

Gegenüber diesen letzteren Bemerkungen halte ich es für nöthig zu erklären, dass ich meine Löslichkeitsbestimmungen nach der Art, wie sie ausgeführt wurden, für zuverlässig und frei von den von Limpricht gerügten Fehlern halten muss. Ich werde in der folgenden Abhandlung das Verfahren, welches ich zu Löslichkeitsbestimmungen anzuwenden gewohnt bin und welches mir stets in kürzester Frist constante Resultate geliefert hat, beschreiben, und möchte hier nur bemerken, dass ich die von Limpricht publicirten Beobachtungen über die unregelmässige Abscheidung von Salzen aus Lösungen, wenn die Abscheidung durch ruhiges Stehenlassen bewirkt wird, durch ähnliche, von mir (und wohl vielen anderen Chemikern) schon seit lange gemachten Beobachtungen bestätigen kann. Wenn aber Limpricht annimmt (diese Ber. VIII, S. 350), dass auf solche Art (d. h. durch ruhiges Stehenlassen der warm bereiteten Lösung) die Löslichkeit in der Regel bestimmt werde, so erlaube ich mir dem gegenüber zu bemerken, dass ich wenigstens niemals Löslichkeitsbestimmungen auf diese Weise ausgeführt habe.

301. Victor Meyer: Ueber die Bestimmung der Löslichkeit.

(Eingegangen am 22. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In seiner interessanten Abhandlung „Ueber Löslichkeitsbestimmungen“ theilt Limpricht¹⁾ mit und belegt es durch viele Versuche, dass warm gesättigte Lösungen oft durch tage- oder wochenlanges Stehen im Kellerraum nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden können. Diese Thatsache ist, wie ich glaube, nicht schwer zu verstehen; das Unbequeme einer solchen Verfahrensart für Löslichkeitsbestimmungen folgt aus den bekannten Lösungserscheinungen der Krystalle, sowie den 1853 von Bischof²⁾ ausgeführten Versuchen und den interessanten, neuerdings von Lecoq de Boisbaudran³⁾ publicirten Arbeiten über die Lösungen. Da nun Limpricht annimmt, dass auf diese Art, welche zudem den Nachtheil grossen Zeitverlustes hat, die Löslichkeit in der Regel bestimmt werde, und aus diesem Grunde die Genauigkeit der von mir publicirten Löslichkeitsbestimmungen anzweifelt⁴⁾, ja selbst nach dieser Methode (die er dahin modificirt, dass er die Lösungen durch Wochen bis zur constanten Zusammensetzung stehen lässt), Bestimmungen ausführt (Ann. 177, 68 ff.), so sehe ich mich veranlasst, das Verfahren, nach welchem ich stets Löslichkeits-

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 350.

²⁾ Bischof, Jahresber. 1853, S. 886.

³⁾ Compt. rend. 80, 1007; Chem. Centralbl. 1875, S. 386.

⁴⁾ Liebig's Annalen 177, S. 64.

bestimmungen ausführe, und welches bei einer Zeitdauer von wenigen Stunden scharfe und vor Allem durchaus vergleichbare Resultate liefert, kurz mitzutheilen. Diese Vortheile erreicht dasselbe dadurch, dass die Abscheidung der gelösten Substanz in grossen Krystallen unmöglich gemacht wird, dieselbe vielmehr als Pulver ausfällt, dass Flüssigkeit und Krystallmehl aufs Innigste mit einander gemischt werden, und dass die Temperatur während der Abscheidung der Substanz nie niedriger wird als in dem Moment, in welchem die gesättigte Lösung für die Wägung genommen wird. Das Verfahren ist folgendes:

Die bezüglich ihrer Löslichkeit mit einander zu vergleichenden Substanzen werden in zwei gleich grossen, 50—60 Cc. fassenden Reagensgläsern in heissem Wasser gelöst, sobald Lösung erfolgt ist, die Reagensröhren in ein geräumiges Becherglas mit kaltem Wasser gestellt und nun mit scharfkantigen Glasstäben der Inhalt der Röhren so lange heftig umgerührt, bis derselbe die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Man lässt nun das Ganze einige Zeit (ca. 2 Stunden) stehen, notirt die Temperatur des ebenfalls umgerührten Wassers im Becherglase, rührt den Inhalt der zwei Röhren nochmals mit den Glasstäben sehr heftig um, filtrirt dann sofort die für die Bestimmung erforderliche Menge durch trockene Faltenfilter in (mit den Deckeln) gewogene Tiegel und wägt die Flüssigkeit und dann den Abdampfrückstand, resp. bestimmt auf beliebige Art die Menge der in der gewogenen Lösung enthaltenen Substanz. Bei diesem Verfahren ist es ganz gleichgültig, ob man die Substanz nach dem Erkalten 2 Stunden oder tagelang stehen lässt; man erreicht also in wenigen Stunden mit geringem Materialaufwand (ca. 10 bis 30 Cc. Lösung) dasjenige, was Limpricht's Verfahren erst in 3 bis 4 Wochen mit Aufwendung vieler hundert Cubikcentimeter erlangt. Bei Befolgung dieser Methode habe ich stets constante Resultate erhalten. Folgende Beispiele mögen hier Platz finden:

In zwei Reagensröhren von ca. 50 Cc. Inhalt wurde chloresäures Kalium in heissem Wasser gelöst und unter Einhaltung obigen Verfahrens nach etwa 2 bis 3 Stunden aus jedem Glase ungefähr die Hälfte der Lösung genommen und für die Bestimmung verwandt.

1. Röhre: 10.9800 Grm. Lösung von 18° gaben 0.7025 Grm. Rückstand.
2. Röhre: 11.6289 Grm. Lösung von 18° gaben 0.7421 Grm. Rückstand.

100 Theile Wasser von 18° C. lösen also:

Portion 1.	Portion 2.
6.83	6.81.

Die Röhren wurden nun mit dem Reste der Lösung und des Krystallpulvers etwa 24 Stunden stehen gelassen, dann der Inhalt

derselben wieder heftig umgerührt und von Neuem Bestimmungen ausgeführt. Die Temperatur war auf 17° C. gesunken.

1. Röhre: 9.4151 Grm. Lösung gaben 0.5899 Grm. Rückstand.

2. Röhre: 10.4340 Grm. Lösung gaben 0.6525 Grm. Rückstand.

100 Theile Wasser lösen also bei 17° C.:

Portion 1.

Portion 2.

6.68

6.67

Wie man sieht, kommt bei diesen Bestimmungen die Temperaturdifferenz von 1° C. deutlich zum Ausdruck, während die von Limpricht beobachteten Unregelmässigkeiten ausbleiben.

Da Limpricht u. a. mittheilt (Berichte VIII, 351), dass die Lösung des brombenzolsulfosauren Bariums (welche Modification, führt er nicht an) selbst nach 16tägigem Stehen ihren Gehalt noch ändere und er dieselbe deshalb bei der Löslichkeitsbestimmung 28 Tage stehen lassen musste, so ist es vielleicht nicht ohne Interesse, zu zeigen, dass bei Einhaltung des obigen Verfahrens die Lösung dieses Salzes bereits nach ca. 2 Stunden eine vollkommen constante Zusammensetzung besitzt.

Brombenzolsulfosaures Barium (aus Brombenzol und rauchender Schwefelsäure) wurde in ca. 40 Cc. heissen Wassers gelöst und unter Einhaltung der oben beschriebenen Massregeln nach einigen Stunden ein Theil der Lösung zur Löslichkeitsbestimmung verwandt. Diese ergab:

26.9613 Grm. Lösung von $17^{\circ}.5$ gaben 0.8592 Grm. bei 130° getrockneten Rückstand.

100 Theile Wasser von $17^{\circ}.5$ lösen also 3.28 Theile Bariumsalz.

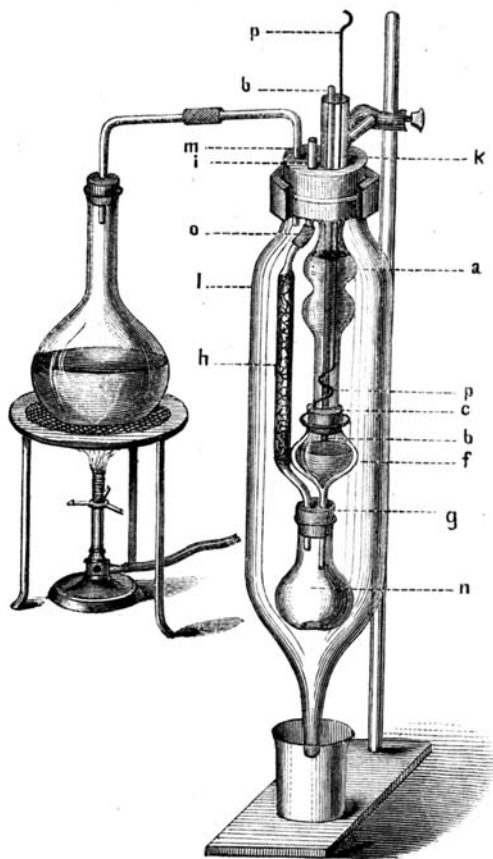
Der Rest der Lösung und Krystalle blieb mehrere Tage stehen und wurde dann abermals der Bestimmung unterworfen, welche ergab:

10.2210 Grm. Lösung von $17^{\circ}.5$ gaben 0.3277 Grm. bei 130° getrockneten Rückstand.

100 Theile Wasser lösen also bei $17^{\circ}.5$ 3.31 Theile Bariumsalz, also eine Uebereinstimmung, die nicht besser gewünscht werden kann.

Da, wie aus Obigem erhellt, die Bestimmung der Löslichkeit nicht nur ein sehr scharfes, sondern auch sehr rasch ausführbares Mittel zur Vergleichung von Salzen ist, so schien es mir wichtig, genaue Löslichkeitsbestimmungen auch für solche Körper ausführen zu können, deren Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur zu gering ist, also eine Vorrichtung herzustellen, mit deren Hilfe die Löslichkeit auch in hoher Temperatur (z. B. beim Siedepunkt des Wassers) mit eben so grosser Genauigkeit ausführbar ist, wie bei niederen Wärmegraden. Bestimmt man die Löslichkeit in heissem Wasser durch Filtration mittelst eines geheizten Filters, so werden durch Abkühlung und Verdunstung während des Filtrirens wesentliche Fehler involvirt. Die

Probe aus der heissen Flüssigkeit mit einer Filterpipette zu nehmen, hat ebenfalls grosse Uebelstände. Ich habe deshalb einen Apparat construirt, dessen Theile sich in jedem Laboratorium finden und dessen Zusammenstellung weder eine Schwierigkeit bietet noch irgend erheblichen Zeitaufwand erfordert. Ist der Apparat einmal hergerichtet, so kann man mit demselben beliebig oft Löslichkeitsbestimmungen beim Siedepunkt des Wassers (oder auch einer andern Temperatur) ausführen, welche bei fast gleich grosser Genauigkeit nicht mehr Zeit oder Sorgfalt erfordern, wie die bei Zimmertemperatur ausgeführten Bestimmungen. Das Princip, auf welchem die Vorrichtung beruht, ist, dass das die gesättigte Lösung und Krystalle enthaltende Gefäss sowie das trockne Filter und das zur Aufnahme des Filtrats bestimmte Gefäss sich mit einander in einem vom Dampfe siedenden Wassers durchströmten Raume befinden, während dabei sowohl das Filter als das Innere der genannten Gefässe vor jeder Berührung mit dem Wasserdampfe geschützt ist. Die Auflösung der Substanz sammt den ungelösten Krystallen befindet sich in der (ca. 40 CC. fassenden) Kugelhöhre *a* (s. Figur), in welche man, nachdem dieselbe bereits die richtige Temperatur erhalten hat, einige Krystalle und die in einem andern Gefäss bereitete heisse Auflösung des zu untersuchenden Körpers bringt. Das untere Ende der beiderseitig offenen Kugelhöhre ist durch einen (in der Figur nicht sichtbaren) einmal durchbohrten Kautschukpfropf geschlossen, dessen Durchbohrung wiederum durch den Glasstab *b* verschlossen ist. Die Kugelhöhre *a* steckt unten in dem dickwandigen Stück Kautschukschlauch *c*, welches eine luftdichte Verbindung zwischen ihr und dem, das trockene Papierfilter tragenden Trichter *f* herstellt. Letzterer befindet sich in der einen Oeffnung eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens *g*, welcher den für die Aufnahme des Filtrats bestimmten, ca. 30—40 CC. fassenden Kolben *n* schliesst. Die durch die hineinflutende Flüssigkeit verdrängte Luft entweicht aus dem Kolben durch das aus einem Glasstück bestehende Chlorcalciumröhrchen *h*, das man sich in wenigen Minuten vor der Lampe auszieht, und das, einmal gefüllt, für zahlreiche Versuche ausreicht. An seinem oberen Ende ist es durch einen Kautschukschlauch *o* mit dem, die Communication mit der Atmosphäre herstellenden Glasrohr *i* verbunden. Letzteres, sowie das obere Ende der Kugelhöhre *a* steckt in einem weiten Kautschukpfropfen *k*, welcher die, die ganze Vorrichtung umschliessende (ca. 300^{mm} lange und 77^{mm} weite) Glasallonge *l* schliesst und durch dessen dritte Durchbohrung (bei *m*) ein Strom Wasserdampf durch den Apparat geleitet wird. Vor dem Versuche wird der Kolben *n* zusammen mit dem Chlorcalciumröhrchen *h* (selbstverständlich ohne Kork oder Kautschukverschluss) gewogen, dann die Theile des Apparates verbunden und für dichten Schluss durch Ligaturen



am Stopfen *g* und Kautschukschlauch *o* gesorgt. Das obere Ende der Röhre *i* kann man zweckmässig mit einer Chlorcalciumröhre verbinden, um zu verhindern, dass durch dieselbe Feuchtigkeit aus der Luft angezogen wird. Man leitet nun einen kräftigen Dampfstrom durch den Apparat, während man von Zeit zu Zeit durch heftiges Auf- und Abschieben des dicken Silber- oder Platindrahtes *p*, welcher, unten spiralförmig gewunden, ganz lose den Glasstab *b* umgiebt, die Flüssigkeit und Krystalle im Kugelrohr *a* innig mit einander mischt. Nach ca. 15 Minuten währendem Durchleiten des Dampfstromes ist die Temperatur constant, die Lösung im Kugelrohr zeigte dann die nicht mehr veränderliche Temperatur 98° (bedingt durch den niedrigeren Barometerstand in Zürich). Temperaturmessungen sind daher während der ganzen Operation nicht erforderlich. Man öffnet nun, während fortdauernd Dampf durch den Apparat strömt, durch langsames

Emporziehen des, unten etwas zugespitzten Glasstabes *b* das untere Ende der Kugelhöhre und hat es somit in der Gewalt, die Flüssigkeit langsam oder schneller filtriren zu lassen. Die aus dem Kolben *n* verdrängte Luft entweicht durch das Chlorcalciumrohr, in welchem der Wasserdampf zurückgehalten wird. (Uebrigens kann das Chlorcalciumrohr, wenigstens wenn man mit nicht zu wenig Lösung arbeitet, ohne Gefahr fortgelassen und durch einen Kautschukschlauch ersetzt werden, da die Menge des so verloren gehenden Wasserdampfes nach besonders angestellten Versuchen verschwindend klein ist.) Bei Substanzen, welche schwierig filtriren, könnte man an dem Rohr *i* einen Schlauch anbringen und, indem man an diesem mit dem Munde saugt, die Filtration beschleunigen. Nach beendigter Filtration, die bei meinen Versuchen für ca. 40 Grm. Lösung kaum eine Minute beanspruchte, lässt man erkalten, trocknet den nun gefüllten Kolben *n* sammt dem Chlorcalciumröhrchen mit Fliesspapier gut ab und wägt sie (nach Entfernung des Kautschukpfropfs *g* und Trichters *f*) wieder mit einander (das Gewicht des vollen Kolbens sammt Chlorcalciumrohr betrug nie mehr als ca. 68 Grm.). Man spült dann den Inhalt des Kolbens in eine gewogene Schale und bestimmt den Abdampfückstand. So sind folgende Resultate gewonnen worden:

Löslichkeit des Kaliumchlorats bei 98° C.

- I. Versuch: 13.977 Grm. Flüssigkeit hinterliessen 4.9897 Grm. Rückstand;
 II. Versuch: 39.9339 Grm. Flüssigkeit hinterliessen 14.2338 Grm. Rückstand;
 III. Versuch: 42.3925 Grm. Flüssigkeit hinterliessen 15.1404 Grm. Rückstand.

100 Theile Wasser von 98° C. lösen also:

I.	II.	III.
55.54	55.40	55.55

Theile chloresaures Kalium.

Ohne Zweifel kann der Apparat auch für andere Temperaturen benutzt werden, indem man die Allonge unten schliesst und sie, anstatt mit Dampf, mit heissem Wasser füllt, das man auf die gewünschte Temperatur erkalten lässt, oder indem man den Dampf von Alkohol resp. anderen Flüssigkeiten zur Heizung anwendet.

Bei vorstehenden Versuchen hat mich Hr. G. Ambühl wesentlich unterstützt; ich sage demselben für seine Hilfe meinen besten Dank.

Zürich, Juli 1875.