

Mittheilungen.

580. J. Traube: Das atomare und moleculare Lösungsvolumen.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.]

(Eingegangen am 16. November.)

Im Anschluss an frühere Mittheilungen wurden von mir eine grössere Anzahl specifischer Gewichte von — insbesondere wässrigen — Salzlösungen nach der pyknometrischen Methode bestimmt. Die in meinem Leitfaden über »Physikalisch-chemische Methoden« gegebenen Vorschriften wurden hierbei genau befolgt; für die Reinheit der Präparate wurde Sorge getragen.

Diese specifischen Gewichtsbestimmungen dienten zur Berechnung folgender Werthe:

Es sei m das Moleculargewicht eines in Wasser gelösten Stoffes, aq die Menge Wasser, welche auf 1 Moleculargewicht des gelösten Stoffes in der Lösung enthalten ist, d die auf 4^0 bezogene Dichte der Lösung, δ die Dichte des Wassers als solches, so nenne ich die Constante $v_m = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta}$, das moleculare Lösungsvolumen des gelösten Stoffes, und die entsprechende Constante für das Atom v_a das atomare Lösungsvolumen.

Atomares und moleculares Lösungsvolumen würden gleich sein dem Atom- und Molecularvolumen des gelösten Stoffes, wenn die Dichte des Wassers als solches δ gleich der Dichte des Wassers in der Lösung wäre. Hierüber weiter unten.

Das moleculare Lösungsvolumen steht zunächst in innigster Beziehung zu dem Grade der elektrolytischen Dissociation, oder wie ich dies nennen werde, dem Ionisationsgrade der gelösten Substanzen ²⁾.

Ich halte auch heute noch an meinen früheren ³⁾ Ausführungen über das Wesen der Ionisation fest, und glaube, dass die Annahme einer weitgehenden Lockerung der Ionen in der gelösten Molekel eines Elektrolyten den Thatsachen besser entspricht, als die Annahme eines vollständigen Zerfalls der Molekel.

Ob man sich nun aber auf den Standpunkt der Ionisationshypothese oder der Hypothese der elektrolytischen Dissociation stellt, ist in Bezug auf die hier vorliegenden Mittheilungen gleichgültig;

¹⁾ J. Traube, diese Berichte 25, 2524 und Zeitschr. anorg. Chem. 3, 1.

²⁾ vgl. die früheren Abhandlungen l. c.

³⁾ J. Traube, diese Berichte 25, 2989.

jedenfalls müssen Ionisation bzw. elektrolytische Dissociation bei der Berechnung des molecularen Lösungsvolumens berücksichtigt werden. Dies geschah, indem nur Lösungen von gleichem Ionisationsgrade auf einander bezogen, und da, wo es nöthig war, Gefrierpunktsbeobachtungen ausgeführt wurden.

In dieser Weise wurden zahlreiche Verbindungen von insgesamt 50 Elementen mit einander verglichen, und eine Reihe einfacher gesetzmässiger Beziehungen der atomaren und molecularen Lösungsvolumina festgestellt.

Ich kann hier nur die wesentlichsten Ergebnisse der Arbeit zusammenstellen, und will bezüglich der Einzelheiten insbesondere des Beweismaterials sowie der näheren Discussion auf meine soeben in der Zeitschr. f. Anorg. Chem. erscheinende ausführliche Mittheilung verweisen.

Ein Vergleich der molecularen Lösungsvolumina entsprechender Verbindungen führte zu folgenden Sätzen:

Die Elemente Wasserstoff, Lithium, Natrium, einwerthiges Kupfer, Silber, einwerthiges Gold und einwerthiges Quecksilber haben gleiches atomares Lösungsvolumen.

In der Reihe Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium wächst das atomare Lösungsvolumen mit zunehmendem Atomgewicht um im Mittel 10 Einheiten seines Werthes. Das atomare Lösungsvolumen des Rubidiums ist gleich dem Volumen des Ammoniums.

Die Thalliumverbindungen haben ein meist um einige Einheiten grösseres moleculares Lösungsvolumen als die entsprechenden Verbindungen des Kaliums.

Die Elemente Calcium, Strontium und Blei haben ein gleiches oder angenähert gleiches atomares Lösungsvolumen, ebenso die Elemente Zink und Magnesium; Baryum und Cadmium; zweiwerthiges Eisen und Mangan sowie Nickel und zweiwerthiges Kupfer.

Baryum und Cadmium haben ein wesentlich grösseres atomares Lösungsvolumen als die ersten Glieder der entsprechenden Triaden. Das Volumen des rothen Cobalts ist erheblich grösser als dasjenige des Nickels. Beryllium hat unter den genannten zweiwerthigen Elementen das grösste atomare Lösungsvolumen.

Platin, Palladium und anscheinend auch Iridium haben gleiches atomares Lösungsvolumen.

Das atomare Lösungsvolumen des dreiwerthigen Eisens scheint gleich demjenigen des Aluminiums zu sein; die Constante des Chroms ist anscheinend etwas kleiner.

Die grünen Chromverbindungen haben ein wesentlich geringeres moleculares Lösungsvolumen als die violetten Verbindungen des Chroms.

Molybdän und Wolfram haben gleiches atomares Lösungsvolumen. (Molybdate, Wolframate.)

In der Reihe der Metalloide ergaben sich folgende Gesetzmässigkeiten.

Chlor und Brom haben gleiches atomares Lösungsvolumen in den Chloraten und Bromaten; Jod hat in den Jodaten ein um etwa 8.5 Einheiten geringeres Volumen. In den Chloriden, Bromiden und Jodiden wächst das moleculare Lösungsvolumen von Cl:Br:J um 7.5 bezw. 10 Einheiten.

Die molecularen Lösungsvolumina der Perchlorate und Permanganate sind gleich gross.

Das atomare Lösungsvolumen des Fluors ist um 16 Einheiten kleiner als dasjenige des Chlors.

Dieselbe Differenz findet sich wieder für Sauerstoff-Schwefel, Stickstoff-Phosphor.

In den Reihen: Schwefel-Selen-Tellur, Phosphor-Arsen-Antimon, Silicium-Titan-Zirkonium wächst das atomare Lösungsvolumen mit zunehmendem Atomgewicht. Die Differenzen betragen 7—9 Einheiten. Gleiches atomares Lösungsvolumen haben Stickstoff und Vanadin (Nitrate, Vanadinate); Kohlenstoff und Silicium (Carbonate, Silicate).

Dieses sind die wesentlichsten Gesetzmässigkeiten, welche sich bisher ergeben haben.

Es blieben jedoch bei Aufstellung derselben solche Verbindungen ausser Betracht, welche durch alleinige Combination verwandter, d. h. in der elektrochemischen Spannungsreihe sich nahestehender Elemente gebildet werden. Für solche Verbindungen, wie für die Elemente selbst gelten andere Beziehungen.

Die Differenz der molecularen Lösungsvolumina von $K_2SeO_3 - K_2SO_3$; $K_2SeO_4 - K_2SO_4$ war im Mittel = 7.5, dagegen wurde anstatt dieser Zunahme eine Abnahme von 10 Einheiten festgestellt von Schwefel zu Selen für wässrige Lösungen von schwefliger und seleniger Säure. Die Differenz $KBr - KCl$ war = 7.5; $CaBr_2 - CaCl_2$ = ca. 2.7.5, $AlBr_3 - AlCl_3$ = ca. 3.7.5. Dem gegenüber war diese Differenz für $PBr_3 - PCl_3$ gleich ca. 2 Einheiten. Der Umstand, dass die Bestimmungen hier in Benzol erfolgten, kam nicht in Betracht. Zu ganz entsprechenden Ergebnissen gelangte man in Bezug auf die Reihen Phosphor, Arsen, Antimon, sowie Kohlenstoff und Silicium beim Vergleiche der Chloride.

Es scheint, dass für Verbindungen elektronegativer Elemente unter einander ganz andere Volumverhältnisse in Betracht kommen, als für Verbindungen aus elektronegativen und elektropositiven Elementen.

Die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten gelten, wie meine Versuche und Berechnungen ergeben haben, für die verschiedensten Temperaturen sowie Lösungsmittel.

Krystallwasser ist bei gelösten Stoffen im Zustande der verdünnten Lösungen überhaupt nicht oder nur ausnahmsweise anzunehmen. In dieser Beziehung muss ich meine bisher geäusserte Ansicht modificiren. Das moleculare Lösungsvolumen ist eine durchaus additive Constante. Die Differenz $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ ist sehr angenähert gleich derjenigen aller übrigen Silber-, Natrium- und Kaliumverbindungen, die Differenzen $\text{K} - \frac{1}{2}\text{Mg} - \frac{1}{2}\text{Sr} - \frac{1}{2}\text{Ba}$ etc. sind in allen entsprechenden Verbindungen gleich oder nahezu gleich gross, sodass man berechtigt ist, den folgenden Satz auszusprechen:

Bei gleichem Ionisationsgrade einer gelösten Verbindung ist der Einfluss, welchen ein bestimmtes Ion auf den Werth des molecularen Lösungsvolumens ausübt, nahezu gleich und unabhängig von dem anderen Ion, welches mit ihm in der Lösung vorhanden ist.

Am wichtigsten ist die Frage nach den Beziehungen von atomarem und molecularem Lösungsvolumen zum Atom- und Molecularvolumen der gelösten Stoffe.

Dieser Frage kann näher getreten werden, indem man die Differenzen der molecularen Lösungsvolumina vergleicht mit den Differenzen der Molecularvolumina, welche sich für den festen oder flüssigen Zustand berechnen. Da ergiebt sich, dass überall, wo überhaupt Regelmässigkeiten für die Werthe des Molecularvolumens festgestellt wurden, dieselben Differenzen sich berechnen, wie für die molecularen Lösungsvolumina der gelösten Stoffe. Was für die festen Stoffe oder homogenen Flüssigkeiten Regel ist, wird für die verdünnten Lösungen Gesetz. Dies ist ein Satz, dessen Bedeutung sich auch noch bei anderen Eigenschaften als das moleculare Lösungsvolumen ergeben wird, z. B. dem Brechungsindex.

Die Differenz Δv_m für $\text{K} - \text{Na}$ berechnet sich für den gelösten Zustand ganz allgemein im Mittel = 10, dieselbe Differenz findet sich bei einer grösseren Anzahl Kalium- und Natriumsalze wieder beim Vergleich der Molecularvolumina der festen Verbindungen.

Wie für den gelösten Zustand allgemein, so ist für den festen Zustand in einer Anzahl von Fällen die Differenz $\text{Ag} - \text{Na} = 0$, ebenso $\text{Pb} - \text{Ca} - \text{Sr}$; $\text{Mg} - \text{Zn}$; $\text{Mo} - \text{W}$; desgleichen $\text{NO}_3 - \text{Cl}$ und $\text{J} - \text{Br} = 10$; $\text{Br} - \text{Cl} = 7.5$ u. s. w.

Dass sich für den festen Zustand nur Regelmässigkeiten ergaben, kann nicht verwundern.

Es kommen hier störende Einflüsse in Betracht:

Die Fehlerhaftigkeit der specifischen Gewichtsbestimmungen; der Umstand, dass ein Stoff verschiedene specifische Gewichte haben kann, die Aggregation der Moleküle zu grösseren Complexen, die Veränderung

des specifischen Gewichtes durch das Krystallwasser, und vielleicht auch die nicht richtig gewählten Vergleichstemperaturen. Bei Berücksichtigung dieser Momente folgt aber, dass die Differenzen der molecularen Lösungsvolumina in der That als die Differenzen der wahren Molecularvolumina anzusehen sind, und dass alle für das moleculare und atomare Lösungsvolumen abgeleiteten Gesetzmässigkeiten auch für das Molecularvolumen und Atomvolumen gültig sind.

Dass die Werthe des molecularen Lösungsvolumens als solche nicht gleich sind den Werthen des Molecularvolumens des gelösten Stoffes, folgt aus dem Umstande, dass viele dieser Werthe verschwindend klein, und sogar häufig, zum mindesten bei bestimmten Temperaturen oder in bestimmten Lösungsmitteln, negativ sind. Meine frühere Annahme, diese Negativität der Werthe auf Hydratbildungen zurückzuführen, habe ich auf Grund des rein additiven Verhaltens des molecularen Lösungsvolumens verwerfen müssen, und so bleibt nichts übrig, als in all diesen Fällen eine Contraction des Gesamtwassers anzunehmen. Dass gewisse Ionen eine solche Contraction bewirken, andere nicht, ist von vornherein unwahrscheinlich, und so neige ich zu der Annahme, dass in allen Fällen eine Wasseranziehung seitens der gelösten Ionen stattfindet, umso mehr, als auch für das Gesamtgebiet der organischen Stoffe eine gleiche Annahme erforderlich scheint.

Da nun in vielen Fällen, besonders beim Vergleich verwandter Stoffe, die Differenzen von molecularem Lösungsvolumen und Molecularvolumen einander gleich sind, so ergibt sich der Satz: Verwandte Ionen üben, gleichgültig mit welchem anderen Ion dieselben in der Lösung enthalten sind, eine gleiche Anziehung auf das Lösungsmittel aus.

Dieser Satz, welcher in Anbetracht der oben erwähnten störenden Einflüsse bei Bestimmung des Molecularvolumens vermuthlich noch zu verallgemeinern und auf alle Ionen und nicht ionisirten Moleküle auszudehnen sein dürfte, scheint mir für die Theorie des osmotischen Drucks und der elektrolytischen Dissociation von nicht geringer Bedeutung zu sein; ich gedenke, in einer besonderen Abhandlung in kürzester Zeit hierauf zurückzukommen.

Ein Elementaratom kann verschiedene Räume einnehmen.

Ich nenne diese Eigenschaft den Polysterismus der Elemente.

Ein Raumwechsel tritt ein bei den meisten Reductions- und Oxydationsprocessen; bei den Abscheidungen und dem Lösen vieler Metalle, bei Neutralisationsvorgängen, sowie stets dann, wenn Verbindungen aus sich elektrochemisch nabestehenden Elementen übergehen in Verbindungen aus Elementen, welche in der Spannungsreihe entfernte Plätze einnehmen.

Der Polysterismus ist daher zunächst von Bedeutung für verschiedene Gebiete der chemischen Energetik, insbesondere für die Thermochemie und Elektrochemie.

Der Polysterismus bringt uns ferner einen Schritt weiter in der Theorie der Valenz. Der Valenzwechsel eines Elementaratoms ist meist verbunden mit einer Aenderung des Atomvolumens. Diese Zustandsänderung des Atoms bietet die Möglichkeit, die Inconstanz der Werthigkeit zu verstehen.

Zuweilen macht sich auch der Polysterismus geltend, ohne dass eine Aenderung der Valenz damit verbunden ist. Der Farbenwechsel der Chromsalze dürfte hierauf zurückzuführen sein; auch bin ich geneigt, die Farbenercheinungen bei den Cobaltsalzen und beim Kupferchlorid in gleicher Weise zu deuten.

Wie weit der Polysterismus sonst bei der Entscheidung von Isomeriefragen von Bedeutung ist, müssen weitere Untersuchungen ergeben. Insbesondere ist die Frage aufzuwerfen, ob der Kohlenstoff polyster ist.

In nächster Beziehung stehen die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten für Molecular- und Atomvolumen zum Isomorphismus der Verbindungen. Molecularvolumen und Isomorphismus stehen in noch innigerem Zusammenhang als man bisher annahm. Die kleinen Aenderungen des Molecularvolumens gehen in den meisten Fällen parallel mit den Aenderungen der Gestalt. Die natürlichen Familien der Elemente, welche sich auf Grund der Beziehungen der Molecularvolumina ergeben, fallen meist zusammen mit den Familien, welche auf Grund der Krystallformen aufgestellt wurden. Vergl. das Capitel über den Isomorphismus von Arzruni in Landolt's Neuauflage von Graham-Otto's Lehrbuch.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, dass die hier aufgefundenen Gesetzmässigkeiten insofern Beachtung verdienen, als sie in vielen Fällen spezifische Gewichtsberechnungen ermöglichen, zum Theil mit einer solchen Genauigkeit, dass die Berechnung der Beobachtung vorzuziehen ist. Auch für die Controle der bisher veröffentlichten spezifischen Gewichte von Lösungen sind dieselben von Werth. Ebenso geben die molecularen Lösungsvolumina häufig Auskunft über verschiedene Lösungserscheinungen, wie Zersetzungen, Doppelsalzbildungen u. s. w.

Ich gedenke, demnächst die molecularen Lösungsvolumina der organischen Stoffe zu bestimmen, und kann bereits bemerken, dass auch hier die von Kopp u. a. für die homogenen Stoffe aufgefundenen Regelmässigkeiten sich weit gesetzmässiger gestalten bei Untersuchung der verdünnten Lösungen. Aehnliches ist sicherlich auch für die Brechungsindices zu erwarten.

Berlin. Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.