Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen V.¹

Von

W. HERZ und G. ANDERS.

Zur genaueren Kenntnis der gesättigten Lösungen ist das Studium möglichst zahlreicher Eigenschaften erforderlich. Wir haben daher außer den in den früheren Arbeiten bereits angegebenen Werten der Sättigungsmenge, der Dichte und der inneren Reibung bei der folgenden Löslichkeitsuntersuchung noch die elektrischen Leitfähigkeiten gemessen. Die Leitfähigkeitsbestimmung erfolgte in einem U-förmig gebogenen Gefäße mit verschiebbaren platiniierten Elektroden. Das Gefäß befand sich zusammen mit dem Apparat zur Bestimmung der inneren Reibung in einem kleinen Glaskthermostaten, der durch eine mittels kleiner Flamme getriebene Windmühle gerührt wurde. Die Temperatur war innerhalb $\pm 0.05^\circ$ konstant.

In jüngster Zeit sind Leitfähigkeiten und innere Reibungen verdünnter Lösungen aus Lösungsmittelgemengen von JONES und seinen Mitarbeitern² mehrfach studiert worden. Aus ihren Versuchen ergab sich, daß sowohl bei den reinen Lösungsmitteln als auch bei ihren verdünnten Salzlösungen die Kurven der Leitfähigkeiten und der Fluiditäten analog verlaufen. Auch nach unseren Zahlen, soweit sie darüber eine Aussage gestatten, besteht eine nahe Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der inneren Reibung.

Löslichkeiten der Kalihaloidsalze in Methylalkoholwassergemengen.

Alle Angaben beziehen sich auf 25° .

Der benutzte Methylalkohol wurde ebenso gereinigt, wie wir in unserer letzten Arbeit angegeben haben. Zur Aufbewahrung des

¹ Die ersten vier Mitteilungen befinden sich in *Z. anorg. Chem.* **41**, 315; **45**, 262; **46**, 193; **52**, 164.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **56**, 129; **57**, 193. 257.

Methylalkohols diente eine ähnliche Flasche, wie sie VÖLLMER¹ und COHEN² bereits zum Schutz stark hygroskopischer Flüssigkeiten benutzt haben. Trotz aller Vorsicht nahm die Dichte des Methylalkohols bei mehrwöchentlichem Stehen durch Wasseraufnahme von 0.7882 bis 0.7900 zu. Zur Herstellung der rein alkoholischen Lösungen wurde stets frischdestillierter Alkohol verwendet. — Die Alkalisalze waren die reinsten KAHLBAUMSchen Präparate, die teilweise in Wasser oder Alkohol umkrystallisiert, teilweise nur getrocknet wurden, da sie sich bei der qualitativen Prüfung als rein erwiesen.

Die genaue Bestimmung der Löslichkeit machte nicht unerhebliche Schwierigkeiten, da die Lösungen zum Teil sehr stark konzentriert und zum Teil sehr hygroskopisch sind. Pipetten konnten zur Abmessung des Volumens nicht verwendet werden, da die Temperaturdifferenz beim Einsaugen und ein wenn auch nur geringes Aufsaugen über die Marke im Pipettenhalse bereits erhebliche Fehler veranlassen. Aus diesem Grunde wurde der zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes benutzte Inhalt eines 5 oder 10 ccm-Pyknometers herausgeblasen und nach dem Ausspülen mit Wasser analysiert. Die Analyse erfolgte durch Verdampfen. Als Gefäße erwiesen sich dabei Glaswannen mit senkrecht aufsteigenden Wänden zweckmäßig, während bei anderen Schalen usw. die auskrystallisierenden Massen leicht über die Ränder kriechen, eine Erscheinung, die sich bei dem Chlorid am wenigsten, bei dem Jodid am stärksten zeigt. Zuerst wurden die Lösungen im Trockenschrank bei Temperaturen bis 100° verdunstet und dann bei etwa 150° konstant gemacht. Diese Methode ist der Bestimmung durch Titration der Halogenionen vorzuziehen, da bei den großen Mengen gelöster Salze die verbrauchten Silbermengen sehr groß sein würden, oder bei entsprechender Verdünnung durch dieses Verdünnen und Neuabmessen unnötige Fehlerquellen entstehen.

Die Lösungsmittelgemenge wurden wieder durch Abwägen hergestellt. In der folgenden Tabelle stehen unter *N* die Nummer jedes Lösungsmittelgemenges, unter *P* die Gewichtsprocente Alkohol im Lösungsmittelgemenge, unter *W:A* das Molekelverhältnis Wasser zu Alkohol, unter *S* die Dichte $d_{25/4}$ und unter η die relativen Reibungen:

¹ Dissertation, Halle 1892.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 25, 1.

<i>N</i>	<i>P</i>	<i>W:A</i>	<i>S</i>	η
1	0	—	0.9971	1.00
3	10.6	15:1	0.9791	1.29
5	30.8	4:1	0.9481	1.72
6	37.2	3:1	0.9369	1.77
7	47.1	2:1	0.9180	1.73
8	64.0	1:1	0.8820	1.47
9	78.1	1:2	0.8489	1.18
10	98.9	1:5	0.8167	0.902
12	100	—	0.7882	0.633

In den folgenden Tabellen sind die Eigenschaften der Kaliumhaloidsalzlösungen in Methylalkoholwassergemengen dargestellt. In der ersten Reihe steht unter *N* die Nummer des verwendeten Lösungsmittelgemenges, unter *S* die Dichte $d_{25/4}$ der gesättigten Lösung, unter η ihre relative, innere Reibung, unter κ die elektrische Leitfähigkeit, unter λ die molekulare Leitfähigkeit, unter *L* die Millimol gelösten Salzes in 100 ccm-Lösung, unter *l* die additive Löslichkeit (berechnet aus der in reinem Wasser und reinem Alkohol; siehe unsere letzte Abhandlung), unter *L* — *l* die Löslichkeitsdifferenz und unter $\frac{l-L}{l}$ die relative Löslichkeitserniedrigung.

Kaliumchlorid.								
<i>N</i>	<i>S</i>	η	$\kappa \cdot 10^4$	λ	<i>L</i>	<i>l</i>	<i>L</i> — <i>l</i>	$\frac{l-L}{l}$
1	1.1782	1.097	3837	92.0	417.4	—	—	—
3	1.125	1.32	2515	76.6	329	379	— 50	0.13
5	1.033	1.71	1049	57.2	183	301	— 118	0.39
7	0.9679	1.76	498	48.7	102	230	— 128	0.56
8	0.9064	1.54	200	46.4	46.1	155	— 109	0.70
9	0.8607	1.23	102	49.8	20.6	94.1	— 73.5	0.78
10	0.8242	0.929	54.5	55.2	9.9	45.1	— 35.2	0.78
12	0.7937	0.677	36.8	64.5	5.7	—	—	—

Kaliumbromid.								
<i>N</i>	<i>S</i>	η	$\kappa \cdot 10^4$	λ	<i>L</i>	<i>l</i>	<i>L</i> — <i>l</i>	$\frac{l-L}{l}$
1	1.3797	1.062	4297	91.3	471	—	—	—
3	1.300	1.25	2650 ¹	68.1 ¹	389	431	— 42	0.098
5	1.159	1.60	1500	59.6	252	347	— 95	0.27
7	1.058	1.71	821	50.7	162	271	— 109	0.40
8	0.9801	1.58	410	46.8	87	191	— 104	0.54
9	0.8906	1.26	213	48.0	44	117	— 73	0.62
10	0.8411	0.959	120	52.1	23	60	— 37	0.62
12	0.8047	0.697	82.5	57.9	14.2	—	—	—

¹ Dieser Wert mußte aushilfsweise in einem anderen Elektrodengefäß bestimmt werden und ist wohl nicht ganz zuverlässig.

Kaliumjodid.								
<i>N</i>	<i>S</i>	η	$\kappa \cdot 10^4$	λ	<i>L</i>	<i>l</i>	<i>L-l</i>	$\frac{L-l}{l}$
1	1.7213	1.193	4812	77.6	620	—	—	—
3	1.634	1.32	3875	69.8	555	578	-23	0.04
5	1.460	1.54	2476	57.5	431	486	-55	0.11
7	1.325	1.64	1700	50.8	335	402	-67	0.17
8	1.185	1.60	1125	46.2	243	304	-61	0.20
9	1.066	1.40	760 ¹	44.9 ¹	169	218	-49	0.22
10	0.9700	1.14	505	44.6	113	144	-31	0.22
12	0.9018	0.872	368	46.1	80	—	—	—

Nach der Betrachtung dieser Zahlen möchten wir auf folgende Beziehungen besonders aufmerksam machen:

Bei den drei untersuchten Kaliumsalzen ist stets die gefundene Löslichkeit kleiner als die nach der Menge der im Lösungsmittelgemisch vorhandenen Quantitäten Wasser und Alkohol berechnete. Diese Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Löslichkeiten zeigen ein Maximum, das mit dem Maximum der inneren Reibung zusammenfällt, eine Beziehung, die wir bereits in unserer letzten Arbeit auch bei einigen Quecksilbersalzlösungen gefunden, aber nicht als allgemein zutreffend erkannt hatten.

Bei der Berechnung der relativen Löslichkeitserniedrigung $\frac{L-l}{l}$ zeigt sich dagegen, daß dieser Quotient stets anwächst und in allen Fällen schließlich konstant wird. Dieses Schlufsergebnis war so überraschend, daß wir sofort die analoge Beziehung bei den von uns früher untersuchten Quecksilbersalzen ausrechneten; wir fanden aber, daß dieses einfache Resultat dann nicht mehr zutreffend ist.

Die inneren Reibungen und die molekularen Leitfähigkeiten zeigen einen umgekehrten Gang. Die ersteren zeigen ein Maximum, die letzteren ein Minimum. Die Maximum- und Minimpunkte fallen nicht zusammen, was aber auch gar nicht verwunderlich ist, da bei den gesättigten Lösungen infolge der verschiedenen Konzentrationen sich außer dem Einfluß des Lösungsmittels noch die Wirkung der wechselnden Substanzmengen geltend macht. Da das Kaliumjodid das in Methylalkohol löslichste der drei untersuchten Salze ist, so verschiebt sich das Minimum der molekularen Leitfähigkeit bei diesem Salze am meisten nach den größeren Alkoholgehalten.

¹ Merkwürdigerweise nahm bei der Messung dieser Lösung die Leitfähigkeit dauernd zu; der Grund ist unbekannt.

Die innere Reibung der wässerigen Kaliumhaloidsalzlösungen ist bereits mehrfach studiert worden.¹ Durch einen geringen Zusatz von Kaliumsalz zu Wasser wird nach diesen Untersuchungen die innere Reibung vermindert, und zwar läßt sich ihr Sinken mit steigendem Salzgehalt bis zu 1 resp. 2 normalen Lösungen verfolgen. Die gesättigten Lösungen (4 resp. 6 normal) zeigen dagegen nach unseren Versuchen eine höhere innere Reibung als Wasser. Die Kurve der inneren Reibung dieser Salzlösungen muß also bei einer zwischen 2 und 4 (resp. 6) normal liegenden Konzentration ein Minimum aufweisen und bei einer anderen höheren Konzentration den Wert für Wasser passieren.

Die Löslichkeit der Kaliumhaloidsalze in reinem Wasser und zum Teil auch in absolutem Methylalkohol bei 25° ist bereits früher mehrmals bestimmt worden. Die Übereinstimmung unserer Werte mit denen anderer Autoren ist befriedigend.²

Zum Schluß haben wir noch versucht, aus einigen früheren Löslichkeitsversuchen in Lösungsmittelgemengen die gefundenen und die nach dem Gehalt der Lösungsmittelmenge von uns neu berechneten additiven Löslichkeiten in derselben übersichtlichen Weise zusammenzustellen, wie wir es in dieser und unserer letzten Arbeit bei unseren Versuchen getan haben.³ Leider sind nur in wenigen der veröffentlichten Fälle alle zur Berechnung nötigen Daten gegeben: es handelt sich besonders um einige Angaben von SCHEIBLER⁴ und BODLÄNDER⁵ über Löslichkeiten in Äthylalkoholwassergemengen und von HERZ und KNOCH⁶ über Löslichkeiten in Glycerinwassergemischen. In den folgenden Tabellen bedeuten *W* die Mole Wasser und *A* resp. *G* die Mole Alkohol resp. Glycerin in 100 ccm ge-

¹ ARRHENIUS, *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 285. — REYHER, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 747. — WAGNER, *Zeitschr. phys. Chem.* 5, 31. — ABEGG, *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 251 usw.

² MAC INTOSH, *J. Phys. Chem.* 7, 350. — HERZ und KNOCH, *Z. anorg. Chem.* 41, 315; 45, 262; 46, 193. — LOBRY DE BRUYN, *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 782. Die Angaben von A. HAMBURGER, *Z. anorg. Chem.* 50, 403, über die Löslichkeit von Kaliumjodid in Wasser beruht nach gütiger brieflicher Mitteilung der Verf. auf einem Druckfehler; der richtige Wert stimmt mit unserer Zahl völlig überein.

³ Siehe auch DUKELSKI, *Z. anorg. Chem.* 53, 327.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 5, 343.

⁵ *Zeitschr. phys. Chem.* 7, 308.

⁶ l. c.

sättigter Lösung, L die gefundene Löslichkeit (Millimol in 100 ccm) und l die wie früher berechnete additive Löslichkeit.

Zucker in Äthylalkoholwassergemengen bei 14° (SCHEIBLER).

A	W	L	l	$L-l$	$\frac{l-L}{l}$
—	2.50	256	—	—	—
0.08	2.49	238	254	-16	0.06
0.19	2.43	218	248	-30	0.12
0.30	2.32	198	237	-39	0.16
0.44	2.24	170	229	-59	0.26
0.61	2.11	138	216	-78	0.36
0.82	1.91	99	195	-96	0.49
1.07	1.64	55	168	-113	0.67
1.33	1.22	19	124	-105	0.85
1.54	0.71	2.6	73	-70	0.96
1.68	0.18	1.1	18.6	-17.5	0.97

Bei der Ausrechnung ist die Löslichkeit des Zuckers in absolutem Alkohol gleich Null gesetzt. Die Löslichkeitsdifferenzen sind sämtlich negativ, d. h. die gefundenen Löslichkeiten sind kleiner als die berechneten und zeigen ein Maximum bei dem Molverhältnis Alkohol : Wasser gleich 2 : 3.

Kaliumchlorid in Äthylalkoholwassergemengen bei 14.5° (BODLÄNDER).

A	W	L	l	$L-l$	$\frac{l-L}{l}$
—	4.9	390	—	—	—
0.06	4.8	360	380	-20	0.05
0.11	4.7	331	372	-41	0.11
0.23	4.4	276	353	-77	0.22
0.34	4.2	232	334	-102	0.31
0.45	3.9	192	313	-121	0.39
0.53	3.7	178	298	-120	0.40
0.88	2.8	85	223	-138	0.62
1.06	2.3	51	180	-129	0.72
1.49	0.86	4	69	-65	0.94

Natriumchlorid in Äthylalkoholwassergemengen bei 13° (BODLÄNDER).

—	4.9	609	—	—	—
0.26	4.4	398	478	-80	0.16
0.35	4.2	356	455	-99	0.22
0.42	4.0	322	435	-113	0.26
0.54	3.7	277	401	-124	0.31
0.68	3.2	216	353	-137	0.39
0.88	2.7	156	300	-144	0.48
1.07	2.1	101	235	-134	0.57
1.26	1.6	59	179	-120	0.67
1.39	1.2	26	132	-106	0.80
1.57	0.6	8.5	68.5	-60	0.88

In beiden Fällen ist die Löslichkeit des Salzes in absolutem Alkohol gleich Null gesetzt. Die gefundenen Löslichkeiten sind stets kleiner als die berechneten, und die Differenzen zeigen ein Maximum bei dem Molverhältnis Alkohol:Wasser gleich 1:3. Die Werte $\frac{l-L}{l}$ weisen in allen drei Fällen einen steigenden Gang auf.

Kaliumchlorid in Glycerinwassergemengen bei 25° (HERZ und KNOCH).

<i>G</i>	<i>W</i>	<i>L</i>	<i>l</i>	<i>L-l</i>	$\frac{l-L}{l}$
—	4.8	424	—	—	—
0.13	4.3	383	394	-11	0.03
0.27	3.9	339	365	-26	0.07
0.50	3.1	271	313	-42	0.13
0.61	2.6	238	286	-48	0.17
1.0	1.0	149	180	-31	0.17
1.3	—	111	—	—	—

Kaliumbromid in Glycerinwassergemengen bei 25° (HERZ und KNOCH).

—	4.5	481	—	—	—
0.12	4.1	444	452	-8	0.02
0.25	3.6	404	425	-21	0.05
0.47	2.9	340	376	-36	0.09
0.58	2.5	310	349	-39	0.11
1.0	0.99	219	243	-24	0.10
1.2	—	173	—	—	—

Natriumchlorid in Glycerinwassergemengen bei 25° (HERZ und KNOCH).

—	4.9	546	—	—	—
0.12	4.4	501	509	-8	0.02
0.27	3.9	448	472	-24	0.05
0.50	3.1	370	408	-38	0.09
0.62	2.7	334	376	-42	0.11
1.04	1.0	221	248	-27	0.11
1.30	—	167	—	—	—

Ammoniumchlorid in Glycerinwassergemengen bei 25° (HERZ und KNOCH).

—	4.3	585	—	—	—
0.12	3.9	545	554	-9	0.02
0.24	3.5	503	521	-18	0.04
0.45	2.8	434	464	-30	0.06
0.56	2.4	403	433	-30	0.07
0.97	0.96	291	311	-20	0.06
1.24	—	228	—	—	—

Bei den vier Salzen sind die gefundenen Löslichkeiten wieder kleiner als die berechneten. Das Maximum der Differenzen liegt

in diesen Fällen bei einem Molverhältnis Glycerin:Wasser gleich etwa 1:4. Die relativen Löslichkeitsdifferenzen $\frac{l-L}{l}$ haben die Tendenz konstant zu werden, wie es auch bei den Kaliumhaloidsalzen in Methylalkoholwassergemengen war.

Jod in Glycerinwassergemengen bei 25° (HERZ und KNOCH).

<i>G</i>	<i>W</i>	<i>L</i>	<i>l</i>	<i>L - l</i>	$\frac{l-L}{l}$
—	5.5	0.24	—	—	—
0.08	5.3	0.27	0.79	-0.52	0.66
0.23	4.6	0.38	1.84	-1.46	0.79
0.37	4.1	0.49	2.78	-2.29	0.82
0.49	3.6	0.69	3.61	-2.92	0.81
0.59	3.2	1.07	4.37	-3.3	0.70
0.88	2.0	2.19	6.33	-4.14	0.65
1.4	—	9.7	—	—	—

Auch beim Jod sind wieder die berechneten Löslichkeiten gröfser als die gefundenen. Dagegen zeigen hier — soweit die Versuche gehen — die Löslichkeitsdifferenzen kein Maximum, sondern einen steigenden Gang, während die relativen Löslichkeitsdifferenzen ein Maximum haben.

Bernsteinsäure in Glycerinwassergemengen bei 25° (HERZ und KNOCH).

<i>G</i>	<i>W</i>	<i>L</i>	<i>l</i>	<i>L - l</i>	$\frac{L-l}{l}$
—	5.2	66.7	—	—	—
0.08	5.0	64	63.5	+0.5	0.01
0.22	4.4	59	57	+2	0.04
0.35	3.9	55	51	+4	0.09
0.47	3.4	53	45	+8	0.17
0.57	3.1	50	41	+9	0.23
0.85	1.9	44	27	+17	0.64
1.3	—	37	—	—	—

Hier sind alle berechneten Löslichkeiten kleiner als die gefundenen im Gegensatz zu fast allen anderen von uns angegebenen Beispielen. Nur beim Quecksilberchlorid in Methylalkoholwassergemengen und beim Quecksilbercyanid in Äthylalkoholwassergemengen (siehe unsere letzte Arbeit) waren auch in einer Minderzahl der untersuchten Löslichkeiten positive Löslichkeitsdifferenzen vorhanden. Es liegt nahe, das eigenartige Verhalten der Bernsteinsäure in Glyceringemengen auf eine besondere chemische Wirkung zwischen der Säure und dem alkoholischen Lösungsmittel zurückzuführen.¹

¹ Ausführliche Angaben werden in der demnächst erscheinenden Dissertation von G. ANDERS veröffentlicht.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, 18. Juli 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1907.