Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen II.¹

Von

W. HERZ und M. KNOCH.

Löslichkeiten in Acetonwassergemengen.

In Fortführung unserer in der 1. Mitteilung angegebenen Löslichkeitsversuche haben wir noch die folgenden Bestimmungen ausgeführt.

Löslichkeit von Kaliumbromid.

Die Angaben beziehen sich auf 25°. Die Bestimmung erfolgte durch Titration der Br⁻-Ionen mittels Ag⁺-Ionen mit CrO₄²⁻-Ionen als Indikator. In der Tabelle stehen unter „Wasser“ die in 100 ccm Lösungsmittel enthaltene Kubikzentimetermenge Wasser, unter „Aceton“ die entsprechende Kubikzentimetermenge Aceton, unter KBr die Millimolmenge gelösten Kaliumbromids und unter *s* das spezifische Gewicht der Lösungen bei 25° bezogen auf Wasser von 4°.

Wasser	Aceton	KBr	<i>s</i>
100	0	481.3	1.3793
80	20	366.7	1.2688
70	30	310.5	1.2118
60	40	259.0	1.1558
50	50	202.9	1.0918
40	60	144.9	1.0275
30	70	95.3	0.95910
20	80	46.5	0.89415
10	90	10.1	0.83400

In reinem Aceton war die Löslichkeit so gering, daß sie nicht bestimmt wurde. Die Löslichkeit entspricht völlig den in unserer 1. Mitteilung (S. 317) angegebenen Verhältnissen des Chlorkaliums.

¹ Die 1. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **41**, 315–324.

Löslichkeit von Ammoniumchlorid.

Das Verhalten des Ammoniumchlorids entspricht dem des Natriumchlorids (1. Mitteilung, S. 318), indem bei gewissen Acetonwasserkonzentrationen Schichtenbildung auftritt. Die Löslichkeitsbestimmungen erfolgten durch Titration der Cl'-Ionen. Die Tabelle bezieht sich auf 25°; die Bezeichnungen sind dieselben wie vorher.

Wasser	Aceton	NH ₄ Cl	s
100	0	585.1	1.0793
90	10	534.1	1.0618
80	20	464.6	1.0451
70	30	396.7	1.0263
60	40	328.5	0.99984
53.5	46.5	} 2 Phasen untere 283.7 obere 18.9	0.97998
bis	bis		
14.3	85.7		0.83900
10	90	9.4	0.82740

Löslichkeit von Schwefel.

Schwefel ist in Aceton etwas löslich; seine Löslichkeit sinkt durch Wasserzusatz. Zur Löslichkeitsbestimmung geeigneter Schwefel wurde durch Umsetzung von Natriumsulfid und Natriumthiosulfat in salzsaure Lösung hergestellt:

Die Bestimmung der gelösten Schwefelmenge erfolgte derart daß wir ein abpipettiertes Quantum der Lösung im Vakuumexsikkator verdunsten ließen und den Rückstand zur Wägung brachten. Die folgende Tabelle ist aber anders wie die früheren geschrieben, indem unter „Aceton“ die Gewichtsprocente Aceton im Acetonwasserlösungsmittel und unter *S* die in 100 ccm Lösung enthaltenen Milligramm Schwefel stehen. Die Angaben beziehen sich auf 25°.

Aceton	<i>S</i>	<i>S</i> _{25/4}
100	65.0	0.78540
95.36	45.0	0.79114
90.62	33.0	0.81654
85.38	25.3	0.82958

Bei noch geringeren Acetonprozentgehalten werden die gelösten Schwefelmengen für einfache Bestimmungen zu gering.

Am Ende unserer 1. Mitteilung hatten wir bereits unsere Lös-

lichkeitsbestimmungen bei Rohrzucker und Barythdrat benutzt, um den Quotienten

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}} = \text{konstant}$$

zu prüfen, den BODLÄNDER¹ für Löslichkeiten in Alkoholwassergemengen von solchen Stoffen ausgerechnet hat, die nur in Wasser und nicht in Alkohol löslich sind; W bedeutet die Grammmenge Wasser und S die Grammmenge gelöster Substanz in 100 ccm Lösung. Für Rohrzucker hatte der Quotient konstante Werte ergeben, dagegen nicht für Barythdrat. Der Grund für diese Abweichung ist — worauf uns unser verstorbener Freund BODLÄNDER auf der Breslauer Naturforscherversammlung aufmerksam machte — wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Barythdrat kristallwasserhaltig ist, und hierdurch Komplikationen entstehen. Es müssen also prinzipiell kristallwasserhaltige Körper bei der Untersuchung der Konstanz von $W : \sqrt[3]{S}$ ausgeschlossen werden. (Wir benutzen diese Gelegenheit, um berichtigend anzugeben, daß uns bei der Ausrechnung von $W : \sqrt[3]{S}$ beim Barythdrat infolge eines falsch gesetzten Kommas leider ein Rechenfehler untergelaufen ist, so daß die entsprechende Tabelle in unserer 1. Mitteilung, Seite 323 unrichtig ist. Wir bitten, dieselbe zu streichen. Wir haben die Werte $W : \sqrt[3]{S}$ für Barythdrat neu berechnet und ebensowenig wie zuvor eine Konstanz erhalten. Wir geben aber diese neuen Zahlen nicht an, weil das Barythdrat wegen seines Kristallwassers für diese Frage nicht in Betracht kommt.)

Um das Geltungsbereich des BODLÄNDERSchen Quotienten in Acetonwassergemengen für kristallwasserfreie Stoffe weiter zu prüfen, haben wir daher unsere in dieser 2. Mitteilung angegebenen Löslichkeitsversuche entsprechend ausgerechnet. Aus den Löslichkeitstabellen und aus den spezifischen Gewichten der reinen Lösungsmittel (siehe unsere 1. Mitteilung, Seite 323) ergeben sich die Werte für W und S , die in den folgenden Reihen in der Aufeinanderfolge den früheren Löslichkeitstabellen gemäß angeordnet sind.

Eine Konstanz von $W : \sqrt[3]{S}$ beim Bromkalium ist nicht vorhanden; welche Komplikationen hier auftreten können, um diese Abweichung hervorzurufen, vermögen wir nicht anzugeben. Dagegen zeigt sich eine angenäherte Konstanz beim Chlorammonium.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 7, 308.

Bromkalium bei 25°.

In 100 ccm Lösung sind

g KBr	g Wasser	$W: \sqrt[3]{S}$
57.33	80.60	22.6
43.68	69.50	19.7
36.98	62.97	18.9
30.85	55.60	17.7
24.17	47.60	16.5
17.26	39.15	15.2
11.35	29.78	13.3
5.54	20.10	11.4
1.20	10.15	9.6

Chlorammonium bei 25°.

In 100 ccm Lösung sind

g NH_4Cl	g Wasser	$W: \sqrt[3]{S}$
31.315	76.61	24.3
28.59	71.34	21.1
24.86	66.75	22.8
21.23	60.83	22.0
17.58	54.00	20.6
15.18	49.14	19.7

Beim Schwefel ist der dem Quotienten $W: \sqrt[3]{S}$ entsprechende Ausdruck Aceton: $\sqrt[3]{S}$ zu berechnen, da der Schwefel — umgekehrt wie bei den anderen Löslichkeitsversuchen — im Aceton und nicht im Wasser löslich ist. Die notwendigen Zahlen ergeben sich direkt aus der anfänglichen Löslichkeitstabelle, da die Angaben in Grammprozenten resp. Milligrammen gemacht sind. Aceton: $\sqrt[3]{S}$ wird in der Reihenfolge der anfänglichen Versuche

195 219 235 241.

Die Abweichungen von der Konstanz sind hier vielleicht auf die sehr geringen Mengen gelöster Substanz zurückzuführen.

Löslichkeit in Alkoholwassergemengen.

In Alkoholwassergemengen sind schon zahlreiche Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt worden; so hat ja z. B. BODLÄNDER den von uns eben ausführlich besprochenen Ausdruck $W: \sqrt[3]{S}$ bei Löslichkeiten in Alkoholwassergemengen zuerst berechnet. Bei den meisten hierher gehörigen Bestimmungen handelte es sich um Fälle,

wo der gelöste Stoff im Wasser leicht, in Alkohol aber schwer löslich war. Uns interessierte der umgekehrte Fall, einen Stoff zu untersuchen, der in Alkohol leicht und in Wasser schwer löslich ist, und dazu wählten wir das Quecksilberjodid.

Das zu den Versuchen benutzte Quecksilberjodid war z. T. von KAHLBAUM bezogen, z. T. von uns selbst dargestellt worden durch Fällung von Sublimat mit Jodkalium, Dekantation des Niederschlags mit heissem Wasser und Trocknen im Vakuumexsikkator. Der Alkohol war sogenannter absoluter Alkohol, den wir zur vollständigen Trocknung über entwässertem Kupfersulfat stehen ließen. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden derart ausgeführt, daß ein abpipettiertes Volumen der Lösung im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium verdunstet wurde, worauf der Rückstand zur Wägung kam. In der folgenden Tabelle stehen unter „Alkohol“ die Gewichtsprocente Alkohol des alkoholischwässerigen Lösungsmittels, unter HgJ_2 die Millimolmenge und in Klammern die Grammmenge gelösten Jodids in 100 ccm Lösung, unter s die spezifischen Gewichte der Lösungen bei 25° bezogen auf Wasser bei 4° und unter $A : \sqrt[3]{S}$ die dem BODLÄNDERSchen Quotienten entsprechenden Werte unter Berücksichtigung der Tatsache, daß hier der Alkohol (und nicht das Wasser) der lösende Bestandteil ist.

Quecksilberjodid bei 25° .			
Alkohol	HgJ_2	s	$A : \sqrt[3]{S}$
100	3.86 (1.754)	0.80325	65.2
95.82	2.56 (1.162)	0.80950	73.8
92.44	1.92 (0.873)	0.81536	77.9
86.74	1.38 (0.623)	0.82996	84.3
78.75	0.935 (0.425)	0.84654	87.1
67.63	0.45 (0.204)	0.87214	108.0

Bei noch größerem Wasserzusatz wird die Löslichkeit bald so klein, daß sie nicht mehr gut bestimmbar ist. Die Abweichungen von den BODLÄNDERSchen Konstanten sind vielleicht auch hier wieder durch die geringen Mengen gelöster Substanz zu erklären.

Löslichkeit in Glycerinwassergemengen.

Das zu den Versuchen benutzte Glycerin war von KAHLBAUM bezogen und hatte die spezifischen Gewichte

$d_{25/25}$	1.2592
$d_{25/4}$	1.2555.

Eine Elementaranalyse ergab, daß dieses Glycerin noch ca. 1.5% Verunreinigungen enthielt. Es zeigte ganz schwach saure Reaktion, die aber so gering war, daß sie bei den für die Löslichkeitsbestimmungen in Betracht kommenden Mengen vernachlässigt werden konnte. Ein reineres Glycerin zu gewinnen war uns nicht möglich. Die spezifischen Gewichte von „reinem“ Glycerin bei 15° und 20° sind von GERLACH¹ bereits bestimmt worden; aus seinen Zahlen ergibt sich durch Extrapolation für 25° dasselbe spezifische Gewicht, wie wir es gefunden haben.

Zuerst untersuchten wir die Löslichkeiten einiger Haloidsalze, deren Bestimmung durch Titration ihrer Anionen durch Ag⁺-Ionen mit CrO₄²⁻-Ionen als Indikator erfolgte. In der nachstehenden Tabelle sind unter *G* die Gewichtsprocente Glycerin des Glycerinwasserlösungsmittels, unter *s* die spezifischen Gewichte der Lösungen bei 25° bezogen auf Wasser von 4° und unter den Salzformeln die gelösten Millimol in 100 ccm Lösung angegeben. Die Bestimmungen beziehen sich auf 25°.

<i>G</i>	KBr	<i>s</i> ²	KCl	<i>s</i>	NaCl	<i>s</i>	NH ₄ Cl	<i>s</i>
0	481.3	1.3793	424.5	1.1800	545.6	1.1960	585.1	1.0793
13.28	444.3	1.3704	383.4	1.1848	501.1	1.2048	544.6	1.0947
25.98	404.0	1.3655	339.3	1.1935	448.4	1.2133	502.9	1.1127
45.36	340.5	1.3594	271.4	1.2106	370.2	1.2283	434.4	1.1452
54.23	310.4	1.3580	238.5	1.2189	333.9	1.2381	403.5	1.1606
83.84	219.25	1.3603	149.0	1.2590	220.8	1.2696	291.4	1.2225
100	172.65	1.3691	110.6	1.2860	167.1	1.2964	228.4	1.2617

Bei allen Salzen sinkt also in gleicher Weise die Löslichkeit, doch ist sie stets auch in reinem Glycerin noch recht beträchtlich, so daß die Voraussetzungen des BODLÄNDERSchen Quotienten nicht zutreffen, dessen Ausrechnungen daher nicht angegeben sind.

Löslichkeit der Bernsteinsäure.

Die Löslichkeit wurde durch Titration mit Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Die Tabelle bezieht sich auf 25° und ist wie vorher geschrieben.

Die Löslichkeit sinkt stetig mit steigendem Glyzeringehalt und ist auch in reinem Glycerin nicht unbeträchtlich.

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 24, 110; siehe auch LENZ, ebend. 19, 302 und STRUVE, ebend. 39, 95.

² Bemerkenswert ist das anfängliche Sinken und nachherige Wiederanstiegen des spezifischen Gewichtes.

<i>G</i>	$\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	<i>s</i>
0	133.4	1.0213
7.15	128.2	1.0407
20.44	118.3	1.0644
31.55	109.7	1.0897
40.95	105.8	1.1120
48.70	99.9	1.1298
69.20	88.5	1.1804
100	74.6	1.2530

Löslichkeit der Borsäure.

Die Titration der Borsäure ist bekanntlich nur möglich, wenn ihren Lösungen Mannit oder Glycerin zugesetzt wird, da die freie Säure zu schwach ist, um deutlich den Endpunkt der Titration erkennen zu lassen. Dagegen sind die komplexen Mannit- oder Glycerinborsäuren stärker und lassen die direkte Titration mit Lauge und Phenolphthalein als Indikator zu. Obgleich es sich hier um Glycerinwasserlösungen handelte, setzten wir trotzdem stets noch Mannit zu, um sicher richtige Titrationswerte zu erhalten. Die Tabelle bezieht sich auf 25° und ist wie die früheren geschrieben.

<i>G</i>	B(OH)_3	<i>s</i>
0	90.1	1.0170
7.15	90.1	1.0379
20.44	90.6	1.0629
31.55	92.9	1.0897
40.95	97.0	1.1130
48.7	103.0	1.1328
69.2	140.2	1.1871
100	390.3	1.2719

Die Löslichkeit der Borsäure bleibt also bei dem ersten Glycerinzusatz unverändert,¹ während sie mit höherem Glyzeringehalt dauernd wächst. Das Anwachsen der Löslichkeit entspricht der oben erwähnten Bildung der Glycerinborsäure. Ein ähnliches Steigen der Löslichkeit der Borsäure beobachteten W. HERZ² in Weinsäurelösungen und P. MÜLLER³ in zahlreichen organischen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln.

¹ Der Löslichkeitswert für 7.15 Gewichtsprozent Glycerin liegt wahrscheinlich etwas niedriger als oben angegeben bei 90.06 (Mittel mehrerer Versuche), so daß also zuerst ein geringes Sinken der Löslichkeit stattfinden würde.

² *Z. anorg. Chem.* 34, 205.

³ Inauguraldissertation Breslau 1905.

Löslichkeit von Jod.

Die Bestimmung des gelösten Jods erfolgte durch Titration mit Natriumthiosulfat. Die für 25° geltende Tabelle ist wie die früheren geschrieben. Die neben den Millimolzahlen für Jod stehenden eingeklammerten Werte sind die entsprechenden Grammengen.

<i>G</i>	<i>J</i>	<i>s</i>	Glyzerin: $\sqrt[3]{S}$
0	0.24 (0.0304)	0.9979	
7.15	0.27 (0.0342)	1.0198	
20.44	0.38 (0.0482)	1.0471	
31.55	0.49 (0.0621)	1.0750	59
40.95	0.69 (0.0875)	1.0995	100
48.7	1.07 (0.135)	1.1207	112
69.2	2.2 (0.278)	1.1765	122
100	9.7 (1.223)	1.2646	115

Die Löslichkeit ist in Wasser sehr gering, in Glyzerin auch nicht erheblich, aber doch viel höher. Infolgedessen haben wir für diesen Fall den dem BODLÄNDERSchen Quotienten analogen Ausdruck Glyzerin: $\sqrt[3]{S}$ ausgerechnet, der für die höheren Glyzerinkonzentrationen ungefähr konstant wird.

Als Anhang geben wir die spezifischen Gewichte einiger Acetonwasser- und Glyzerinwassergemenge bei 25° bezogen auf Wasser von 4°.

Das Lösungsmittel bestand aus:

0 cem Aceton und	100 cem Wasser	0.99707 spez. Gew.		
10 "	90 "	0.98574	"	"
20 "	80 "	0.97436	"	"
30 "	70 "	0.96164	"	"
40 "	60 "	0.94590	"	"
50 "	50 "	0.92896	"	"
70 "	30 "	0.88186	"	"
90 "	10 "	0.82328	"	"
100 "	0 "	0.78682	"	"

Das Lösungsmittel enthielt:

7.15 Gew.-Prozent Glyzerin	1.0193 spez. Gew.		
13.28	1.0279	"	"
25.98	1.0587	"	"
31.55	1.0737	"	"
45.36	1.1087	"	"
54.23	1.1334	"	"
69.2	1.1738	"	"
83.84	1.2112	"	"
100	1.2555	"	"

Die Versuche werden fortgesetzt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, den 1. Mai 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1905.