Über den Molekularzustand einiger Stoffe in Lösung.

Von

NILRATAN DHAR.¹

VAN'T HOFF hat gezeigt, daß man aus den Löslichkeiten eines Stoffes in einer Flüssigkeit bei zwei verschiedenen Temperaturen die Lösungswärme nach der folgenden Gleichung berechnen kann:

$$\frac{\Delta c}{c \Delta T} = \frac{Q}{2 T^2}.$$

Hier ist Δc = Differenz der Löslichkeiten bei den beiden Temperaturen, ΔT = Differenz der beiden Temperaturen, T die mittlere absolute Temperatur und Q die Lösungswärme einer g-Molekel.

Wenn wir nun die Lösungswärme eines Grammes der betreffenden Substanz kennen, so können wir das Molekulargewicht des Stoffes im gelösten Zustand ermitteln. Oder aber, wenn die Lösungswärme einer Grammolekel des Stoffes (unter Annahme der einfachen analytischen Formel) aus den Untersuchungen von THOMSEN und BERTHELOT bekannt ist, so können wir die berechneten und beobachteten Werte miteinander vergleichen und daraus eine Vorstellung von dem Molekularzustand der Substanz erhalten. Dies Verfahren führt uns zu einer nützlichen Belehrung über gelöste Stoffe.

Leider haben wir praktisch keine Angaben über die Lösungswärme von Stoffen in nicht wässerigen Lösungsmitteln, so daß wir dies Verfahren nicht auf andere Lösungsmittel als Wasser anwenden können.

Diese Methode ist noch nicht benutzt worden zur Ermittlung des Molekularzustandes von Gasen, die in Wasser gelöst sind.

In der vorliegenden Untersuchung werden einige Gase sowie einige feste Stoffe von diesem Standpunkt aus untersucht.

Kohlendioxyd.

Der Zustand von Kohlendioxyd in gelöster Form ist noch nicht sichergestellt. Die Löslichkeitsdaten werden entnommen aus den Untersuchungen von JUST² und GEFFCKEN³:

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Zeitschr. physik. Chem.* **37** (1901), 35.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **49** (1904), 271.

Temp. in °:	100 g Lösungsmittel lösen:
5	0.277
10	0.231
20	0.169
25	0.145

Zwischen den Temperaturen 5 und 25° erhält man demnach die Gleichung

$$\frac{0.132}{0.211 \times 20} = \frac{Q}{2 \times 288 \times 288}$$

und es folgt $Q = 5180$ cal.

Zwischen den Temperaturen 10° und 20° wird die Gleichung

$$\frac{0.062}{0.2 \times 10} = \frac{Q}{2 \times 288 \times 288}$$

und es folgt $Q = 5140$ cal.

Die Lösungswärme wird in THOMSENS Thermochemie¹ zu 5880 cal angegeben.

Offenbar bleibt der größte Teil des Gases im gelösten Zustand unverändert.

WALKER² hat gezeigt, daß sich kein bestimmter Schluß über den Hydratationsgrad von Kohlendioxyd (oder einem ähnlichen Stoff) in wässriger Lösung aus der Tatsache ziehen läßt, daß OSTWALDS Verdünnungsgesetz gilt, und daß diese Beziehung stets zutrifft, welches auch der Hydratationsgrad sein mag. Neuerdings hat THIEL³ aus seinen Versuchen über die langsame Reaktion zwischen Kohlensäure und Basen den Schluß gezogen, daß die Geschwindigkeit der Hydratation von Kohlensäure nicht der entscheidende Faktor bei der Neutralisationsgeschwindigkeit ist, und weiterhin nimmt er an, daß die Geschwindigkeit abhängt von dem Verlauf der Reaktion $\text{CO}_2 + \text{OH}' \rightarrow \text{HCO}_3'$. Die Versuchsergebnisse stimmen mit dieser Annahme überein und der Verfasser berechnete annähernd, daß nur etwa 2% des gesamten vorhandenen Kohlendioxyds in der Lösung als wirkliche Kohlensäure existieren, woraus folgt, daß die wahre Dissoziationskonstante von Kohlensäure etwa 2×10^{-5} und nicht 3.04×10^{-7} ist, wie WALKER und CORMACK⁴ gefunden haben.

Durch Anwendung von VAN'T HOFFS Gleichung sowie nach anderen Ergebnissen ist es offenbar sehr wahrscheinlich, daß der

¹ Engl. Übers. S. 46.

² *Trans. chem. Soc.* 83, 182.

³ *Ber.* 46 (1913), 867.

⁴ *Trans. chem. Soc.* 77 (1900), 5.

größte Teil des Kohlendioxyds als solches in der Lösung vorhanden ist, und daß nur ein Teil in Form von H^+ , HCO_3 und H_2CO_3 auftritt, da die berechnete Lösungswärme etwas geringer ist als der beobachtete Wert.

Schwefeldioxyd.

Die Löslichkeiten werden der Untersuchung von ROOZEBOOM¹ entnommen.

Temp. in °:	g SO_2 in 100 g Wasser:
0	0.236
2	0.218
10	0.154

Zwischen den Temperaturen 0 und 2° findet man Q (berechnet) = 6540 cal;

zwischen den Temperaturen 0 und 10° findet man Q = 6500 cal.

THOMSENS Wert ist 7700.

Offenbar ist eine merkliche Menge der Säure in die Ionen dissoziiert, was auch nach dem elektrischen Leitvermögen² möglich erscheint.

Schwefelwasserstoff.

Löslichkeit.

Temp. in °:	100 g Wasser lösen:
0	0.710
10	0.530
20	0.398

Zwischen 0 und 10°: Q = 4480 cal;

zwischen 10 und 20°: Q = 4700 cal;

THOMSEN fand den Wert 4560 cal.

Offenbar existiert das Gas als solches in der Lösung. Die Messungen des Leitvermögens von WALKER und CORMACK führen gleichfalls zu diesem Schluß, da die Säure außerordentlich schwach ist

Chlor.

Die folgenden Löslichkeitsdaten sind einer Arbeit von ROOZEBOOM³ entnommen.

Temp. in °:	100 g Wasser lösen:
0	1.46
6	1.08
9	0.96
12	0.88
40	0.459
60	0.329

¹ *Rec. Trav. chim.* 3, 46.

² BARTH, *Zeitschr. phys. Chem.* 9, 176.

³ *Rec. Trav. chim.* 3, 59; 4, 69; *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 452.

Zwischen 0 und 6°: $Q = 7590$ cal;
 zwischen 9 und 12°: $Q = 4650$ cal;
 zwischen 40 und 60°: $Q = 3360$ cal.

THOMSEN fand den Wert 4870 cal.

Offenbar findet bei niedrigen Temperaturen einige Polymerisation von Chlor statt, indem sich komplizierte Molekel bilden; bei höheren Temperaturen tritt wahrscheinlich eine teilweise Zersetzung ein, indem HCl und HClO sich bilden, woher der geringe Wert der berechneten Dissoziationswärme zwischen 60 und 40° stammt.

Brom.

Die Löslichkeitsdaten sind einer Untersuchung von WINKLER¹ entnommen.

Temp. in °:	100 g Wasser lösen:
0	4.17
10	3.74
20	3.58
30	3.44

Zwischen 0 und 10° wird $Q = 1680$ cal;
 zwischen 10 und 20° und 20 und 30° wird $Q = 760$ cal
 (angenähert).

THOMSEN beobachtete den Wert 1080. Hier treffen die gleichen Beziehungen zu.

So erhält man bei diesen beiden Halogenen deutliche Beweise für die Polymerisation bei niedrigen Temperaturen. Dies Verhalten scheint eigenartig zu sein.

Ammoniak.

Die Löslichkeitsdaten sind einer Untersuchung von MALLETT² entnommen.

Temp. in °:	100 g Wasser lösen:
0	87.5
10	67.9
20	52.6
30	40.3

Zwischen 20 und 30° wird $Q = 4700$ cal;
 zwischen 0 und 10° wird $Q = 4750$ cal.

THOMSEN fand den Wert 8430 cal. Die berechnete Lösungswärme weicht stark von dem beobachteten Wert ab. Die Konden-

¹ Chem. Ztg. 23 (1899), 687.

² Amer. chem. Journ. 19 (1897), 807.

sationswärme von gasförmigem Ammoniak zur Flüssigkeit beträgt 5000 cal. Offenbar deutet dieser große Unterschied zwischen den Wärmetönungen der Auflösung und der Kondensation auf Komplexbildung im gelösten Zustand.

FRENZEL kommt aus verschiedenen Gründen zu dem Schluß, daß der größte Teil des Gases als NH_3 im gelösten Zustand vorhanden ist. Die genauen Verhältnisse in Lösung sind jedoch noch eine offene Frage. Durch Anwendung von VAN'T HOFFS Gleichung erkennt man, daß im gelösten Zustand Komplexbildung eintritt.¹

Merkuricyanid.

Die folgenden Löslichkeitsdaten stammen von GUTHRIE.²

Temp. in °:	100 g Wasser lösen:
15.2	8
101.2	53.85

Es ergibt sich $Q = 3700$ cal (angenähert); THOMSEN beobachtete 2970 cal.

Demnach findet statt einer Dissoziation eine geringe Assoziation zu komplexen Molekeln statt.

Merkurichlorid.

Die folgenden Löslichkeitsdaten stammen von POGGIALE.³

Temp. in °:	100 g Wasser lösen:
0	5.73
10	6.57
20	7.39
30	8.43
70	17.29

Zwischen 0 und 10° ergibt sich $Q = 2100$ cal ca.

zwischen 30 und 20° ergibt sich $Q = 2300$ cal ca.

THOMSEN fand den Wert 3300 cal.

Da Merkurichlorid fast nicht ionisiert ist (vgl. die Messungen des Leitvermögens von LEY⁴), so sollten die theoretischen und die beobachteten Werte gleich sein. Demnach erscheint eine neuere

¹ Vgl. GANS, *Z. anorg. Chem.* **25**, 236. — GOLDSCHMIDT, *Z. anorg. Chem.* **28**, 97. — HANTZSCH u. SEBALDT, *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 258. — ABEGG und RIESENFELD, *Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 84. — RIESENFELD, *Zeitschr. phys. Chem.* **45**, 462. — PERMAN, *Journ. chem. Soc.* **73**, 511; **83**, 1168.

² *Phil. Mag.* [5] **6**, 40.

³ *Ann. Phys. Chem.* [3] **8**, 463.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 247.

Bestimmung der Löslichkeit des Salzes wünschenswert. Wenn aber das Temperaturintervall groß wird, so nähert sich der berechnete Wert der Zahl von THOMSEN; so wird z. B. zwischen 10 und 70° $Q = 2850$ cal.

Cadmiumjodid.

Die folgenden Löslichkeitsdaten stammen von DIETZ¹ u. ETARD.²

Temp. in °:	100 g Wasser lösen:
0	79.8
10	83.2
20	86.2
30	89.2

Zwischen 0 und 10° wird $Q = 640$ cal;

zwischen 20 und 30° wird $Q = 610$ cal.

THOMSEN fand den Wert 960 cal.

Das Salz ist in gesättigter Lösung etwas ionisiert und in wässriger Lösung findet keine Assoziation statt.

Thalliumchlorid.

Die Löslichkeitsdaten sind einer Abhandlung von BÖTTGER³ entnommen:

Temp. in °:	100 g Wasser lösen:
20	3.4
25	4.0
30	4.6

Zwischen 20 und 30° wird $Q = 5320$ cal, THOMSENS Wert (berechnet auf TlCl) ist 10100 cal.

Offenbar ist das Salz ziemlich stark ionisiert, selbst in gesättigter Lösung, da es nur wenig löslich ist.

Arsentrioxyd.

BRUNER und TOLLOZKO⁴ haben gezeigt, daß As_2O_3 in Lösung als Molekel mit einem Atom Arsen (nämlich als HAsO_2) auftritt, durch Anwendung von VAN'T HOFFS Gleichung. Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung nach RAOULT,⁵ H. BILTZ⁶ und ZAWIDZKI⁷

¹ Wiss. Abhandlg. Phys.-techn. Reichsanstalt 3 (1900), 433.

² Ann. chim. phys. [7] 2 (1894), 536.

³ Zeitschr. phys. Chem. 46, 602.

⁴ Z. anorg. Chem. 37 (1904), 455.

⁵ Ann. chim. phys. [6] 2, 84, 110.

⁶ Zeitschr. phys. Chem. 19, 422.

⁷ Ber. 36, 1434.

stützen gleichfalls die Annahme, daß Säuren mit einem Atom Arsen in Lösung vorhanden sind. Der Wert schwankt zwischen 100 und 133.

Borsäure.

VAN'T HOFF¹ hat durch Anwendung dieser Gleichung gezeigt, daß in Lösung Säuren mit einem Boratom vorhanden sind. Durch kryoskopische Untersuchungen von KAHLENBERG und SCHREINER² wird dieser Schluß bestätigt. Der Verteilungskoeffizient von Borsäure zwischen Wasser und Amylalkohol ist von FOX,³ AUERBACH⁴ und MÜLLER⁵ sowohl bei gesättigten wie auch bei sehr verdünnten Lösungen bestimmt worden. Der Wert für den Verteilungskoeffizienten ist für alle Temperaturen und Verdünnungen konstant.

Offenbar beweist auch dies Verhalten keine Komplexität der wässrigen Lösungen von Borsäure.

Essigsäure.

DAHMS⁶ Angaben über die Löslichkeit sind folgende:

Temp. in °:	100 g Wasser lösen:
0	87
10	90.8

Zwischen 0 und 10° wird $Q = 660$ cal.

THOMSENS Wert ist 375 cal.

Folglich findet eine Assoziation der Einzelmolekel von Essigsäure unter Bildung von Doppelmolekeln statt. Es ist nun wohl bekannt, daß Essigsäure komplexe Molekel bildet.

Oxalsäure.

VAN'T HOFF rechnete mit ziemlich ungenauen Daten. Die folgenden Löslichkeitsdaten sind der neueren Untersuchung von FOOTE und ANDREWS⁷ entnommen.

Temp. in °:	100 g Wasser lösen:
0	3.45
10	5.55
30	13.77
40	21.15

¹ Chem. Dynamik. Engl. Übers., S. 209.

² Zeitschr. phys. Chem. 20, 547.

³ Z. anorg. Chem. 35, 129.

⁴ Z. anorg. Chem. 37, 353.

⁵ Inaug.-Diss., Breslau 1905.

⁶ Ann. Phys. [4] 60 (1897), 122.

⁷ Amer. Chem. Journ. 34 (1905), 154.

Zwischen 0 und 10° ergibt sich $Q = 7720$ cal;

zwischen 30 und 40° ergibt sich $Q = 8020$ cal.

THOMSEN fand den Wert 8590 cal.

Offenbar findet eine Dissoziation der Säure in Lösung statt.

Bariumhydroxyd.

ROSENSTIEHL und RÜHMANN¹ geben folgende Daten an:

Temp. in °:	100 g Wasser lösen:
0	1.67
10	2.48

Hieraus folgt $Q = 6010$ cal.

THOMSENS Wert ist 12260 cal.

Demnach ist das Hydroxyd in Lösung stark ionisiert.

Calciumhydroxyd.

Die Löslichkeitsdaten sind entnommen von MABEN.²

Temp. in °:	100 g Wasser lösen:
0	0.185
10	0.176
20	0.165

Zwischen 0 und 20° ergibt sich $Q = 1080$ cal (angenähert).

THOMSENS Wert ist 2790 cal.

Daraus folgt, daß der Stoff in gesättigter Lösung stärker ionisiert als Bariumhydroxyd, wie auch nach ihren Löslichkeitswerten zu erwarten ist.

Bei ziemlich löslichen Salzen kann man aus sorgfältigen Bestimmungen der Lösungswärmen an konzentrierten Lösungen den Grad der Ionisation des Salzes in gesättigten Lösungen bestimmen, indem man die beobachteten und berechneten Lösungswärmen vergleicht.

Dies Verfahren kann nützlich sein in Fällen, wo der Dissoziationsgrad in konzentrierten Lösungen sehr schwierig zu bestimmen ist.

Man erkennt demnach, daß VAN'T HOFFS Gleichung zwischen dem Löslichkeitsunterschied bei verschiedenen Temperaturen und der Lösungswärme mit Sicherheit angewendet werden kann zur Bestimmung des Molekularzustandes gasförmiger Stoffe in Lösung, und daß sie auch in anderen Fällen ziemlich zuverlässige Angaben zu erhalten gestattet.

¹ *Jahresber. Chem.* 1870, 314.

² *Pharm. Journ. and Transact.* [3] 14, 505.

Calcutta, Chemical Laboratory, Presidency College.