universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert

Leipzig, 1902

Dreizehntes Kapitel: Löslichkeit

urn:nbn:at:at-ubi:2-6392

Dreizehntes Kapitel.

Löslichkeit.

Allgemeines. Eine begrenzte Löslichkeit findet statt, wenn zwei homogene Stoffe sich zwar teilweise, nicht aber vollständig zu einem homogenen Gemisch, der Lösung, vereinigen können. Demgemäss giebt es hauptsächlich Löslichkeitswerte für Gase in Flüssigkeiten und feste Stoffe in Flüssigkeiten. Feste Stoffe können auch Gase, Flüssigkeiten und feste Körper lösen, und „feste Lösungen" bilden, doch entziehen sich bisher solche meist der genauen Messung. Gase bilden mit Flüssigkeiten und festen Stoffen gasförmige Lösungen von begrenzter Zusammensetzung; untereinander sind sie stets in allen Verhältnissen löslich. Demgemäss giebt es mit Rücksicht auf die Formart acht Arten von gesättigten Lösungen, indem von den neun möglichen Kombinationen die der Gase mit Gasen ausfällt. Von den acht möglichen Arten der Löslichkeit haben ferner die drei Löslichkeiten mit festem Lösungsmittel sowie die Löslichkeit fester Stoffe in Gasen eine vorläufig geringere Bedeutung, so dass sie nicht näher besprochen werden sollen.

Jede begrenzte Löslichkeit ist dadurch charakterisiert, dass sie ein Gleichgewicht zwischen mindestens zwei „Phasen", d. h. mechanisch von einander trennbaren Anteilen des Gebildes darstellt. Die praktische Herstellung gesättigter, d. h. im Gleichgewicht befindlicher Lösungen ist davon abhängig, dass man die Einstellung des Gleichgewichts durch möglichste Ausdehnung der Berührungsfläche zwischen den beiden heterogenen Bestandteilen thunlichst beschleunigen, und dass man dem Bestehen von Gebieten ungleicher Sättigung (welche zunächst notwendig entstehen müssen, da die Auflösung nur an den Berührungsflächen erfolgt) durch mechanische Bewegung und Vermischung nach Möglichkeit entgegentritt. Feine Zerteilung[1]) und kräftige Vermischung sind also die Hauptregeln, die namentlich bei der Herstellung der wichtigsten Lösungen, der flüssigen, zu beachten sind. Zwar wirkt auch ohne mechanische Bewegung die Diffusion im Sinne der gleichförmigen Mischung aber bei Flüssigkeiten mit einer ausserordentlichen Langsamkeit, welche häufig eine Ausdehnung der Versuchszeit auf Monate und

[1]) Vergl. indes Seite 280.

Jahre bedingen würde, bis eine praktische Gleichförmigkeit erreicht wird; theoretisch tritt eine solche erst nach unendlich langer Zeit ein.

Für das Eintreten des Gleichgewichts- oder Sättigungszustandes hat man im allgemeinen kein anderes Kriterium, als das der Analyse. Man bestimmt von Zeit zu Zeit den Gehalt der Lösung, und setzt die Bemühungen zur Erzeugung eines Sättigungszustandes so lange fort, bis mehrere in längeren Zwischenräumen gemachte Bestimmungen keine grösseren Abweichungen ergeben, als sie durch die analytischen Fehler bedingt werden. Da es sich hierbei nicht um Trennungen handelt, so ist jede ausreichend scharfe Bestimmung irgend einer mit dem Gehalt veränderlichen Eigenschaft (Dichte, elektrische Leitfähigkeit, Brechungskoëffizient, innere Reibung u. s. w.) anwendbar.

Von grossem Wert ist es, wenn man sich dem Sättigungszustande auch von der anderen Seite nähern kann, indem man durch ein passendes Verfahren (Erwärmung, Drucksteigerung u. dergl.) zunächst eine Lösung von grösserem Gehalt erzeugt, als dem Gleichgewicht entspricht, und sie dann in den Gleichgewichtszustand übergehen lässt. Erhält man von beiden Seiten her den gleichen Wert, so kann man sicher sein, dass ein wirkliches Gleichgewicht, und nicht etwa ein scheinbares, durch die grosse Langsamkeit, mit der der Endzustand erreicht wird, vorgetäuschtes Gleichgewicht vorliegt.

Flüssigkeiten in Gasen. Das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeiten und Gasen wird, was den gasförmigen Anteil anlangt, durch das Gesetz beherrscht, dass der Dampfdruck einer flüchtigen Flüssigkeit in einem Gase praktisch ebenso gross ist, wie der im leeren Raum. Das Gas hat also nur die Bedeutung, dass es dem Dampf den entsprechenden Raum frei hält. Infolge dessen dienen Bestimmungen des Dampfdruckes von Flüssigkeiten in Gasen meist dazu, um letzteren selbst zu ermitteln; auf das Gas kommt es dabei zunächst nicht an.

Bei der Ausführung solcher Bestimmungen kann man wie bei der unmittelbaren Messung von Dampfdrucken eine statische und eine dynamische Methode unterscheiden; die zweite hat auch hier den Vorzug.

Die Herstellung des Gleichgewichtes erfolgt bei Versuchen nach der dynamischen Methode mit grosser Schnelligkeit; einfaches Durchleiten des Gases in Blasen reicht in den meisten Fällen vollkommen aus. Nur in dem Falle, dass die Flüssigkeit selbst eine

Lösung (z. B. eine wässerige Salzlösung) ist, muss man einige Sorgfalt darauf wenden, dass die Konzentrationsänderungen durch die Verdampfung möglichst unwirksam gemacht werden, was am besten durch die Anwendung zweier hinter einander geschalteter Sättigungsgefässe erreicht wird. In dem ersten nimmt das Gas den grössten Teil des Dampfes auf, wodurch sich die Flüssigkeit etwas konzentriert; die geringen Dampfmengen, die dann noch dem zweiten Gefäss entzogen werden, können meist vernachlässigt werden. Soll dies nicht geschehen, so bestimmt man den Verlust des zweiten Gefässes und berechnet die Konzentration in letzterem als arithmetisches Mittel der ursprünglichen und der schliesslichen Konzentration, wobei man gleichzeitig ersieht, ob die Korrektion von Belang ist, oder nicht.

Ähnliche Überlegungen sind zu machen, wenn die Flüssigkeit einigermassen flüchtig ist, und sich daher durch die Verdampfung abkühlt. Auch hier ist es am zweckmässigsten, durch Anwendung zweier Sättigungsgefässe eine vorläufige und eine endgültige Sättigung auszuführen.

Die Gewichtsbestimmung des fortgeführten Dampfes kann sowohl durch Wägung der Sättigungsgefässe, wie durch Aufnahme des Dampfes in passenden Absorptionsmitteln erfolgen. Welches von beiden Mitteln man anwendet, hängt von den vorliegenden Verhältnissen ab; im allgemeinen ist das erstgenannte vorzuziehen.

Die Natur des Gases hat wenig Bedeutung, falls man nur ein solches wählt, welches in der fraglichen Flüssigkeit möglichst wenig löslich ist. Denn der Dampfdruck jeder Flüssigkeit nimmt durch die Auflösung fremder Stoffe (gleichgültig welche Formart) ab, wodurch Abweichungen vom wahren Dampfdruck bedingt werden. Doch lässt sich, wenn die Löslichkeit bekannt ist, der Einfluss nach den Gesetzen, von denen der Dampfdruck von Lösungen abhängt (s. w. u.), berechnen; er ist bei Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck sehr geringfügig.

Der erforderliche Apparat setzt sich aus den Sättigungsgefässen und den zur Erzeugung und Messung des Gasstromes erforderlichen Teilen zusammen. Erstere können in Gestalt der im Handel befindlichen Liebigschen Kaliapparate angewendet werden. Eine sehr zweckmässige Gestalt ist die in Fig. 175 abgebildete[1]).

[1]) Gahl, Zeitschr. physik. Chem. **33**, 178 (1900); vergl. auch Will und Bredig, Ber. **22**, 1084 (1889).

Man schaltet zwei derartige Apparate mittelst einer Gummiverbindung so hinter einander, dass die Enden der Glasröhren zusammenstossen. Denn Kautschuk ist eine für Wasser einigermassen durchlässige Substanz, und trockene Gase werden sehr erheblich feucht, mit Wasserdampf gesättigte verlieren andererseits wieder einen Anteil Wasser, wenn man sie durch längere Kautschukschläuche leitet. Man mache es sich zur Regel, in allen derartigen Fällen die Gase so wenig als möglich mit Kautschuk in Berührung zu bringen, und stelle alle Leitungen aus Glasröhren her, die auf die in Fig. 97 und 98 angegebene Weise mit einander verbunden sind. Um die Temperatur konstant zu halten, setzt man die Kaliapparate in einen Thermostat.

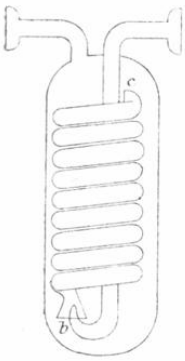

Fig. 175.

Die bequemste Art, gemessene Gasmengen herzustellen, ist die Elektrolyse von etwa 10 %iger Kali- oder Natronlauge[1]). (Das hierbei entwickelte Knallgas ist bei nicht allzugrossen Stromdichten frei von Ozon.) Das Gas wird durch Glaswolle und Chlorcalcium von mitgerissener Natronlauge und Wasserdämpfen befreit. Die Knallgasmenge wird durch Wägen des Elektrolysierapparates mit Trockenröhre vor und nach dem Versuch bestimmt[2]), eventuell auch durch Messen von Stromstärke und Zeit[3]). Es entsprechen einer Ampèrestunde 0.336 g (ca. 700 cm^3) Knallgas. Eine geeignete Form des Apparates ist im Abschnitt Voltameter beschrieben.

Aus dem Gewicht der verdampften Flüssigkeit (g) und der Gewichtsabnahme (G) des Voltameters kann man leicht den Dampfdruck der Flüssigkeit (p) berechnen. Der Druck des Gas- und Dampfgemenges beim Austritt aus dem Verdampfungsgefäss sei B (in vielen Fällen wird B gleich oder nahezu gleich dem Atmosphärendruck sein). Dann gilt die Beziehung $\frac{p}{B} = \frac{D}{K+D}$, wo D die Anzahl Mole Dampf, K die Mole Knallgas bedeutet. Bezeichnet man mit m das Molekulargewicht der Flüssigkeit (im Dampfzustand und berücksichtigt man, dass aus 18.01 g Wasser $1\frac{1}{2}$ Mole Knallgas

1) Für angenäherte (etwa $\pm$ 2 %) Bestimmungen grösserer Gasmengen sind kontrollierte Gasuhren sehr brauchbar. Der Gasstrom muss innerhalb der Grenzen liegen, für die die Gasuhr bestimmt ist.

2) Dolezalek, Zeitschr. physik. Chem. **26**, 321 (1899).

3) Gahl l. c.

$(H_2 + \frac{1}{2} O_2)$ entstehen, so hat man $D = \frac{g}{m}$ und $K = 0.0833\ G$; folglich

$$p = B \frac{g/m}{0.0833\ G + g/m}$$

Das statische Verfahren besteht in der Messung der Zunahme des Druckes oder Volumens, welche eine gemessene Menge Luft erfährt, wenn sie mit der fraglichen Flüssigkeit in Berührung kommt. Es giebt nur sehr schwierig zuverlässig Resultate, so dass es nicht eingehend beschrieben zu werden braucht. Gewöhnlich bringt man in den Gasraum ein mit der Flüssigkeit möglichst gefülltes zugeschmolzenes Kügelchen, welches man, nachdem Druck, Volum und Temperatur des reinen Gases gemessen worden sind, durch Erwärmung sprengt, worauf man nach Verlauf der erforderlichen Zeit die von der Form des Apparates abhängt, die drei Werte von neuem misst. Reduziert man die erste Messung auf das Volum und die Temperatur der zweiten, so giebt der Druckunterschied den gesuchten Dampfdruck. Das Verfahren ist also im wesentlichen identisch mit dem auf Seite 172 beschriebenen, nur dass das Verdampfen nicht im Vakuum, sondern in einem Gasraum erfolgt.

Man erhält sichere Ergebnisse, wenn man durch eine zwischengeschaltete Temperaturerhöhung Übersättigung hervorgebracht hatte, und dann abkühlt. Auf Lösungen ist das Verfahren nicht anzuwenden.

Feste Stoffe setzen sich mit Gasen in Bezug auf ihre Dämpfe nur langsam ins Gleichgewicht, so dass das dynamische Verfahren nur mit grosser Vorsicht, unter Anwendung eines sehr langsamen Gasstromes und unter Vorsorge für sehr ausgiebige Berührung mit dem Gase Anwendung finden kann. Hier wird man also vielfach zur statischen Methode greifen müssen.

In dem besonderen, ziemlich häufigen Falle, dass der vom festen Körper ausgesendete Dampf Wasserdampf ist (krystallwasserhaltige Salze u. dgl.) kann man mit Nutzen von den Methoden der Hygrometrie Gebrauch machen, indem man einen begrenzten Luftraum durch längere Berührung mit dem Stoffe auf den fraglichen Dampfgehalt bringt, und diesen entweder durch Bestimmung des Thaupunktes, oder besser durch Anbringung eines Haarhygrometers auf seine „relative Feuchtigkeit" prüft. Es ist bei solchen Versuchen besonders darauf zu achten, dass die zwei verschiedenen Hydrate des Salzes (allgemeiner: die genügende Anzahl Phasen)

zugegen sind. Man wendet daher gröblich zerstossenes Krystallpulver an, das etwa zur Hälfte verwittert ist.

Lösungen in Flüssigkeiten. Gase. Wenn ein Gas im Gaszustande und im gelösten Zustande das gleiche Molekulargewicht hat, so erfolgt die Lösung in Flüssigkeiten proportional dem Drucke oder der Konzentration des Gases, und man definiert daher die Löslichkeit am besten als das Verhältnis der Konzentrationen des Gases in der Flüssigkeit (c_f) und in der Gasphase (c_g) oder — was auf dasselbe heraus kommt als das Verhältnis des Volums des aufgenommenen Gases zu dem der aufnehmenden Flüssigkeit. Ist ersteres v_g, letzteres v_f, so ist die Löslichkeit l

$$l = \frac{c_f}{c_g} = \frac{v_g}{v_f}$$

Die Löslichkeit l ist eine Funktion der Temperatur, indem sie mit steigender Temperatur ab- oder zunimmt, aber keine des Druckes, wenigstens innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Gasgesetze. Sie hängt im übrigen von der Natur des Gases wie von der der Flüssigkeit ab.

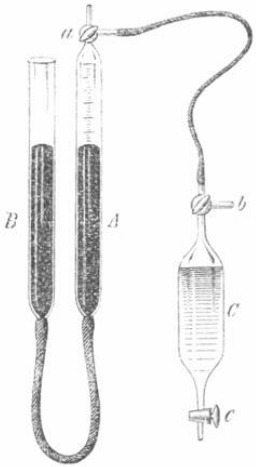

Fig. 176.

Zur Messung der Löslichkeit von Gasen sind verschiedene Apparate angegeben worden, von denen der Fig. 176 gezeichnete nicht nur bequemer und genauer in der Anwendung ist, als die anderen, sondern auch den Vorzug besitzt, dass die Flüssigkeit nicht mit Quecksilber in Berührung kommt.

Die kalibrierte Messröhre A mit Niveaurohr B (oder der Apparat Fig. 99) hat oben einen Dreiweghahn, durch den sie einerseits mit der Gasquelle, andererseits mit einer biegsamen Kapillare, die in den meisten Fällen aus Blei oder Stahl mit Bleiumhüllung bestehen kann[1]), verbunden ist. Die Kapillare wird in das obere Rohr des Absorptionsgefässes C gekittet[2]); C trägt oben gleichfalls einen Dreiweghahn, unten einen gewöhnlichen Hahn mit kapillar ausgezogener Spitze und wird mit der gasfreien Flüssigkeit völlig gefüllt (s. w. u.).

---

1) Vergl. Seite 184 Anm. 2.

2) Hierzu scheint sich Metallkitt mit einem Überzug von Harzkitt zu eignen.

Um eine Bestimmung auszuführen, wird die Messröhre ganz mit der Sperrflüssigkeit (Quecksilber, in gewissen Fällen Wasser) gefüllt, dann wird die Gasquelle oben angebracht, und zunächst durch passende Stellung der Dreiweghähne die biegsame Kapillare mit dem Gas durch Verdrängen gefüllt. Dann schliesst man den Dreiweghahn an dem Absorptionsgefäss völlig, und stellt den am Messrohr so, dass das Gas in dieses treten kann. Nach einiger Zeit wird Volum, Temperatur und Barometerstand abgelesen, worauf man die Hähne so stellt, das der Gasinhalt der Röhre mit dem Absorptionsgefäss in Verbindung steht. Unter Hebung des Niveaurohres öffnet man den unteren Hahn des Absorptionsgefässes und lässt von dem Inhalt eine mittelst eines Messkölbchens genau bestimmte Menge (etwa 20 ccm) austreten. Nun wird der untere Hahn geschlossen und unter regelmässigem Schütteln die Absorption bewerkstelligt. Man folgt mit dem Niveaurohr der Volumverminderung im Messrohr, bis auch bei andauerndem Schütteln das Volum sich nicht mehr vermindert.

Da die Löslichkeit sich mit der Temperatur ändert (etwa 1 % pro Grad), so bringt man das Schüttelgefäss am besten in einen Thermostaten (bis dicht an den oberen Dreiweghahn). Um eine Berührung des unteren Hahnes mit der Thermostatenflüssigkeit zu verhindern, stülpt man mittelst eines geschlitzten Gummistopfens ein Becherglas darüber. Beim Schütteln muss man das Absorptionsgefäss schräg halten, damit keine Flüssigkeitströpfchen in den Dreiweghahn und an die Kittstelle gelangen.

Je nach den Bedingungen, unter denen gearbeitet wird, gelten für die Berechnung verschiedene Formeln. Wenn die absolute Temperatur der Bürette am Anfang (${}_BT_a$) und am Ende des Versuchs (${}_BT_e$) verschieden ist und ebenso der Barometerstand (H_a resp. H_e), ferner das Gas in der Bürette mit den Flüssigkeitsdämpfen gesättigt war, (deren Partialdruck bei der Temperatur T mit p_T) bezeichnet werden soll, so gilt für die Löslichkeit l des Gases bei der Schlusstemperatur des Absorptionsgefässes (resp. der Thermostatentemperatur) ${}_AT$ die Formel:

$$l_{AT} = \frac{{}_BV_a \frac{H_a - p_{BT_a}}{H_e - p_{AT}} \cdot \frac{{}_AT}{{}_BT_a} - {}_BV_e \frac{H_e - p_{BT}}{H_e - p_{AT}} \cdot \frac{{}_AT}{{}_BT_e} - {}_AV}{V_{fl.}}$$

Hier bedeutet ${}_BV_a$ das Anfangsvolum, ${}_BV_e$ das Endvolum des Gases in der Bürette, ${}_AV$ den Gasraum im Absorptionsgefäss und V_{fl} das Flüssigkeitsvolum.

Ändert sich weder Barometerstand (H) noch die Bürettentemperatur ($_BT$) während des Versuchs und füllt man die Bürette mit trockenem Gas, so vereinfacht sich die Formel wesentlich. (Man muss aber dann darauf achten, dass das Gas nur aus der Bürette in das Absorptionsgefäss tritt, nie in umgekehrter Richtung.)

$$l_{AT} = \frac{({}_BV_a - {}_BV_e)\,\frac{H}{H - p_{AT}} \cdot \frac{{}_AT}{{}_BT} - {}_AV}{V_{fl.}}$$

Um nach dieser Methode die grösstmögliche Genauigkeit zu erzielen, muss man die Messröhre und das Absorptionsgefäss sachgemäss wählen. Bei Gasen, die nur wenig absorbiert werden, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff wird man ein schmales Messrohr und ein grosses Absorptionsgefäss nehmen, bei Kohlendioxyd, Stickoxydul und ähnlichen Gasen umgekehrt. Die Löslichkeit der ersteren ist rund 0.3, die der letzteren annähernd 3.

Die Fehler der Messung werden wesentlich durch den Dampfdruck des Lösungsmittels bedingt, können aber bei sauberem Arbeiten unter 1 % der Löslichkeit herabgedrückt werden. Vergl. Just, Zeitschr. physik. Chem. **37**, 342 (1901), wo auch ältere Litteratur; Skirrow, daselbst (1902). Bei sehr leicht löslichen Gasen, z. B. NH_3 u. s. w., muss der Erniedrigung des Dampfdrucks des Lösungsmittels durch das gelöste Gas Rechnung getragen werden. Man analysiert dann am besten sowohl die Gas-, wie die Flüssigkeitsphase (s. w. u.).

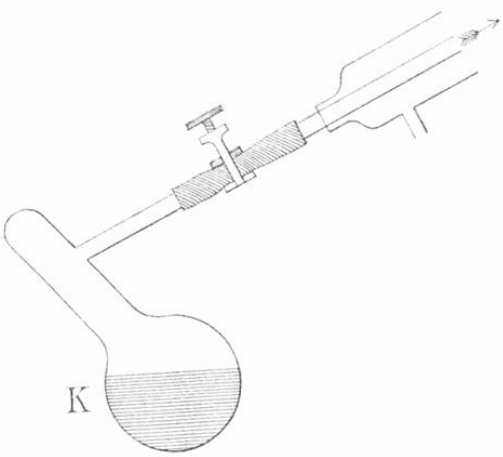

Fig. 177.

Die Herstellung gasfreier Flüssigkeiten ist eine nicht ganz leichte Arbeit. Man verbindet den Kochkolben K (Fig. 177) durch einen dickwandigen Gummischlauch mit übergeschobenem Schraubenquetschhahn unter Zwischenschaltung eines Rückflusskühlers mit einer Wasserluftpumpe und kocht unter vermindertem Drucke so lange aus, bis sich beim Schütteln das metallische Klappern hören lässt, welches für gasfreie Flüssigkeiten charakteristisch ist.

Alsdann wird der Hahn geschlossen, der Kühler abgelöst und an seine Stelle das zu füllende Absorptionsgefäss gebracht. Nachdem dieses so vollständig wie möglich leer gepumpt ist, wird der Hahn zum Kochkolben geöffnet, und die Flüssigkeit durch Höherstellen oder schwaches Erwärmen des Kolbens in das Absorptionsgefäss getrieben, worauf dieses geschlossen wird.

Bei Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen, müssen Gummischlauch und Quetschhahn durch Schliff und Glashahn ersetzt werden, was verschiedene Unbequemlichkeiten zur Folge hat. Man kann sich häufig dadurch helfen, dass man ein aufrechtes cylindrisches Siedegefäss *A* (Fig. 178) anwendet, welches mittelst des Schliffes *a* mit dem Rückflusskühler (*B*) verbunden ist. Nach dem Auskochen lässt man *A* erkalten, während die Luftpumpe in Betrieb ist. Darauf lässt man vorsichtig Luft ein und senkt gleich darauf ein Rohr, das in der Fig. 179 angedeuteten Weise mit dem unteren Hahn des Absorptionsgefässes verbunden ist, bis zum Boden des Siedegefässes und füllt das Absorptionsgefäss durch Auspumpen mit der Flüssigkeit. Vermeidet man bei diesen Operationen das Schütteln des Siedegefässes, so bleibt die aufgesogene Flüssigkeit luftfrei.

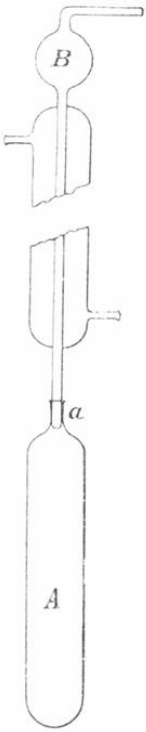

Fig. 178.

Das heftige Stossen der Flüssigkeit beim Auskochen kann durch Anwendung eines elektrischen Siedeerleichterers vollkommen vermieden werden.

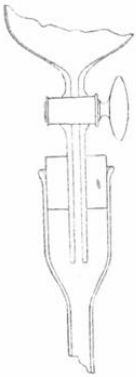
Fig. 179.

Chemische Methoden. In allen Fällen, wo es einfache und genaue analytische Methoden giebt, kann man gelöste Gasmengen dadurch bestimmen, dass man mittelst längeren Schüttelns oder Durchleitens die Flüssigkeit mit dem Gase sättigt und dann in einem gemessenen Teile derselben den Gehalt bestimmt. Solche Methoden sind für Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Chlor, Chlorwasserstoff etc. anwendbar. Soll die Sättigung unter geringerem Druck, als dem der Atmosphäre erfolgen, so benutzt man Gasgemenge, in welchen man den Teildruck des fraglichen Gases so klein wie man will machen kann. Allerdings ist es nicht leicht, die erforderlichen grösseren Gasmengen von gleichförmiger Zusammensetzung in Betrieb zu setzen,

da durch das anzuwendende Sperrwasser sehr leicht Änderungen im Mengenverhältnis eintreten.

Umgekehrt kann man häufig die Gasphase bequemer analysieren, und kann dann — was häufig sehr wichtig ist — den Teildruck eines flüchtigen Bestandteils über einer gegebenen Lösung bestimmen. Bei der dynamischen Methode der Mitführung durch ein indifferentes Gas macht man hierbei wieder von dem Satze Gebrauch, dass der Teildruck der einzelnen Komponenten eines flüssigen Gemisches in einem indifferenten Gase gleich dem im Vakuum ist.

Wegen der möglichen Konzentrationsänderung an der Oberfläche wird man hier darauf zu achten haben, dass die Zusammensetzung der Lösung sich nicht ändert und dass das Gleichgewicht wirklich erreicht ist (vergl. Seite 271).

Die Analyse des Dampfgemenges kann in mannigfacher Weise vorgenommen werden: Salzsäuredämpfe werden in Wasser geleitet und titriert, oder durch die Leitfähigkeitszunahme gemessen; Alkoholdämpfe über wässerigen Lösungen werden mit Kupferoxyd verbrannt und das Kohlendioxyd gewogen etc.

Man kann ferner die gegebene Lösung des flüchtigen Stoffes häufig einfach destillieren (indem man durch Druckänderung den Siedepunkt auf die gewünschte Temperatur bringt) und aus der Zusammensetzung des Dampfes — d. h. des Destillats — und dem Totaldruck die Teildrucke der Komponenten erfahren. Voraussetzung ist, dass die Kondensation genügend vollständig ist und dass so wenig abdestilliert wird, dass die Zusammensetzung des Rückstandes sich nicht merklich ändert. Vergl. z. B. Zawidsky, Zeitschr. physik. Chem. **35**, 129 (1900), wo ausführliche Litteratur, ebenso Ebersole, Journ. of physic. chem. **5**, 254 (1901).

Bei einigermassen konzentrierten Lösungen fällt der Unterschied zwischen „Lösungsmittel" und „Gelöstem" fort, auch verliert die Seite 274 definierte „Löslichkeit" ihre Anwendbarkeit. Man drückt die Versuchsergebnisse je nach Bedarf verschieden aus. In theoretischer Hinsicht ist häufig von Bedeutung das Verhältnis der Molenbrüche von Flüssigkeit und Dampf, also $\left(\frac{\text{Mole } A}{\text{Mole } A + \text{Mole } B}\right)$ im Dampfe zu $\left(\frac{\text{Mole } A}{\text{Mole } A + \text{Mole } B}\right)$ in der Flüssigkeit.

Flüssigkeiten in Flüssigkeiten. Im Falle begrenzter Löslichkeit bilden sich beim Durchschütteln zweier Flüssigkeiten stets zwei Lösungen, eine der Flüssigkeit A in B, die andere der Flüssigkeit B in A. Diese Lösungen haben bei gegebener Temperatur

eine von dem Verhältnis beider Flüssigkeiten unabhängige Zusammensetzung[1]), die erst dann veränderlich wird, wenn eine der Flüssigkeiten in so geringer Menge vorhanden ist, dass sie sich vollständig in der anderen auflösen kann. Dies tritt ein, wenn das Verhältnis beider Flüssigkeitsmengen kleiner ist, als das in der gesättigten Lösung.

Die Herstellung solcher Lösungen ist eine leichte, da bei der Möglichkeit, zwei Flüssigkeiten durch Schütteln auf das innigste zu mischen, die gegenseitige Lösung sehr bald bis zur Sättigung gebracht werden kann. Schwieriger pflegt die Analyse zu sein, und deshalb ist es zweckmässig, synthetisch zu verfahren, indem man zu einer gewogenen Menge der Flüssigkeit *A* solange von *B* setzt, bis eine klare Lösung erreicht ist; in entsprechender Weise bestimmt man den anderen Sättigungszustand.

Da die Zusammensetzung der gesättigten Lösung von der Temperatur in hohem Masse abhängig zu sein pflegt, kann man auch so verfahren, dass man gewogene Mengen beider Flüssigkeiten in ein Rohr einschmilzt, durch passende Temperaturänderungen eine homogene Lösung erzeugt, und nun die Temperatur aufsucht, bei welcher eben Trübung eintritt. Letztere Erscheinung lässt sich meist schärfer beobachten, als die völlige Aufhellung. Durch die Bestimmung einer Reihe zusammengehöriger Temperaturen und Zusammensetzungen erhält man die Punkte einer entsprechenden Kurve, aus der sich die Zwischenwerte entnehmen lassen.

Über die Technik derartiger Versuche vergl. Rothmund, Zeitschr. physik. Chem. **26**, 433 (1898), wo auch ausführliche Litteraturangaben.

Feste Stoffe in Flüssigkeiten. Der am häufigsten untersuchte Fall ist der der Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten.

Wenn die experimentellen Ergebnisse derartiger Bestimmungen Wert haben sollen, so ist es wichtig, dass das Gleichgewicht zwischen dem Bodenkörper, d. h. dem ungelösten festen Stoff und der Lösung, hinreichend definiert ist. Hierzu gehört in erster Linie Berücksichtigung des „Phasengesetzes", also Berücksichtigung der Anzahl der unabhängigen Bestandteile, der Anzahl der Phasen, der Temperatur und (seltener) des Druckes. Es müssen ferner die Bodenkörper selbst hinreichend charakterisiert sein, denn z. B. polymorphe Formen desselben festen Stoffes, ferner die verschiedenen Hydrate desselben

[1]) Bei der sog. kritischen Lösungstemperatur werden beide Lösungen in allen Beziehungen identisch.

Salzes haben eine verschiedene Löslichkeit. Zu den massgebenden Eigenschaften des Bodenkörpers gehört auch seine Korngrösse, da streng genommen jeder Korngrösse eines Stoffes eine andere Löslichkeit zukommt[1]), doch sind weitere eingehende Untersuchungen über den Einfluss dieses Umstandes erforderlich.

Bei der Auflösung fester Stoffe in Flüssigkeiten pflegt die Erreichung eines Sättigungszustandes längere Zeit zu erfordern, insbesondere, weil beim Zusammenbringen des feingepulverten festen Stoffes mit dem Lösungsmittel die feinsten Teilchen, welche die meisten Oberfläche bieten, vor den anderen aufgelöst werden, und zum Schluss, wo wegen der nahezu vollständigen Sättigung ohnedies die weitere Lösung immer langsamer erfolgt, nur gröbere Körnchen mit relativ geringer Oberfläche vorhanden sind. Auch ist der Lösungsvorgang häufig mit chemischen Veränderungen verknüpft (z. B. bei Doppelsalzen), die nur langsam ablaufen. Man muss es sich daher zur Regel machen, in die fast gesättigte Lösung nochmals fein geriebenes Material zu bringen, um die Sättigung zu vollenden. Hierbei ist allerdings Vorsicht wegen des Einflusses der Korngrösse erforderlich, welcher bei feinster Zerteilung am grössten ist. Geht die Korngrösse über 0.1 mm hinaus, so wird dieser Einfluss meist zu vernachlässigen sein.

Die Massnahmen zur Sicherung der Sättigung sind um so notwendiger, je niedriger die Temperatur ist, weil die Geschwindigkeit des Lösungs- und Sättigungsvorganges sehr schnell mit steigender Temperatur wächst, mit sinkender abnimmt. Daher genügt bei Temperaturen über 40^0 oder 50^0 häufig ein relativ kurzes Bewegen im Schüttelapparate.

Zur Sicherheit wird man aber wenn irgend möglich stets den Sättigungspunkt von zwei Seiten zu erreichen suchen, ferner wird man von Zeit zu Zeit Analysen der Lösung ausführen, um aus der Geschwindigkeit, mit der sich die Lösung ändert, Schlüsse auf die Entfernung vom Gleichgewicht zu ziehen[2]).

Da die Löslichkeit meist in hohem Masse von der Temperatur abhängig ist, so muss während der stets längere Zeit dauernden Sättigung ein Thermostat angewendet werden. Um den Sättigungsprozess zu beschleunigen, muss dauernd geschüttelt oder gerührt werden. Man versieht entweder das ruhende Gefäss mit einem

---

[1]) Vergl. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. **34**, 405 (1900), Hulett, daselbst **37**, 385 (1901).

[2]) Vergl. Zeitschr. physik. Chem. **14**, 112 (1894); Zeitschr. Elektrochem. **6**, 57 und 141 (1899).

Rührer und zwar entweder einem auf- und niedergehenden, oder einem rotierenden nach Fig. 53. Im letzten Fall nimmt man die Achse geneigt, wie in Fig. 180 angedeutet ist. Über andere Formen von rotierenden Rührern siehe Zeitschr. physik. Chem. **17**, 153 (1895).

Im allgemeinen ist es besser, die Flaschen mit der Lösung in Bewegung zu halten.

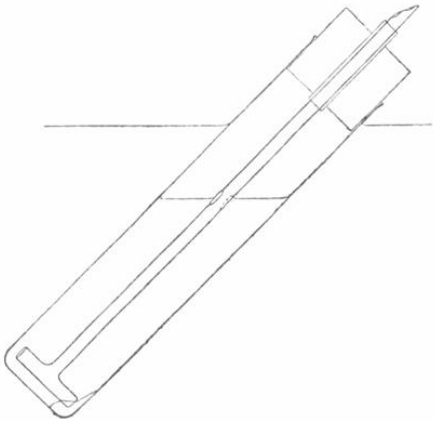

Fig. 180.

Eine Vorrichtung, um dies zu erreichen nebst Thermostat, ist nach Noyes, Zeitschr. f. physik. Chem. **9**, 606 (1892) beistehend in Fig. 181 dargestellt, eine andere, für kleinere Gefässe geeignete, nach Schröder, Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 454 (1893) in Fig. 182. Die Anordnung Fig. 183 (Küster, Zeitschr. pysik. Chem. **17**, 362 (1895) zeichnet sich durch sehr leichte Ausführbarkeit aus. Die im hiesigen Laboratorium benutzte Befestigungsweise der Gefässe an der Rotationsachse *A* ist in Fig. 184 abgebildet. Alle diese Einrichtungen sind ohne weiteres verständlich. Die Gläser mit den Lösungen werden am besten zugeschmolzen. Nächstdem sind Kautchukstopfen zu verwenden, welche sicherer wasserdicht halten, als eingeschliffene Glasstopfen. Sowohl Gummi- wie Glasstopfen versieht man mit einer Schutzkappe aus Gummi.

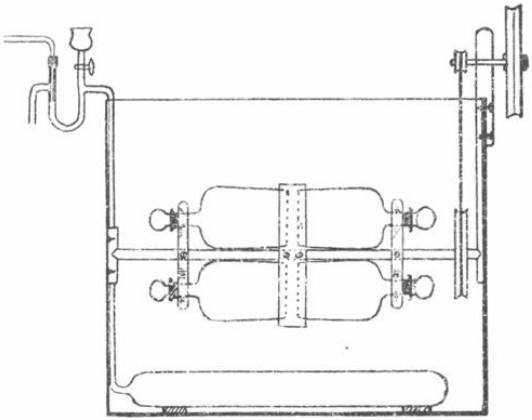

Fig. 181.

Nach erreichter Sättigung muss die Zusammensetzung der Lösung bestimmt werden. Bei schwer löslichen Stoffen kann das häufig einfach derart gemacht werden, dass man von gewogenen Mengen festen Stoffes und Lösungsmittel ausgeht

und durch Filtration im Gooch'schen Tiegel[1]) die Gewichtsabnahme des festen Stoffes ermittelt. Dies Verfahren ist bei höheren Temperaturen schwierig. Meist lässt man bei kostant erhaltener Tem-

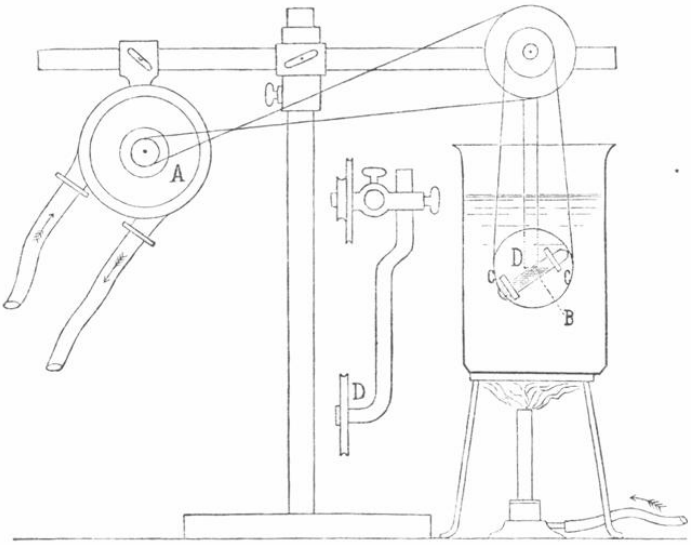

Fig. 182.

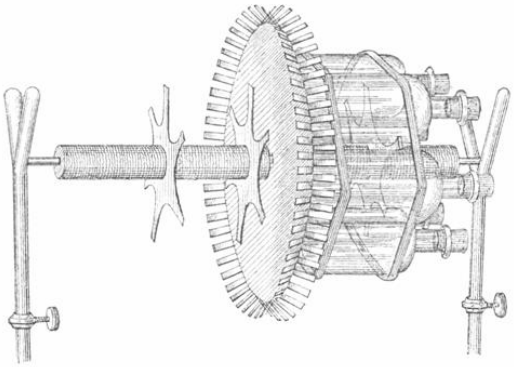

Fig. 183.

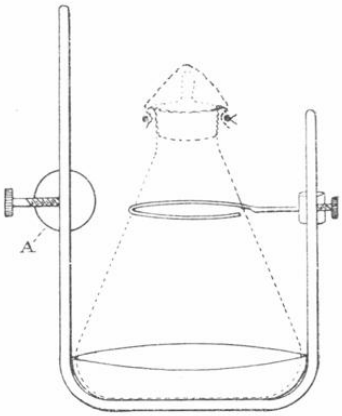

Fig. 184.

peratur absitzen, und entnimmt dem klaren Anteil mittelst einer Pipette oder eines Hebers die zur Analyse erforderliche Menge, deren Gewicht bestimmt wird. Um aufgewirbelte feste Teilchen

1) Paul, Zeitschr. anal. Chem. **31**, 541 (1892).

abzuhalten, kann man die Mündung der Pipette resp. des Hebers mit Watte oder mehrfacher feinmaschiger Platingaze umbinden, oder mit einem Filtrierröhrchen versehen, das mit Watte, Asbest oder Glaswolle gefüllt ist[1]). Gelatinöse Niederschläge werden durch „Glasgewebe" filtriert.

Fig. 185.

Um die Pipette gleichzeitig zum Wägen der entnommenen Lösung benutzen zu können, giebt man ihr die von Landolt vorgeschlagene Gestalt (Fig. 185), oder die nach demselben Grundgedanken gebildete einfachere Form (Fig. 78, Seite 132). Bei höheren Temperaturen und bei flüchtigen Lösungsmitteln benutzt man geschlossene, vorher ausgepumpte Pipetten von der Gestalt (Fig. 186). Der obere Hahn kann gespart werden, wenn der Hals der Pipette vor dem Leerpumpen jedesmal zugeschmolzen wird. Versieht man den Hals der Pipette mit einer Teilung, so kann man gleichzeitig die Dichte der gesättigten Lösung bestimmen. Die Pipette muss hierbei mit einem Mantel versehen werden, durch den Wasser von Thermostatentemperatur fliesst.

Fig. 186.

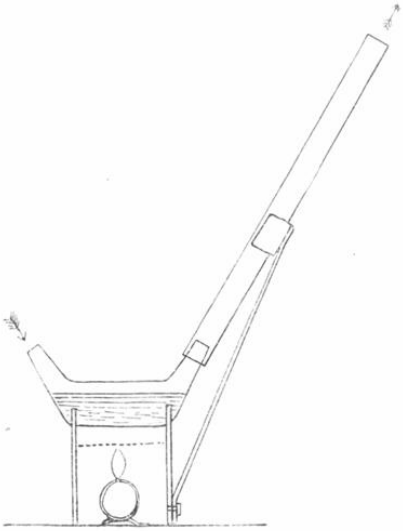

Fig. 187.

Die Analyse der Lösung kann man in allen Fällen, wo man durch Verdampfen des Lösungsmittels einen gut definierten Rückstand erhält, durch die Rückstandsbestimmung ausführen. Handelt es sich um organische Stoffe in leicht flüchtigen Lösungsmitteln, so verdampft man in tarierten Gefässen, am besten in weitmündigen Wägegläsern mit Stopfen, unter gelinder Erwärmung und in gutem Luftzuge; die Entfernung der letzten Anteile des Lösungsmittels ist indessen oft nur schwierig

[1]) Durch Adsorption kann die Zusammensetzung der ersten Flüssigkeitsanteile ein wenig geändert werden, doch ist der Fehler im allgemeinen klein, lässt sich überdies durch einfache Vorrichtungen leicht vermeiden.

zu erreichen. Es ist ferner zu beachten, dass manche Stoffe in den Dämpfen des Lösungsmittels leichter flüchtig werden. Wässerige Lösungen von Salzen, die höhere Temperatur vertragen, werden am besten in beiderseits weit ausgezogenen Röhren aus Kaliglas (Enten) von der Form, wie sie in Fig. 187 dargestellt ist, eingedampft. Da es sich gewöhnlich um eine grössere Anzahl gleichartiger Analysen handelt, stellt man aus einer mit feinen Brennlöchern versehenen, einerseits verschlossenen messingenen Röhre und einem länglichen Kasten aus Blech mit Einlagen von Drahtnetz einen kleinen Ofen zusammen, dessen Längsseiten man mit Einschnitten für die „Enten" versieht. Diese werden einerseits mit einer lose übergeschobenen Zugröhre versehen, wodurch die Verdampfung sehr beschleunigt wird; in die Fuge zwischen der Ente und ihrem Zugrohr klemmt man ein Streifchen Filtrierpapier, um das verdichtete Wasser zu entfernen. Die Flammen werden so niedrig gehalten, dass kein Sieden eintritt. Nachdem alle sichtbare Flüssigkeit verdampft ist, erhitzt man stärker, wobei die Form der „Enten" jedem Verlust durch Verspritzen, welches fast regelmässig eintritt, erfolgreich vorbeugt. Hat man die Enten vorher mit Wasserdampf ausgekocht, so behalten sie ihr Gewicht während des Gebrauches innerhalb einiger Zehntelmilligramme bei.

Salze, welche beim Trocknen leicht zersetzt werden, wie Chlormagnesium und dergleichen, werden besser analytisch bestimmt; Chloride beispielsweise durch Titrieren mit Silberlösung.

Ferner lassen sich in dem vorliegenden Falle, wo es sich häufig um reine Lösungen handelt, physikalische Methoden der Analyse mit grossem Vorteile anwenden. So kann man beispielsweise für eine Reihe verdünnter Lösungen des zu untersuchenden Stoffes die Beziehung zwischen Gehalt und spezifischem Gewicht an synthetisch hergestellten Lösungen ermitteln, die gesättigte Lösung durch Zusatz gewogener Wassermengen in das Gebiet jener Konzentrationen bringen und durch Bestimmung des spezifischen Gewichts derselben unter Benutzung einer aus den synthetischen Versuchen abgeleiteten Interpolationskurve den Gehalt der verdünnten und somit auch der konzentrierten Lösung ermitteln. Ein solches Verfahren wird namentlich dann empfehlenswert sein, wenn eine grosse Anzahl von Bestimmungen desselben Stoffes auszuführen ist.

Eine besonders elegante Gestalt gewinnt diese Methode der Gehaltsbestimmung unter Anwendung des versenkten Schwimmers (S. 146). Man stellt sich einen solchen von passendem spezifischen

Gewicht her, und aicht ihn, indem man in ein Glas eine gewogene Menge des Salzes bringt und Wasser zufügt, bis der Schwimmer schwebt. Eine Wägung des Glases giebt den entsprechenden Gehalt. Die zu untersuchende Lösung wird dann in das trockene Glas gebracht, der Schwimmer hinein gethan und nun wieder Wasser zugefügt, bis das Schweben eintritt. Das Gewicht der gesamten Lösung, multipliziert mit der ein für allemal ermittelten Gehaltszahl, ergiebt unmittelbar die Menge des vorhandenen Salzes. Der einzige Umstand, welcher Vorsicht erfordert, ist die Einhaltung der gleichen Temperatur auf etwa 0.05 Grad.

Ebenso wie das spezifische Gewicht lässt sich jede andere leicht und genau messbare Eigenschaft, die mit dem Gehalt veränderlich ist, zur Gehaltsbestimmung benutzen, z. B. Siedepunkt, Kapillarität, Brechungskoëffizient u. s. w.

Bei sehr schwer löslichen Salzen wird insbesondere die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Nutzen sein, da sie weit geringere Salzmengen genau bestimmen lässt, als die unmittelbare Analyse oder auch die Messung des spezifischen Gewichtes. Näheres im Kapitel: Elektrische Leitfähigkeit. Bei konzentrierteren Lösungen kann man auch hier derart verfahren, dass man für einen bestimmten Gehalt die Leitfähigkeit misst, und dann die gegebene Lösung soweit verdünnt, bis dieselbe Leitfähigkeit erreicht ist. Hängt man sog. Tauchelektroden in ein grösseres Becherglas, so kann man in diesem leicht die Verdünnung bis zu der bestimmten Leitfähigkeit vornehmen. Die Rechnung bleibt dieselbe wie beim versenkten Schwimmer. Auf die Temperatur muss man gleichfalls sorgsam achtgeben, da die Leitfähigkeit sich für jeden Grad um rund 2 % ändert. In vielen Fällen, wo andere Methoden versagen, kann endlich die Messung elektromotorischer Kräfte zur Analyse verwendet werden. Näheres im Kapitel: Elektromotorische Kraft.

Löslichkeitsbestimmungen bei höheren Temperaturen führt man in geschlossenen Gefässen aus, indem man für eine Reihe syntetischer Gemenge die Temperaturen bestimmt, bei denen der feste Stoff eben vollständig aufgelöst wird (vergl. Seite 279).

Die Ergebnisse von Löslichkeitsbestimmungen werden meist in Salzmengen auf 100 Teile Wasser tabellarisch und graphisch dargestellt, wobei die Temperatur auf der Abscissenachse, die Löslichkeit als Ordinate aufgetragen wird. Zweckmässiger ist meist eine der folgenden Darstellungen: Mole Salz auf 1000 g Wasser; oder Mole Salz auf 1000 ccm gesättigter Lösung; oder Mole Salz auf

1 Mol Wasser, resp. Mole Wasser auf 1 Mol Salz; oder Mole Salz auf 1 Mol Lösung, resp. Mole Lösung auf ein Mol Salz. Je nach dem speziellen Zweck der Untersuchung wird man die eine oder die andere Darstellung vorziehen. Dabei wird man gut thun, auch Stoffe mit Krystallwasser auf den wasserfreien Zustand zu berechnen, da der Krystallwassergehalt keine fest bestimmte Eigenschaft ist, sondern mit der Temperatur und anderen Umständen vielfach veränderlich erscheint.

Bestimmung von Ionenkonzentrationen durch Löslichkeitsverminderung. Die Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes wird durch einen Überschuss eines der Ionen vermindert. Kann das schwerlösliche Salz als praktisch vollständig dissociiert angesehen werden, so steht die Löslichkeitsverminderung in einfacher Beziehung zu der Konzentration des zugesetzten Ions. Man kann auf diese Weise die Konzentration eines bestimmten Ions auch in einem Gemenge angenähert ermitteln. Vergl.: Noyes und Abbot, Zeitschr. physik. Chem. **16**, 125 (1895); ferner Noyes mit Schülern, daselbst Bd. **26** und **27**, Arrhenius, daselbst **31**, 221 (1899).

Bestimmung der Lösungswärme aus dem Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit. Für einigermassen schwerlösliche Stoffe besteht die theoretische Beziehung.

$$\log c_1 - \log c_2 = 0.219\ Q.\ M. \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Hierin bedeutet c_1 und c_2 die Löslichkeiten bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2, log den dekadischen Logarithmus, $+ Q$ die Wärmemenge in Kalorien (S. 194), welche von 1 g des Stoffes bei dem Lösevorgang aufgenommen wird, M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in der Lösung. (Siehe nächstes Kapitel.) Da in der Gleichung nur das Löslichkeitsverhältnis auftritt, so ist es einerlei, in welchen Einheiten c ausgedrückt wird. Vergl. Polemik Van Laar-Noyes, Zeitschr. physik. Chem. **35**, 11 (1900).

Löslichkeitsbestimmungen von veränderlichen Stoffen müssen auf Kosten der Genauigkeit um so rascher erfolgen, je grösser die Umwandlungsgeschwindigkeit ist[1]).

Erfolgt die Umwandlung in der Lösung, so wird man die Lösungsgeschwindigkeit durch Anwendung sehr grosser Oberflächen

[1]) Das gleiche gilt natürlich für alle Messungen an zeitlich veränderlichen Objekten. Vergl. Kapitel Chemische Dynamik.

(feines Pulver, heftiges Rühren) zu vergrössern, die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Lösung durch niedrige Temperatur (häufig auch durch Zusätze) zu verringern bestrebt sein.

Wandelt sich der feste Bodenkörper in eine stabilere feste Modifikation um, so ist die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche der stabileren Phase; man kann daher durch möglichst vollständiges Entfernen der letzteren die Umwandlung stark verlangsamen.

In allen derartigen Fällen wird man besonders sorgfältig darauf bedacht sein müssen, das (angenäherte) Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen, um sich vor groben Fehlern zu bewahren.

Teilungskoëffizient eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln. Wenn der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht hat, so ist das Verhältnis der Konzentrationen innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der absoluten Konzentration und zwar (bei schwerlöslichen Stoffen) gleich dem Löslichkeitsverhältnis.

Der Teilungskoëffizient kann daher aus den Löslichkeiten in beiden mit einander im Gleichgewicht stehenden Lösungsmitteln bestimmt werden. Direkt bestimmt man ihn, indem man ein Gemenge der beiden Flüssigkeiten in einem Scheidetrichter mit dem Stoff schüttelt, die beiden flüssigen Phasen trennt und analysiert.

Kennt man den Teilungskoëffizienten, so kann man umgekehrt durch Ausschütteln mit einer zweiten nichtmischbaren Flüssigkeit die Konzentration des fraglichen Stoffes ermitteln. Vergl. z. B. Calvert, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 519 (1901), wo frühere Arbeiten von Nernst, Roloff, Jakowkin zitiert; Hantzsch und Vagt, daselbst **38**, 705 (1901).

Vierzehntes Kapitel.

Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen.

Allgemeines. Wenn man den Gehalt einer Lösung auf umkehrbare Weise ändert, so wird infolge der Änderung des osmotischen Druckes eine Arbeit geleistet, welche unter sonst gleichen Umständen für äquimolekulare Mengen gelöster Stoffe gleich gross ist. Auf diesem allgemeinen Satze beruhen sämtliche