

Über die Löslichkeit von Salzgemischen in Wasser.

Von
Guido Bodländer.

Bei der Untersuchung der Löslichkeit von Rohrzucker und einigen Salzen in Gemischen von Alkohol und Wasser¹⁾ hatte sich herausgestellt, dass das Wasser um so weniger von den in Alkohol unlöslichen, in Wasser löslichen Körpern aufzunehmen im stande ist, mit je mehr Alkohol es vermischt ist. Die Löslichkeitsverminderung konnte einem spezifischen Einfluss des Alkohols nicht zugeschrieben werden, und es war die Annahme gemacht worden, dass der Alkohol nur als Verdünnungsmittel wirke, und dass das Wasser um so weniger von einem darin löslichen Körper aufnehme, je stärker es mit einem für den letzteren indifferenten Stoff verdünnt sei. Ist diese Annahme richtig, dann darf nicht nur ein Zusatz von Alkohol das Lösungsvermögen des Wassers für ein Salz herabsetzen, auch ein Zusatz eines beliebigen anderen Körpers, der auf das Salz weder chemisch wirkt, noch mit ihm Doppelsalze oder isomorphe Mischungen bildet, muss den nämlichen Einfluss haben. Dass das Lösungsvermögen des Wassers für Salze herabgedrückt wird, wenn in demselben andere gegen die ersten indifferente Salze bis zur Sättigung aufgelöst sind, ist durch zahlreiche Untersuchungen von Karsten²⁾, Kopp³⁾, Hansen⁴⁾, Rüdorff⁵⁾ u. a. festgestellt worden. Beruht diese Herabsetzung auf denselben Gründen wie die Herabsetzung des Lösungsvermögens des Wassers durch Alkohol, also auf einer Verdünnung des Lösungsmittels, so muss sie auch denselben Gesetzen folgen und die für jene Gemische aufgestellte Regel, dass in den verschiedenen bei gleicher Temperatur gesättigten Lösungen eines Stoffes der Quotient aus der Menge des in einem bestimmten Volumen der Lösung

1) Vgl. diese Zeitschr. 7, 208 (1891).

1840, S. 95.

3) Lieb. Ann. 34, 260 (1840).

98, 137 (1866); 103, 114 (1868).

2) Sitzungsber. d. Berl. Akad.

4) Journ. f. prakt. Chemie

5) Pogg. Ann. 148, 456, 555 (1873).

enthaltenen Wassers durch die Kubikwurzel aus der Menge des gelösten Stoffes eine konstante Grösse ist, muss auch für die gesättigten Lösungen eines Salzes in Wasser, das wechselnde Menge eines anderen für das erste indifferenten Salzes enthält, Geltung haben.

Zur Prüfung dieses Satzes konnte das reiche Beobachtungsmaterial über die Löslichkeit von Salzgemischen, welches von den oben genannten Autoren geliefert worden ist, nicht benutzt werden, weil bis auf wenige Ausnahmen immer nur die Löslichkeitsverhältnisse in solchen Lösungen festgestellt worden sind, die für beide Salze gesättigt waren, und weil ferner die Angaben über die spezifischen Gewichte der Lösungen, bezw. über die in bestimmten Volumen enthaltenen Mengen der drei Körper fehlen. Es wurden deshalb vier Versuchsreihen angestellt, in denen ich gesättigte wässrige Lösungen von

1. Chlorkalium mit wechselnden Mengen Kaliumnitrat,
2. Kaliumnitrat „ „ „ Chlorkalium,
3. Chlornatrium „ „ „ Natriumnitrat,
4. Natriumnitrat „ „ „ Chlornatrium

versetzte und die Zusammensetzung der entstehenden Lösungen untersuchte.

In jeder Versuchsreihe wurde von dem Salze, dessen Löslichkeit untersucht werden sollte, eine grössere Menge der gesättigten wässrigen Lösung hergestellt, und von dieser wurden gleiche Mengen mit steigenden Mengen des anderen fein pulverisierten Salzes versetzt, und dessen Lösung wurde durch Umschütteln und Erwärmung bewirkt. Dabei schied sich nach dem Erkalten immer etwas von dem ersten Salze aus; um die Lösungen an diesem gesättigt zu erhalten, wurden sie mit dem fein gepulvertem Salze versetzt und bei konstanter Temperatur unter häufigem Umschütteln, mindestens 24 Stunden lang, aufbewahrt. Dann wurden alle Lösungen einer Versuchsreihe nach vorangegangenen, langem Schütteln durch trockene Filter in trockene Gefässe gleichzeitig filtriert, das spezifische Gewicht der Lösungen wurde mit der Westphalschen Wage bei der Sättigungstemperatur ermittelt, und ein Teil der Flüssigkeit wurde für die Analyse abgewogen und abgemessen. Die Analyse erfolgte durch vorsichtiges Eindampfen, gelindes Glühen und Wägung des Salzgemisches, Auflösung desselben in Wasser und Titrieren des Chlors nach Volhard. Die aus dem Chlorgehalt berechnete Menge des Chlorids liess aus der Differenz gegen den Gesamtrückstand das Nitrat ermitteln; das Wasser ergab sich aus der Differenz der Einwage gegen den Rückstand.

I. Löslichkeit von Chlorkalium auf Zusatz von Kaliumnitrat.

Sättigungstemperatur 17.5°.

Nr.	spez. Gew. der Lösung	100 ccm der Lösung enthalten			100 <i>KCl</i>		$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
		<i>KCl</i> <i>S</i>	Wasser <i>W</i>	<i>KNO₃</i>	$\frac{W}{L}$	<i>L</i>	
1	1.1730	29.39	87.85	0	33.45	28.47	
2	1.1980	27.50	85.68	6.58	32.09	28.39	
3	1.2100	27.34	84.76	8.83	32.23	28.14	
4	1.2250	26.53	83.58	12.48	31.73	28.02	
5	1.2360	25.98	82.84	14.83	31.32	27.97	
6	1.2390	25.96	82.65	15.22	31.39	27.91	
7	1.2388	25.95	82.43	15.49	31.50	27.84	
8	1.2410	26.24	82.63	15.33	31.75	27.81	

In den vier letzten Lösungen hatten sich Krystalle von Kalisalpeter ausgeschieden; die Lösungen waren also auch mit diesem Salze ganz oder nahezu gesättigt.

II. Löslichkeit von Kaliumnitrat auf Zusatz von Chlorkalium.

Sättigungstemperatur 20.5°.

Nr.	spez. Gew. der Lösung	100 ccm der Lösung enthalten			100 <i>S</i>		$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
		<i>KNO₃</i> <i>S</i>	Wasser <i>W</i>	<i>KCl</i>	$\frac{W}{L}$	<i>L</i>	
1	1.1625	27.68	88.51	0	31.28	29.26	
2	1.1700	24.39	87.89	4.72	27.74	30.31	
3	1.1765	22.44	87.47	7.74	25.67	31.01	
4	1.1895	20.23	86.48	12.23	23.20	31.74	
5	1.1983	18.96	85.69	15.15	22.13	32.14	
6	1.2150	17.67	84.23	19.61	20.98	32.34	
7	1.2265	17.11	83.40	22.17	20.51	32.37	
8	1.2400	16.79	82.24	24.96	20.40	32.12	

III. Löslichkeit von Chlornatrium auf Zusatz von Natriumnitrat.

Sättigungstemperatur 15.5°.

Nr.	spez. Gew. der Lösung	100 ccm Lösung enth.				100 ccm Lösung enth.				$\frac{W'}{\sqrt[3]{S'}}$
		<i>NaCl</i> <i>S</i>	Wasser <i>W</i>	<i>NaNO₃</i>	$\frac{W}{L}$	<i>NaCl+2H₂O</i> <i>S'</i>	Wasser <i>W'</i>	$\frac{W'}{L'}$		
1	1.2025	31.78	88.47	—	35.92	27.93	51.34	68.91	74.50	18.54
2	1.2305	27.89	87.63	7.53	31.92	28.90	45.05	70.47	63.91	19.81
3	1.2580	26.31	86.25	13.24	30.50	29.00	42.50	70.06	60.66	20.08
4	1.2810	23.98	82.66	21.58	29.00	28.66	33.74	67.90	57.04	20.07
5	1.3090	22.30	80.42	28.18	27.74	28.57	36.02	66.70	54.00	20.20
6	1.3345	20.40	79.25	33.80	25.74	29.00	32.95	66.70	49.40	20.81
7	1.3465	19.40	77.37	37.88	25.08	28.79	31.34	65.43	47.90	20.76
8	1.3465	19.67	77.34	37.64	25.40	28.65	31.77	65.24	48.70	20.60

Aus den beiden letzten Lösungen hatten sich Rhomboëder von Natriumnitrat ausgeschieden; diese Lösungen waren also mit beiden Salzen gesättigt.

IV. Löslichkeit von Natriumnitrat auf Zusatz von Chlornatrium.

Sättigungstemperatur 15°.

Nr.	spez. Gew. der Lösung	100 cem der Lösung enthalten			100 S	
		$NaNO_3$ S	Wasser W	$NaCl$	$\frac{W}{L}$	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
1	1·3720	62·38	74·82	0	82·38	18·87
2	1·3645	56·76	75·69	4·00	74·86	19·70
3	1·3585	52·09	75·71	7·24	68·60	20·27
4	1·3530	47·08	76·86	11·36	61·25	21·29
5	1·3495	42·66	76·96	15·33	55·43	21·99
6	1·3485	39·90	77·14	17·81	51·72	22·58
7	1·3485	38·73	77·15	18·97	50·20	22·80
8	1·3485	38·02	77·49	19·34	49·06	23·05

In den zwei letzten Versuchen hatten sich Kochsalzwürfel ausgeschieden.

Aus den vier Versuchsreihen ergibt sich, dass das Lösungsvermögen des Wassers für Chlorkalium, Kaliumnitrat, Chlornatrium und Natriumnitrat abnimmt, wenn in dem Wasser ein anderes Salz auch nur in kleinen Mengen gelöst ist. Die Löslichkeitsabnahme ist um so grösser, je mehr von dem fremden Salze in der Lösung vorhanden ist.

Aber nicht nur hierin zeigt sich die Analogie in der Wirkung des Salzzusatzes mit der Wirkung eines Alkoholzusatzes, sie tritt in den ersten drei Versuchsreihen auch quantitativ darin hervor, dass für jedes Salz in den verschiedenen mit demselben gesättigten Lösungen das Verhältnis $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ angenähert konstant bleibt. Sowohl der Alkohol wie ein

fremdes indifferentes Salz wirken demnach wesentlich nur verdünnend auf das Lösungsmittel; eine spezifische Wirkung kommt weder dem einen, noch dem anderen in starkem Grade zu, die Hauptursache der durch sie ausgeübten Löslichkeitsverminderung ist die, dass sie durch ihre Raumauffüllung die Menge des in einem bestimmten Volumen enthaltenen Lösungsmittels und damit auch die Menge des gelösten Stoffes vermindern, des letzteren aber nicht im proportionalen Verhältnis, sondern so, dass der Wert $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ einen konstanten Wert behält.

Eine Ausnahme von dieser Regel bildet die vierte Versuchsreihe; hier steigen die Zahlen der letzten Spalte stetig, von 18·87 bis 23·05, während bei den Versuchen, in denen die Löslichkeit des Natriumnitrats

durch Alkohol- statt durch Kochsalzzusatz herabgedrückt war, die entsprechenden Zahlen nur sehr wenig sich über den Ausgangswert erheben. Eine Erklärung dieser Abweichung bietet sich, wenn man die Wassermengen berechnet, die, wenn die Konstanz des Wertes $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ auch hier Geltung hätte, mit dem Natriumnitrat hätten verbunden sein müssen. Es ergeben sich folgende Zahlen.

Lösung	1	2	3	4	5	6	7	8
Wasser berechnet	74·82	72·50	70·46	68·12	65·92	64·47	63·83	63·44
Wasser gefunden	74·82	75·69	75·71	76·86	76·96	77·14	77·15	77·49
Differenz	0	3·19	5·25	8·74	11·04	12·67	13·32	14·05
Chlornatrium in der Lösung	0	4·00	7·24	11·36	15·33	17·81	18·97	19·34
Differenz <u>Chlornatrium</u>	0	0·80	0·72	0·77	0·72	0·71	0·70	0·72

Die Differenz des berechneten gegen das gefundene Wasser ist also nahe der Menge des Chlornatriums proportional; dies Verhalten findet eine Erklärung, wenn man annimmt, dass das Chlornatrium einen Teil des Wassers fest als Hydratwasser bindet, und dass das Hydratwasser nicht als Lösungsmittel für das Natriumnitrat dient. Bekanntlich existiert ein unter 0° beständiges, monoklin krystallisierendes Hydrat $NaCl + 2 H_2O$ in festem Zustande, die Anwesenheit desselben Hydrats in Lösungen haben Rüdorff¹⁾ und Coppet²⁾ aus ihren Untersuchungen über die Gefrierpunktserniedrigung gefolgert. Die Beobachtungen über die Löslichkeit von Kochsalz in Gemischen von Alkohol und Wasser schliessen sich ebenfalls weit besser an die bei den anderen Salzen erhaltenen Resultate unter der Annahme an, dass das Kochsalz hier als Hydrat mit zwei Molekülen Wasser in den Lösungen vorhanden sei. In einem solchen Hydrat wären mit einem Gramm $NaCl$ 0·6154 g H_2O verbunden; die oben durchgeführte Berechnung des in den Natriumnitrat-Chlornatriumlösungen als an Chlornatrium gebunden angenommenen Wassers ergibt für 1 g $NaCl$ 0·7–0·8 g H_2O , also eine etwas grössere Zahl. Das darf aber nicht befremden, denn bei der Berechnung war von der absoluten Konstanz des Wertes $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ ausgegangen; bei den anderen Salzgemischen und bei den Lösungen von Natriumnitrat in Alkoholwassergemischen steigen aber diese Werte zunächst mit zu-

1) Pogg. Ann. 114, 63 (1861), 116, 55 (1862) und 145, 599 (1871).

2) Ann. Chim. Phys. [4] 23, 366 (1871), 25, 502 (1872) u. 26, 98 (1872).

nehmender Menge des fremden Körpers. Eine solche Steigerung ergibt sich auch, wenn man für die Natriumnitrat-Chlornatriumlösungen die Werte $\frac{W'}{\sqrt[3]{S}}$ berechnet unter der Annahme, dass das Chlornatrium zwei Moleküle Wasser fest bindet, so dass nur der Rest — W' — als Lösungsmittel für Natriumnitrat dient.

Lösung	1	2	3	4	5	6	7	8
W'	74·82	73·23	71·26	69·87	67·53	66·18	65·48	65·59
$\frac{W'}{\sqrt[3]{S}}$	18·87	19·06	19·08	19·35	19·33	19·37	19·35	19·51

Die Zahlenreihe $\frac{W'}{\sqrt[3]{S}}$ verläuft sehr nahe parallel derjenigen der entsprechenden Werte in der zweiten Versuchsreihe, betreffend die Löslichkeit von Natriumnitrat in Gemischen von Alkohol und Wasser¹⁾, und damit ist die scheinbare Ausnahme beseitigt, welche das Verhalten der Natriumnitrat-Chlornatriummischungen darbot. Durch den Zusatz der vier Salze in den vier Versuchsreihen ist die Löslichkeit der Salze, mit denen die Lösungen gesättigt waren, in fast derselben Weise herabgedrückt worden wie durch Zusatz von Alkohol.

Wenn die Löslichkeitsverminderung eines Salzes, z. B. des Chlornatriums, durch den Alkohol- und durch den Natriumnitratzusatz nur vermöge der Verdünnung des Lösungsmittels bewirkt würde, so müsste in den bei gleicher Temperatur gesättigten Lösungen beider Versuchsreihen gleichem Wassergehalt auch ein genau gleicher Gehalt an Chlornatrium entsprechen, weil sonst die Werte $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ nicht in beiden Fällen

den gleichen Verlauf zeigen könnten. Nun sind zwar die beiden Versuchsreihen, die am besten mit einander verglichen werden können, die zweite über die Löslichkeit von Chlornatrium auf Zusatz von Alkohol²⁾ und die über die Löslichkeit auf Zusatz von Natriumnitrat nicht bei gleicher Temperatur angestellt worden (11·5 und 15·5 °), aber die Temperatur besitzt keinen grossen Einfluss auf die Löslichkeit von Chlornatrium, so dass ein direkter Vergleich doch zulässig erscheint. Berechnet man durch Interpolation die in beiden Versuchsreihen gleichen Wassermengen entsprechenden Kochsalzmengen, so ergeben sich folgende Zahlen:

1) Diese Zeitschr. 7, 318 (1891).

2) Diese Zeitschr. 7, 317 (1891).

Gehalt Wasser in 100 ccm beider Lösungen	Gehalt an Kochsalz in der Lösung		Differenz
	mit Natriumnitrat	mit Alkohol	
88.5	31.6	31.6	0
87.6	27.9	31.0	3.1
87	27.2	30.5	3.3
86	26.2	29.6	3.4
85	25.4	28.8	3.4
84	24.8	27.9	3.1
83	24.2	27.2	3.0
82	23.5	26.4	2.9
81	22.7	25.8	3.1
80	21.9	25.1	3.2
79	20.6	24.1	3.5
78	20.0	23.3	3.3

Gleiche Mengen Wasser lösen also bei gleicher, durch Natriumnitrat hervorgerufener Verdünnung weniger Chlornatrium auf, als wenn die Verdünnung durch Alkohol bewirkt wird. Schon der erste Zusatz des Natriumnitrats bringt die Differenz zwischen dem Lösungsvermögen beider Flüssigkeiten hervor, und diese Differenz bleibt bei ferneren Zusätzen in sehr nahe gleicher Höhe bestehen.

Eine Erklärung für dieses Verhalten bietet sich in den Versuchen und Anschauungen von Nernst¹⁾ über die Löslichkeit von Salzgemischen. Nernst hat nur den Faktor der Löslichkeitsverminderung berücksichtigt, der von der Dissociation der beiden Salze mit gemeinsamem Ion herrührt. In den von ihm und von Noyes²⁾ angestellten Versuchen mit wenig löslichen Salzen von weit vorgeschrittener Dissociation sind Löslichkeitsverminderungen beobachtet worden, die durch die Verdünnung des Lösungsmittels allein nicht erklärt werden können und nahezu übereinstimmen mit den nach den Dissociationsgesetzen berechneten Löslichkeitsverminderungen. Bei der Löslichkeit von Gemischen leicht löslicher Körper kommt aber die Wirkung des nicht dissociierten und des dissociierten Anteils als Verdünnungsmittel für das Wasser zu der von Nernst geforderten Proportionalität zwischen der aktiven Masse des undissociierten Stoffes und dem Produkt der aktiven Massen seiner Dissociationsprodukte als vermindender Faktor hinzu. Infolge des ersten Zusatzes von Natriumnitrat zur Chlornatriumlösung wird die Menge des gelösten Chlornatriums demnach herabgedrückt, sowohl

¹⁾ Diese Zeitschr. 4, 372—383 (1889).

²⁾ Diese Zeitschr. 6, 241—267 (1890); vgl. Noyes und Le Blanc a. a. O. 6, 385—402 (1890).

durch die Verdünnung des Lösungsmittels, als auch — nach der Annahme von Nernst — durch die Zufuhr einer gewissen Menge freier Natriumatome, die durch Dissociation des Natriumnitrats bei der Auflösung in Freiheit gesetzt sind. Ein weiterer Zusatz wird die Menge der aus Natriumnitrat abgespaltenen Ionen nicht wesentlich vermehren, weil ja der Dissociationsgrad der Lösungen von Elektrolyten mit zunehmender Konzentration erheblich abnimmt. Deshalb wirkt der erste Zusatz von Natriumnitrat stärker als ein gleichwertiger von Alkohol, weil bei letzterem wesentlich nur die verdünnende Wirkung in Frage kommt, bei ersterem neben dieser noch die aus der Dissociationshypothese abgeleitete. Die ferneren Zusätze von Natriumnitrat erniedrigen die Löslichkeit nur durch ihre verdünnende Wirkung ebenso wie der Alkohol, und deshalb läuft die Kurve der Löslichkeitsverminderung nach dem ersten Zusatz von Natriumnitrat nahezu parallel der bei Alkoholzusatz beobachteten. In welchem Masse die beiden Faktoren an der Löslichkeitsverminderung beteiligt sind, kann vielleicht experimentell ermittelt werden, wenn man die Beeinflussung der Löslichkeit von Kochsalz in Flüssigkeiten geringeren Lösungsvermögens, am besten in Weingeist wechselnder Konzentration, durch Zusätze von Natriumnitrat untersucht.

Abgesehen also von dem Einfluss der Dissociation wird bei den vier untersuchten Salzen die Löslichkeit durch Zusatz von Alkohol in gleicher Weise vermindert wie durch den Zusatz von indifferenten Salzen. Beide Versuchsreihen bestätigen also einander, und dadurch wird es sehr wahrscheinlich gemacht, dass die zunächst als empirische Regel aufgestellte Beziehung der Wasser- und Salz mengen in gleichen Volumen der gesättigten Lösungen zu einander eine allgemein gültige ist. Man wird als genügend erwiesen annehmen dürfen, dass dieselbe Menge Wasser in Berührung mit zwei darin löslichen Stoffen für jeden von beiden als Lösungsmittel dient, so als wenn der andere Stoff nicht zugegen wäre, und dass die Menge, die es von dem einen aufnimmt, nur insofern durch die Gegenwart des anderen beeinträchtigt ist, als dieser vermöge seiner Raumerfüllung das Lösungsmittel in einem grösseren Raume verteilt, vorausgesetzt, dass die beiden Stoffe sich chemisch nicht beeinflussen, miteinander keine Molekülverbindung bilden, einander nicht isomorph sind und kein gemeinsames Ion in wässriger Lösung abspalten; in letzterem Falle werden die durch die Dissociationsgesetze bedingten Einflüsse auf die Löslichkeit sich in mehr oder minder grossem Masse bemerkbar machen.

Die Versuche über die Verminderung der Löslichkeit des Natrium-

nitrats durch Kochsalzzusatz haben die durch ganz andere Untersuchungen wahrscheinlich gewordene Thatsache, dass das in festem Zustande bei Temperaturen über 0° unbeständige Hydrat $NaCl + 2H_2O$ in Lösungen von höherer Temperatur beständig ist, bestätigt und damit für die Existenz von Hydraten in Lösungen überhaupt einen neuen Beweis geliefert. Wichtige Aufschlüsse über die Zustände der Lösungen, über die Existenz von Hydraten und Doppelsalzen in denselben und über das Verhältnis isomorpher Substanzen zu einander sind von weiteren Untersuchungen nach den hier angewandten Methoden zu erhoffen.

Clausthal, Bergakademie.
