nicht die Art der gelösten Moleküle in Frage kommt.

Sehr schön werden diese Verhältnisse auch durch physiologische Beobachtungen von Nasse<sup>49)</sup> illustriert. Derselbe beobachtete nämlich, dass Frochsmuskeln ihre Reizbarkeit am wenigsten in folgenden Lösungen verlieren, die offenbar mit dem Inhalte der in Frage kommenden Nervenzellen isotonisch sind:

		Moleculargehalt
NaCl	0,6 Proc.	0,103 g Mol.
NaBr	1,2	0,116
NaJ	1,75 -	0,116
NaCH <sub>3</sub> COO	0,95 -	0,116
NaNO <sub>3</sub>	1,0 -	0,117
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,55 -	0,109

Die in der zweiten Colonne berechneten Moleculargehalte der Lösungen, die natürlich auch unter sich isotonisch sein müssen, bestätigen unsere Regel ganz vorzüglich.

Die Gültigkeit der Regel hört aber auf, sobald wir Lösungen von chemisch unähnlichen Stoffen, d. h. von Salzen einerseits und Rohrzucker, Glycerin u. s. w. andererseits in Vergleich setzen. Die Versuche von de Vries ergaben, dass mit einer normalen Lösung von Rohrzucker isotonisch sind Lösungen von folgenden Moleculargehalten:

	Invertzucker	1
Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure		0,94
KNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> , KCl, NH <sub>4</sub> Cl, KCH <sub>3</sub> COO		0,63
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Bikaliumcitrat		0,47
MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub>		0,43

Nach unseren obigen Auseinandersetzungen (S. 532) ist diese Discrepanz nur dadurch zu erklären, dass ein g Mol. der Salze oder Säuren eine grössere Zahl als selbständig bei der Löslichkeitsbehinderung des Wassers in der Wand auftretende, also selbständig zur Bewegung Platz verlangende Individuen bildet, wie ein g Mol. Rohrzucker. Dies kann zwei Ursachen haben:

- a) Die Rohrzuckermoleküle ballen sich zu Doppelmolekülen zusammen, die Salz-moleküle aber nicht.
- b) Die Salz-moleküle zerfallen in zwei — oder mehrere — Bestandtheile, die Zuckermoleküle aber nicht.

Eine Entscheidung in diesem Dilemma werden wir liefern können, wenn wir den „osmotischen Druck“ aus theoretischen Betrachtungen berechnen und finden, dass der Fall des Rohrzuckers der normale

ist, die Abweichungen also nach der Hypothese b) zu deuten sind.

Die treibende Kraft bei den geschilderten osmotischen Vorgängen ist der Konzentrationsunterschied des von der Wand durchgelassenen Mediums. Der Vorgang spielt sich so ab, als wenn ein gewisser Druck das Wasser z. B. durch die Wand hindurchpresste, obgleich von einer tatsächlichen stossenden Druckwirkung auf die letztere gar keine Rede ist. Die „Lösungstension“, mit welcher auf der Seite der verdünnten Lösung (oder des reinen Wassers) das letztere in die nach der Seite der Zuckerlösung immer wieder Wasser abgebende Membran einzutreten sucht, kann allerdings eine dem Process entgegenstehende Kraft überwinden und vor sich herschieben, z. B. ein auf der Zuckerlösung lastendes Gewicht.

Für den Vorgang ist es ferner belanglos, in welchem Aggregatzustande die Lösungen beiderseits der Membran sich befinden, nur muss er beiderseitig der gleiche sein, damit die Vertheilungscoefficienten in den beiden Fällen identisch sind<sup>50)</sup>. Wir können also annehmen, dass die Lösungen sich beiderseits im Gaszustande befänden (Wasserdampf und Zuckerdampf). Die treibende Kraft ist auch hier nur der Konzentrationsunterschied der Wassermoleküle. Von letzteren suchen so viele in das zuckerhaltige Dampf-gemisch einzudringen, bis alle Zuckermoleküle durch Wassermoleküle verdrängt sind. Der dabei überwundene Druck ist kein anderer als derjenige, den die Zuckermoleküle für sich allein ausüben.

Wenn wir statt der Dampf-gemische Flüssigkeit-gemische haben, wird, wie oben schon bemerkt, an den Verhältnissen nichts geändert. Auch hier ist der osmotische Druck gerade gleich dem Drucke, den die im selben Volumen als gasförmig gedachten Zuckermoleküle ausüben würden.

Hervorzuheben ist aber: 1. Nicht die Zuckermoleküle bringen den osmoti-

<sup>50)</sup> Bei vielen Lösungen wird eine Volumencontraction und ein Freiwerden von Wärme beim Auflösungsprocess beobachtet. Den Grund hierfür muss man in einer specifischen Anziehung suchen, den Wasser und gelöste Substanz aufeinander ausüben. Die concentrirte Lösung zieht dann — neben dem osmotischen Druck — das Wasser aus der Wand in sich hinein und unterstützt den osmotischen Druck, weshalb dieser bei concentrirten Lösungen gewöhnlich übermässig gross gefunden wird. Über die Berechnung in solchen Fällen vgl. Ewan, Zeitschr. phys. Chem. **14**, 409. **31**, 22. Dieterici, Wied. Ann. **52**, 263. Nernst, ebd. **53**, 57. Kistiakowsky, Journ. Russ. Naturw. Ges. **30**, 576. Ref. Chem. Centr. 1899, I, 89.

<sup>49)</sup> Nasse, Archiv f. Physiol. **2**, 114 (1869). **11**, 140 (1875).

schen Druck hervor, sondern die ihrer Anzahl als gleich angenommene Differenz in den Anzahlen der Wassermoleküle. Der Druck der Zuckermoleküle ist nur der Gegendruck, an dem der osmotische Druck gemessen wird. 2. Der osmotische Druck ist nicht als mit einem Gasdrucke identisch anzusehen, sondern er vermag nur einen solchen beiseite zu schieben. Die für einen Gasdruck bei höheren Gasdichten erforderlichen Correctionen (van der Waals'sche Correctionen) fallen deshalb hier naturgemäss fort und alle Bemühungen, Compensationen für diese eigentlich nothwendigen Correctionen zu ersinnen, sind unnöthig<sup>51)</sup>. 3. Die grössere Lösungstension des Wassers auf der einen Seite wirkt nicht als stossende, dem Gasdruck ähnliche Molecularwirkung auf die halbdurchlässige Wand oder die Gefässwände. Der Pupin'sche Einwand<sup>52)</sup>, dass die manchmal nach Hunderten von Atmosphären zählenden osmotischen Drucke die Gefässe sprengen müssten, ist daher hinfällig.

In der letztgenannten Form ist das Gesetz des osmotischen Druckes zuerst von van't Hoff<sup>53)</sup> ausgesprochen worden. Aus der Gleichheit dieses Druckes mit dem entsprechenden Gasdrucke folgt, dass der osmotische Druck proportional ist

1. der Concentration der Zuckermoleküle,
2. der absoluten (von  $-273^{\circ}$  an gerechneten) Temperatur.
3. Dass nur die Anzahl, nicht die Art der gelösten Moleküle in Frage kommt.

Durch die bereits vorhandenen Messungen von Pfeffer<sup>54)</sup> konnte das van't Hoff'sche Gesetz glänzend bestätigt werden. Pfeffer hatte die Zuckerlösung belastet, d. h. mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung gesetzt und war so im Stande, die Grösse des eben noch beiseite geschobenen Druckes direct zu messen.

Haben wir eine 1-proc. Zuckerlösung, also  $10 \text{ g Zucker} = \frac{10}{342} \text{ g Mol. im Liter}$  und berücksichtigen wir, dass bei  $0^{\circ}$  ( $T = 273$ ) der Gasdruck eines g Mol. Gas im Liter 22,43 Atm. beträgt, so erhalten wir für den osmotischen Druck hier den Werth  $22,43 \cdot \frac{10}{342} \text{ Atm.} = 0,6559 \text{ Atm.}$  und bei

$13,7^{\circ} \text{ C.} : 0,6559 \cdot \frac{(273 + 13,7)}{273} \cdot 760 \text{ mm} = 524 \text{ mm Quecksilber.}$  Experimentell gefunden wurden 525 mm. Bei  $36^{\circ} \text{ C.}$  berechnen wir 564 mm, Pfeffer fand 567 mm. Das Gesetz der Proportionalität mit der Concentration beweisen folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
1 Proc.	524 mm	525 mm
2 -	1048 -	1016 -
4 -	2096 -	2082 -
6 -	3144 -	3075 -

Neuere Messungen von Pousot<sup>55)</sup> und Naccari<sup>56)</sup> bestätigen das Gesetz noch genauer. Es ist so festgestellt worden, dass der osmotische Druck in Pflanzenzellen (de Vries, Jause) und in Nervenzellen (Nasse) 2 bis 4 Atm., in den Vorrathszellen der rothen Rübe (Tammann) und in Bacillen (Wladimiroff) 20—30 Atm. beträgt. Die zerstörende Wirkung der letzteren hängt vielleicht mit der enormen Concentration ihres Inhaltes zusammen.

Weil die theoretisch berechneten Werthe mit den für Zuckerlösungen gefundenen durchweg gut übereinstimmen, werden wir also schliessen, dass hier normale Verhältnisse vorliegen, und dass die Abweichungen von der Regel vielmehr im Verhalten der Salzlösungen zu suchen sind. Da bei diesen die Moleküle so wirken, als ob sie mehrere selbständig sich bewegende Individuen repräsentiren — wie wir oben sahen — so sind wir zu der Annahme einer theilweise erfolgenden Dissociation derselben in wässrigen Lösungen gezwungen.

Wenn wir ferner den Vertheilungssatz auf eine Flüssigkeit und ein darüber befindliches Gas anwenden, so erhalten wir das Henry'sche Gesetz<sup>57)</sup>, nach welchem ein Gas sich in einer Flüssigkeit auflöst proportional seinem Druck oder präziser gesagt seiner Concentration im Gasraum. Eine Umkehrung dieses Gesetzes giebt uns Aufschluss über den Dampfdruck, d. h. die Concentration der Moleküle im Dampfraum bei einer reinen Flüssigkeit, z. B. Wasser, und bei einer wässrigen Lösung. Da nämlich in letzterer weniger zahlreiche Wassermoleküle die Oberfläche durchbrechen, wird auch ihre Concentration im Dampftraume, d. h. der Dampfdruck geringer sein.

<sup>51)</sup> Vgl. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 280. Bredig, ebd. **4**, 444. Noyes, ebd. **5**, 53. Sutherland, Phil. Mag. (5) **44**, 493.

<sup>52)</sup> Dissert. Berlin 1889.

<sup>53)</sup> Arch. neerland. **20**, 1885. Zeitschr. phys. Chem. **1**, 481, 1887. **5**, 174, 1890.

<sup>54)</sup> Osmot. Untersuchungen, Leipzig 1877.

<sup>55)</sup> Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 9. Compt. Rend. **125**, 867. Die Versuche Compt. Rend. **128**, 1447 sind nicht einwandsfrei, da die benutzte Membran NaCl hindurchlässt.

<sup>56)</sup> Atti Accad. dei Lincei (5) **6**, 32.

<sup>57)</sup> Henry, Gilb. Ann. **20**, 147 (1805). Bunsen, Lieb. Ann. **93**, 1 (1855).

Erinnern wir uns daran, dass in einer normalen Zuckerlösung jedes 57. gegen die Oberfläche treffende Molecül ein Zuckermolecül ist, also die Anzahl der am Übergange in den Dampfraum behinderten Wassermolecüle  $\frac{1}{57}$  des ganzen Betrages ausmacht, so werden wir schliessen, dass der Dampfdruck hier um den gleichen Antheil vermindert wird. Ist die Zuckerconcentration grösser, etwa doppelt so gross, so würden unter 58 Molecülen 2 Zuckermolecüle sein, die Dampfdruckverminderung erreichte dann den Betrag von  $\frac{2}{58}$ , d. h. nahezu das Doppelte wie im vorigen Falle. Auf die Natur der fremden Molecüle kommt es auch hier nicht an, nur auf ihre Anzahl, und wir können somit den Satz aussprechen: Die Dampfdruckverminderung des Wassers — oder eines beliebigen anderen Lösungsmittels — ist proportional der Anzahl der gelösten fremden Molecüle<sup>58)</sup>.

Der Dampfdruck des reinen Wassers beträgt bei 100° 760 mm. In einer normalen Zuckerlösung ist derselbe um  $\frac{1}{57}$  vermindert, d. h. um  $\frac{760}{57} = 13,3$  mm.

Alle diese Resultate stehen durchaus im Einklange mit den experimentell gewonnenen Erfahrungen. v. Babo<sup>59)</sup> und Wüllner<sup>60)</sup> wiesen nach, dass die Dampfdruckverminderung einer Lösung proportional ist der Concentration. Ostwald<sup>61)</sup> sprach wohl zuerst den Satz aus, dass die Erniedrigung unabhängig ist von der Natur der gelösten Substanz, und

<sup>58)</sup> Da für die Dampfdruckerniedrigung genau dieselben Beziehungen gelten wie für den osmotischen Druck, liegt es nahe, einen Zusammenhang zwischen beiden Grössen zu vermuthen. Der osmotische Druck ist gleich zu setzen dem Gasdruck, den die einerseits der halbdurchlässigen Wand fehlenden Wassermolecüle ausüben würden. Die Dampfdruckdifferenz ist ebenso der Gasdruck, den die im Dampfraume bestehende Concentrationsdifferenz an Wassermolecülen ausübt. Beide Concentrationsdifferenzen sind aber, wie leicht ersichtlich, durch das Vertheilungsverhältniss mit einander verbunden. Dieses ist beim reinen Wasser gegeben durch das Verhältniss der Dichten  $s_0$  des Wassers und  $d_0$  des Dampfes. Es ist also, wenn  $p_0$  der Dampfdruck des Wassers,  $p_1$  derjenige der Lösung und  $\pi$  der osmotische Druck:

$$\frac{\pi}{p_0 - p_1} = \frac{s_0}{d_0} \text{ und } \pi = \frac{s_0}{d_0} (p_0 - p_1).$$

Vgl. hierzu: van't Hoff, Zeitschr. phys. Chem. 1, 494, 1887. Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. 3, 115, 1889.

<sup>59)</sup> von Babo, Die Spannkraft des Wasserdampfes, Freiburg 1847. Jahrb. Fortschr. Chem. 1847/48, S. 93.

<sup>60)</sup> Wüllner, Dissert. 1856. Pogg. Ann. 103, 529, 105, 85, 110, 564 (1858—1860).

<sup>61)</sup> Ostwald, Lehrb. d. Allgem. Chem., I. Aufl. 1883.

Raoult<sup>62)</sup> lieferte hierfür den experimentellen Nachweis. Lösungen verschiedener Substanzen in Alkohol von solcher Concentration, dass 1 Mol. Substanz auf 100 Mol. Alkohol kam, zeigten eine Dampfdruckerniedrigung im Betrage folgender Bruchtheile des Gesamtwertes (theoretisch  $\frac{1}{100}$ !).

Kaliumacetat	0,0100	Calciumnitrat	0,0099
Natriumperchlorat	0,0098	Thymol	0,0106
Lithiumchlorid	0,0104	Diphenylamin	0,0100

Auch bei anderen Lösungsmitteln fand sich die gleiche Regelmässigkeit wieder, wenn nichtflüchtige Stoffe (Zucker, Glukose, Weinsäure, Harnstoff, Naphtalin, Thymol, Anilin u. s. w.) in der gleichen Concentration von 1 Mol. auf 100 Mol. Lösungsmittel gelöst wurden. Die entsprechenden Bruchtheile der Erniedrigung betrugen bei folgenden Lösungsmitteln:

Wasser	0,0102	Benzol	0,0106
Schwefelkohlenstoff	0,0105	Äther	0,0096
Tetrachlormethan	0,0105	Aceton	0,0101
Chloroform	0,0109	Methylalkohol	0,0103

Bereits Tammann<sup>63)</sup> hatte indessen constatirt, dass das Gesetz von der Constanz der „molecularen“ d. h. durch Auflösung von 1 g mol. Substanz im Liter erzeugten Dampfdruckverminderung nur solange gilt, als chemisch gleichartige Stoffe aufgelöst werden. Untersuchungen von Emden<sup>64)</sup> und Walker<sup>65)</sup> bestätigten seine Resultate, von denen einige angeführt werden sollen. Die Zahlen bezeichnen hierbei die an äquivalent normalen wässrigen Lösungen beobachteten Erniedrigungen des Dampfdruckes in mm Hg.

Phosphorsäure	14,0	KCl	24,4	MgCl <sub>2</sub>	39,0
Milchsäure	12,4	NaCl	25,2	SrCl <sub>2</sub>	38,8
Weinsäure	14,3	KNO <sub>3</sub>	21,1	CaCl <sub>2</sub>	39,3
Glycocoll	12,2	NaBr	25,9	CaBr <sub>2</sub>	44,2
Alanin	12,5	NOOH	22,8		
Asparagin	12,4				
Salicin	10,8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26,5		
Leucin	10,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	27,3		
		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26,7		

Wir ersehen aus dieser Tabelle, dass die Dampfdruckerniedrigungen bei Salzlösungen höher sind, als bei Stoffen wie Glycocoll, Asparagin u. s. w. Da im letzten Falle die gefundenen Werthe mit dem theoretisch berechneten (13,3 mm) nahezu übereinstimmen, werden wir hier normale, bei den Salzen anomale Verhältnisse anzunehmen haben. Die zu grossen Werthe deuten auch hier

<sup>62)</sup> Raoult, Compt. Rend. 108, 1125 (1886). 107, 442 (1888).

<sup>63)</sup> Tammann, Wied. Ann. 24, 523 (1885). Ber. Petersb. Acad. 35, No. 9 (1887).

<sup>64)</sup> Emden, Wied. Ann. 31, 145 (1887).

<sup>65)</sup> Walker, Zeitschr. phys. Chem. 2, 602, 1888.

wieder darauf hin, dass ein Theil der gelösten Salzmoecüle mehr als ein selbständig Raum zur Bewegung beanspruchendes Individuum repräsentiren, also sich im Zustande eines Zerfalls befinden.

Weil die Messung der Dampfdruckverminderungen trotz verschiedentlicher Bemühungen immer noch eine experimentell schwer durchzuführende Aufgabe ist, hat Beckmann<sup>66)</sup> vorgeschlagen, statt dessen die entsprechenden Siedepunktserhöhungen zu bestimmen. Der Siedepunkt ist ja bekanntlich die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck den Betrag von 760 mm erreicht. Im Falle des reinen Wassers ist dies bei 100° der Fall; ist aber der Dampfdruck durch Zuckerzusatz vermindert, so muss die Temperatur entsprechend höher genommen werden, um die gleiche Spannung von 760 mm zu erreichen. Der Siedepunkt der Lösungen liegt also stets höher, als derjenige des reinen Lösungsmittels, wie schon Faraday<sup>67)</sup> constatirt hat.

Die Zunahme des Dampfdruckes mit steigender Temperatur ist nun bei den in Frage kommenden kleinen Intervallen als nahezu einfach proportional der Temperaturzunahme anzusetzen. Nach den neuesten Messungen von Wiebe<sup>68)</sup> beträgt die Dampfspannung des Wassers bei

99,5°	746,52 mm	> 13,48 mm
100	760	-
100,5°	773,69	> 13,69 -

Wenn also eine normale Zuckerlösung eine um etwa 13,3 mm erniedrigte Dampfspannung besitzt, so wird sie gerade um 0,5° höher erhitzt werden müssen, als reines Wasser, damit sie zum Sieden kommt. Bei Salzlösungen ist die Dampfdruckerniedrigung grösser, also wird auch die erforderliche Erhöhung des Siedepunktes entsprechend grösser sein müssen.

Nach Versuchen von Beckmann<sup>69)</sup> berechnen wir die Siedepunktserhöhung von wässrigen Lösungen, die durch Ersetzung von 1 g Mol. Wasser im Liter durch 1 g Mol. gelöste Substanz gebildet sind, für

Rohrzucker	0,509°
Mannit	0,514°

dagegen

Natriumacetat 0,911°

In ähnlicher Weise wie der Siedepunkt steht auch der Gefrierpunkt einer Flüssig-

keit in gewisser Beziehung zu ihrem Dampfdrucke. Freilich ist dieselbe hier nicht so einfach wie im vorigen Falle.

Ebenso nämlich, wie das flüssige Wasser, hat auch das Eis einen gewissen Dampfdruck, dessen Abhängigkeit von der Temperatur aber durch eine von der Dampfdruckcurve des Wassers verschiedene Curve dargestellt wird. Diese beiden Curven schneiden sich in einem Punkte und die letzterem zugehörige Temperatur — wo also die Dampfdrucke des Wassers und des Eises identisch werden — entspricht (nahezu) dem Gefrierpunkte. Wird der Dampfdruck des Wassers durch Auflösen von Rohrzucker z. B. erniedrigt, so wird die Dampfdruckcurve des Wassers parallel nach unten verschoben. Die Curve des Eises bleibt aber dieselbe, denn auch aus Lösungen friert reines Eis aus. Der Schnittpunkt beider Curven wird verlegt und zwar in dem Sinne, dass der Gefrierpunkt einer niedrigeren Temperatur entspricht. Der Betrag dieser Gefrierpunktsdepression ist hier nicht so einfach zu berechnen, wie im obigen Falle. Nur das Eine können wir voraussagen, da auf kurze Strecken die Curven als geradlinig angesehen werden dürfen, dass nämlich der Verschiebung der Dampfdruckcurve des Wassers die Herabsetzung des Gefrierpunktes einfach proportional ist.

Die Thatsache, dass Lösungen immer bei niederen Temperaturen gefrieren, als das reine Lösungsmittel, und dass die Gefrierpunktserniedrigung dem Gehalte der Lösung proportional ist, wurde schon von Blagden<sup>70)</sup>, Rüdorff<sup>71)</sup> und de Coppet<sup>72)</sup> festgestellt. Letzterer erkannte auch bereits, dass innerhalb gewisser Salzgruppen äquivalente Lösungen gleiche Gefrierpunktsdepressionen aufwiesen.

Dass auch hier, wie beim Dampfdruck und Siedepunkt, die gleichem Moleculargehalte entsprechende Depression in allen (normalen) Fällen constant ist, sprach Raoult<sup>73)</sup> zuerst auf Grund zahlreicher, besonders mit organischen Substanzen angestellter Versuche aus. Die folgenden Tabellen geben einige der Messungsergebnisse von Raoult wieder und zwar bedeuten die Zahlen die sogenannte „moleculare Gefrierpunktsdepression“ d. h. diejenige Erniedrigung des Gefrierpunktes in Celsiusgraden, die 1 g Mol. der gelösten Sub-

<sup>70)</sup> Blagden, Phil. Trans. 78, 277 (1788).

<sup>71)</sup> Rüdorff, Pogg. Ann. 114, 63 (1861) 116, 55 (1862). 145, 599 (1871).

<sup>72)</sup> de Coppet, Ann. Chim. Phys. (4) 28, 366. 25, 502. 26, 98 (1871—72).

<sup>73)</sup> Raoult, Compt. Rend. 87, 167 (1878). 94, 1517. 95, 188 u. 1030 (1882). Ann. Chim. Phys. (6). 2, 66, 1884.

<sup>66)</sup> Beckmann, Zeitschr. phys. Chem. 4, 532. 6, 437. 8, 223. 18, 473 (1889—1895).

<sup>67)</sup> Faraday, Ann. Chim. Phys. 20 324 (1822).

<sup>68)</sup> Wiebe, Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes, Braunschweig 1894.

<sup>69)</sup> Beckmann, Zeitschr. phys. Chem. 6, 437.

stanz in 100 g Lösungsmittel hervorgerufen würden. Dieselbe beträgt etwas mehr als das Zehnfache der Depression in einer äquivalent normalen Lösung. (1 g Mol. im Liter.)

Lösungsmittel:			
Essigsäure		Benzol	
Substanz:			
Nitrobenzol . . .	41,0	. . . . .	48,0
Chloroform . . .	38,6	. . . . .	51,1
Schwefelkohlenstoff	38,9	. . . . .	49,7
Naphtalin . . .	39,2	. . . . .	50,0
Äther . . . . .	39,4	. . . . .	49,7
Hexan . . . . .	40,1	. . . . .	51,3
Ameisensäure . .	36,5	. . . . .	23,2
Methylalkohol . .	35,7	. . . . .	25,3
Äthylalkohol . .	36,4	. . . . .	28,2
Phenol . . . . .	36,2	. . . . .	32,4
Essigsäure . . .	—	. . . . .	25,3

Lösungsmittel: Wasser.

I.		II.	
Harnstoff	17,2	Ammoniak	19,9
Äther	16,6	Äthylamin	18,5
Methylalkohol	17,3	Essigsäure	19,0
Äthylalkohol	17,3	Oxalsäure	22,9
Glycerin	17,1	Weinsäure	19,5
Rohrzucker	18,5	Cyanwasserstoff	19,4
Phenol	15,5	Schwefelwasserstoff	19,2
Anilin	15,3		
III.		IV.	
HCl	39,1	KCl	33,6
HNO <sub>3</sub>	35,8	NaCl	35,1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	38,2	NH <sub>4</sub> Cl	34,8
KOH	35,3	KJ	35,2
NaOH	36,2	KCy	32,2
Ba(OH) <sub>2</sub>	49,7	KNO <sub>3</sub>	30,8
Ca(OH) <sub>2</sub>	48,0	NaNO <sub>3</sub>	34,0
		V.	
		K <sub>2</sub> FeCy <sub>6</sub>	46,3
		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	41,8
		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39,0
		K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	46,8
		CaCl <sub>2</sub>	49,9
		PbN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	37,4

Die Tabellen lehren uns Folgendes: Bei wässrigen Lösungen üben schwache Säuren und Basen einen nur wenig stärkeren deprimierenden Einfluss aus, als organische Substanzen, wie Rohrzucker u. s. w. Starke Säuren und Basen sowie besonders die Salze aber zeigen bis zur dreifachen Depression einer äquivalenten Menge von Rohrzucker. Wir schliessen hieraus wieder, dass die Salze, Säuren und Basen sich im Wasser im Zustande eines Zerfalls befinden.

In der Essigsäure verhalten sich anscheinend alle Stoffe normal und im Benzol haben gerade die Säuren eine geringere Moleculardepression als andere auch im Wasser normale Substanzen, wie z. B. Äther. Dies scheint dem nach den Versuchen mit wässrigen Lösungen gewonnenen Resultate, dass Äther nicht zerfallen ist, wohl aber die Säuren, zu widersprechen. Und wir könnten daran zweifeln, dass im Wasser wirklich der Rohrzucker u. s. w. sich normal verhält und nicht etwa wie Essigsäure im Benzol einen geringeren als den Normalwerth zeigt, welcher letztere dann den Salzen zukommen würde.

Von van't Hoff ist aber auf thermodynamischer Grundlage eine Formel abgeleitet, welche die Berechnung der normalen Depression gestattet. Diese Beziehung, deren Begründung hier freilich nicht in Kürze gegeben werden kann, lautet:

$$\epsilon = \frac{2T^2}{100L},$$

wo T die absolute (von — 273 an gemessene) Temperatur des Schmelzpunktes, L die Schmelzwärme des Lösungsmittels (pro 1 g) bedeutet.

Diese Formel ergibt folgende Moleculardepressionen

	T	L	$\epsilon$ ber.	$\epsilon$ beob.
Wasser . . .	273	79	18,9	18,5
Essigsäure . .	290	43,2	38,8	38,6
Benzol . . .	277,9	29,1	53,0	50,0

Wir ersehen hieraus, dass in der That in wässrigen Lösungen der Rohrzucker sich normal verhält, die Salze aber anomal.

Die zu geringen Depressionen einiger Stoffe im Benzol lassen keine andere Deutung zu, als dass im Gegensatz zu dem beobachteten Zerfall der Salze im Wasser hier mehrere Molecüle zu Doppelmolecülen zusammengetreten sind. Diese Hypothese wird unterstützt dadurch, dass auch aus anderen Beobachtungen — z. B. Dampfdichtebestimmungen<sup>74)</sup> und Messungen der Capillarconstanten<sup>75)</sup> — gerade bei diesen Stoffen auf ein Polymerisationsbestreben geschlossen werden muss. Der anscheinende Widerspruch gegen die Annahme eines Zerfalles der Salze in wässrigen Lösungen wird also damit behoben.

[Fortsetzung folgt.]

### Verhandlungen der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft) in Würzburg am 9. und 10. Mai 1902.

Von Privatdocent Dr. H. Danneel, Aachen.

Wie aus obigem Titel hervorgeht, hat die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft ihren Namen geändert und damit der Thatsache Ausdruck gegeben, dass sie sich in ihrem Arbeitsgebiet nicht mehr auf die Elektrochemie beschränken will, wie sie sich auch bisher nicht darauf beschränkt hat. Wenn auch die Aufnahme der angewandten physi-

<sup>74)</sup> Cahours, Compt. Rend. 19, 771. Horstmann, Ann. Chem. Suppl. 6, 51.

<sup>75)</sup> Eötvös, Wied. Ann. 27, 452 (1886). Ramsay u. Aston, Zeitschr. phys. Chem. 15, 98 (1894).