

wenn noch schwächere Lösungen untersucht würden, mag vielleicht etwas zweifelhaft erscheinen, wenn man die Verhältnisse beim Naphthalin in Betracht zieht; hier nämlich sind solche schwächeren Lösungen untersucht worden und die Moleculardepression zeigt eine Verringerung mit einer Verdünnung über 0.06 Mol. hinaus. Aehnliche Resultate wurden auch in einigen Fällen bei wässrigen Lösungen erhalten.

Die Resultate beim Chloroform zeigen die Möglichkeit eines Krümmungswechsels bei etwa 0.6 Mol. an, und die mit Phenol erhaltenen Werthe deuten auf einen solchen bei 0.3 bis 0.8 Mol., doch sind die Bestimmungen in keinem von beiden Fällen zahlreich genug, um einen thatsächlichen Beweis zu liefern.

Es scheint keine Uebereinstimmung in der Wirkung derselben gelösten Substanz auf verschiedene Lösungsmittel zu bestehen; so giebt Phenol in Benzol sehr kleine Werthe, in Wasser ziemlich grosse, Essigäther giebt ziemlich hohe Werthe mit Benzol und mittlere Werthe mit Wasser, und die grosse Verminderung der Moleculardepression mit wachsender Stärke, welche der Alkohol in Benzollösung aufweist, fehlt gänzlich bei den wässrigen Lösungen des Alkohols.

### 370. J. Traube: Ueber Molecularvolumina gelöster Stoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das spezifische Gewicht einer normalen wässrigen Chlornatriumlösung ist bei 25° (auf 4° bezogen) nach Reyher <sup>1)</sup> = 1.03789. Wird von den in 1 Liter der Lösung enthaltenen 1037.89 g das Moleculargewicht des Chlornatriums, in g = 58.5, subtrahirt, so erhält man die in 1000 ccm der Lösung enthaltene Gewichtsmenge Wasser, = 979.4 g. Diese Zahl, dividirt durch das spezifische Gewicht des Wassers bei 25°, ergibt die Anzahl ccm, welche das in 1 Liter der Lösung enthaltene Wasser einnimmt, = 982.2 ccm, vorausgesetzt, dass das Wasser in der Lösung denselben Raum inne hat, wie im homogenen Zustande. Unter dieser Voraussetzung ist 1000 — 982.2 = 17.8 ccm das Molecularvolumen des gelösten Chlornatriums.

Diese zunächst »hypothetischen« Molecularvolumina bezw. Werthe, welche zu denselben in nächster Beziehung stehen, sind schon von verschiedenen Seiten berechnet worden, so von Nicol <sup>2)</sup>, Favre und Valson <sup>3)</sup>, Groshans <sup>4)</sup>, Gerlach <sup>5)</sup> und G. C. Schmidt <sup>6)</sup>. Die

<sup>1)</sup> Reyher, Zeitschr. für physik. Chemie II, 744 (1888).

<sup>2)</sup> Nicol, Phil. Mag. [5] 16, 121 (1883) und 18, 179 (1884).

<sup>3)</sup> Favre und Valson, Compt. rend. 79, 968 und 1037 (1874).

<sup>4)</sup> Groshans, Wied. Ann. 20, 493 (1883).

<sup>5)</sup> Gerlach, Fresen. Zeitschr. anal. Chem. 28, 300 u. 483 (1889).

<sup>6)</sup> Schmidt, Wien. Sitzber. IIb, 99, 51 (1890).

auch von mir benutzte Formel, um die Molecularvolumina aus den Gewichtsprocenten zu berechnen, findet sich bei Schmidt.

Nicol hat durch Untersuchung einer Reihe von Salzlösungen, welche gleiche Molekelzahl auf eine constante Wassermenge enthielten, den Beweis erbracht, dass die Differenz der Molecularvolumina<sup>1)</sup> von Salzen mit derselben Säure und denselben beiden Basen (bez. einer Base mit zwei verschiedenen Säuren) constant ist.

Mit Bezug auf eine gelegentliche Bemerkung von Arrhenius<sup>2)</sup> hat alsdann Schmidt zu zeigen versucht, welche nahen Beziehungen zwischen jenen constanten Unterschieden im Molecularvolumen und der Hypothese der elektrolytischen Dissociation bestehen.

Mir scheint, Schmidt hat seinen Zweck nicht völlig erreicht, denn Ostwald<sup>3)</sup> bemerkt gelegentlich, »dass die fraglichen Grössen doch nicht einfach als Molecularvolume der gelösten Stoffe aufgefasst werden können; denn bei einzelnen Stoffen, wie z. B. Kupfersulfat, werden sie negativ etc.<sup>4)</sup>.

Gerade jener Umstand, wonach für eine Reihe solcher Salze, welche sich auch nach anderer Richtung unregelmässig verhalten, die Berechnung zu negativen Werthen der Molecularvolumina führt, veranlasste mich, aus dem grossen Material vorliegender specifischen Gewichtsbestimmungen die zuverlässigsten herauszugreifen und die Berechnung der zunächst hypothetischen Molecularvolumina zu Grunde zu legen.

Die Veröffentlichung der mehrere Tausend umfassenden Werthe muss hier natürlich unterbleiben. Im Folgenden seien zunächst die Werthe der Molecularvolumina =  $v_m$  für einige Verbindungen vom Typus  $RCl$  bzw.  $RNO_3$  zusammengestellt;  $d$  bezeichnet die zugehörigen Differenzen  $R(NO_3 \cdot Cl)$ ,  $p$  die gelösten Gewichtsprocente. Die specifischen Gewichte der Lösungen sind den Bestimmungen von Gerlach, Kolb, Kremers, Kohlrausch und Schütt<sup>5)</sup> entnommen. Die specifischen Gewichte der festen Salze entlehnte ich

<sup>1)</sup> Nicol bezog die von ihm gefundenen Gesetzmässigkeiten zwar meist nicht auf das Molecularvolumen des Salzes, sondern auf das Molecularvolumen der Lösung, das Resultat ist aber in beiden Fällen dasselbe.

<sup>2)</sup> Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. I, 643 (1887).

<sup>3)</sup> Ostwald, *ibid.* VI, 91 (1890).

<sup>4)</sup> Jene Worte Ostwald's stehen in einem gewissen Gegensatz zu einer früheren Bemerkung desselben Autors, Lehrb. Allgem. Chem. I, 387 (1885). Ostwald sagt u. a. hier in Bezug auf die Molecularvolumina gelöster Stoffe: »Hier liegen für einen fleissigen Rechner Schätze, die nur gehoben zu werden brauchen.«

<sup>5)</sup> Vergl. Gerlach's Tabellen Fresen. Zeitschr. anal. Chemie 8, 245 (1869) und 27, 271 (1888); Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 37 (1879); Schütt, Zeitschr. physik. Chem. 5, 356 (1890).

in allen Fällen so weit als möglich den Arbeiten von Retgers<sup>1)</sup>, die übrigen den Tabellen von Landolt-Börnstein.

KNO <sub>3</sub>				KCl				NaNO <sub>3</sub>				NaCl				NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>				NH <sub>4</sub> Cl			
p	v <sub>m</sub>	d	v <sub>m</sub>	p	v <sub>m</sub>	d	v <sub>m</sub>	p	v <sub>m</sub>	d	v <sub>m</sub>	p	v <sub>m</sub>	d	v <sub>m</sub>	p	v <sub>m</sub>	d	v <sub>m</sub>	p	v <sub>m</sub>	d	v <sub>m</sub>
2	37.1	10.4	26.7	5	29.0	11.0	18.0	5	46.9	10.0	36.9	5	46.9	10.0	36.9	5	46.9	10.0	36.9	5	46.9	10.0	36.9
3	37.5	10.5	27.0	10	29.8	10.9	18.9	10	47.5	10.0	37.5	10	47.5	10.0	37.5	10	47.5	10.0	37.5	10	47.5	10.0	37.5
5	38.3	10.7	27.6	20	31.2	10.8	20.4	15	47.9	9.8	38.1	15	47.9	9.8	38.1	15	47.9	9.8	38.1	15	47.9	9.8	38.1
10	39.2	10.7	28.5	25	31.7	10.6	21.1	20	48.4	9.9	38.5	20	48.4	9.9	38.5	20	48.4	9.9	38.5	20	48.4	9.9	38.5
15	40.0	10.8	29.2	100	37.6	10.6	27.0	25	48.8	9.8	39.0	25	48.8	9.8	39.0	25	48.8	9.8	39.0	25	48.8	9.8	39.0
20	40.6	10.7	29.9					100	46.4	11.2	35.2	100	46.4	11.2	35.2	100	46.4	11.2	35.2	100	46.4	11.2	35.2
100	48.0	10.5	37.5																				

Diese Tabellen enthalten gegenüber den Ergebnissen von Nicol's Arbeiten nichts wesentlich Neues. Sie zeigen nur, dass die Constanz der Differenzen auch bewahrt bleibt, wenn man Lösungen von gleichem Procentgehalt auf einander bezieht. Ich will jedoch ausdrücklich hervorheben, dass es voraussichtlich richtiger ist, wie Nicol, Lösungen mit gleicher Molekelzahl auf eine constante Menge Wasser oder vielleicht auch mit gleicher Molekelzahl auf ein constantes Volumen der Lösung zu beziehen. Da aber die zuverlässigsten Werthe meist für Gewichtsprocente angegeben sind und ich auf Grund verschiedener Erfahrungen im Interesse der Genauigkeit eine Umrechnung nicht für wünschenswerth hielt, so bezog ich meist Lösungen mit gleichem Procentgehalt auf einander.

In folgender Tabelle finden sich die Differenzen der Werthe für eine Anzahl Kalium- und Natriumsalze (K—Na)R. Die Literatur ist dieselbe wie oben.

K—Na	Cl	Br	J	Fl	ClO <sub>3</sub>	BrO <sub>3</sub>	JO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	OH	$\frac{1}{2}$ CO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}$ C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}$ C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
5	9.6	—	—	9.2 <sup>2)</sup>	10.3	9.9 <sup>2)</sup>	10.4 <sup>2)</sup>	—	11.2	9.9	8.6	9.5	9.4 <sup>2)</sup>	—
10	9.6	9.4	—	—	—	—	—	11.5	10.8	9.1	8.1	9.0	—	—
20	9.5	10.7	11.8	—	—	—	—	—	10.9	7.9	—	—	—	10.9
30	—	10.5	11.6	—	—	—	—	—	11.3	7.3	—	—	—	10.3
100	10.5	10.5	11.2	8.2	9.5	5.9	8.7	—	—	8.7	8.8	6.3	—	—

<sup>1)</sup> Retgers, Zeitschr. physik. Chem. 3, 293—309, 4, 197—202, 5, 438—444, 6, 230—236.

<sup>2)</sup> Die Werthe für Fluorid, Bromat, Jodat und Oxalat beziehen sich auf einen Procentgehalt von 3.3, 6, 7.5 bzw. 4.2. Ich sah in allen Fällen von der Ausführung irgend welcher Extrapolationen bei der Aufstellung der specifischen Gewichte ab, da sich herausgestellt hatte, dass die in Gerlach's Tabellen enthaltenen extrapolierten Werthe häufig sehr bedeutende Fehler enthielten.

Man erkennt hier, dass nicht immer, wie dies oben der Fall ist, die Constanz der Differenzen durch alle Concentrationen bewahrt bleibt; die Uebereinstimmung wird aber um so grösser, je grösser die Verdünnung ist; und vor Allem wird unser Vertrauen zu der Bedeutung der für verdünnte Lösungen aufgestellten Werthe der Molecularvolumina gestärkt, wenn wir die Differenzen mit den oft sehr ungleichen Differenzen der entsprechenden Werthe der festen Salze vergleichen, ein Umstand, der bei den Salzen anderer Metalle oft noch in erheblicherem Maasse hervortritt.

Ein Vergleich der Lithium- und Ammoniumsalze mit den Kalium- und Natriumsalzen führt im Wesentlichen zu den nämlichen Gesetzmässigkeiten, auch ein Vergleich der entsprechenden Salze der übrigen Metalle führt — häufig — zu nahezu constanten Differenzen. — Anders aber, wenn wir die Kalium- oder Natriumverbindungen auf die entsprechenden Werthe der Säuren beziehen.

In folgender Tabelle habe ich die Differenzen der Werthe  $v_m$  für eine Anzahl Säuren und Natriumverbindungen zusammengestellt; unter i finden sich daneben die bekannten Coëfficienten, welche als Maass der elektrolytischen Dissociation, oder, um mich besser eines von Fitzgerald<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Ausdruckes zu bedienen, als Maass der »Jonisation« angesehen werden. Beide Werthe beziehen sich hier auf Normallösungen, die Concentrationen, für welche beide Werthe berechnet werden, werden in Klammern daneben gesetzt. Wie man sieht, konnten leider zuweilen die Werthe d und i nicht auf den gleichen Verdünnungsgrad bezogen werden. Die Molecularvolumina wurden fast sämmtlich berechnet aus Werthen der Arbeiten von Reyher, Le Blanc, Lauenstein und mir<sup>2)</sup>, die Werthe i bestimmte ich mit Hülfe des Leitvermögens aus Arbeiten von Ostwald und Walden<sup>3)</sup>.

H—Na	d	i
Chlorwasserstoffsäure .	1.0	1.82 ( $1/2$ ) <sup>4)</sup>
Bromwasserstoffsäure .	0.3	1.84 ( » )
Jodwasserstoffsäure . .	1.2	1.85 ( $20\% : 1/2$ )

<sup>1)</sup> Vergl. Zeitschr. für physik. Chem. 7, 400 (1891). Die Motivirung für die Wahl dieses Ausdruckes folgt in einer demnächstigen Mittheilung. Bis dahin möge man annehmen, die Begriffe: Jonisation und elektrolytische Dissociation seien identisch.

<sup>2)</sup> Vergl. Reyher, Zeitschr. für physik. Chem. II, 744 (1888); Le Blanc, ibid. IV, 557 (1889); Lauenstein, ibid. IX, 420 (1892) und Traube, Ann. Chem. Pharm. 265, 27 (1891).

<sup>3)</sup> Vergl. Ostwald, Lehrb. Allgem. Chem. I, Aufl. II, 856 u. f.; Walden, Zeitschr. für physik. Chem. I, 529 (1887) und II, 49 (1888).

<sup>4)</sup> Die Werthe  $1$ ,  $1/2$ ,  $1/4$  und  $1/8$  beziehen sich auf normale Lösungen.

H—Na	d	i
Chlorsäure . . . . .	0.9	1.88 ( $1/2$ )
Ueberschlorsäure . . . .	0.8	1.88 ( $1 : 1$ )
Salpetersäure . . . . .	0.4	1.87 ( $1/2$ )
Jodsäure . . . . .	1.4	1.51 ( $20^{0}/_{0} : 1/2$ )
Schwefelsäure . . . . .	2. 5.9	2.08 (1)
Trichloressigsäure . . . .	1.0	1.68 ( $\frac{14^{0}/_{0}}{16^{0}/_{0}} : 1/2$ )
Dichloressigsäure . . . .	8.5	1.30 ( $\frac{20^{0}/_{0}}{15^{0}/_{0}} : 1/2$ )
Chloressigsäure . . . . .	10.6	1.058 ( $\frac{31^{0}/_{0}}{13^{0}/_{0}} : 1/2$ )
Oxalsäure . . . . .	2. 8.9	1.37 ( $1/4$ )
Arsensäure . . . . .	12.4	1.24 ( $1/8$ )
Phosphorsäure . . . . .	6.4	1.18 ( $1 : 1/2$ )
Ameisensäure . . . . .	9.3	1.020 ( $1/2$ )
Essigsäure . . . . .	12.1	1.006 ( » )
Propionsäure . . . . .	12.7	1.005 ( » )
Buttersäure . . . . .	14.1	1.004 ( » )
Milchsäure . . . . .	13.1	1.016 ( » )
Malonsäure . . . . .	2. 12.8	1.075 ( $1/4$ )
Bernsteinsäure . . . . .	2. 12.4	1.016 ( » )
Äpfelsäure . . . . .	2. 13.6	1.035 ( » )
Weinsäure . . . . .	2. 10.1	1.041 ( $1/8$ )

Die obige Tabelle bedarf keines Commentars; es ergeben sich daraus sehr nahe Beziehungen des Molecularvolumens zur Jonisation. Bedenkt man, dass ein Theil der Werthe des Molecularvolumens jedenfalls noch erhebliche Fehler enthalten dürfte, der Jonisationsgrad der Natriumsalze in  $1/2$  oder  $1/4$  normalen Lösungen auch nicht immer gleich gross ist, ferner die Concentrationen für i und d nicht immer dieselben sein konnten, so kann es als durchaus wahrscheinlich angesehen werden, dass eine vollständige Parallelität der Werthe d und i stattfindet.

Nur sei noch bemerkt, dass sich ganz dieselben nahen Beziehungen zwischen Jonisation und Molecularvolumen wiederfinden, wenn wir die Salze der alkalischen Erden, der Schwermetalle, auf die Natriumsalze, oder freien Säuren und ebenso die Basen auf die betr. Salze beziehen.

Der überaus nahe Zusammenhang zwischen Jonisation und Molecularvolumen zeigt sich aber auch noch nach verschiedenen anderen Richtungen.

So ist es bekannt, dass verschiedene Lösungsmittel auf denselben Stoff verschieden stark jonisirend einwirken. Ein vortreffliches Bei-

spiel dieser Art finden wir bei Perkin<sup>1)</sup>. Chlorwasserstoffsäure löst sich ziemlich erheblich in Isoamyloxyd; da diese Lösung die Elektrizität nur sehr wenig leitet, so ist hier die Chlorwasserstoffsäure als nicht jonisirt anzusehen. Demgemäss findet man für eine 10.68 procentige Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Isoamyloxyd das Molecularvolumen bei  $\frac{15^0}{15^0} = 27.9$  ccm, während sich aus dem aus den Tabellen von Kolb<sup>2)</sup> entlehnten spec. Gewicht das Molecularvolumen der in Wasser gelösten Chlorwasserstoffsäure für gleiche Concentration zu 18.8 ccm berechnet. Dieses Beispiel könnte noch um verschiedene andere vermehrt werden. Umgekehrt dürfen Stoffe, welche in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, annähernd gleichen Jonisationsgrad zeigen, auch keine erheblichen Unterschiede in Molecularvolumen aufweisen.

So berechne ich aus den Angaben von Perkin für eine 14.48 procentige alkoholische Lösung von Ammoniak bei  $\frac{8^0}{8^0}$  das Molecularvolumen = 24.3; eine wässrige Lösung von gleicher Concentration ergibt nach Carius<sup>3)</sup>  $v_m = 24.1 \dots$  Quecksilberchlorid hat nach den Angaben von Schröder<sup>4)</sup> in 4.7 procentiger Lösung bei  $20^0$  sowohl in wässriger wie alkoholischer Lösung das Molecularvolumen = 48.6 ccm. Auch hier lassen sich noch zahlreiche Beispiele hinzufügen. Endlich führt in vielen Fällen bei der Untersuchung organischer Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln die Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunkterhöhung zu sehr verschieden grossen Moleculargewichten desselben Stoffes. Man führt diese Erscheinungen zurück nicht auf eine Jonisation, sondern auf die Bildung und Zusetzung complexer Molecüle. Auch in all diesen zahlreich von mir untersuchten Fällen ergeben sich nahe Beziehungen zwischen dieser »wirklichen Dissociation« und dem Molecularvolumen.

Schliesslich will ich noch einen Punkt andeuten, welcher gleichfalls die so innigen Beziehungen von Jonisation und Molecularvolumen erkennen lässt.

Wenn wir nämlich, für ein beliebiges einbasisches Kalium oder Natriumsalz, für ein gleiches Concentrationsintervall, etwa von 5:20 oder 40 pCt. die Zunahme des Molecularvolumens =  $\Delta v_m$  fest-

<sup>1)</sup> Perkin, J., Chem. Soc. Trans., N. F. 55, 640 (1889).

<sup>2)</sup> vgl. Landolt-Börnstein's Tabellen.

<sup>3)</sup> ibidem.

<sup>4)</sup> Schröder, diese Berichte XIX, 161 (1886).

stellen<sup>1)</sup> so ergeben sich Differenzen, welche sich nicht wesentlich in ihrer Grösse unterscheiden<sup>2)</sup>. Ähnliches zeigt sich auch für die stärkeren Mineralsäuren, dagegen ist  $\Delta v_m$  entsprechend der geringeren Jonisation wesentlich geringer bei den schwachen Säuren und Basen.

So findet man zwischen 5 und 20 pCt.  $\Delta v_m$  für KCl, KNO<sub>3</sub> bzw. KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> = 2.3; 2.3 bzw. 2.1 ccm.

Für HCl und HNO<sub>3</sub> berechnen wir zwischen 5 und 40 pCt.  $\Delta v_m$  = 3.1 bzw. 3.7 ccm. Dagegen ist  $\Delta v_m$  für die auch bei grossen Verdünnungen nur wenig jonisirte Essigsäure zwischen 5 und 40 pCt. nur = 1.4.

Ähnlich wie Essigsäure verhalten sich Ameisensäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Ammoniak u. s. w.

Im Anschluss hieran ist noch eine bemerkenswerthe weitere Feststellung zu erwähnen. Nämlich, wenn wir die Werthe  $\Delta v_m$  für ein- und zweibasische Kali- und Natronsalze, oder auch freie starke Mineralsäuren in Bezug auf ein gleiches Concentrationsintervall vergleichen, so findet man den Werth  $\Delta v_m$  für das Salz einer zweibasischen Säure, auf gleiche Aequivalente bezogen, wesentlich grösser. Während zwischen 5 und 20 pCt. für einbasische Kaliumsalze  $\Delta v_m$  zwischen 2.1 und 2.3 gefunden wurde, finden wir die bez. Werthe  $\Delta v_m$  für  $\frac{1}{2}$  K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und  $\frac{1}{2}$  K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 3.3 und 4.5; für  $\frac{1}{2}$  K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist  $\Delta v_m$  schon = 3.7 für das Concentrationsintervall von 1 : 10 pCt. Diese Beobachtungen müssen noch weiter verfolgt werden; vielleicht führen dieselben zu einer einfachen Basicitätsbestimmung der Säuren.

Die vorstehenden Mittheilungen zeigen nun nach den verschiedensten Richtungen die innigen Beziehungen, welche zwischen dem Molecularvolumen der gelösten Substanz und dem jeweiligen Jonisations- bzw. Dissociationsgrade bestehen.

In der That, lösen wir einen flüssigen oder festen Stoff in einer Flüssigkeit, so lassen sich im Allgemeinen die gesammten Vorgänge bei diesem Lösungsprocess zurückführen auf Jonisations- bzw. Dissociationserscheinungen. Es sind verschiedene Fälle möglich:

1. die Molekeln beider Stoffe behalten in der Lösung dieselbe Grösse, wie im homogenen Zustande;
2. das Lösungsmittel wirkt jonisirend bzw. dissociirend auf die Molekeln des zu lösenden Stoffes;

<sup>1)</sup> Diese Werthe stehen bekanntlich in nächster Beziehung zur Contraction; wie überhaupt die verschiedenen Gesetzmässigkeiten, welche in Bezug auf die Contractionsgrössen festgestellt wurden, sowie ferner die von Valson und Bender bzw. Ostwald festgestellten Regelmässigkeiten für Dichte und Volumen der Lösungen sämmtlich in den hier für das Molecularvolumen aufgestellten Beziehungen ihre Erklärung finden.

<sup>2)</sup> Bei diesen Betrachtungen sind die krystallwasserhaltigen Stoffe auszunehmen; siehe weiter unten.

3. der zu lösende Stoff wirkt jonisirend bezw. dissociirend auf die Molekeln des Lösungsmittels;

4. Sowohl der Jonisations- bezw. Dissociationsgrad des Lösungsmittels als auch gelösten Stoffes wird beim Lösungsprocess geändert.

Im Falle 1 wird weder eine Contraction noch Dilatation eintreten, d. h. das Molecularvolumen der in Lösung befindlichen Stoffe ist gleich dem Molecularvolumen der Stoffe im homogenen Zustande.

Dagegen wird im Falle 2, 3 und 4 die Aenderung des Jonisationsgrades sich auch in einer Aenderung des Molecularvolumens kundgeben.

Nun aber kommt bei der Herstellung verdünnter Lösungen nur der Fall 2 in Betracht, denn der Dissociations- bezw. Jonisationszustand des Wassers bezw. Lösungsmittels kann in diesem Falle gleich gesetzt werden dem Dissociations- bezw. Jonisationszustande im homogenen Lösungsmittel, folglich ist die oben gemachte Voraussetzung richtig, unter welcher die Berechnung der Werthe  $v_m$  erfolgte, folglich sind die von uns abgeleiteten Werthe die wahren Molecularvolumina der gelösten Stoffe.

Dieser Satz gilt nur für verdünnte Lösungen.

Je concentrirter die Lösung wird, um so mehr wird der Einfluss der zunehmenden Dissociation der complexen Wassermolekeln auf die Grösse des Molecularvolumens im Allgemeinen zu berücksichtigen sein; auf die Berechnung und Grösse der hier in Betracht kommenden Correctionen will ich hier nicht näher eingehen.

Nun noch einige Worte über den Einwand Ostwald's.

Für eine 5procentige Lösung von Natriumhydrat<sup>1)</sup> berechnen wir bei 15° den Werth  $v_m = -5.7$  ccm, für wasserfreies Zinksulfat<sup>2)</sup> finden wir bei gleichem Procentgehalt und Temperatur  $v_m = +0.5$  und bei weiterer Verdünnung wird dieser Werth negativ, endlich ist für Aluminiumsulfat in 5procentiger Lösung nach den Angaben von Reuss<sup>3)</sup> das Molecularvolumen  $= -31.7$  ccm bei 15° C.

Hierher gehört ferner die Inconstanz der Differenzen des Molecularvolumens vieler Salze. Ich berechne beispw. für 10procentige Lösungen die Differenzen der Werthe  $v_m$  für  $2KCl - MgCl_2 = 37.0$ , dagegen für  $K_2SO_4 - MgSO_4 = 32.9$  und für  $K_2CrO_4 - MgCrO_4 = -2.2$ . Für  $K_2CrO_4 - Na_2CrO_4$  finde ich die Differenz 38.2, eine Zahl, die demnach weitab liegt von der sonst beobachteten Differenz für Kalium- und Natriumverbindungen.

<sup>1)</sup> Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 41 (1879).

<sup>2)</sup> Gerlach, Fresen. Zeit. 8, 260 (1869).

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2890 (1884).



Nun aber wurde von uns bei der Unterscheidung obiger 4 Fälle beim Lösungsprocess ein Fall nicht berücksichtigt, nämlich der Eintritt einer Verbindung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff.

Alle diejenigen Salze, welche nun obige Anomalien zeigen, haben im festen Zustande einen bestimmten Krystallwassergehalt, und die Erklärung dieser scheinbaren Regellosigkeiten ergibt sich sogleich, wenn wir einen Blick auf die folgenden Zahlen werfen:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$\text{ZnSO}_4$		$\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}^1)$	
p	$v_m$	p	$v_m$	p	$v_m$
1	57.2	2.80	0.5	5	126.6
5	58.4	5.61	0.6	10	126.7
10	60.3	8.42	2.4	15	128.5
15	62.3	11.22	3.4	20	129.5
20	64.1	16.83	6.3	30	132.4
30	67.4	22.44	8.2	40	134.3
40	70.7	28.05	11.4	50	137.5
<u>50</u>	<u>72.9</u>	<u>33.66</u>	<u>13.9</u>	<u>60</u>	<u>140.0</u>
100	74.5	100	46.3	100	142.8

Während krystallwasserfreie Salze sich — mit wenigen Ausnahmen — wie das Ammoniumsulfat verhalten, ist für die krystallwasserhaltigen Salze das Verhalten des Zinksulfats typisch; d. h. für das Molecularvolumen des Salzes in der gesättigten Lösung berechnet sich ein durchaus verschiedener Werth als für das Molecularvolumen des festen wasserfreien Salzes; dagegen wird, ganz analog den nicht mit Krystallwasser krystallisirenden Salzen das Molecularvolumen des Salzes in der gesättigten Lösung meist nahezu = demjenigen des festen Salzes, sobald wir annehmen, dass die Lösung das krystallisirte Salz enthält. Das Hydratwasser in Lösung hat dasselbe Volumen, wie das Krystallwasser im festen Zustande<sup>2)</sup>.

Die negativen Werthe der Molecularvolumina und die Inconstanz der Differenzen verschwinden, sobald der Contraction des Krystallwassers Rechnung getragen wird. Keineswegs aber ist anzunehmen, wie dies von Ostwald geschieht, dass mit zunehmender Verdünnung — im Allgemeinen — die krystallwasserhaltigen Molekeln zerfallen, es zeigt sich dagegen, wie auch nicht anders zu erwarten ist, mit Zu-

<sup>1)</sup> vgl. Gerlach's Tabellen S. 258 u. 260 (1869); die spec. Gewichte der festen Salze wurden von Retgers bezw. Clarke bestimmt.

<sup>2)</sup> Zu diesem Schluss ist auch Schneider gelangt; Sitzber., Wien. Akad. 99, 186 (1891); die übrigen Schlüsse Schneider's kann ich nur theilweise annehmen.

nahme der Temperatur ein Zerfall der krystallwasserhaltigen Molekeln und damit verschwinden auch die negativen Molecularvolumina und sonstigen Anomalien.

Für wasserfreies Aluminiumsulfat in 5 procentiger Lösung berechne ich bei 15, 25, 35 und 45° die Molecularvolumina — 31.7; — 4.4, + 8.4 und + 43.8 ccm.

Ich muss es mir leider versagen, hier auf die zahlreichen Ergebnisse einzugehen, zu denen diese Betrachtungen führen, sobald man dieselben auf das Gebiet der organischen Stoffe ausdehnt, und andererseits auf die Berechnung der Atomvolumina der Elemente. Die einfachen Beziehungen, welche dann zum Vorschein kommen, lassen noch mehr die Bedeutung der Molecularvolumina in verdünnten Lösungen hervortreten.

Da ich dies Gebiet nach den verschiedensten Richtungen in Angriff genommen habe, darf ich wohl bitten, mir dasselbe für einige Zeit zu überlassen.

Berlin, Technische Hochschule.

### 371. Heinrich Biltz: Ueber die Jodwasserstoffadditionsproducte der Nitrile.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Die Eigenthümlichkeit der Nitrile, Halogenwasserstoff zu addiren, ist eine schon von Gautier, Engler und Anderen beobachtete, aber noch wenig untersuchte Erscheinung. Die zufällige Bemerkung, dass aromatische Nitrile, vornehmlich das Benzonnitril, äusserst leicht mit concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure prächtige, krystallisirte und ziemlich beständige Additionsproducte liefern, bestimmte mich dazu, diese Körper etwas näher zu untersuchen, um so mehr, als die Untersuchung von Additionsproducten ein gewisses theoretisches Interesse besitzt. Hat sich doch bisher fast stets herausgestellt, dass derartige lockere Additionsproducte nicht rein äusserliche Vereinigungen von in sich unveränderten Molekülen sind, sondern dass durch das Zusammen treten der Componentalmoleküle ein neues complicirteres Molekül von neuer Constitution entsteht. So ist der durch Vereinigung von Chlorwasserstoff und Ammoniak entstandene Körper kein Complex zweier Moleküle, sondern ein einheitliches Molekül, in dem die vier Wasserstoffatome und das Chloratom gleichmässig an das Stickstoffatom geknüpft sind; durch Addition von Blausäure an Benzaldehyd entsteht