

# Über die Volumänderung beim Lösen von Salzen in Wasser

von

G. C. Schmidt.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1890.)

Durch die Arbeiten von P. Kremer, Gerlach, Schiff, Kohlrausch und vielen Anderen hat die Literatur über die specifischen Gewichte von Salzlösungen einen beträchtlichen Umfang gewonnen. Als wichtigstes wissenschaftliches Ergebniss, das die Versuche zu Tage gefördert, ist wohl die Thatsache zu bezeichnen, dass beim Lösen eines Salzes in Wasser eine Volumverminderung eintritt, oder mit anderen Worten ausgedrückt, dass das Volumen der Lösung stets ein kleineres ist, als die Summe der Volumina von Salz und Wasser vor dem Acte der Lösung. Ausnahme hiervon bildet bei wasserfreien Salzen einzig und allein das salzsaure Ammoniak, welches beim Lösen sein Volum vermehrt, ferner die Überjodsäure, die weder Ausdehnung noch Zusammenziehung beim Lösen zeigt.

Ebenso wie beim Lösen der Salze in Wasser, so tritt auch eine Volumverringerng beim Verdünnen wässriger Lösungen mit Wasser ein. Ein Beispiel, das ich „Gerlach, Sammlung der specifischen Gewichte von wässrigen Salzlösungen“<sup>1</sup> entnehme, wird genügen, um diese Erscheinung zu veranschaulichen.

Falls keine Verdichtung einträte, müsste  
eine 25%ige Kochsalzlösung 25° Baumé zeigen

„ 20	„	„	20	„	„
„ 15	„	„	15	„	„
„ 10	„	„	10	„	„
„ 5	„	„	5	„	„
„ 0	„	„	0	„	„

<sup>1</sup> Sammlung von specifischen Gewichten, Fresenius Zeitschrift, Bd. VIII, S. 274.

es zeigt aber bei 15° C.

eine 25 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ige Kochsalzlösung	23°60	Baumé	} ... 4·40 } ... 4·56 } ... 4·64 } ... 4·88 } ... 5·12
" 20   "       "	19°20	"	
" 15   "       "	14°64	"	
" 10   "       "	10°	"	
" 5   "       "	5°12	"	
" 0   "       "	0°00	"	

Man ersieht also aus diesem Beispiel sehr deutlich, dass beim Vermischen einer concentrirten Lösung mit Wasser wirklich Verdichtung stattfindet und keineswegs das arithmetische Mittel der Araeometergrade resultirt. Eine 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Kochsalzlösung von 19°2 B. mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt, zeigt am Araeometer nicht  $\frac{19 \cdot 2}{2} = 9 \cdot 6$  B., sondern 10 B.

Man ersieht ferner, wie mit gleichmässig wachsendem Procentgehalt, die Differenzen der Araeometergrade abnehmen; es müssen daher beim Vermischen von gleichweit entfernten Concentrationsgraden die Verdichtungen umso grösser sein, je verdünnter die resultirende Lösung ist. Es geht hieraus hervor, dass das Volumen der Salzmolekel in verdünnten Lösungen kleiner sein muss, als in den concentrirten. Und dies ist auch thatsächlich der Fall.

Das Molekularvolum eines Salzes in der Lösung ist gleich

$$V = \frac{aq + \alpha}{d} - \frac{aq}{\vartheta} \text{ und } \vartheta = 1 \quad V = V_1 \text{ Lösung} - V_{2aq},$$

wo  $\alpha$  das Molekulargewicht des wasserfreien Salzes,  $aq$  die auf ein Molekel des Salzes berechnete Menge Wasser,  $d$  die Dichte ist. Um  $aq$  aus der Lösung, deren Procentgehalt ( $p$ ) an wasserfreiem Salz bekannt ist, zu berechnen, haben wir die Proportion

$$p : 100 - p = \alpha : x$$

$$x = \frac{(100 - p)\alpha}{p} = aq.$$

Berechnet man das Molekularvolum eines Salzes nach der eben entwickelten Formel, so findet man, dass dieses mit abnehmendem Procentgehalt abnimmt, und zwar sich einem Grenzwert hñhert, der bei weiterer Verdñnung constant bleibt. Das Molekularvolum von Kaliumchlorid, berechnet aus der bei 18° C. gefundenen Dichte,<sup>1</sup> ist:

<sup>1</sup> Es wurden hauptsächlich die Dichtebestimmungen von Kohlrausch, Wiedemann's Annalen, Bd. V, S. 1 benutzt.

$d(\text{KCl}) 1.945 - 1.995$  Schiff  $V' = 37.3$ 

Percent- gehalt	Dichte	Molekular- volum
24%	1.1638	34.95
20	1.1335	31.32
15	1.0978	30.26
10	1.0637	30.06
5	1.0308	30.02
4	1.0245	30.00
3	1.0183	29.98
2	1.0121	29.97
1	1.0059	29.97

Ahnlich beim Zucker, dessen Dichte Gerlach<sup>1</sup> über sehr weite Temperaturgrenzen mit der grössten Genauigkeit bestimmt. Die Dichte bezieht sich auf Wasser von 17.5° C. = 1 gesetzt.

Percent- gehalt	Dichte	Molekular- volum
1%	1.003880	209.83
2	1.007788	209.85
3	1.011725	209.88
4	1.015691	209.91
5	1.019686	209.95
10	1.040104	210.13
15	1.061278	210.35
20	1.083234	210.60
25	1.105995	210.92
30	1.129586	211.22
40	1.179358	211.97
50	1.232748	214.49
75	1.383342	215.67

Dieselbe Erscheinung findet man bei vielen anderen Körpern, das Molekularvolum nähert sich einem Werth, der bei weiterer Verdünnung constant bleibt. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem Zerfall der Körper, beim Chlorkalium in die Jonen Kalium und Chlor, beim Zucker in dem Zerfall grösserer Molekularcomplexe in das Molekel  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . Sobald die Körper vollkommen gespalten sind, wird eine weitere Verdünnung keinen Einfluss mehr auf das Molekularvolum haben können.

<sup>1</sup> Sammlung von specifischen Gewichten. Fresenius Zeitschrift, Bd. VIII, S. 279.

Arrhenius<sup>1</sup> hat darauf hingewiesen, dass beim Molekularvolum eines Salzes, dessen Ionen in der Lösung vollkommen von einander getrennt sind, additive Eigenschaften hervortreten müssten. Wenn man zu einem Liter Wasser eine kleine Menge Salz, dessen Ionen in der Lösung als vollkommen von einander unabhängig gedacht werden, zusetzt, so wird das Volumen dadurch geändert. Sei  $x$  die zugesetzte Menge des einen Ions und  $y$  diejenige des anderen Ions, so wird das Volumen in erster Annäherung gleich  $(1+ax+by)$  Liter sein, wo  $a$  und  $b$  Constanten. Da die Ionen von einander dissociirt sind, so wird natürlich die Constante  $a$  des einen Ions von der Natur des andern Ions unabhängig sein. Haben wir ein anderes Salz, das auch vollkommen dissociirt ist, so ist dessen Volum  $(1+cs+dt)$  Liter, wo  $c$  und  $d$  wiederum Constanten sind. Das Molekularvolum des Salzes wird also, da dann  $x$  und  $y$ ,  $s$  und  $t$  gleich dem Gewicht der betreffenden Atome werden, gleich  $a+b$ ,  $c+d$  werden. Enthalten beide Salze ein gleiches Ion, so wird  $a=c$  oder  $b=d$ , das heisst  $a-c$  oder  $b-d$  constant.

In der That verhalten sich alle Salze, die vollständig dissociirt sind, oder diesem Zustande nahe sind, so wie die Theorie es verlangt.

Die Berechnung der Molekularvolumina ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Selbst den genauesten Dichtebestimmungen dürfte ein Fehler von  $\pm 0.0002$  anhaften, rechnet man dazu noch die Ungenauigkeiten, die bei der graphischen Interpolation gar nicht zu vermeiden sind, so dürften die Angaben höchstens bis auf  $\pm 0.0003$  sicher sein. Welchen Einfluss eine Differenz von  $0.0003$  aber auf die Berechnung des Molekularvolums haben kann, möchte ich an einem Beispiele zeigen. Ist die Dichte von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in 5% Lösung  $1.0453$ , so ist das Molekularvolum  $19$ , ist die Dichte dagegen  $1.0450$ ,  $19.73$ ; also ein recht erheblicher Unterschied. Wenn man die specifischen Gewichte gleich concentrirter Lösungen verschiedener Forscher vergleicht, so findet man häufig beträchtliche Differenzen, sogar in der dritten Decimale, so dass man unentschieden ist, welchem Werth man den Vorzug geben soll. Anfangs suchte ich die verschiedenen Dichtebestimmungen zu vergleichen, um daraus einen

<sup>1</sup> Zeitschrift, physik.-chem., I, S. 643.

Mittelwerth abzuleiten, da ich aber allzusehr geneigt war, den Werth herauszurechnen, welcher der Theorie am besten entsprach, so entschloss ich mich, die Bestimmungen von Kohlrausch<sup>1</sup> zu benutzen, da diese ja die Grundlage bilden für die wichtige Arbeit, in der jener Forscher zeigte, dass das Leitungsvermögen eine additive Eigenschaft sei. Die specifischen Gewichte, welche theils von Kohlrausch selbst, theils von Schleiermacher und Pollinger durch den Gewichtsverlust eines Glaskörpers unter den nöthigen Correctionen bestimmt und auf Wasser von 4° bezogen, sind wohl in der vierten Decimale bis auf fünf Einheiten als sicher anzusehen. Wenigstens habe ich beim Vergleich der Bestimmungen von Kohlrausch mit denen von Kremer und Gerlach keine grösseren Differenzen finden können. Nur beim Natriumjodid beträgt sie eine Einheit der dritten Decimale. Das specifische Gewicht der meisten untersuchten Körper bezieht sich auf die Temperatur von 18° C., von einigen, bei denen ein Vergleich mit schon bei 15° gemachten Bestimmungen wünschenswerth war, auf 15° C.; die letzten habe ich mit Hilfe der Ausdehnungscoefficienten von Gerlach auf 18° C. umgerechnet.

In nachfolgender Tabelle findet man das Molekularvolum einer ganzen Reihe Salze, nebst ihren Dichten — 5% Lösung — aus denen das Molekularvolum berechnet worden.

	Dichte 5% t = 18° C.	Mole- kular- volum		Dichte 5% t = 18° C.	Mole- kular- volum
KCl .....	1·0308	30·02	NH <sub>4</sub> Cl .....	1·0142	38·51
KT .....	1·0369	47·8	NH <sub>4</sub> T .....	1·0308	58·21
KBr .....	1·0357	37	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ...	1·0190	50·19
KNO <sub>3</sub> .....	1·0305	41·69	BaCl <sub>2</sub> .....	1·0445	30·76
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ...	1·0224	54·38	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ...	1·0340	56·65
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	1·0395	48·69	CuCl <sub>2</sub> .....	1·0409	15·89
NaCl .....	1·0345	19·49	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ...	1·0387	41·74
NaJ .....	1·0389	37·7	SrCl <sub>2</sub> .....	1·0443	24·01
NaNO <sub>3</sub> .....	1·0327	31·20	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ..	1·0378	40·3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	1·0453	19			
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ..	1·0246	43·66			
LiCl .....	1·0274	19·82			
LiJ .....	1·0361	40·69			

<sup>1</sup> Wiedemann's Ann., 6, 167. (1879).

Wie man aus der Tabelle sieht, ist die Differenz  $\text{KCl} - \text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ ,  $\text{KJ} - \text{NJ}$ ,  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2 - \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  constant gleich ungefähr 10. Ebenso ist die Differenz  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 = 19.69$ , also sehr nahe gleich zweimal 10. Ebenso ist die Differenz  $\text{KCl} - \text{KJ}$ ,  $\text{NaCl} - \text{NaJ}$  constant = 18,  $\text{BaCl}_2 - \text{CuCl}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 14.9$ , u. s. w. Die Differenzen sind nicht absolut constant, aber da, wie oben gezeigt, geringe Fehler in der Dichtebestimmung ganz bedeutende Unterschiede in der Berechnung des Molekularvolums hervorbringen, so ist eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung gar nicht zu erwarten.

Das Molekularvolum von Salzen, die vollständig in ihre Ionen gespalten sind, besteht also aus zwei Constanten, von denen die eine durch die Basis, die andere durch die Säure bestimmt ist. Natürlich könnte man diesen Constanten bestimmte Zahlenwerthe beilegen, von denen eine ganz willkürlich gewählt werden müsste, durch diese eine wären dann die übrigen bestimmt. Ich verzichte darauf, dies durchzuführen, da die Zahlen weder praktische noch wissenschaftliche Bedeutung haben würden.

Es hat Valson<sup>1</sup> zuerst nachgewiesen, dass die Unterschiede der specifischen Gewichte von verdünnten Salzlösungen, welche zwei bestimmte Säuren, verbunden mit derselben Basis enthalten, constant seien, welches auch die Basis sei, und ebenso, dass die Differenz je zweier Salze, die an denselben Säurerest gebunden sind, unabhängig von der Säure sei. Valson vergleicht nur solche Lösungen, die neben ein Liter Wasser ein Äquivalent enthalten. Um also die Dichte irgend einer Normallösung zu erhalten, muss man zu einer Ausgangsflüssigkeit — Valson wählt als solche  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung — zwei Zahlen, Module genannt, addiren, von denen die eine durch die Säure, die andere durch die Basis bestimmt ist. Die Module von  $\text{NH}_4$  und  $\text{Cl}$  sind selbstverständlich gleich 0. Man erhält z. B. die Dichte einer Normallösung von  $\text{NaCl}$ , wenn man zur Dichte der Salmiaklösung 1.015, für  $\text{Na}$  0.025 und für  $\text{Cl} = 0$  hinzuaddirt, also 1.040, übereinstimmend mit der direct gefundenen Zahl. Der Grund dieser Erscheinung ist, wie schon Ostwald in seinem Lehrbuch<sup>2</sup> auseinandergesetzt,

<sup>1</sup> C. rend. 73, 441, 1874.

<sup>2</sup> Ostwald, Lehrbuch, S. 390.

in dem oben geschilderten Verhalten des Volums der Salze zu suchen; da das Volum aus zwei Constanten besteht, so muss es auch der reciproke Werth, nämlich die Dichte, aber nur angenähert. „Da nämlich letztere sich nicht sehr von eins unterscheidet, so kann man die angenäherte Rechnungsweise benutzen, nach welcher, wenn  $\alpha$  und  $\beta$  kleine Zahlen sind,  $\frac{1}{1+\alpha+\beta} = 1-\alpha-\beta$  gesetzt werden darf.“

Neben den Salzen, bei denen, wie oben gezeigt, additive Eigenschaften hervortreten, gibt es auch solche, bei denen dies nicht der Fall ist. Bildet man die Differenz  $2\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = 83.38 - 40.3$ , so findet man  $\text{K}_2 - \text{Mg} = 43.08$ , es wäre somit zu erwarten, dass dieselbe Differenz bei  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4$  auftreten würde; das ist aber nicht der Fall, anstatt  $5.61$  findet man für das Molekularvolum von  $\text{MgSO}_4$  nur  $3.58$ . Ebenso bei  $\text{CuSO}_4 = 3.83$ ,  $\text{ZnSO}_4 = 5.05$ . Es sind dies dieselben Salze, die sehr weit von vollkommener Dissociation in verdünnten Lösungen entfernt sind. Daher sind auch die Eigenschaften dieser Körper nicht von der additiven Natur wie die der übrigen, wie Leitungsvermögen, Gefrierpunktniedrigung, Refractionsäquivalent, Neutralisationswärme.

---