

Zur Theorie der Lösungen

von

Dr. Leander Dossios.

Nach der atomistischen Theorie betrachtet man die eigentlichen chemischen Verbindungen als aus homogenen kleinsten Theilchen, Molekülen, bestehend, welche durch Zusammentreten der kleinsten Theile einfacher Körper, der Atome, zu Stande kommen. Aus dieser Definition geht die Nothwendigkeit der Zusammensetzung dieser Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen hervor.

Ausser diesen Verbindungen nimmt die Chemie noch solche nach veränderlichen Verhältnissen an. Als Hauptrepräsentanten der letzteren Körpergruppe wären die Lösungen anzusehen.

Allerdings scheint eine gewisse Analogie zwischen den erwähnten beiden Kategorien von Verbindungen zu bestehen: bei der Entstehung, sowohl der eigentlich chemischen Verbindungen, als der Lösungen finden Volum- und Temperaturveränderungen statt; man spricht von bestimmten Siedepunkten dieser Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen¹⁾; was aber auf den ersten Blick in besonderem Grade auf eine Analogie hinzuweisen scheint, ist, dass in beiden Fällen, sowohl bei chemischen Verbindungen, wie bei einer Klasse von Lösungen, Sättigung eintritt. Ebenso wie ein Gewichtstheil (ein Atom) Was-

¹⁾ Siehe unten.

serstoff durch Aufnahme von 35,5 G.-Th. (ein Atom) Chlor gesättigt wird, so sagt man auch 1 G.-Th. Wasser werde durch 0,36 G.-Th. Kochsalz gesättigt. Allerdings bezieht sich diese Zahl auf eine bestimmte Temperatur — in unserem Fall auf 0°. — Wie die Affinität der Gewichtseinheit Wasserstoff durch 35,5 G.-Th. Chlor neutralisirt wird, so soll auch die Affinität von 1 G.-Th. Wasser durch 0,36 G.-Th. Kochsalz neutralisirt werden.

Die Verschiedenheit dieser beiden Körpergruppen, der eigentlichen chemischen Verbindungen und der sogenannten chemischen Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, sowie die Analogie der bei diesen letzteren wirksamen Kraft mit der Molekularattraction nachzuweisen, soll der Zweck nachfolgender Zeilen sein.

Auf einen Punkt möchte ich hier jedoch schon aufmerksam machen: die Löslichkeit wechselt mit der Temperatur und zwar nimmt sie mit der Steigerung derselben allmählig zu; die chemische Anziehung ist zwar auch durch Hitze veränderlich, aber in ganz entgegengesetztem Sinne: sie nimmt durch Temperaturerhöhung ab und zwar wird die Anzahl der ein Molekül sättigenden Atome sprunghaft vermindert. Ich brauche nur an das mehrfach besprochene Zerfallen des Salmiaks und Phosphorchlorids bei höherer Temperatur hinzuweisen¹⁾.

¹⁾ Die fördernde Wirkung der Hitze (Licht etc.) zur Bildung chemischer Verbindungen ist derart, dass sie die Verbindungswiderstände löst, das heisst: Die Kraft, die die Atome zu einem Molekül zusammenhält, zu überwinden hilft; so wirkt Hitze (Licht) auf ein Gemisch von H_2 und Cl_2 mit zur Lösung des H von H, des Cl von Cl.

Bevor ich auf die Definition der Lösungen selbst eingehe, sei es mir gestattet einige Betrachtungen über die Aggregatzustände voranzuschicken.

Nach den von der mechanischen Wärmetheorie eingeführten Anschauungen¹⁾ unterscheiden sich die drei Aggregatzustände durch das Verhältniss der Intensität der lebendigen Kraft der Moleküle zu der zwischen den Molekülen selbst herrschenden Anziehung.

Im festen Zustand überwiegt die Molekularanziehung die lebendige Kraft der Moleküle derart, dass sie sich zwar um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, aber diese so lange keine fremden Kräfte auf sie einwirken nicht zu verlassen vermögen. — Die relative Lage der Moleküle ändert sich nicht.

Die Moleküle in flüssigem Zustande haben keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Sie können sich um ihren Schwerpunkt ganz herumdrehen, und auch der Schwerpunkt kann aus seiner Lage sich fortbewegen.

Im gasförmigen Zustand sind die Moleküle durch die Bewegung ganz aus der Sphäre ihrer gegenseitigen Anziehung herausgekommen und fliegen nach den gewöhnlichen Bewegungsgesetzen geradlinig fort.

Man kann vielleicht die eben angeführte Definition des flüssigen Aggregatzustandes auf nachfolgende Betrachtungen zurückführen.

Nehmen wir zunächst an, dass die lebendige Kraft zwei benachbarter Moleküle kleiner ist als ihre Anziehung; dann werden alle Moleküle nicht von ihren Nachbarmolekülen getrennt werden können; sie werden eine

¹⁾ Vrgl. Clausius, Pogg. Annalen der Physik u. Chemie Bd. C.

bestimmte, ohne äussere Einflüsse unveränderliche, gegenseitige Lage bewahren; der betreffende Körper befindet sich im festen Aggregatzustand.

Gesetzt nun die lebendige Kraft nehme zu; sie sei zwar kleiner als die Gesamtanziehung, welche von sämtlichen umliegenden Molekülen auf irgend ein Molekül ausgeübt wird, vermöge aber die Anziehung zweier benachbarter Moleküle zu überwinden. In dem Fall wird es natürlich öfters vorkommen, dass die lebendigen Kräfte zweier benachbarter Moleküle in einer ihrer Anziehungsrichtung entgegengesetzten Richtung wirken. Da nun die lebendige Kraft, wie oben vorausgesetzt wurde, grösser ist als die Anziehung, wird letztere überwunden und die zwei Moleküle entfernen sich von einander, wechseln ihre relative Lage. Doch können die so von einander getrennten Moleküle durch ihre lebendige Kraft nicht weit fortgetrieben werden, da dieselbe nicht hinreichend ist, die Anziehung der übrigen umliegenden Moleküle zu überwinden. In einer Flüssigkeit also bewegen sich die Moleküle beständig und ändern langsam ihre gegenseitige Lage. Wirkt ausserdem eine äussere Kraft, so wechseln die Moleküle ihre Lage noch leichter, so z. B. nimmt unter der Mitwirkung der Schwere eine Flüssigkeit die Form des sie enthaltenden Gefässes an etc.

Der gasförmige Zustand tritt ein, wenn die lebendige Kraft eines Moleküls die Gesamtanziehung der übrigen Moleküle zu überwinden vermag¹⁾.

¹⁾ Ausserdem kommt natürlicher Weise beim Uebergang von einem Aggregatzustande zu einem anderen der Druck in Betracht.

Der Schmelzpunkt ist also der Punkt, wo die lebendige Kraft zweier benachbarter Moleküle eben grösser als ihre Anziehung wird.

Siedepunkt hingegen der Punkt, wo die lebendige Kraft der Moleküle eben grösser wird als die auf ein Molekül ausgeübte Gesammtanziehung.

So verschieden auch die Vorgänge bei den Lösungen einerseits und der Dampfbildung in einem geschlossenen Raum andererseits im ersten Momente erscheinen mögen, so wird sich doch, hoffe ich, im Verlauf dieser Zeilen eine durchgehende Analogie zwischen der Dampfbildung und einer Klasse von Lösungen herausstellen.

Sei es mir daher erlaubt, mit wenig Worten an die von Clausius der Dampfbildung gegebene Erklärung zu erinnern.

Die Temperatur einer Flüssigkeit entspricht der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle; die einzelner Moleküle wird aber natürlicherweise kleiner, anderer wieder grösser sein als der mittlere Werth; es kann also vorkommen, dass ein an der Oberfläche befindliches Molekül, dessen lebendige Kraft grösser als die mittlere ist, durch diese letztere aus der Anziehungssphäre der übrigen Moleküle herausgebracht und geradlinig in dem über die Flüssigkeit befindlichen Raum fortgetrieben wird.

„Denken wir uns diesen Raum begrenzt, so wird er sich mit den fortgeschleuderten Molekülen allmählig mehr und mehr füllen. Diese Moleküle verhalten sich nun in dem Raume ganz wie ein Gas und stossen daher in ihrer Bewegung gegen die Wände. Eine dieser Wände wird aber von der Flüssigkeit

selbst gebildet, und diese wird, wenn ein Molekül gegen sie stösst, dasselbe im Allgemeinen nicht wieder zurücktreiben, sondern durch die Anziehung, welche die übrigen Moleküle bei der Annäherung sogleich wieder ausüben, festhalten und in sich aufnehmen. Der Gleichgewichtszustand wird also eintreten, wenn so viel Moleküle in dem oberen Raume verbreitet sind, dass durchschnittlich während einer Zeiteinheit ebenso viele Moleküle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stossen und von dieser festgehalten werden, als andere Moleküle von ihr ausgesandt werden. Der eintretende Gleichgewichtszustand ist demnach nicht ein Ruhezustand, in welchem die Verdampfung aufgehört hat, sondern ein Zustand, in welchem fortwährend Verdampfung und Niederschlag Statt finden, die beide gleich stark sind und sich daher compensiren ¹⁾.“

Nach der erwähnten Definition des flüssigen Aggregatzustandes können wir sagen:

Flüssigkeit ist ein Aggregat gleichartiger Moleküle, deren lebendige Kraft die Anziehung zweier benachbarter Moleküle zu überwinden vermag, doch kleiner ist als die Gesamttanziehung der Moleküle auf irgend eines derselben.

Aehnliche Anziehungsverhältnisse können aber offenbar auch zwischen ungleichartigen Molekülen existiren.

Lösung ist dann ein Aggregat ungleichartiger Moleküle, deren lebendige Kraft die Anziehung zweier benachbarter Moleküle zu überwinden vermag, doch

¹⁾ Clausius loc. cit., S. 361.

kleiner ist als die Gesamttanziehung der Moleküle auf irgend eines.

In einer Lösung also bewegen sich die Moleküle beständig und ändern langsam ihre gegenseitige Lage: Diffusion.

Die eben erwähnte Definition der Lösungen setzt voraus, dass die Gesamttanziehung von der lebendigen Kraft der Moleküle nicht überwunden wird; sie ist also zunächst gültig für die Lösungen fester oder flüssiger Körper in Flüssigkeiten.

Für die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten, die Absorption, wo die lebendige Kraft die Gesamttanziehung überwinden kann, kommt namentlich der Druck in Betracht¹⁾.

Denken wir uns ein Gas über eine Flüssigkeit, und nehmen wir zunächst an, dass die Anziehung der Moleküle der Flüssigkeit zu denen des Gases, mit der lebendigen Kraft der Moleküle selbst verglichen, verschwindend klein ist, und in Folge dessen vernachlässigt werden kann. Die Gasmoleküle in ihrer geradlinigen Bewegung stossen auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Ist nun die lebendige Kraft derselben hinreichend gross, so dringen sie in letztere ein, indem sie theilweise den Zwischenraum der Flüssigkeitsmoleküle ausfüllen, theilweise diese selbst

¹⁾ Bei den Lösungen von festen und flüssigen Körpern in Flüssigkeiten könnte der Druck nur von verschwindend kleinem Einflusse sein — was auch experimentell bestätigt ist (siehe Kopp, Lehrbuch der theoretischen Chemie, S. 27).

auseinander schieben, wodurch Volumveränderung eintritt. Der Flüssigkeitsraum wird sich mehr und mehr mit Gasmolekülen füllen; einzelne dieser Moleküle werden wieder an die Flüssigkeitsoberfläche gelangen und in den mit Gas erfüllten Raum zurückgehen. Es tritt Sättigung ein, analog der Sättigung eines geschlossenen Raumes mit Dampf, wenn in der Zeiteinheit durchschnittlich ebenso viel Gasmoleküle in die Flüssigkeit eintreten, als von derselben ausgesandt werden.

Je mehr Moleküle derselben Art in einer bestimmten Zeit auf die Flüssigkeitsoberfläche stossen, das heisst, je mehr Moleküle dieser Art in der Raumeinheit über der Flüssigkeit sich befinden, je grösser der Druck ist, unter dem sich das betreffende Gas befindet, desto grösser wird die Anzahl der in der Flüssigkeit eindringenden Moleküle sein:

Die Gasabsorption ist dem Partialdrucke proportional.

Das ist das Henry'-Dalton'sche Gesetz; dasselbe ist also streng gültig, wenn die gegenseitige Anziehung der Flüssigkeits- zu den Gasmolekülen, gegenüber der lebendigen Kraft der Moleküle selbst, verschwindend klein ist.

Es dringen nun die Moleküle verschiedener Körper nicht gleich leicht ein, sondern je nach der Grösse und der relativen Form der Gasmoleküle selbst und der Molekularzwischenräume der Flüssigkeit mit verschiedener Leichtigkeit; dadurch wird die verschiedene Absorbirbarkeit der dem Henry'-Dalton'schen Gesetze folgenden Gase bedingt.

Bei andern Gasen kommt auch die Molekularan-

ziehung der Flüssigkeit zu ihnen selbst in Betracht, wodurch grössere Mengen des Gases absorbiert werden (NH_3 , HCl , SO_2 etc. durch Wasser). Diese Gase folgen natürlicherweise nicht dem Henry'-Dalton'schen Gesetze. Je höher aber die Temperatur, je grösser die lebendige Kraft der Moleküle im Verhältniss zur Molekularanziehung selbst wird, desto mehr nähert sich die Absorption dem erwähnten Gesetze. Für SO_2 stimmen die gefundenen Zahlen annähernd schon bei 50° , für NH_3 etwa bei 100° mit denselben überein.¹⁾

Bei der Absorption der letztern Kategorie von Gasen, wo also die Molekularanziehung beträchtlich ist, kann es vorkommen, dass die lebendige Kraft der Moleküle die Gesamtanziehung nicht zu überwinden vermag; es würde sich alsdann die Lösung dieser Gase ähnlich verhalten wie die Lösung von zwei Flüssigkeiten, deren Siedepunkt erhöht ist²⁾.

Denken wir uns weiter zwei über einander geschichtete Flüssigkeiten *A* und *B*, und nehmen wir zunächst an, die Anziehung der Moleküle *A* zu den Molekülen *B* vermöge an und für sich die Anziehung der Moleküle *A* unter sich und der Moleküle *B* unter sich zu überwinden, dann werden sich die verschiedenartigen Moleküle anziehen und sich bald ver-

1) Beim Ammoniak sowohl wie bei den andern, dem Boyle-Mariotte'schen und Gay-Lussak'schen Gesetzen nicht streng folgenden Gasen, kommt natürlicher Weise auch die Anziehung der Gasmoleküle unter sich in Betracht.

2) Siehe unten.

mischen, in welchem Verhältniss auch ihre respectiven Quantitäten vorhanden sind; es folgt daraus:

Zwei Flüssigkeiten sind in jedem Verhältniss mischbar, wenn die Anziehung der ungleichartigen Moleküle die Anziehungen der gleichartigen zu überwinden vermag.

Hierher gehören also die Mischungen von Wasser und Alkohol, von Alkohol und Aether etc.

Denken wir uns dagegen, dass die Anziehung der Moleküle *A* zu den Molekülen *B* nicht im Stande ist die Anziehung der Moleküle *A* zu *A* und *B* zu *B* zu überwinden. Es wird alsdann kein Molekül *A* durch die Anziehung der Moleküle *B* von der Gesamtheit der Moleküle *A* getrennt werden und in den Kreis der Anziehung der Moleküle *B* eintreten können, oder umgekehrt, die Körper sind in einander unlöslich; dies gilt aber bloss, so lange die Moleküle *A* und *B* keine eigene Bewegung haben; die zwei Körper sind unlöslich, wie überhaupt alle Körper beim absoluten Nullpunkt.

Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn die Moleküle mit selbständiger Bewegung begabt sind. Denken wir uns ein Molekül *A* an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten, so kann es vorkommen, dass die Richtung seiner lebendigen Kraft in der Richtung von *A* nach *B* wirkt; ist nun die Anziehung der Moleküle *A* zu den Molekülen *B* plus dieser lebendigen Kraft¹⁾ im Stande die Anziehungen der Mo-

¹⁾ In dieser Richtung wirkt natürlicher Weise nicht nur die durch die Temperatur angezeigte mittlere lebendige Kraft, sondern auch das Maximum derselben. Es kann sogar vorkommen, dass nur mit diesem Maximum der Bewegung begabte Moleküle die Anziehungen *AA* und *BB* zu überwinden im Stande sind.

leküle *A* und der Moleküle *B* unter sich zu überwinden, so fliegt das betreffende Molekül fort von *A* nach *B*. Ebenso geschieht es mit anderen Molekülen *A*. Diese in *B* befindlichen Moleküle *A* bewegen sich, wie vorhin erwähnt, zwischen den Molekülen *B*. In ihrer Bewegung aber kommen wieder einzelne davon an die Grenze zurück und werden nun im Allgemeinen von den Molekülen *A* festgehalten. Es wird schliesslich ein Punkt eintreten, wo ebenso viel Moleküle von *A* nach *B* sich hinbewegen, als von *B* nach *A* zurückkommen, dann ist die Flüssigkeit *B* mit Molekülen *A* gesättigt. Auf dieselbe Weise wird die Flüssigkeit *A* mit Molekülen *B* sich sättigen, wenn in der Zeiteinheit ebenso viel Moleküle *B* nach *A*, vermöge des Ueberschusses der Anziehung *BA* plus der lebendigen Kraft der Moleküle *B*, über die Anziehungen *AA* und *BB*, hingetrieben werden, als von *A* nach *B* zurückkommen.

Die Lösungen von festen Körpern in Flüssigkeiten können auf dieselben Prinzipien zurückgeführt werden, die oben für die Lösungen zweier Flüssigkeiten entwickelt wurden.

Hierbei ist aber natürlich ins Auge zu fassen, dass die Anziehung der Moleküle des festen Körpers zu einander gross ist¹⁾, da sie die lebendige Kraft

¹⁾ Die Anziehung der Moleküle eines und desselben Körpers bei einer und derselben Temperatur, aber in verschiedenen Aggregatzuständen, ist nicht gleich gross; so z. B. ist die Anziehung im Eis grösser als im Wasser von derselben Temperatur — der Differenz entspricht die latente Schmelzwärme — wesshalb es erklärlich erscheint, dass Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar sind, aber nicht Eis und Alkohol.

der Moleküle überwindet, so dass eine Lösung in jedem Verhältniss nicht eintreten kann. Sei die Anziehung zwischen den Molekülen eines festen Körpers A und einer Flüssigkeit $B = AB$, AA und BB die Anziehungen zwischen den Molekülen A und den Molekülen B unter sich, so würde, selbst in dem Falle, wo die Anziehung AB die Anziehungen AA und BB überwöge, die Anziehung AB durch die lebendige Kraft nicht überwunden werden können, da nicht einmal die kleinere AA durch dieselbe überwunden wird. Eine Verbindung von Molekülen A und B könnte demnach nur eine feste sein.

Für die Lösungen der festen Körper also wird ein Sättigungspunkt eintreten; dieser wird erreicht, ähnlich wie vorhin für nicht in jedem Verhältniss mischbare Flüssigkeiten gezeigt wurde, wenn ebenso viel Moleküle des festen Körpers in einer Zeiteinheit durchschnittlich von der Anziehung der ihnen gleichartigen Moleküle sich los lösen, als durch Zusammentreffen wieder mit einander festgebunden werden.

Aus der eben erwähnten Definition dieser Lösungen folgt, dass die Löslichkeit fester Körper mit der Temperatur zunimmt; diess ist im Allgemeinen der Fall. Für die Ausnahmen, hat man, auf zahlreiche Thatsachen gestützt¹⁾ angenommen, dass bei höherer Temperatur nicht mehr derselbe Körper in Lösung ist wie bei niedriger, sondern bei niedriger ein Hydrat und bei höherer die wasserfreie Substanz, oder auch verschiedene Hydrate bei verschiedenen Temperaturen.

¹⁾ Vgl. Kopp, l. c., S. 31 ff.

Die Wirkung der Wärme ist also immer der Molekularanziehung entgegengesetzt; je mehr jene sich vergrössert, um so mehr treten die Wirkungen dieser zurück; mit steigender Temperatur steigert sich die Löslichkeit.

Im absoluten Nullpunkt, wo nur die Molekularanziehungen wirken, sind alle Körper fest und in einander unlöslich; durch Temperaturzunahme werden sie verflüssigt und sind bei genügend hoher Temperatur in einander löslich. Der Grenzfall ist jener, wo die Molekularanziehung verschwindend klein wird im Verhältniss zur lebendigen Kraft; das ist aber der Gaszustand, in welchem, nach dem Dalton'schen Gesetze, alle Körper in jedem Verhältniss mit einander mischbar sind.

Bei der Entstehung von Lösungen findet Temperatur- und Volumveränderung statt, und diess wird mit als Argument für die Annahme der Wirksamkeit einer chemischen Kraft bei dem zu Stande kommen derselben angeführt, wobei man unter chemischer Kraft nicht die Anziehung differenter Moleküle zu einander, sondern die specifische Attraction einzelner Atome zu andern Atomen versteht.

Es ist nun aber durchaus nicht nöthig, dass es gerade in diesem Sinne chemische Kraft sei, die solche Aenderungen veranlasst. Dieselben müssen immer Statt finden, wenn ein Wechsel in der Intensität irgend welcher Kräfte eintritt.

Untersuchen wir jetzt, ob die stattfindenden Aenderungen besser zu erklären sind durch die herr-

schende Annahme der Wirksamkeit einer chemischen Kraft, oder die eben vorgeschlagene Anschauungsweise. Ich habe erwähnt, dass, wenn zwei Körper in jedem Verhältniss mit einander mischbar sind, die Anziehung der ungleichartigen Moleküle grösser ist als die Anziehung der gleichartigen. Findet aber eine grössere Anziehung statt, so muss, nach dem Gesetze der Erhaltung der Kraft, Wärme frei werden. Also es gilt als allgemeine Regel:

Mischen sich zwei Körper in jedem Verhältniss, so muss Wärme frei werden.

In der That ist dies der Fall, so z. B. beim Mischen von Wasser mit Alkohol oder Essigsäure etc. wird Wärme frei.

Wenden wir uns jetzt zu den Lösungen, welche bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum der Löslichkeit erreichen.

Wir haben gesehen, dass die Molekularanziehung in einer derartigen Lösung kleiner ist als die Molekularanziehung der Bestandtheile, so z. B. in einer Salzlösung kleiner als die Summe der im Wasser und Salz an und für sich herrschenden Anziehungen. Es folgt daraus:

Bei der Lösung nicht in jedem Verhältniss mischbarer Körper wird Wärme absorbirt.

Diess ist auch in der That der Fall; für die Ausnahmen, wo Temperaturerhöhung eintritt, ist meistens das Entstehen eines Hydrates beobachtet worden.

Nach der jetzt herrschenden Theorie wird die Wärmeabsorption bei den Salzlösungen durch die latente Schmelzwärme der in Lösung, also in den flüssigen

Aggregatzustand, übergehenden Körper hervorzurufen¹⁾).

Da nach dieser Theorie, wie erwähnt wurde, die Lösung von Salzen z. B. als durch das Ueberwiegen der Affinität von Wasser zu Salz über die von Wasser zu Wasser und von Salz zu Salz zu Stande kommen soll, so müsste durch die Lösung Wärme entstehen. Der Schlusseffekt würde also gleich dieser Wärme minus der latenten Schmelzwärme sein. Zahlreiche Thatsachen widersprechen aber dieser Hypothese. Es sei hier nur Folgendes erwähnt: Die bei der Lösung eines Salzes im Wasser gebunden werdende Wärmemenge ist öfters grösser als die Schmelzwärme des Salzes selbst. Bei dem Schmelzen von einem Gewichtstheil salpetersaurem Kali für sich werden 49 Wärmeeinheiten latent; aber bei dem Lösen derselben Menge des Salzes in dem 20fachen Gewicht Wasser von 20° werden 81 W.-E. gebunden.

Bei der von mir vorgeschlagenen Betrachtungsweise darf man die latente Schmelzwärme nicht berücksichtigen, da dieselbe schon als Differenz der Molekularanziehungsgrösse in Rechnung gebracht wurde.

Da der Siedepunkt der Punkt ist, wo die lebendige Kraft der Moleküle die Gesamtanziehung der umliegenden Moleküle (und den äussern Druck) zu überwinden im Stande ist, in einer Lösung aber an-

¹⁾ Vrgl. Kopp: Theoretische Chemie, S. 245 u. ff.

dere Anziehungskräfte wirksam sind als in der ursprünglichen Flüssigkeit, so muss der Siedepunkt einer Flüssigkeit durch Lösen eines andern Körpers in derselben verändert werden. Betrachten wir zunächst die Lösung eines Körpers, der nicht in jedem Verhältniss mit der Flüssigkeit mischbar ist, eines Salzes z. B., so muss der Siedepunkt erhöht werden, wenn die Gesammtanziehung, welche in der Lösung von den umliegenden Wasser- und Salzmolekülen auf ein Wassermolekül ausgeübt wird, grösser ist, als die in reinem Wasser von den Wassermolekülen ausgeübte Anziehung, hingegen erniedrigt, wenn die Gesammtanziehung kleiner ist.

Bei den Lösungen von Salzen in Wasser und bei einigen anderen untersuchten Lösungen findet Erhöhung des Siedepunktes statt. Das deutet also darauf hin, dass die auf ein Wassermolekül in einer Salzlösung ausgeübte Anziehung grösser ist als im Wasser selbst.

Gehen wir nun zum Studium der bei der gegenseitigen Lösung zweier in jedem Verhältniss mischbarer Flüssigkeiten stattfindenden Erscheinungen über.

Sei eine Mischung der zwei Flüssigkeiten A und B , und a die auf ein Molekül der Flüssigkeit A von sämtlichen Molekülen, sowohl A als B , ausgeübte Anziehung; ebenso b die auf ein Molekül der Flüssigkeit B ausgeübte Anziehung sämtlicher Moleküle, und nehmen wir an $a < b$, so werden beim Erhitzen vorzüglich Moleküle A in Dampfform übergehen¹⁾.

¹⁾ Natürlich mit Molekülen B gemengt, da die Temperatur nur der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle entspricht.

Dabei versteht sich von selbst, dass a und b nicht constant, sondern je nach dem Wechsel der Zusammensetzung der Lösung veränderlich sind.

Da die zwei Flüssigkeiten in jedem Verhältniss mischbar angenommen werden, so ist die Anziehung der ungleichartigen Moleküle grösser als die der gleichartigen. Gehen nun Moleküle A weg, so werden die übrig bleibenden Moleküle A mehr von Molekülen B umgeben und in Folge dessen im Ganzen stärker angezogen; also a wächst. Umgekehrt werden die Moleküle B mehr von Molekülen B umgeben: b vermindert sich. Wir haben also zwar $a < b$; aber a wird immer grösser, b immer kleiner. Dabei können zwei Fälle eintreten: entweder bleibt dennoch a immer kleiner als b , oder es erreicht den Wert b und wir haben, nachdem eine gewisse Anzahl von Molekülen A in Dampfform übergegangen, $a = b$. Im ersten Fall entweichen durch Uebergang in Dampfzustand die Moleküle A , natürlicher Weise immer mehr und mehr mit Molekülen B gemengt, und schliesslich die Moleküle B . Die zwei Flüssigkeiten sind theoretisch durch fraktionirte Destillation trennbar. Tritt hingegen der Fall $a = b$ ein, so ist von dem Momente an kein Grund vorhanden, dass mehr Moleküle A oder B weggehen; es verdampft alsdann der Rückstand mit constanter Zusammensetzung und constantem Siedepunkte. So z. B. wissen wir, dass aus einer Lösung von Salzsäure in Wasser der im Ueberschuss vorhandene Bestandtheil verdampft, bis eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung 79,8% Wasser 20,2% Salzsäure übrig bleibt, welche dann mit dem constanten Siedepunkt 110° C. überdestillirt.

Aehnliche Verhältnisse sind auch bei anderen

Substanzen beobachtet worden, so z. B. bei wässrigen Lösungen von Salpetersäure, Ameisensäure etc. Man betrachtete lange solche Lösungen als Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, die bei 110° destillirende Salzsäurelösung z. B. als $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$. Da nun aber bei anderen Lösungen die Zusammensetzung der bei constantem Siedepunkt übergehenden Flüssigkeiten nicht atomistischen Verhältnissen entsprechen, und selbst die Zusammensetzung der Salzsäurelösung je nach dem Druck, unter welchem die Destillation vorgenommen wurde, veränderlich ist, wobei für jeden Druck eine mit constantem Siedepunkt übergehende Flüssigkeit von constanter Zusammensetzung erlangt wird, so konnte diese Anschauungsweise nicht aufrecht erhalten werden (vgl. Kopp, Th. Ch. S. 209)¹⁾.

Es wurde vorhin erwähnt, dass die bei der Löslichkeit, der Lösungswärme etc. vorkommenden Abnormitäten durch das Vorhandensein verschiedener Hydrate zu erklären seien. Versuchen wir es eine Vorstellung dieser Verbindungen zu gewinnen.

Denken wir uns ein Aggregat von Molekülen eines festen und eines flüssigen Körpers in genügend hoher Temperatur, so dass die Moleküle nicht an ihren Nachbarmolekülen fest hängen, sondern sämmtlich sich bewegen können: eine Lösung. Stellen wir uns dann vor, dass dieselbe allmählig abgekühlt wird, so ziehen sich dann bei einer gesättigten Lösung die Moleküle des festen Körpers an: derselbe krystallisirt theilweise

¹⁾ Roscoe und Dittmar, Annal. d. Ch. u. Ph. CXII 327, Roscoe daselbst CXVI 203, CXXI 346, CXXV 319.

aus. Ebenso kommt aber die gegenseitige Anziehung der Moleküle des festen zu den benachbarten Molekülen des flüssigen Körpers in Betracht. Ist nun die lebendige Kraft kleiner als diese Anziehung, so verbinden sich zwei ungleichartige Moleküle zu einem so zu sagen physikalischen Molekül. Die so gebildeten Moleküle äussern wiederum andere Anziehungen als die Moleküle des festen Körpers für sich. Sie können nun entweder in Lösung bleiben oder einander anziehen und sich in krystallinischem Zustande abscheiden. Es kann auch der Fall eintreten, dass diese Moleküle noch mehr Flüssigkeitsmoleküle anziehen, wodurch Verbindungen mehrerer Moleküle entstehen. (Verbindungen mit Krystallwasser.) Erhitzt man diese Lösung der krystallwasserhaltigen Moleküle, so spalten sie sich wieder, sobald die lebendige Kraft ihre Anziehungen zu überwinden vermag.

Diese Spaltung folgt natürlicher Weise nicht auf einmal, so dass bei einer gewissen Temperatur sämtliche Moleküle krystallwasserhaltig sind und bei der nächst höheren sämtliche krystallwasserfrei werden, sondern zunächst werden nur mit dem Maximum der lebendigen Kraft begabte Moleküle sich spalten und diese krystallwasserfreien Moleküle werden sich wieder bei Abnahme ihrer lebendigen Kraft mit Wasser verbinden. Für jede Temperatur ist der Gleichgewichtspunkt derjenige, wo durchschnittlich ebensoviel Moleküle in der Zeiteinheit mit Wasser sich verbinden, als davon getrennt werden. Je grösser die lebendige Kraft, je höher die Temperatur, desto häufiger kann sie die Anziehung überwinden. Wir sehen also eine allmähliche Deshydratation vor sich gehen, woraus

folgt, dass auch die durch sie bewirkte Löslichkeitsänderung nicht sprungweise, sondern allmählig stattfinden muss, so z. B. fängt in einer Glaubersalzlösung die Spaltung der Krystallmoleküle bei etwa 33° an, und von diesem Punkt nimmt auch die Löslichkeit allmählig ab.

Wenn im Eingang zum Zweck vorliegender Zeilen gesetzt wurde die Verschiedenheit der bei dem Zustandekommen chemischer Verbindungen und Lösungen wirkenden Kräfte nachzuweisen und zu zeigen, dass letztere mit der Molekularkraft identisch ist, so glaube ich gezeigt zu haben, dass nur durch die Annahme der Wirksamkeit der Molekularkraft bei den Lösungen die dabei stattfindenden Erscheinungen, sowie die Wärme- und Siedepunktverhältnisse, ungezwungen erklärbar sind.

Es ist hier nicht der Ort auf das Wesen der Molekularkraft selbst einzugehen. Die chemische Kraft ist den Atomen eigen; sie wirkt zwischen denselben, vereinigt sie zu Molekülen. Die Molekularanziehung ist die Resultirende der Atomkräfte: sie ist verschieden, je nach der Art der das Molekül zusammensetzenden Atome.

Es existirt also zwar eine innige Beziehung zwischen diesen beiden Kräften; dessenungeachtet dürfen sie aber nicht mit einander verwechselt werden. Denn wenn wir annehmen, dass die bei den Lösungen wirkende Kraft die Molekularkraft ist, dieselbe Kraft, welche die gleichartigen Moleküle zu festen oder flüssigen Körpern zusammenhält, so sind wir, glaube ich, ebensowenig berechtigt die Lösungen als chemische Verbindungen, von Salz z. B. und Wasser, anzusehen, als wir ein Volum Wasser als chemische Verbindung von Wassermolekülen betrachten.
