Hydratation in Lösung.

Von

Gilbert N. Lewis¹⁾.

Ogleich die Versuche, welche in dieser Veröffentlichung beschrieben werden, vom einfachsten Charakter sind, haben sie doch einen so unmittelbaren Bezug auf die wichtige Frage der Hydratation in Lösung, dass sie eine kurze Notiz verdienen.

Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, dass, solange als die chemischen Reaktionen hauptsächlich in wässriger Lösung studiert worden sind, wir keine Kenntnis davon besitzen, ob und zu welchem Betrage die gelösten Stoffe in chemische Verbindungen mit dem Wasser eingehen. Zwar haben wir manchen unabhängigen Grund anzunehmen, dass eine solche Vereinigung bei einer beträchtlichen Anzahl von Salzen stattfindet, besonders bei denen, welche sich unter Wärmeentwicklung lösen, und welche merklich hygroskopisch sind, d. h. welche in abnormem Grade den Dampfdruck des Lösungsmittels erniedrigen. Jedoch ist kein schlüssiger Beweis einer solchen Vereinigung gefunden worden, und ebensowenig Mittel zur quantitativen Bestimmung, wieviele Prozente der gelösten Molekeln verbunden sind, oder wieviele Molekeln Wasser mit jeder gelösten Molekel.

Der einzige Versuch einer solchen quantitativen Bestimmung des Betrages der Hydratation ist von Jones und Getman²⁾ unternommen worden. Sie gründen ihre Berechnungen auf die Annahme, dass sogar in dreifach molekularnormalen Lösungen keine Abweichungen von den Gesetzen der verdünnten Lösungen vorhanden seien, und dass die anscheinenden Abweichungen einer Hydratation zuzuschreiben seien, welche, ohne die Gesamtzahl der gelösten Molekeln zu ändern, die Zahl der freien Lösungsmittelmolekeln verändert. Eine solche Annahme entbehrt der Wahrscheinlichkeit auf alle Fälle, ganz besonders aber, sobald sie die Forscher auf einen Schluss führt, der mit den Fundamentalprinzipien der Chemie unvereinbar ist. Dieser Schluss ist, dass in vielen

¹⁾ Nach dem Manuskript übersetzt von E. Brauer.

²⁾ Diese Zeitschr. **49**, 385 (1905).

Fällen der Grad der Hydratation mit der Konzentration des Gelösten wächst. Man nehme an, dass die Hydratation nach der Reaktion verläuft:

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist dann:

$$\Psi_1 \Psi_2^n = K \Psi_3,$$

wo Ψ_1 und Ψ_3 das darstellen, was mitunter die „aktive Masse“ des unhydratisierten und des hydratisierten Gelösten ist, und Ψ_2 diejenige des Wassers bedeutet. Ψ_1 und Ψ_3 sind nahezu proportional den entsprechenden Konzentrationen von S und von $S(H_2O)_n$, Ψ_2 dem Dampfdruck des Wassers. Da der letztere abnimmt mit wachsender Salzkonzentration, muss Ψ_1 schneller wachsen als Ψ_3 . Das heisst, der Grad der Hydratation muss abnehmen mit wachsender Konzentration. Wenn statt eines einzigen eine Anzahl von Hydraten gebildet wird, würde dieselbe Überlegung auf jede Reaktion passen. Der einzige Fall, in welchem die Hydratation mit der Konzentration wachsen würde, wäre der, in welchem eine Polymerisation die Hydratation begleitet. Aber in den Versuchen von Jones und Getman ist kein Beweis für eine solche Polymerisation, welche in jedem Falle ihre Schlüsse umstossen würde.

Obgleich wir nicht alle Schlussfolgerungen dieser Autoren annehmen können, so sind ihre experimentellen Daten, als Beweis zugunsten der allgemeinen Idee der Hydratation, trotzdem von grossem Wert, und obgleich sie wahrscheinlich einer solchen quantitativen Anwendung wie die beiden Forscher versucht haben, nicht fähig sind, können sie doch dazu dienen, uns eine sehr gute Vorstellung von der wahrscheinlichen relativen Hydratation verschiedener Salze zu geben.

Die Methode von Jones und Getman ist nicht die einzige, die zum Angriff auf das Problem verwendet worden ist, und alle die verschiedenen Methoden geben Beweise von dem Vorhandensein einer Hydratation und stimmen auch darin überein, welche Salze am meisten hydratisiert sind. Alle diese Versuche sind in einer ausgezeichneten Monographie von Baur¹⁾ gesammelt worden.

Ich möchte an das Problem der Hydratation von einem andern Gesichtspunkte aus herangehen, mittels Studiums der Farben gewisser Salze in Lösung, nämlich von Kobaltchlorid und von Kupferchlorid und -bromid. Diese Stoffe haben verschiedene Farben, je nachdem sie in konzentrierter Lösung und in verdünnter Lösung sind. Kobaltchlorid ändert seine Farbe aus Purpurrot in reines Rot, Kupferchlorid aus Olivgrün in Blau, und Kupferbromid aus Dunkelbraun durch

¹⁾ Ahrens, Sammlung chemischer Vorträge 8, 456 (1903).

verschiedene Schattierungen von Braun und Grün in Blau. Diese Änderungen wurden im Jahre 1887 von Wiedemann¹⁾ allmählicher Hydratation der Salze zugeschrieben. Diese Erklärung wurde jedoch durch eine andere abgelöst, nach welcher die Farbänderung auf eine elektrolytische Dissociation der Salze zurückzuführen ist, indem angenommen wird, dass die undissociierte Molekel und die Ionen verschiedene Farbe haben. Soweit man mit dem Auge beurteilen kann, können alle Zwischenfarben, welche während der Verdünnung dieser Lösungen auftreten, in jedem Falle als Mischungen zweier Farben in verschiedenen Verhältnissen angesehen werden. Beim Kobaltchlorid sind es Blau und Rot, beim Kupferbromid Gelblichbraun und Blau. Die Theorie sagt, dass das undissociierte Kupferbromid zum Beispiel braun ist, das Kupferion blau. In dem Masse, wie die Lösung verdünnt wird, wächst der Grad der Dissociation, bis schliesslich jede Spur von Braun verschwindet, und die Farbe das reine Blau des Kupferions ist. Diese Theorie wird weiterhin gestützt durch die Tatsache, dass die Zugabe eines Bromids, das erwartungsgemäss die Dissociation des Kupferbromids zurückdrängte, eine blaue Lösung in der Tat nach Grün oder sogar Braun verändert.

Ich wurde zuerst dazu geführt, der Angemessenheit dieser Erklärung zu misstrauen, durch eine Untersuchung von Professor H. M. Goodwin, die vor dem Bostoner physiko-chemischen Klub verlesen wurde und bisher, soweit ich weiss, noch nicht veröffentlicht ist. Darin zeigte er an einem quantitativem Studium der Absorptionsspektren von Kupfersalzlösungen, dass die grösste Farbänderung, die bei der Verdünnung eintritt, nicht dort ist, wo die Dissociationsänderung am grössten ist, sondern bei einer viel höhern Konzentration, und dass in einigen Fällen kleine Änderungen im Absorptionsspektrum die weitere Verdünnung einer Lösung begleiten, welche noch zu einem grossen Betrage undissociiert ist.

Diese Versuche zwingen uns, eine andere Erklärung für die Farbenänderung zu suchen, und die einfachste ist die zuerst von Wiedemann erwähnte, nach welcher die Farbenänderung der Änderung des Hydratationsgrades zuzuschreiben ist. Es spricht mancherlei zugunsten dieser Ansicht. Anhydrische Kobaltverbindungen sind im allgemeinen blau, zum Beispiel das Borat und das Silikat. Das feste Kobaltchlorid ändert sich aus Rot in Blau, wenn es sein Kristallwasser verliert. Fraglos ist Hydratation fast allgemein mit Wärmeentwicklung verknüpft, weshalb nach dem Prinzip von Le Chatetier der Hydratationsgrad in

¹⁾ Report. Brit. Assoc. für 1887, 346.

Lösung mit wachsender Temperatur abnehmen sollte, und in der Tat ändert eine rote Lösung von Kobaltchlorid beim Erhitzen ihre Farbe in Blau. Der andern Theorie zufolge würde dieser Farbenwechsel einer enormen Verminderung der elektrolytischen Dissociation beim Erhitzen zuzuschreiben sein. Die Untersuchungen von Isaachsen¹⁾ machen dies unwahrscheinlich.

Wenn wir aber die Theorie, dass das gesamte Phänomen der Ionisation zuzuschreiben ist, aufgegeben haben, wie sollen wir die Farbenänderung erklären, die eintritt, wenn andere Chloride zu Kupfer- und Kobaltchloriden und andere Bromide zu Kupferbromid hinzugefügt werden?

Um zu finden, welches die Hauptfaktoren in diesem Falle sind, wurden in grosser Zahl Lösungen von Säuren und Salzen hergestellt, umfassend Bromide, Chloride, Nitrate und Sulfate, alle von derselben Stärke, nämlich dreifach molekular-normal. Sie wurden auf mannigfache Weise hergestellt, und es wurde nur Sorge getragen, dass sie nicht mehr als um 1% fehlerhaft seien. Zu gleichen Volumen dieser Lösungen wurde die gleiche Menge Kupferbromid gegeben. Die erzielten Lösungen hatten Farben von Blau bis Grün, mit Ausnahme der Fälle mit den vier angewandten Bromiden, wo die Lösungen alle von olivbrauner Farbe waren. Ähnliche Versuche wurden mit Kupfer- und Kobaltchlorid angestellt unter Benutzung aller Lösungen ausser den Bromiden. Das Kupferchlorid war in Chloridlösungen grün, blau in allen andern. Das Kobaltchlorid war bläulich rot in den Chloridlösungen, rein rot in den andern.

Wenn die Farbenverschiedenheiten auf Unterschieden in der Hydratation beruhen, sollten wir beim ersten Hinblick erwarten, dass fremde Salze keine andere Wirkung auf die Farbe haben, als dass sie durch ihre eigene Hydratation das gefärbte Salz des mit ihm verbundenen Wassers berauben könnten. Wir müssten daher erwarten, dass die stärksten Enthydratisierungsmittel die meiste Wirkung auf die Farbe haben müssten, eine grössere als Stoffe mit einem gemeinsamen Ion. Tatsächlich scheinen jedoch solch hygroskopische Stoffe wie Schwefelsäure und Calciumnitrat wenig oder nicht mehr Wirkung zu haben als andere Salze.

Wir wollen die Sache genauer prüfen und voraussetzen, dass während der Verdünnung ein oder mehrere Reaktionen von folgendem Typus stattfinden:

¹⁾ Diese Zeitschr. 8, 145 (1891).

Tatsächlich braucht die Farbenänderung in der Hauptsache auf die Verwandlung nicht eines anhydrischen Salzes in ein hydratisiertes zurückzuführen sein, sondern eines mit weniger Wasser in eins mit mehr Wasser, oder die Ionen können in irgend einem Hydratationsgrad vorhanden sein. Aber was auch die wirklichen Reaktionen sein mögen, wir können die obige, zum Zwecke der Anschauung natürlich bloss, als wirklich annehmen. Wir wollen fernerhin annehmen, dass die braune Farbe dem CuBr_2 eigen ist und die blaue dem $\text{CuBr}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ und dem $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^{++}$.

Irgend etwas, was die Reaktionen veranlassen würde, von rechts nach links zu verlaufen, würde den braunen Farbenton auf Kosten des blauen vermehren. Nach dieser Gleichung müsste es bei einer gegebenen Konzentration des Kupfersalzes zwei einfache Methoden geben, eine solche Gleichgewichtsveränderung vorzunehmen, nämlich durch Vermehrung der Konzentration des Bromidions und durch Verminderung der „aktiven Masse“ des Wassers. Die Zugabe eines andern Bromids zu einer Lösung von Kupferbromid würde die Lösung auf beide Weisen brauner machen, denn sie würde nicht allein die Konzentration des Bromidions vermehren, sondern auch die „aktive Masse“ des Wassers vermindern, da sie seinen Dampfdruck vermindert.

Wenn andere Salze als Bromide zur Kupferchloridlösung gegeben werden, ist dieser zweite Einfluss allein wirksam, und wir finden, dass eine relativ kleine Änderung der Farbe dadurch hervorgerufen wird. In der Tat müssen wir nach der oben stehenden Gleichung erwarten, dass der erstere Einfluss bei weitem viel wirksamer ist, ausser es ist n eine sehr grosse Zahl. Die Frage ist, was wird das Ergebnis sein, wenn man zu gleichen Mengen Kupferbromid verschiedene Lösungen mit derselben Konzentration des Bromidions aber mit verschiedenen Dampfdrücken hinzugibt. Um diese Frage zu beantworten, wurde der folgende Versuch angestellt.

Dieselben Mengen Kupferbromid wurden zu 10 ccm einer dreifach-normalen Lösung jedes der folgenden Bromide gegeben: KBr , NH_4Br , NaBr , LiBr . In diesen Lösungen sind die Konzentrationen des Bromidions annähernd gleich, beim KBr etwas grösser, beim LiBr etwas kleiner. Wenn dies der einzige Faktor wäre, der die Farbe bestimmte, so müssten wir erwarten, dass die Lösung in KBr die am meisten, die in LiBr die am wenigsten braune Farbe hätte.

Die Tatsachen sind gerade entgegengesetzt. Die NH_4Br - und NaBr -Lösungen haben nahezu dieselbe Farbe, die KBr -Lösung ist weniger braun, während die LiBr -Lösung sehr viel brauner ist. In all diesen

Lösungen ist das Blau so schwach im Vergleich zum Braun, dass die relative Bräunung der Lösungen mit Hilfe eines Kolorimeters festgestellt werden kann. Flüssigkeitssäulen von *LiBr*-, *NaBr*- und *KBr*-Lösungen, die resp. 14, 18.5 und 20 mm hoch waren, erschienen gleich braun.

Diese Versuche wurden mehrere Male wiederholt, wobei jedesmal eine andere Menge Kupferbromid angewandt wurde. Die Ergebnisse waren gleich. Bei Änderung der Konzentration von Kupferbromid in irgend einer Lösung ändert sich nur die Farbdichte, aber nicht der Farbencharakter.

Es ist klar, dass die Farbe von etwas anderm neben der Konzentration des Bromidions beeinflusst wird. Wenn wir die Dampfdrucke prüfen, so finden wir einen ziemlich beträchtlichen Unterschied bei den vier Lösungen, so dass die beobachteten Farbenunterschiede in höchst befriedigender Weise erklärt werden können. Als Mass für die Dampfdruckerniedrigung können wir die Gefrierpunktserniedrigung benutzen. Diese Gefrierpunktserniedrigungen, welche in der folgenden Diskussion benutzt werden, wurden aus Daten von Jones und Getman¹⁾, und zwar manchmal durch Extrapolation erhalten. Wenn die Extrapolation nicht beträchtlich war, dann ist die Zahl als zweifelhaft mit dem Zeichen $\pm$ versehen.

Die Gefrierpunktserniedrigungen der vier Bromidlösungen sind angenähert: *KBr* 12°, *NH₄Br* wahrscheinlich zwischen *NaBr* und *KBr*, *NaBr* 13½°, *LiBr* 19°.

Ähnliche Versuche wurden mit Kupferchlorid und Lösungen der fünf Chloride: *KCl*, *NH₄Cl*, *NaCl*, *LiCl*, *HCl* angestellt. Hier sind die Farben nicht so ausgesprochen als im vorhergehenden Falle. Alle Lösungen sind grün. Bei den ersten drei konnte kein Unterschied entdeckt werden; aber die *LiCl*-Lösung war entschieden grüner, und die *HCl*-Lösung noch grüner. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind resp. 11.1°, 11.7°, 12.2°, 15.0, 18.1°.

Da die Lösungen der Chloride der zweiwertigen Metalle einen viel niedrigeren Dampfdruck haben als die von einwertigen Metallen, so wurde vermutet, dass sie einen viel grössern Einfluss auf die Farbe haben würden. *SrCl₂*, *CaCl₂*, *MgCl₂*, *BeCl₂* waren die angewandten Chloride. Die Lösungen waren in der Tat viel grüner als im vorangehenden Falle, mit einem olivfarbenen Ton. Sie ordneten sich der Farbe nach in die angegebene Reihenfolge, wobei die letzte die grünste war; zwischen jeder Lösung und der nächsten zeigte sich eine ausgeprägte Differenz

¹⁾ Loc. cit. und Diese Zeitschr. 46, 244 (1903).

in der Farbe. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind angenähert: $SrCl_2$ $30^\circ \pm$; $CaCl_2$ 40° ; $MgCl_2$ $48^\circ \pm$; $BeCl_2$ unbekannt. Entsprechende Versuche wurden mit anderthalbfach-normalen Lösungen dieser Stoffe ausgeführt, wobei noch $BaCl_2$ hinzutrat. Hier waren die Farbenunterschiede gering, aber die Lösungen konnten wiederholt der Farbe nach sowohl von mir als auch von andern in die obige Reihenfolge geordnet werden, wobei $BaCl_2$ seinen eigenen Platz vor $SrCl_2$ einnahm. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind angenähert: $BaCl_2$ $9^\circ \pm$; $SrCl_2$ 10° ; $CaCl_2$ 11° ; $MgCl_2$ 12° . Natürlich haben diese anderthalbfach-normalen Lösungen wegen der geringern Dissociation eine kleinere Chloridionkonzentration als die dreifach-normalen Lösungen der Chloride der ersten Gruppe, aber die $1\frac{1}{2}$ -norm. $BaCl_2$ -Lösung hat dieselbe Farbe wie die dreifach-normale KCl -Lösung.

Schliesslich wurde auch Aluminiumchlorid in dreifach-normaler Lösung versucht. Wie voraussagen war aus ihrer grossen Gefrierpunktserniedrigung von 90° zeigte sie eine tief olivbraune Farbe.

Alle diese Versuche wurden mit Kobaltchlorid an Stelle von Kupferchlorid wiederholt. Die Farbunterschiede sind hier weniger ausgeprägt. Die Lösungen der Chloride der ersten Gruppe hatten praktisch alle dieselbe rote Farbe mit dem blauen Ton. Aber in der zweiten Gruppe waren die Lösungen entschieden purpurfarben und ordneten sich in dieselbe Reihe wie oben, das heisst $BeCl_2$ ergab die Lösung mit dem meisten Blau darin. $AlCl_3$ ergab ein tiefes Purpur, und eine vierfach-normale Lösung von Aluminiumchlorid, die dann untersucht wurde, zeigte ein reines Blau.

Alle diese Tatsachen sprechen für die Wahrheit der oben gegebenen Auseinandersetzung über die Farbänderungen und ergeben einen kräftigen Beweis für die Hydratbildung der drei Stoffe $CoCl_2$, $CuCl_2$ und $CuBr_2$. Es mag bemerkt werden, dass diese Stoffe nach der Arbeit von Biltz¹⁾ ungewöhnlich grosse Gefrierpunktserniedrigungen aufweisen.

Ich glaube, dass eine quantitative Untersuchung dieser Farbänderungen mittels eines Spektroradiometers ein helles Licht auf die ganze Hydratfrage zu werfen vermöchte, obgleich jeder Versuch, die Formeln und Beträge der Hydrate in Lösung zu bestimmen, durch die Wahrscheinlichkeit schwierig gemacht wird, dass mehrere verschiedene Hydrate in der Regel gleichzeitig in jeder Lösung existieren.

¹⁾ Diese Zeitschr. 40, 198 (1902).