

Über die Durchsichtigkeit der Lösungen farbloser Salze.

Von

W. SPRING.¹

Anschließend an die Untersuchungen, die ich kürzlich über die Farbe der Alkohole² anstellte, möchte ich heute über Beobachtungen ähnlicher Art berichten, welche die Lösungen der ungefärbten Salze zum Gegenstand haben.

In dem Apparat, der mir die Farbe der Alkohole festzustellen erlaubte, d. h. in dem 26 m langen Rohre, untersuchte ich Lösungen einiger ungefärbter Salze in wechselnder Konzentration und in denkbar größter Reinheit. Diese Untersuchung hatte mehrere Gründe.

Man kann sich vor allem fragen, ob die farblosen, oder dafür geltenden Salze einen merklichen Einfluss auf die so zarte Farbe des Wassers ausüben; war dies der Fall, so konnte man hoffen, Aufschlüsse zu erhalten über die Ursache der Nuanceunterschiede, welche häufig in Meerwasser von großem Salzgehalt und selbst in den Meeresströmungen beobachtet wurden, welche letzteren ja ihre Zusammensetzung mit der Temperatur ändern.

Wenn man sich andererseits zu den modernen physikalisch-chemischen Theorien bekennt, so kann man die Lösung eines Salzes in Wasser mit einer Vergasung im Lösungsmittel vergleichen, so dass ein Lichtstrahl ebenso verändert würde, wie im Dampf des Salzes, wofern der Dampf bei gewöhnlicher Temperatur einen merklichen Einfluss ausübt.

Endlich könnte, nach einer noch neueren Theorie,³ die Änderung der Farbe, welche bei den Lösungen gewisser chromogener Salze, z. B. des Kupferchlorids, durch Verdünnung hervorgerufen wird, durch die vom Wasser bewirkte Ionisation bedingt sein. Die blaue Farbe dieses Chlorids würde diejenige des Kupfer-Kations

¹ Ins Deutsche übertragen von O. UNGER.

² *Diese Zeitschr.* 12, 253.

³ Vergl. W. NERNST, *Theoretische Chemie*, S. 321.

sein, während das Chlor-Anion keinen Einfluss ausüben würde. Kurz, die Kationen der Metallsalze könnten eine eigene Farbe haben, welche vollständig verschieden ist von der Farbe des durch gegenseitige elektrische Entladung seiner Ionen zurückgebildeten Salzes.

Nach dem vorstehenden war es also nicht unbegründet, sich zu versichern, ob die im neutralen elektrischen Zustand ungefärbten Salze in verdünnter, ionisierter Lösung optische Erscheinungen zeigen oder nicht, wenn man sie in genügender Schichtendicke betrachtet.

Dieser Gedankengang veranlafte die hier wiedergegebenen Untersuchungen. Die Resultate werde ich jetzt allgemein formulieren, um das Verständnis der Versuche zu erleichtern, deren Beschreibung diese Mitteilung beschließen werden, zumal die praktischen Schwierigkeiten, die es zu überwinden galt, auf die nur Spezialinteresse besitzenden technischen Details einzugehen nötigen.

Keine der untersuchten Salzlösungen wies die geringste Spur von Färbung auf, selbst nicht in 26 m Schichtendicke, gleichviel bei welcher Konzentration. Die Salze des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums, Strontiums und Baryums sind also gänzlich farblos. Die blaue Farbe des Wassers änderte sich nicht in der Nuance durch die Auflösung der Salze. Man kann daraus auch schließen, daß die Kationen dieser Elemente in keiner Weise gefärbt sind und daß die Kationen der Alkalimetalle und der Erdalkalien, welche das Meerwasser enthält, bei der Färbung dieses Wassers nicht die Rolle von färbenden Substanzen spielen. Die Vertiefung der blauen Nuance muß also ohne Zweifel in einem neuen, noch unbekanntem Faktor gesucht werden.

Wenn indes das Resultat in betreff der Färbung der Lösungen negativ ausgefallen ist, so ist es positiv in Bezug auf ihre Durchsichtigkeit.

Bei jeder der Lösungen beobachtet man, daß die Durchsichtigkeit nicht nur von der Natur des aufgelösten Salzes, sondern auch vom Gehalt der Lösung abhängt, sie nimmt zu, wenn die Konzentration abnimmt, aber nicht proportional dieser Abnahme; wenn z. B. eine Lösung von Chlorlithium mit einem Gehalt von 166‰, ungefähr zweimal soviel Licht (genau: 2.14 oder 1:0.4654, siehe unten) absorbiert als eine gleich dicke Schicht von reinem Wasser, so absorbiert eine Lösung des nämlichen Salzes mit 1‰ Ge-

halt noch 1.295 mal soviel Licht, als das reine Wasser. Hätte die Absorption ebenso schnell abgenommen, als die Konzentration, so hätte sie von 2.14 auf 1.0032 fallen müssen, wie man leicht ausrechnen kann. Es ist also klar, daß die Absorption einer Salzlösung nicht die Summe der Absorption des Lösungsmittels und der Absorption des gelösten Salzes darstellt: kurz, es liegt keine additive Eigenschaft vor. Die Verdünnung ruft einen Faktor hervor, der der Verminderung der Absorptionskraft entgegenwirkt, welche die natürliche Folge der Abnahme des Salzgehaltes wäre, falls der letztere bei der optischen Erscheinung eine Rolle spielte. Es ist ohne Zweifel schwierig, den wahren Grund dieser Durchsichtigkeitsänderungen zu entdecken; wenn man aber gewisse Thatsachen in Vergleich zieht, die in ihrer allgemeinen Erscheinung eine auffallende Ähnlichkeit mit jenen aufweisen, so erscheint es möglich, die Lösung des Problems voranzusehen.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte hängt auch von der Konzentration ab; sie nimmt ebenfalls weniger schnell als diese ab. Man hat daraus geschlossen, daß die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolyten mit der Verdünnung zunimmt, bis ein gewisses Maximum erreicht ist, jenseits von welchem eine größere Verdünnung keine Veränderung mehr hervorbringt.

Die moderne elektrochemische Theorie giebt von dieser Besonderheit Rechenschaft, indem sie die Annahme macht, daß die Elektrizität in einen Elektrolyten ausschließlicly durch die freien Ionen des gelösten Salzes transportiert wird. Ein Salz, das in Lösung vollständig unverändert, d. h. nicht in seine Ionen zerfallen wäre, könnte die Elektrizität nicht leiten; wenn es im Gegenteil vollständig jonisiert wäre, würde es dem Durchgang der Elektrizität den geringsten Widerstand leisten.

Indem sich die elektrochemische Theorie noch auf verschiedene Thatsachen, besonders die Änderung der osmotischen Drucke von Salzlösungen gemäß ihrem Verdünnungsgrad stützt, findet sie die Ursache der Ionisation im Lösungsmittel, dem Wasser.

In konzentrierter Lösung sind die Salze wenig ionisiert, aber in dem Maße, als die Verdünnung wächst, schreitet die Ionisation fort, so daß sie bei den beschriebenen Salzen in einer genügenden Verdünnung vollständig sein kann. Dann tritt das Maximum der molekularen elektrischen Leitfähigkeit ein.

Kurz zusammengefaßt: eine konzentrierte Lösung enthält relativ wenig Ionen, aber ihre Zahl wächst mit der Verdünnung. Man

sieht, der Parallelismus ist vollständig zwischen den von mir beobachteten und den von der Elektrochemie behandelten Thatsachen. Ist es nun gestattet, der einen wie der anderen dieselbe Ursache zuzuschreiben, so kann man sagen, daß die Absorption des Lichtes in einer Salzlösung abhängt zugleich von der Absorption des Lösungsmittels, von der dem Salze eigenen Absorption und endlich hauptsächlich von der Gegenwart freier Ionen. Die Absorption des Lichtes würde also notwendigerweise nicht in einfacher Beziehung stehen zu der absoluten Menge des in einem gegebenen Gewicht Wasser gelösten Salzes, aber isotonische Lösungen dürften weniger in ihrer Durchsichtigkeit verschieden sein: das habe ich thatsächlich beobachtet.

Ich möchte noch die Aufmerksamkeit auf eine allgemeine Thatsache lenken. Man weiß, daß die elektrischen Leiter erster Klasse, die Metalle und einige andere Körper dem Durchgang des Lichtes sämtlich einen sehr großen Widerstand entgegensetzen: sie sind meist auch in sehr dünner Schicht undurchsichtig. Die Leiter zweiter Klasse, die Elektrolyte, galten für durchsichtig; nach den gegenwärtigen Beobachtungen wären sie es um so weniger, je größer ihre Leitfähigkeit wäre. Sie würden sich in dieser Hinsicht den Leitern erster Klasse nähern. Da die Leitfähigkeit der Metalle ca. 10—100 Millionen Mal größer ist, als die der Elektrolyte, kann man annehmen, daß die Durchsichtigkeit einer Lösung die der Metalle im gleichen Verhältnis übersteigen muß. Man kann dieser Annahme eine greifbare Form geben, wenn man berechnet, daß ein Metall wahrscheinlich ebenso durchsichtig wäre, als eine Schicht von 26 m Salzlösung, wenn seine Dicke auf 26 Zehntausendstel oder 26 Hunderttausendstel von 1 mm sänke. Nun ist aber, besonders von QUINCKE (1866),¹ dann durch die Untersuchungen von VAN AUBEL (1885)² festgestellt worden, daß die Metalle in solchen äußerst dünnen Blättchen thatsächlich Licht durchlassen.

Es erhebt sich jetzt eine neue Frage: ob die Ionisation eines Elektrolyten nicht in einem gewissen Maße durch das Licht begünstigt wird. Dieser Punkt ist noch zu prüfen. Im Falle das Ergebnis des Experimentes positiv wäre, würde die Leitfähigkeit der Elektrolyte an die einer gewissen Modifikation des Selens erinnern, für welche man gezeigt hat, daß der elektrische Widerstand sich

¹ *Ann. Phys.* [5] 9, 44, 177.

² *Bull. Acad. Belge* [3] 12, 408.

im Licht vermindert; diese Erscheinung ist jedoch auch in Zweifel gezogen und eher der durch die Absorption des Lichtes hervorgerufenen Temperaturerhöhung zugeschrieben worden.

Man kann sich schliesslich fragen, ob die Ionen der ungefärbten Salze nicht in Wirklichkeit mit einem gewissen Grade von Undurchsichtigkeit behaftet sind, ähnlich wie NERNST annimmt, daß die Ionen der Färbung gebenden Metalle gefärbt sind. Wäre dem so, dann würde das Licht, das in eine große Menge Salzlösung, z. B. in das Meerwasser eindringe, nicht in ein optisch leeres Mittel fallen; es könnte nicht nur eine Absorption erleiden, welche eine Umwandlung seiner Energie im Gefolge hätte, sondern auch eine mehr oder weniger starke Reflexion, deren Ergebnis zum Teil die Erleuchtung des Wassers wäre. Diese neue Ursache würde sich denen anreihen, welche man als Ursprung der optischen Verschiedenheit gewisser Meeresströmungen und allgemeiner als Ursprung der verschiedenen Beleuchtungen des Meer- und des Süßwassers schon kennt.

Beschreibung der Versuche.

A. Die bei den Beobachtungen angewandten Salze.

Die anzuwendenden Salze mußten beständig sein und sich leicht vollkommen reinigen lassen, auch in großen Mengen. Die Wahl fiel auf LiCl, NaCl, KCl, KBr, NaNO₃, KNO₃, auf MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ und BaCl₂; sie schließt, wie man sieht, den größten Teil der Salze des Meeres ein.

Es wurden 5—8 kgr reiner Handelsprodukte in Arbeit genommen. Jedes Salz wurde in 10—20 l Wasser gelöst, dann erhielt es einen Zusatz von ungefähr 10 gr vom Sulfid des in dem betr. Salz enthaltenen Metalles und wurde nun zwei Tage bei einer Temperatur nahe dem Siedepunkt gehalten. War die Ausfällung der unlöslichen Sulfide beendet, so wurde die kaltgewordene Flüssigkeit filtriert und dieselbe Säure, die das Salz enthielt, zugegeben, um das überschüssige Sulfid zu zerstören. Die Flüssigkeit wurde nun der Wärme ausgesetzt bis zum vollständigen Zusammenballen des Schwefels, dann filtriert. Eine Versuchsprobe wurde hierauf oxydiert, mit einer genügenden Menge Rhodankali gemengt und in einem Glasrohr von 5 m Länge untersucht. Bemerkte man noch eine rötlichbraune Färbung, so wurde die Behandlung mit Sulfid wiederholt. Bei den Salzen des Magnesiums und Kalcioms mußte man diese Operationen

2—5 mal wiederholen, bis man ein Produkt erhielt, das absolut frei war von Eisenverbindungen. Nach der Entfernung des Eisens schritt man zur Krystallisation der Salze, um die Reinigung zu vollenden.

Die reinen Produkte gaben trotzdem keine klare Lösung. Selbst bei langem Stehen verschwand die leichte Trübung nicht, welche die Flüssigkeit in langer Schicht undurchsichtig machte. Filtration durch Papier erwies sich ungenügend; man weiß übrigens, daß selbst reines Wasser einen Teil seiner Durchsichtigkeit verliert, wenn es durch ein Papierfilter läuft. Da die Dinge so lagen, wäre die Arbeit aufgegeben worden, wenn ich nicht in der Tierkohle eine Substanz von vollständiger Wirkung gefunden hätte.

Jede Lösung wurde also mit ungefähr $\frac{1}{2}$ kgr frisch geglühter und mit Salzsäure gewaschener Tierkohle digeriert, dann durch eine 10 cm hohe Kolonne von Tierkohle filtriert. Unter diesen Bedingungen erhält man eine vollkommen klare Lösung. Ich überzeugte mich hiervon, indem ich die Durchsichtigkeit des derart filtrierten reinen Wassers mit der des destillierten Wassers verglich: bei einer Schichtendicke von 26 m bemerkt man keinen Unterschied in der Durchsichtigkeit der beiden Flüssigkeiten.

Jedes der zehn Salze wurde zuerst in einer Konzentration untersucht, die der Sättigung nahe war; jene schwankte daher in weiten Grenzen zwischen den einzelnen Salzen. Sodann bereitete ich mehr und mehr verdünnte Lösungen, die unter sich äquimolekular waren; für das Salz mit dem kleinsten Molekulargewicht, das Chlorlithium, hatte man den Gehalt:

5.17%, 2.86%, 0.71% und 0.10%;
für das Chlorbaryum waren die bezw. Zahlen:
25.3%, 14.0%, 3.5% und 0.50%.

B. Methode der Messung der durch die verschiedenen Lösungen bewirkten Lichtabsorption.

Die Absorption des Lichtes wurde im Vergleich mit der Absorption einer gleich langen Schicht reinen Wassers bestimmt. Ich machte also von den beiden Glasröhren von 26 m Länge Gebrauch, deren Einrichtung in einer früheren Arbeit beschrieben wurde.¹ Die eine dieser Röhren wurde mit reinem Wasser, die andere nacheinander mit den verschiedenen Lösungen gefüllt. Infolge der

¹ Bull. Acad. Belge [3] 31, 95.

äußerst geringen Intensität des Lichtes beim Austritt aus den Röhren war die Vornahme photometrischer Messungen, indem man, wie bei dem Spektrophotometer von KÖNIG, die Polarisierung des Lichtes und seine allmähliche Auslöschung durch ein rotierendes Nicol'sches Prisma benutzt hätte, ganz ausgeschlossen. Ich mußte also zu der Methode der absorbierenden Glasplatten zurückgreifen, die ich in meiner Arbeit „Über die Farbe der Alkohole“¹ beschrieben habe.

Die Intensität J des Lichtes, das durch ein Paket Glasplatten durchgeht, ist gegeben durch die Gleichung:

$$J = A e^{-na},$$

worin A die Intensität der Lichtquelle, a die durch eine Platte erzeugte Absorption und n die Zahl der Platten ist.

Bezeichnen wir mit J_1 die Intensität des Lichtes nach seinem Durchgang durch die Röhre mit reinem Wasser, so können wir noch schreiben:

$$J_1 = A e^{-n_1 a};$$

und wenn J_2 die Intensität des Lichtes aus der nämlichen Quelle nach seinem Durchgang durch eine Salzlösung bedeutet:

$$J_2 = A e^{-n_2 a}.$$

Hieraus folgt:

$$J_2 = J_1 e^{a(n_1 - n_2)};$$

das heißt: um die relative Absorption der Salzlösung in Bezug auf die des Wassers zu bestimmen, braucht man nur durch Beobachtung die Differenz $n_1 - n_2$ zu ermitteln, oder — was auf dasselbe hinauskommt — zu bestimmen, wie viele Absorptionsplatten man zwischen das Rohr mit Wasser und das Auge bringen muß, um bei beiden Röhren die gleiche Lichtempfindung hervorzurufen. Man hat dann die nötigen Elemente zur Auflösung der Gleichung, denn a , eine Konstante, wird mittels eines Photometers bestimmt.

Wenn das Auge unendlich kleine Unterschiede in der Lichtintensität feststellen könnte, wäre die Methode augenscheinlich um so genauer, je kleiner a wäre. Thatsächlich beurteilt das Auge aber kleine Intensitätsunterschiede nur schlecht; man arbeitet also unter den besten und bequemsten Bedingungen, wenn man Platten wählt, für die a nicht zu klein ist. Das von mir gewählte Glas löscht, wie ich angeben möchte, das durch eine gelblichweiße Wand

¹ Diese Zeitschr. 12, 253.

zurückgeworfene Sonnenlicht in einer Dicke von 84—86 mm vollständig aus, was 40—41 Platten entspricht.

Photometrische Messungen ergaben für a den Wert 0.255.

Obwohl die Formel

$$J_2 = J_1 e^{a(n_1 - n_2)}$$

unabhängig von A ist, so erhält man doch genügende Resultate nur dann, wenn man bei ganz oder fast gleich bleibender Intensität der Lichtquelle arbeitet. Eine und dieselbe Salzlösung liefert verschiedene Resultate, wenn die Lichtquelle schwach oder stark ist. Es hat den Anschein, als ob das Licht die Salzlösung undurchsichtiger machte. Die sichere Feststellung dieser eigentümlichen Thatsache — deren Bedeutung einem nicht entgehen kann, da sie ja beweisen würde, daß das Licht die Ionisation der Salzlösungen fördert — kann nur mit Hilfe sehr exakter Apparate geführt werden, indem man eine vollständig sichere Methode benutzt und eine Kontrolle ausübt auf Grund der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, die ein Elektrolyt aufweisen kann, wenn man ihn in großer Schichtdicke untersucht. Ich beabsichtige auf diesen Punkt später zurückzukommen. Da ich zur Zeit nur im Auge hatte, mehr qualitative als quantitative Aufschlüsse über die Undurchsichtigkeit der Lösungen zu sammeln, so konnte ich mich damit begnügen, wie oben angegeben, zu verfahren, indem ich meine Beobachtungen immer auf die Zeit beschränkte, wo die Morgensonne die mir als Reflex dienende Mauer erhellte. Die Temperatur der beiden Röhren muß in ihrer ganzen Länge vollkommen gleich sein, wenn keine Verdunkelung auftreten soll, worauf die Aufmerksamkeit zu lenken ich schon Gelegenheit hatte.¹

Auch ist es nötig, daß die Röhren in einem Raum aufgestellt sind, der keine seitliche Beleuchtung erhält, und die Beobachtungen sollen nur morgens gemacht werden, wenn die Nacht die Ungleichheiten in der Temperatur ausgeglichen hat.

C. Spektralanalyse der Salzlösungen.

Zur Vornahme der Spektralanalyse der Lösungen stellte ich ein DUBOSCQ'sches Spektroskop vor dem Rohr von 26 m auf und nahm eine durch eine elektromotorische Kraft von 75 Volt gespeiste Bogenlampe zu Hilfe.

¹ Bull. Acad. Belge [3] 31, 95—110.

Keine der Salzlösungen gab ein anderes Spektrum als das reine Wasser; auch die schmale Absorptionsbande D, $\frac{1}{4}$ C, die zuerst von J. L. SORET¹ festgestellt wurde, ist nicht im mindesten verändert durch die Auflösung der Salze. Diese Resultate beweisen sehr gut, daß die Salze ungefärbt sind; es wurde auch von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

D. Zahlenmäßige Resultate betr. die relative Durchsichtigkeit der Salzlösungen.

Die Resultate sind nach der Zusammengehörigkeit der Salze gruppiert. Die Durchsichtigkeit des Wassers wurde als Einheit gesetzt, daher sind die sich auf die Salze beziehenden Zahlen sämtlich Brüche. Ich erinnere daran, daß die Bestimmung der Durchsichtigkeit der Salze durch Einschieben von Absorptionsplatten zwischen das Auge und das Rohr mit Wasser bis zur Gleichheit der Lichtempfindung bei beiden Röhren vorgenommen wurde. Die Werte J_2 (Intensität des durch die Lösungen gegangenen Lichtes) ändern sich also in großen Sprüngen, der Hinzufügung jeder einzelnen Platte entsprechend.

Nachfolgende Tabelle zeigt die den nach $J_2 = J e^{n+0.255}$ berechneten Zahlen entsprechenden Plattenzahlen:

0.772 entspricht 1 Platte	0.279 entspricht 5 Platten
0.600 „ 2 Platten	0.216 „ 6 „
0.465 „ 3 „	0.167 „ 7 „
0.360 „ 4 „	

In jeder der folgenden Tabellen ist die erste Zeile für die konz. Lösungen bestimmt, die in keiner einfachen molekularen Beziehung stehen; die folgenden Zeilen geben äquimolekulare Konzentrationen wieder.

I.

LiCl		NaCl		KCl		KBr	
Gehalt in %	J_2	Gehalt in %	J_2	Gehalt in %	J_2	Gehalt in %	J_2
16.16	0.465	24.50	0.168	22.23	0.216	23.00	0.168
5.17	0.360	7.11	0.279	9.61	0.279	14.47	0.216
2.86	0.360	3.93	0.360	5.01	0.360	8.00	0.465
0.71	0.600	0.98	0.465	1.25	0.600	2.00	0.600
0.10	0.772	0.14	0.600	0.18	0.600	0.28	0.600

¹ Arch. sc. phys. nat. [3] 11, 276.

II.

NaNO ₃		KNO ₃	
Gehalt in %	J ₂	Gehalt in %	J ₂
37.73	0.465	20.00	0.360
10.34	0.279	12.28	0.279
5.72	0.360	6.80	0.465
1.43	0.465	1.70	0.465
0.20	0.600	0.24	0.600

III.

MgCl ₂		CaCl ₂		SrCl ₂		BaCl ₂	
Gehalt in %	J ₂	Gehalt in %	J ₂	Gehalt in %	J ₂	Gehalt in %	J ₂
22.04	0.360	26.60	0.279	—	—	—	—
11.60	0.360	13.50	0.279	19.27	0.360	25.30	0.465
6.42	0.465	7.47	0.360	10.66	0.360	14.00	0.465
1.60	0.465	1.88	0.465	2.66	0.465	3.50	0.772
0.23	0.600	0.26	0.600	0.38	0.465	0.50	0.772

Die für MgCl₂ und für CaCl₂ gefundenen Zahlen beweisen, daß das Krystallwasser keinen merklichen Einfluß auf die Absorption des Lichtes ausübt. Die allgemeinen Schlüsse, welche aus diesen drei Tabellen gezogen werden können, sind bereits auf der ersten Seite dieser Abhandlung ausgesprochen.

Lüttich, Institut de chimie générale, Juni 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1896.