Mitteilungen über Löslichkeitsverhältnisse.

Von

H. ARCTOWSKI.¹

Erste Mitteilung.

Mit einer Figur im Text.

Über die Löslichkeit der Quecksilberhaloidsalze in Schwefelkohlenstoff.

Die Erscheinung der Auflösung gehört zu den Vorgängen, welche am meisten studiert sind. Namentlich sind die Löslichkeitsbestimmungen Gegenstand sehr zahlreicher Arbeiten gewesen, indes hat man nur wenige allgemeine Schlüsse ziehen können, und allgemeine Gesetze, welche diese Erscheinung beherrschen, kennt man überhaupt noch nicht. Dieses hat meines Erachtens seinen Grund darin, daß das klassische Lösungsmittel, das Wasser, Anlaß zu Komplikationen giebt, die gegenwärtig wohl studiert sind, deren Existenz man jedoch nicht hat voraussehen können.

Das Studium über den Einfluß der Natur des Lösungsmittels auf die Löslichkeiten ist bisher nur gestreift worden. Dieses Studium bietet jedoch ein ganz besonderes Interesse, namentlich was die Salze angeht, dar, da man das Wasser thatsächlich nicht mehr als ein einfaches Lösungsmittel, welches keinen chemischen Einfluß auf das in Lösung gehende Salz ausübt, ansehen kann. So zeigen die zahlreichen Arbeiten von ARRHENIUS, VAN T' HOFF, OSTWALD und der ganzen modernen Schule, daß die Salze in genügend verdünnten wässrigen Lösungen in einem sehr hohen Grade elektrolytisch dissoziiert sind. Wenn andererseits in konzentrierten Lösungen die hydrolytische Dissoziation für Salze wie z. B. KCl nur wenig merklich ist, so ist sie nichtsdestoweniger dieselbe für Salze, die aus der Sättigung schwacher Säuren und schwacher Basen entstehen, und die Bildungswärme der Salze kann nach BERTHELOT² selbst als Maßstab ihrer relativen Beständigkeit bei Gegenwart von Wasser angenommen werden.

Die kryoskopischen Studien von RAOULT³ beweisen, daß die

---

¹ Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von HERMANN MORAHT.

² *Compt. rend.* (1890) **111**, 135.

³ *Compt. rend.* **99**, 915.

meisten Doppelsalze (z. B. die Alaune) sich in wässriger Lösung wie einfache Gemenge der konstituierenden Salze verhalten. Unter diesen Bedingungen knüpft das Interesse, welches die Löslichkeitsbestimmungen der Doppelsalze in Wasser bieten können, an das Studium ihrer Dissoziation an.

Ferner werden Salze, wie z. B. die Chloride von Sb, Ti und Bi schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig von einer genügenden Wassermenge zersetzt. Quecksilbersulfat, Wismutnitrat und andere Salze geben bei Gegenwart von Wasser Anlaß zu Gleichgewichtszuständen¹ zwischen der Menge des gebildeten basischen Salzes und der Menge der in Freiheit gesetzten Säure, die jedoch mit der Konzentration und der Temperatur veränderlich sind. Für die vorerwähnten Salze ist die auf Kosten des Wassers und des Salzes gebildete Säuremenge schon bei gewöhnlicher Temperatur beträchtlich, und diese Menge wächst mit der Temperatursteigerung äußerst schnell.

Wasser reagiert sogar lebhaft mit trockenem Aluminiumchlorid, und die Reaktionsprodukte sind Salzsäure und Thonerdehydrate, gemengt mit Oxychloriden. Die Einwirkung von Wasser auf Ferrichlorid ist weit weniger stark. Die Dissoziation des Eisenchlorids in Wasser war Gegenstand der bemerkenswerten Untersuchungen von GRAHAM, PÉAN DE SAINT-GILLES, von DEBRAY², KRECKE³, G. WIEDEMANN⁴, G. ROUSSEAU⁵, und es ergibt sich aus diesen Untersuchungen, daß das Wasser beim Lösen des Chlorides auf dasselbe reagiert, und daß das Freiwerden von Salzsäure um so größer ist, je gesteigerter die Temperatur und je verdünnter die Lösung ist (d. h. je beträchtlicher die Masse des Reagens ist). Die alkoholische Lösung³ dieses Salzes scheint sich in dieser Hinsicht ganz anders als die wässrige Lösung zu verhalten.

Noch ein Beispiel: die grünen Lösungen der Chromsalze sollen nach Untersuchungen von KRÜGER⁶, LOEWEL⁷, SIEWERT⁸ nur Ge-

---

¹ DITTE: Études relatives à la décomposition des sels sous l'influence de l'eau (*Annales de l'Ecole Normale Sup.* 1876).

² *Compt. rend.* **68**, 913.

³ *Journ. prakt. Chem.* [2] **3**, 286.

⁴ *Pogg. Ann.* [2] **9**, 145.

⁵ *Compt. rend.* **110**, 1032; **113**, 543; **116**, 188.

⁶ *Pogg. Ann.* **61**, 218.

⁷ *Journ. prakt. Chem.* **37**, 38.

⁸ *Ann. Chem. Pharm.* **126**, 86.

menge basischer und saurer Salze sein, entstanden durch Zersetzung des normalen Salzes.

Man könnte noch zahlreiche Beispiele von Salzen anführen, deren wässrige Lösungen neben unzersetztem Salz beträchtliche Mengen seiner Dissoziationsprodukte enthalten. Ferner können wir, da diese Dissoziation (oder in anderen Worten diese doppelte Zersetzung zwischen Wasser und Salz) um so weitgehender ist, je mehr die Temperatur gesteigert wird, uns fragen, bis zu welchem Grade die Löslichkeitsbestimmungen dieser Salze in Wasser an verschiedenen Punkten derselben Löslichkeitskurve untereinander vergleichbar sind. Bei beträchtlich dissoziierbaren Salzen können die Löslichkeitsbestimmungen in Wasser also zur Zeit für die Aufstellung einer allgemeinen Löslichkeitstheorie von keinem Nutzen sein, da die wässrige Lösung in diesem Falle nur ein zusammengesetztes Gemenge von Körpern ist, von denen man meistens weder ihre Anzahl, noch ihre Natur, noch ihr relatives Verhältnis kennt.

Demgemäß kann man das Wasser nicht mehr als ein inaktives Lösungsmittel betrachten; es besitzt dissoziierende Wirkung auf die Salze, eine Wirkung, welche es weitgehend von einfachen Lösungsmitteln unterscheidet. Diese Thatsache kann uns zu dem Glauben bringen, daß die Erscheinung der Löslichkeit durch diese vom Wasser ausgeübte physikalisch-chemische Einwirkung in eigentümlicher Weise kompliziert werden kann — und es ist in der That so und zwar ganz besonders für die Lösung von Quecksilberchlorid¹.

Diese Betrachtungen haben mich bestimmt, ein vergleichendes Studium der Löslichkeiten, beispielsweise der Haloidsalze des Quecksilbers in einigen ihrer Lösungsmittel, zu unternehmen. Die bis jetzt erhaltenen experimentellen Resultate bilden den Gegenstand dieser ersten Mitteilung. Zunächst seien wenige Bemerkungen über das System der Aufzeichnungen vorausgeschickt.

1. Aufzeichnungen. Da diese Bestimmungen zu einem rein theoretischen Zweck durchgeführt wurden, ist es unumgänglich nötig, dieselben graphisch und in rationeller Weise wiederzugeben. Die

¹ ETARD: „Sur les composés organiques comme dissolvants des sels“ (*Compt. rend.* 114, 112). ETARD sagt: „Wasser löst HgCl_2 zwischen 0° und 120° gemäß einer Kurve. Von dieser Temperatur bis 150° finden sich die Punkte auf einer geraden Linie. Unglücklicher Weise können die Versuche nicht genügend weit fortgesetzt werden, denn jenseits 150° ist die Dissociation des Salzes so augenscheinlich, daß sich freies Chlor im Innern der Flüssigkeit bildet.“ — Ich werde in einer nächsten Mitteilung Gelegenheit haben, zu zeigen, daß sogar Eiswasser eine zersetzende Wirkung auf HgCl_2 ausübt.

Art und Weise, in welcher GAY-LUSSAC¹ die Löslichkeit ausdrückte, besteht im Gewichtsquotient $\frac{\text{Salz}}{\text{Flüssigkeit}}$. Dieser Ausdruck kann nach den schönen Untersuchungen von ETARD nur noch ein praktisches Interesse besitzen. Der Prozentgehalt ist in Wirklichkeit ein willkürlicher Wert, der nichts gemein hat mit den chemischen Proportionen, in welchen die Substanzen sich in ihren Lösungsmitteln lösen. Er sagt: „Nimmt man im Gegenteil die Menge wasserfreies Salz, die in 100 Teilen der Lösung enthalten ist, so hat man eine Linie, welche die Veränderung der gewichtsprozentischen Zusammensetzung dieser Lösung angiebt, das Verhältnis

$$\frac{\text{Salz}}{\text{Salz} + \text{Flüssigkeit}}.$$

Die so ausgedrückten Löslichkeiten werden durch gerade Linien dargestellt.“²

„Bei dieser Darstellungsweise der Löslichkeiten sind die Kurven für eine Vergleichung und chemische Erörterung zugänglicher, denn sie geben für jede Temperatur die gewichtsprozentische Zusammensetzung der Flüssigkeit an, d. h. eine Analyse, die in jedem Punkte gewöhnlichen chemischen Analysen vergleichbar ist.“³

2. Die Bestimmungen. — Die einzelnen Löslichkeitsbestimmungen, um die es sich hier handelt, sind nach den Angaben ausgeführt, welche GAY-LUSSAC in seiner klassischen Abhandlung: „Sur la dissolubilité des sels dans l'eau“ vorgeschrieben hat. Ich habe mich auf 38 Beobachtungen beschränkt; innerhalb des Intervalles von -12° bis $+30^{\circ}$ wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

Temp. $-10\frac{1}{4}^{\circ}$ C.; 100 g der gesättigten Lösung enthalten: 0.016 g HgCl₂
0.049 g HgBr₂ und 0.103 g HgJ₂
bei $-11\frac{1}{2}^{\circ}$ 0.161 „ HgJ₂

„	0°	gefunden für	HgCl ₂	=	0.019	0.019	0.019
„	„	„	HgBr ₂	=	0.087	0.086	0.088
„	„	„	HgJ ₂	=	0.174	0.171	
„	$+8^{\circ}$	„	HgCl ₂	=	0.031	0.029	0.027
„	„	„	HgBr ₂	=	0.122	0.122	0.117
„	„	„	HgJ ₂	=	0.247	0.229	0.199
„	$+13\frac{1}{2}^{\circ}$	„	HgCl ₂	=	0.023	HgBr ₂ = 0.137	HgJ ₂ = 0.269
„	$+19\frac{1}{2}^{\circ}$	„	HgCl ₂	=	0.045	HgBr ₂ = 0.182	HgJ ₂ = 0.315
„	$+25^{\circ}$	„	HgCl ₂	=	0.055	HgBr ₂ = 0.230	HgJ ₂ = 0.387
„	$+29^{\circ}$	„	HgCl ₂	=	0.061	0.062	
„	„	„	HgBr ₂	=	0.265	0.270	
„	„	„	HgJ ₂	=	0.443	0.427	

¹ Ann. Chim. Phys. [2] 11, 296.

² Compt. Rend. 104, 1614.

³ Compt. rend. 98, 993.

Ferner nahm ich zwei Kontrollbestimmungen bei sehr niedrigen Temperaturen vor:

$$\begin{aligned} - 21^\circ \text{C.} : \text{HgJ}_2 &= 0.099 \\ - 76\frac{1}{2}^\circ : \text{HgJ}_2 &= 0.035 \end{aligned}$$

Hierdurch waren mir im Ganzen 24 Punkte gegeben, was genügt, um mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die Löslichkeitslinien zu ziehen, wie sie in folgender Figur dargestellt sind.¹

Löslichkeitslinien der Haloidsalze des Quecksilbers in Schwefelkohlenstoff.

Dieses Diagramm zeigt uns deutlich die Neigung der Punkte, sich auf geraden Linien anzuordnen; und die Übereinstimmung würde sicherlich eine vollständige sein, wenn die erhaltenen Zahlen fehlerfrei wären.

3. Allgemeine Resultate. — Es ist von Interesse, wie diese Bestimmungen darauf hinweisen, daß der Ausdruck von ETARD eine ganz allgemeine Regel zu verbergen scheint, welche charakteristisch ist für die Erscheinung der Lösung selbst.

Wenn es sich um die Lösung von SO_3^2 oder HCl^3 oder auch um die Lösung eines Salzes in Wasser handelt, so kann man sich leicht vorstellen, daß die Bildung beständiger Hydrate von bestimmter Zu-

¹ Da die Löslichkeiten sehr gering sind, so sind die Ordinaten verlängert, was indes keine Nachteile mit sich bringt.

² Vgl. MENDELEJEFF: *Grundlagen der Chemie* (Deutsche Auflage 1892) Seite 919—925; ferner S. U. PICKERING, A Study of the Nature of Sulfuric Acid Solutions, *Journ. chem. Soc.* (1890) 57, 64.

³ Vergl. MENDELEJEFF, *l. c.*, 488—491.

sammensetzung im Lösungsmittel selbst nur zwischen bestimmten Grenzen der Temperatur eintreten kann und muß. Man wird demnach von selbst zu der Annahme geführt, daß die geraden Linienteile die intermediären Stadien zwischen zwei einander folgenden Hydraten ausdrücken — daß mit anderen Worten jede dieser Linien die fortschreitende Dissoziation der molekularen Kombination, welche am vorhergehenden Beugungspunkte entstanden war, im Innern des Lösungsmittels selbst ausdrückt. Nach dieser Hypothese sind die Hydrate die Ursache der Beugungspunkte.

Aber der Schwefelkohlenstoff, zu dem z. B. Quecksilberjodid keine (molekulare) Verwandtschaft zu besitzen scheint, scheint nach meinen Erfahrungen ein Lösungsmittel zu sein, in welchem die Löslichkeitserscheinungen von denselben Gesetzen beherrscht werden, wie die, welche die Löslichkeit von beispielsweise CaSO_4 ¹ in Wasser leiten, wobei sich die Lösung unter Bildung von definierten Hydraten vollzieht.

Demnach wird beim Schwefelkohlenstoff wie beim Wasser zwischen gegebenen Grenzen der Temperatur die Löslichkeit durch eine gerade Linie ausgedrückt, d. h. innerhalb dieser Grenzen sind die Löslichkeitssteigerungen an den verschiedenen Punkten unter einander gleich und unabhängig von der beobachteten Temperatur; jenseits dieser Temperatur jedoch findet eine Störung des Gleichgewichtes statt, die Löslichkeitssteigerung ändert sich schroff in ihrer Größe und wird dann bis zu einer bestimmten Temperatur von neuem konstant.

Aber, was sind in diesem Falle diese Beugungspunkte? Und warum charakterisieren sie die Erscheinung der Löslichkeit ganz ebenso gut bei Flüssigkeiten, welche sich Molekül für Molekül mit dem gelösten Körper verbinden können, als bei Lösungsmitteln, welche indifferent gegen die gelöste Substanz sind?

Ich bin zu der Ansicht gekommen, daß die definierten Hydrate, welche man außerhalb des Wassers erhalten kann, nicht sowohl die Ursache dieser Beugungspunkte sind, als die Wirkung der Natur der Lösungserscheinung selbst. Nach dieser Hypothese wäre die Bildung von Molekülverbindungen zwischen der Substanz und dem Lösungsmittel die Ursache selbst ihrer Auflösung; somit kommen wir zu der Ansicht, daß jede Auflösung eine Verbindung ist: eine ganze Reihe sehr schwacher, definierter Molekularverbindungen, die

---

¹ TILDEN und SHENSTONE, *Phil. trans.* (1884).

um so reicher an Salz sind, je mehr die Temperatur gesteigert wird. Nur die Salze, welche imstande sind, zu molekularen Verbindungen mit dem Lösungsmittel Anlaß zu geben, wären in demselben löslich; man hat also in gleicher Weise Grund, von molekularer Affinität zu sprechen, welche wohl wesentlich verschieden ist von der atomistischen Affinität oder Sättigungsaffinität, da sie, im Gegenteil zu dieser letzteren, recht oft durch Analogie bedingt wird.

Unsere Tabelle zeigt einige Eigentümlichkeiten, die hervorzuheben Interesse verdient. So ist das Jodid löslicher als das Bromid, und das Chlorid ist am wenigsten löslich; außerdem ist das Steigen der Löslichkeit des Bromids gleichmäÙig intermediär, und da die des Jodids den größten Wert zeigt, so bilden die drei Linien Winkel, welche sich gegen die positive Seite der Tabelle hin öffnen. Es ist in der That interessant hervorzuheben, daß die Verlängerungen der drei Linien, welche die Löslichkeit von -10° bis gegen 15° ausdrücken, sehr merklich nach demselben Punkte hin zusammenlaufen; außerdem liegt dieser Punkt sehr nahezu auf der X-Achse, und wenn man um diesen Punkt als Centrum eine Kreislinie zieht, so stehen die Sinusse, welche von den Durchschnittspunkten ausgefällt sind, untereinander in dem Verhältnis von $\frac{24}{25}$; und es zeigt sich, daß das Verhältnis der Molekulargewichtsdifferenzen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, das Verhältnis

$$\frac{\text{Br} - \text{Cl}}{\text{J} - \text{Br}} = \frac{80 - 35.5}{127 - 80} = \frac{22.3}{23.5}$$

ist. Andererseits liegen die drei Beugungspunkte auf einer geraden Linie. Ich bemerke noch, daß die beiden Löslichkeitsbestimmungen des Jodids bei -21° und -76° uns gestatten, die Linie zu verlängern, und es zeigt sich, daß diese Verlängerung die Abscissenlinie in der Nähe des Gefrierpunktes des Schwefelkohlenstoffes schneidet. Diese Thatsache ist recht bemerkenswert.

Da die Löslichkeit durch ein System von geraden Linien ausgedrückt wird, können wir, vermittelt einfacher graphischer Zeichnungen oder durch Rechnung, die Löslichkeit bei jeder gewünschten Temperatur, innerhalb unserer Untersuchungen, mit großer Genauigkeit bestimmen. Die folgende Tabelle umfaßt die so korrigierten Löslichkeiten, von 5 zu 5° genommen:

Löslichkeit der Quecksilber-Haloidsalze
in Schwefelkohlenstoff.

Temp.	HgCl ₂	HgBr ₂	HgJ ₂	
bei -10°	0.010	0.049	0.107	Teile Salz in 100 Teilen der gesättigten Lösung.
„ - 5°	0.014	0.068	0.141	
„ 0°	0.018	0.087	0.173	
„ + 5°	0.022	0.105	0.207	
„ +10°	0.026	0.122	0.239	
„ +15°	0.032	0.140	0.271	
„ +20°	0.042	0.187	0.320	
„ +25°	0.053	0.232	0.382	
„ +30°	0.063	0.274	0.445	

Schließlich möchte ich noch bemerken, daß diese hier ausgesprochenen theoretischen Betrachtungen in gleicher Weise ihre Bestätigung finden in der graphischen Darstellung der Löslichkeit des Jodes in Schwefelkohlenstoff, eine Untersuchung, welche den Gegenstand meiner nächsten Mitteilung bilden wird. Gleicherweise behalte ich mir einige Betrachtungen über die Löslichkeiten und über die Lösungserscheinung im allgemeinen vor.

Es sei mir noch erlaubt, Herrn Professor W. SPRING meinen lebhaften Dank auszusprechen für die wohlwollende Aufmerksamkeit, welche er meinen Untersuchungen entgegenbringt, — da mir seine tägliche Hilfe und seine guten Ratschläge von höchstem Nutzen sind.

Lüttich, Institut de chimie générale, den 7. Februar 1894.

Eingegangen bei der Redaktion am 12. Februar 1894.