

Mittheilungen.

128. W. W. J. Nicol: Die Molekularvolumen von Salzlösungen.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Es sind viele Versuche gemacht worden, um den Zusammenhang zwischen der Composition eines Salzes und seinem Molekularvolumen festzustellen: allein alle Bestrebungen, die Existenz eines Gesetzes für feste Körper ähnlich demjenigen von Kopp für organische Flüssigkeiten zu beweisen, haben nur theilweisen Erfolg gehabt. Dies ist grösstentheils verursacht dadurch, dass die Molekularcohesion der verschiedenen Salze keine gleichartige ist, und die Molekularzwischenräume nicht vergleichbar sind, sondern innerhalb weiter Grenzen variiren. Nur bei den streng isomorphen Salzen haben die Molekularzwischenräume dieselbe Grösse.

In einer von mir veröffentlichten Schrift¹⁾ habe ich die Resultate verschiedener Experimente über die Molekularvolumen verschieden concentrirter Salzlösungen angegeben, und gezeigt, dass die Differenz im Molekularvolumen der Lösung, welche im Falle von 10 Kalium- und Natriumsalzen das Ersetzen des einen Metalls durch das andere, oder eines Salzradikals durch ein anderes hervorbringt, immer eine constante war. Die nachfolgende Tabelle illustriert das Gesagte.

(K---Na) Cl	= 10.0	10.48
(K---Na) $\frac{SO_4}{2}$	= 10.39	10.44
(K---Na) NO ₃	= —	10.36
(K---Na) Cl O ₃	= —	10.56
(K---Na) OH	= 10.06	—
K(NO ₃ ---Cl)	= 10.98	11.4
Na(NO ₃ ---Cl)	= 11.28	11.51
K $\left(Cl---\frac{SO_4}{2} \right)$	= 8.55	8.91
Na $\left(Cl---\frac{SO_4}{2} \right)$	= 8.49	9.2
K(Cl O ₃ ---Cl)	= 18.82	—
Na(Cl O ₃ ---Cl)	= 18.41	—

¹⁾ Phil. Mag. August 1883.

»Die Volume der obigen Elemente und Elementengruppen sind also unabhängig von den Verbindungen, in welchen sie sich befinden, vorausgesetzt, dass das Volum in einer wässerigen Lösung und unter gleichen Umständen bestimmt wird. Ferner, wenn Salze in Wasser gelöst werden, so sind die Molekularzwischenräume annähernd coextensiv, und darum ist es möglich die relativen Molekularvolumen der Salze selbst festzustellen.«

Ich habe auch eine Erklärung der Variation (nie um eine Einheit) in den oben angeführten Differenzen gegeben. Diese Variation hat seine Ursache in der verschiedenen Löslichkeit der Salze und kann der Concentration der verschiedenen Lösungen proportionell sein oder nicht. Zum Schluss erwähnte ich, dass diese Versuchsmethode auch auf alle in Wasser oder in anderen Flüssigkeiten löslichen Substanzen ausgedehnt werden kann.

Die obigen Schlüsse sind inzwischen von zwei späteren Beobachtern bestätigt. Der erstere davon, Groshans¹⁾, hat die Resultate von Kremer's und Anderen benutzt und die Molekularvolumen verschiedener Salzlösungen berechnet; von diesen subtrahirt er das als constant angenommene Volum des Wassers und erzielt den sogenannten »Rest«, das Volum des gelösten Salzes; dieses zieht er von dem Molekulargewicht ab und vergleicht die Zahlen:

$$(\text{Molekulargew.} - r) - (\text{Molekulargew.} - r') = \Delta,$$

welches constant ist, ebenso wie meine Differenzen constant waren: $(r - r') = \Delta$. Er hat keine der Salze verglichen, mit denen ich meine Versuche machte, aber seine Beispiele lassen keinen Zweifel über die allgemeine Richtigkeit meiner Angaben.

Bender²⁾ hat eine lange Schrift publicirt, um die Genauigkeit der sogenannten Densitätsmodulen von Favre und Valson darzulegen: dieselben geben an, dass, wenn Lösungen verschiedener Salze, welche in 1000 ccm der Lösung eine gleiche Anzahl von Molekulan (in Grammen) gelöst enthalten, verglichen werden, so ergiebt die Differenz in ihrer Densität dividirt durch die Anzahl der Molekulan das Densitätsmodul, welches oder eine mehrfache Zahl desselben zu der Dichte des einen Salzes addirt oder davon subtrahirt werden muss, um die Dichte des andern zu erzielen. Dies ist genau dasselbe Resultat, zu dem ich gekommen bin, nur ist es anders ausgedrückt und zum grossen Theil ungenau und unzuverlässig, weil die Wassermenge, in welcher die verschiedenen Salze gelöst werden, keine Constante ist.

1) Wiedemann's Annalen. November 1883.

2) Wiedemann's Annalen. December 1883.

Bender schliesst seinen Aufsatz mit den folgenden Worten:

»und in die schwierigen Verhältnisse organischer Verbindungen einzudringen, von welchen zu erwarten steht, dass die Radicale derselben ebenfalls mit constanten Modularwerthen in irgend welches »Lösungsmittel eintreten.«

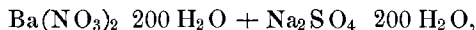
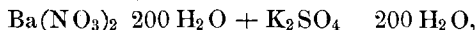
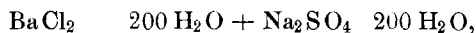
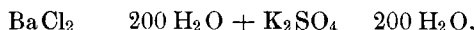
Er bestätigt damit sehr deutlich meinen Schlusssatz:

»Diese Versuchsmethode über die Molekularvolumen von Salzen lässt sich höchst wahrscheinlich auf alle organischen Körper ausdehnen. — — — Es ist nicht nothwendig, dass solche Lösungen »wässerige sind.«

Ich fühle mich völlig berechtigt das folgende Gesetz aufzustellen:

Bei verdünnten Lösungen (1 Aequivalent auf 100 Wasser oder mehr) ist das Volum eines Metalls in einem Salze unabhängig von dem Säureradical, mit welchem es in Verbindung ist, und umgekehrt.

Diesen Punkt beabsichtige ich vermittelst der in Doppelzersetzung von einem Niederschlag begleiteten Volumveränderung ferner zu beobachten. Ich habe schon gefunden, dass innerhalb des möglichen Fehlers meiner jetzigen Versuchsmethode die Volumveränderung bei



eine constante ist.

Auf diese Weise wird es auch möglich sein, die schon vielseitig angeregte Frage zu lösen: Kann das Krystallwasser von dem Wasser, in welchem das Salz gelöst ist, unterschieden werden? Meine seitherigen Experimente führen mich zur Ansicht, dass man es nicht unterscheiden kann, dass es aber möglich ist Constitutionswasser in einer Lösung zu erkennen.

Birmingham.

Mason College Laboratorium.