Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen III.¹

Von,

W. HERZ und M. KNOCH.

Löslichkeit von Calciumhydroxyd in Glycerin-Wassergemengen.

Das zu den Versuchen benutzte Calciumhydroxyd war aus Marmor hergestellt und von KAHLBAUM bezogen worden. Bei den höchsten Glycerinkonzentrationen setzte sich das überschüssige Calciumhydroxyd nur sehr schwer ab und war auch nach dreiwöchentlichem Stehen noch nicht völlig zu Boden gesunken, so daß diese Versuche keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen. Die Bestimmung erfolgte durch Titration. Die, wie in unserer zweiten Mitteilung (S. 267), geschriebenen Zahlen beziehen sich auf 25°.

<i>G</i>	$\frac{1}{2}\text{Ca(OH)}_2$	<i>S</i> _{25/4}
0	4.3	1.0003
7.15	8.13	1.0244
20.44	14.9	1.0537
31.55	22.5	1.0842
40.95	40.1	1.1137
48.7	44.0	1.1356
69.2	95.8	1.2072

Die Löslichkeit steigt also mit wachsendem Glyzeringehalt sehr bedeutend. Die Löslichkeitsbestimmung in reinem Wasser zeigt mit früheren Angaben nach DAMMERS Handbuch der anorganischen Chemie Übereinstimmung.

In unseren beiden vorhergehenden Abhandlungen mit gleichem Titel haben wir mehrmals auf die von BODLÄNDER² angegebene empirische Konstante für Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen

¹ Die erste Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **41**, 315; die zweite Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **45**, 262.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **7**, 308.

Z. anorg. Chem. Bd. 46.

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$$

hingewiesen und sie in passenden Fällen ausgerechnet. Geeignet hierfür waren allein diejenigen Beispiele, bei denen der Bodenkörper nur in einem der beiden Lösungsmittel löslich ist. Der BODLÄNDERSCHE Ausdruck war einige Male konstant gewesen, in anderen Fällen war aber von einer Konstanz keine Rede.

Bei der kritischen Betrachtung des von uns gesammelten Tatsachenmaterials fiel uns auf, daß man eine annähernde Konstanz besonders für die Löslichkeitsgemenge mittlerer Konzentrationen durch Berechnung des Ausdruckes

$$\frac{(S + A) W}{S + A + W}$$

erhält, wobei S die in 100 ccm Lösung befindliche Substanzmenge, A die entsprechende Aceton- oder Glyzerinmenge und W die entsprechende Wassermenge in Grammen darstellt. Dieser Ausdruck behält seine Geltung auch für die Fälle, wo der zu lösende Stoff in beiden Lösungsmitteln löslich ist.

In den folgenden beiden Tabellen, die aus den in unseren beiden vorhergehenden Arbeiten angegebenen Löslichkeiten berechnet sind, stehen unter G die Grammprocente Glyzerin im Lösungsmittel und unter der chemischen Formel die Werte von

$$\frac{(S + A) W}{S + A + W}$$

für den durch die Formel ausgedrückten Körper.

Tabelle I.

G	KBr	KCl	NaCl	NH ₄ Cl
0	33.5	23.2	23.4	22.3
13.28	34.1	26.6	28.8	25.3
25.98	34.1	28.9	29.5	27.3
45.36	32.3	30.0	30.4	28.1
54.23	30.5	29.2	29.5	27.3
83.84	16.5	16.8	16.8	15.8

Tabelle II.

G	$C_4H_8O_4$	$B(OH)_3$	J	$Ca(OH)_2$
7.15	12.45	11.1	6.9	7.1
20.44	23.0	20.4	17.3	17.4
31.55	24.9	24.9	23.3	23.6
40.95	27.4	27.4	26.6	27.0
48.70	28.2	28.3	28.0	28.4
69.20	24.5	24.3	25.1	25.4

Diese Zahlen erweisen bei den Haloidsalzen eine ungefähre Konstanz in Lösungen von 0 % Glyzerin bis etwa 55 % Glyzerin. Außerdem ist in allen Fällen ein Gang vorhanden, der über ein Maximum führt. Beachtenswert ist die Übereinstimmung der Zahlen für die drei Chloride. Ähnlich liegen die Verhältnisse in Tabelle II für einen Glyzeringehalt von etwa 20—70 %. Hier stimmen die Zahlen für die beiden Säuren untereinander und für Jod und Calciumhydroxyd überein.

In Tabelle III stehen unter A die Kubikzentimetermenge Aceton in 100 ccm Lösungsmittel und unter der chemischen Formel die Werte des obigen Ausdrucks für die entsprechende Verbindung.

Tabelle III.

A	$B(OH)_3$	NH_4Cl	Rohrzucker	KBr
10	—	23.4	—	—
20	16.3	24.2	27.6	31.5
30	20.3	24.8	27.1	31.8
40	23.9	24.8	26.6	28.9
45	—	—	26.0	—
50	26.5	Schichtbildung	Schichtbildung	26.9
60	22.9			24.2
70	20.2			20.5
80	17.2			15.6

Die Zahlen für Borsäure, Chlorammonium und Rohrzucker zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Zahlen in Tabelle I und II. Bei Bromkalium ist die Übereinstimmung am allerschlechtesten.

Wir haben auch für die von BODLÄNDER (l. c.) bestimmten Löslichkeiten in Alkohol-Wassergemengen den Ausdruck

$$\frac{(S + A) W}{S + A + W}$$

berechnet und innerhalb recht weiter Grenzen eine genügende Übereinstimmung gefunden.¹

Dagegen zeigt unser Ausdruck gar keine Konstanz — ebenso wenig wie der BODLÄNDERSche — bei der Lösung von Baryumhydroxyd in Aceton-Wassergemengen und von Quecksilberjodid in Alkohol-Wassergemengen. Im ersteren Falle handelt es sich wahrscheinlich um eine Anomalie infolge des Kristallwassergehaltes; im anderen Falle sind die Versuche deswegen für die Ausrechnung nicht geeignet, weil die Löslichkeiten des Quecksilberjodids nur für stark alkoholische Gemenge gut bestimmbar sind und nicht für die Löslichkeitsgemenge mittlerer Konzentration, die für den obigen Ausdruck vornehmlich in Betracht kommen.

Inwieweit dem Quotienten

$$\frac{(S + A) W}{S + A + W}$$

eine reale Bedeutung zukommt, ist auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials noch nicht zu sagen. Dazu sind weitere Versuche — auch bei wechselnden Temperaturen — nötig, über die hoffentlich später berichtet werden kann.

¹ Ausführlicheres siehe in der demnächst erscheinenden Dissertation von M. Knoch, Breslau.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, den 22. Juni 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1905.