

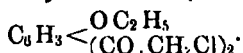
Die Stellung der Chloracetylreste konnte vorläufig noch nicht ermittelt werden, denn selbst sehr verdünnte Permanganatlösung rief Zersetzung hervor.

Chlormethyl-*p*-bromanisylketon, $C_6H_3Br \underset{p}{\langle} \begin{matrix} OCH_3 \\ CO \cdot CH_2Cl \end{matrix} \cdot$

Dieses Keton erhält man leicht in weissen Nadeln vom Schmp. 94°, wenn man vom *p*-Anisol ausgehend die Reaction so vor sich gehen lässt, wie beim Chlormethylanisylketon angegeben ist.

Analyse: Ber. Procente: 124.58 Halogensilber = 43.83 pCt. Br. Cl.
Gef. » 124.46 » = 43.36 » »

Dichlormethylphenetyldiketon (Di-Chloracetyl-Phenetol),



15 g Phenetol, 20 g Chloracetylchlorid mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit 45 g Aluminiumchlorid versetzt, liefern nach Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Blättchen, die bei 108° schmelzen und nach den Analysen das Diketon vorstellen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 25.81, C 52.34, H 4.34.
Gef. » » 25.82, » 52.15, » —

Die Verbindung ist löslich in Alkohol und Aether. Auch hier führte die Oxydation mit Permanganat nicht zu dem gewünschten Ziele.

Die Untersuchung, die wir uns hierdurch reserviren möchten, wird fortgesetzt und soll auf eine Reihe anderer Phenole ausgedehnt werden.

Rostock, den 1. Juli 1897.

305. F. Mylius und R. Funk: Ueber die Löslichkeit einiger leicht löslicher Salze in Wasser bei 18°.

[Mittheilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

Studien über die Löslichkeit der Salze I.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Unter den Eigenschaften, welche die Metallsalze charakterisiren, nimmt die Löslichkeit in Wasser eine hervorragende Stelle ein. Während man früher vielfach annahm, dass dieselbe für jedes Säurederivat einen bestimmten Werth besitzt, hat sich jetzt die Erkenntniss Bahn gebrochen, dass die Löslichkeit mit den Molekularzuständen, und namentlich auch mit dem Krystallwassergehalt der Salze stark veränderlich ist, so dass jeder Modification eine besondere Löslich-

keit zukommt. Dies macht eine Durchsichtung und Vervollständigung des älteren Beobachtungsmaterials nothwendig.

Die Reichsanstalt beabsichtigt, die Löslichkeit der anorganischen Metallsalze in Wasser für 18° in einer statistischen Uebersicht zusammenzustellen. Der Anfang dazu ist durch eine Mittheilung gemacht worden, welche der Präsident der genannten Behörde¹⁾ kürzlich der Berliner Akademie vorgelegt hat. Soweit die Werthe für die Löslichkeit nicht den eigenen Forschungen des Verfassers oder neuen Bestimmungen in der Reichsanstalt ihren Ursprung verdanken, sind sie der Litteratur entnommen; diese hat sich vielfach als lückenhaft erwiesen. Das Chemische Laboratorium der Reichsanstalt ist mit der Aufgabe betraut worden, diese Lücken durch Experimentaluntersuchungen nach Möglichkeit auszufüllen. Ueber den Fortschritt der chemischen Untersuchung soll in einzelnen Mittheilungen berichtet werden.

Der Gegenstand der gegenwärtigen Mittheilung ist die Löslichkeit einiger leicht löslicher Salze, welche bisher nicht mit genügender Sicherheit bestimmt war. Die Fehler werden sich meist innerhalb 1 pCt halten. Die Löslichkeit wurde in der Weise bestimmt, dass die fein gepulverten Salze mit Wasser bei 18° wenigstens eine Stunde lang geschüttelt wurden, worauf man den Ueberschuss des Salzes bei der gleichen Temperatur sich absetzen liess, die geklärte Flüssigkeit mit Hülfe einer Pipette entfernte, zur Wägung brachte und sie der Analyse unterwarf, was in vielen Fällen durch blosses Eindampfen geschehen konnte. Die benutzten Präparate waren zum Theil aus dem Handel bezogen, zum Theil im Laboratorium gewonnen worden. Der Grad der Reinheit war derartig, dass nur Spuren von fremden Stoffen vorhanden waren, welche die Löslichkeit nach unserer Ansicht kaum beeinflussen konnten. Bei den specifischen Gewichten kann die dritte Decimale noch als richtig gelten.

Die von uns erhaltenen Werthe²⁾ sind aus der folgenden Zusammenstellung (Tabelle I) zu ersehen, in welcher die Löslichkeit a) durch Gewichtsprocente der Lösung an wasserfreiem Salz, b) durch die von 100 ccm Wasser aufgelöste Gewichtsmenge des Salzes, c) durch das molekulare Verhältniss von Wasser zu wasserfreiem Salz in der Lösung ausgedrückt ist; nach den letzteren Werthen sind die Salze in eine Reihe geordnet; um dies ohne Inconsequenz ausführen zu können, mussten bei den Salzen mit einwerthigen Componenten Doppelmoleküle

¹⁾ F. Kohlrausch, Sitzungsberichte der Akademie zu Berlin 1897 S. 90.

²⁾ Sowohl die Bestimmung der Löslichkeit als diejenige der specifischen Gewichte wurde in allen Fällen doppelt ausgeführt; die beiden erhaltenen Werthe weichen von einander nur wenig ab; in der Tabelle ist jedesmal das Mittel der erhaltenen Werthe verzeichnet.

in Anrechnung gebracht werden, also $(\text{KFl})_3$, $(\text{LiClO}_3)_7$ u. s. w. Die grösste Löslichkeit unter den angeführten Salzen kommt dem Lithiumchlorat zu.

Tabelle I. Löslichkeit der wasserfreien Salze.

No.	Salz	Stabiler Zustand neben der Lösung bei 18°	Spec. Gew. der gesättigt. Lösung	a Procentgehalt der Lösung an wasserfreiem Salz	b Salzmenge in g, gelöst in 100 g Wasser	c Anzahl der Wassermoleküle auf 1 Mol. wasserfreies Salz in der Lösung
1	Lithiumchlorat	$(\text{LiClO}_3)_2$	1.815	75.8	313.5	3.2
2	Calciumchlorat	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.729	64	177.8	6.5
3	Lithiumchromat	$\text{LiCrO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.574	52.6	110.9	6.7
4	Zinkchlorat	$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	1.914	65	186.2	7
5	Kaliumfluorid	$(\text{KFl})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.502	48	92.3	7
6	Calciumnitrat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.548	54.8	121.2	7.4
7	Magnesiumchlorat	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	1.594	56.3	128.6	8.2
8	Zinknitrat ¹⁾	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	1.664	53.9	116.9	9
9	Strontiumchlorat	$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	1.839	63.6	174.9	9.3
10	Lithiumbromat	$(\text{LiBrO}_3)_2$	1.833	60.4	153.7	9.8
11	Magnesiumbromid	$\text{MgBr}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	1.655	50.8	103.4	9.9
12	Magnesiumjodid ²⁾	$\text{MgJ}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$	1.909	59.7	148	10.4
13	Magnesiumnitrat	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	1.384	43.1	75.7	10.8
14	Magnesiumchromat	$\text{MgCrO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	1.422	42	72.3	11
15	Bleichlorat	$\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.947	60.2	151.3	13.7
16	Natriumchromat	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	1.409	38.1	61.4	14.6
17	Lithiumjodat	$(\text{LiJO}_3)_2$	1.568	44.6	80.3	25.2
18	Natriumfluorid	$(\text{NaFl})_2$	1.044	4.3	4.4	104.8
19	Magnesiumjodat	$\text{Mg}(\text{JO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.078	6.44	6.88	292
20	Calciumjodat	$\text{Ca}(\text{JO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	1	0.25	0.25	868
21	Lithiumfluorid	$(\text{LiFl})_2$	1.003	0.27	0.27	1038

Auf die Feststellung des Hydratzustandes der mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Salze ist besondere Sorgfalt verwendet worden. Die angegebenen Formeln entsprechen, soweit wir es bis jetzt übersehen können, Systemen, welche bei 18° stabil sind. Um hier eine Controlle zu üben, überliess man nach der Löslichkeitsbestimmung das Gemisch von Salzpulver und Lösung bei Zimmertemperatur ein Vierteljahr lang sich selber, worauf die Zusammensetzung des festen Salzes nochmals festgestellt wurde. Hierbei ergab es sich, dass für einige sehr leicht lösliche Salze, insbesondere für die Chlorate des Lithiums und Strontiums, der stabile Zustand bei 18° dem Anhydrid ent-

1) Von Herrn Dr. Dietz beobachtet.

2) Die Lösung enthielt etwas freies Jod.

spricht, mithin die ebenfalls bekannten Hydrate¹⁾ dauernd vermuthlich nur bei niedrigeren Temperaturen bestehen können²⁾; die meisten von uns angeführten Salze treten aber neben ihrer Lösung bei 18° als stabile Hydrate auf.

Die in Tabelle I verzeichnete Löslichkeit bezieht sich auf die wasserfreien Salze, welche nicht immer identisch mit den zur Lösung verwendeten Substanzen, sondern häufig Bestandtheile derselben sind.

Soll der Anordnung die Löslichkeit der mit den Lösungen im Gleichgewicht stehenden »Chemischen Individuen« zu Grunde gelegt werden, so wird die Reihenfolge der Salze etwas verschoben. Die nachstehende Tabelle ist geordnet nach der Anzahl von Wassermolekülen, welche zur Ueberführung eines (meist hydratischen) Salz-moleküls in den flüssigen Zustand nothwendig ist; die Zusammenstellung enthält zugleich eine Angabe über das Verhalten der Verbindungen bei dem Erwärmen für sich, und es ist erkennbar, dass im Ganzen die leicht im Krystallwasser schmelzenden Salze auch die leicht löslichen sind, ohne dass dies jedoch, wie man weiss, bei dem strengeren Vergleich in den einzelnen Fällen zutrifft.

Da das Gegentheil nicht bewiesen ist, so wollen wir auch den Gesichtspunkt zur Geltung bringen, dass die Salze im gelösten Zustande mit Wasser chemisch verbunden seien, und zwar wenigstens mit derjenigen Menge, welche im krystallisirten Hydrat vorhanden ist. In diesem Sinne mag es erlaubt sein, das Krystallwasser in Procenten des gesamten Lösungswassers auszudrücken; die letzte Columne enthält die entsprechenden Werthe. Wie man sieht, beträgt das »chemisch gebundene« Wasser bei den meisten der angeführten Fälle mehr, als die Menge Wasser, welche die Verflüssigung herbeigeführt hat; die gesättigten Lösungen der krystallwasserreichen Salze erscheinen daher im Wesentlichen als geschmolzene Salzhydrate; der Ueberschuss des Wassers hat dazu gedient, die Schmelztemperatur (die Krystallisationstemperatur) auf 18° herabzudrücken³⁾.

¹⁾ Rammelsberg schreibt die Formeln für das Lithiumchlorat und -Jodat $\text{LiClO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiJO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Wir fanden in den Jodatkrystallen kein Wasser und in dem Chlorat weit weniger als $\frac{1}{2}$ Mol., und sind der Ansicht, dass hier Anhydride vorliegen, der Wassergehalt der Substanz also auf anhaftende oder eingeschlossene Mutterlauge zurückzuführen ist (für das Chlorat in Uebereinstimmung mit Retgers, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 449).

²⁾ Ostwald hat dieselben Thatsachen kürzlich bei dem Natriumchlorat beobachtet (Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 300).

³⁾ Vergl. auch Nernst, Theoret. Chemie 394.

Tabelle II. Löslichkeit der Salzindividuen.

No.	Salz	Zustand angen. Molekül	Verhalten in der Wärme. Schmelz- punkt	Anzahl der Wassermole- küle, durch welche 1 Mol. krystallisiertes Salz gelöst wird	Krystall- wasser als pCt. des Lösungs- wassers
1	Zinkchlorat	$Zn(ClO_3)_2 + 6H_2O$	60°	1	87
2	Magnesiumchlorat	$Mg(ClO_3)_2 + 6H_2O$	40°	2.2	74
3	Magnesiumjodid	$MgJ_2 + 8H_2O$	c. 45°	2.4	77
4	Zinknitrat	$Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$	36.4°	3	67
5	Kaliumfluorid	$(KFl)_2 + 4H_2O$	c. 46°	3	57
6	Lithiumchlorat	$(LiClO_3)_2$	125°	3.2	0
7	Calciumnitrat	$Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$	44°	3.4	54
8	Magnesiumbromid	$MgBr_2 + 6H_2O$	c. 165°	3.9	61
9	Magnesiumchromat	$MgCrO_4 + 7H_2O$	part. unt. 100°	4	64
10	Calciumchlorat	$Ca(ClO_3)_2 + 2H_2O$	dgl.	4.5	31
11	Natriumchromat	$Na_2CrO_4 + 10H_2O$	24°	4.6	69
12	Lithiumchromat	$Li_2CrO_4 + 2H_2O$	c. 185°	4.7	30
13	Magnesiumnitrat	$Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$	c. 94°	4.8	56
14	Strontiumchlorat	$Sr(ClO_3)_2$	schmilzt nicht	9.3	0
15	Lithiumbromat	$(LiBrO_3)_2$	»	9.8	0
16	Bleichlorat	$Pb(ClO_3)_2 + H_2O$	»	12.7	7.3
17	Lithiumjodat	$(LiJO_3)_2$	»	25.2	0
18	Natriumfluorid	$(NaF)_2$	»	105	0
19	Magnesiumjodat	$Mg(JO_3)_2 + 4H_2O$	»	288	1.4
20	Calciumjodat	$Ca(JO_3)_2 + 6H_2O$	»	862	0.7
21	Lithiumfluorid	$(LiFl)_2$	»	1038	0

Die noch streitige Frage, ob das in der Lösung vorhandene »chemisch gebundenes« Wasser noch mehr beträgt als das »Krystallwasser«, soll hier nicht erörtert werden. Für diese Frage würde die Auffindung wasserreicherer Hydrate nicht gleichgültig sein. Die Prüfung auf derartige, bei niedrigen Temperaturen bestehende Hydratzustände der Salze ist nicht immer leicht; die Geschichte der Kryohydrate zeigt, wie vorsichtig man hier zu Werke gehen muss. Zu den Anzeichen, welche dem Beobachter die Existenz wasserreicher Hydrate möglich erscheinen lassen, gehört, wie es scheint, die Fähigkeit, bei Temperaturenniedrigung übersättigte Lösungen zu liefern. Bei der Mehrzahl der angeführten Salze lassen sich Uebersättigungserscheinungen leicht feststellen. Bei dem Lithium- und Strontiumchlorat und dem Lithiumbromat erscheinen sie selbstverständlich, da diese Salze ausser im wasserfreien Zustande bereits als Hydrate mit 1 resp. 3 Mol. Krystallwasser bekannt sind. Aber auch die Lösungen von Calciumchlorat, Lithiumchromat etc. lassen sich rasch auf -20° abkühlen, ohne Abscheidung von Krystallen zu zeigen; man darf daher wohl auch bei diesen Salzen wasserreichere Hydrate vermuthen. Bei dem Bleichlorat kann man bei niedriger Temperatur öfters das

Auftreten cubischer Krystalle beobachten, welche bei dem geringsten Anstoss trübe werden und in das prismatische Salz mit 1 Mol. Wasser übergehen, sodass sie für die Analyse nicht isolirt werden konnten.

Mehr Interesse bieten für diese Mittheilung Salzhydrate von grösserer Beständigkeit, bei welchen es zweifelhaft ist, ob sie bei 18° stabil sind. Ueber derartige Modificationen haben wir bei einigen Jodaten speciellere Beobachtungen gemacht.

Magnesiumjodat.

Magnesiumjodat löst sich nach Serullas sehr schwer, nach Berzelius in 9.4 Theilen, nach Ditte sehr leicht in Wasser; der Widerspruch konnte nur durch ein näheres Eingehen auf die Löslichkeitserscheinungen aufgeklärt werden.

Man kennt das wasserfreie Salz und ausserdem das Hydrat mit 4 H₂O, welches sich bei langsamem Abkühlen einer warm gesättigten Lösung in monoklinen Krystallen abscheidet. Die Analyse gab uns 15.9, die Berechnung 16.1 pCt. Wasser.

Das Magnesiumjodat bietet ein sehr lehrreiches Beispiel für Uebersättigungserscheinungen. Dampft man die warme Lösung schnell in einer Porzellanschale ein, so erhält man einen honigdicken Firniss, welcher, ohne dass Krystallbildung eintritt, bis zur glasartigen Beschaffenheit eintrocknen kann. Kühlt man aber die übersättigte Lösung auf 0° ab und regt die Krystallisation durch Reiben mit einem Glasstabe an, so scheidet sich das Magnesiumjodat in der Form eines bis jetzt noch nicht beschriebenen wasserreichen Hydrates ab; dasselbe bildet durchsichtige, an der Luft verwitternde Pyramiden, welche treppenartig aus rhombischen Tafeln aufgebaut sind.

Die Bestimmung des Krystallwassers¹⁾ ergab:

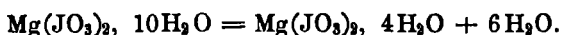
Versuch					Theorie	
I	II	III	IV	V	für 10 H ₂ O	für 11 H ₂ O
32.13	32.44	32.74	33.7	33.84	32.49	34.61 pCt.

Die Krystalle des Hydrates Mg(JO₃)₂ + 10H₂O, schmelzen, in kleiner Menge erwärmt, gegen 50° zu einer klaren Flüssigkeit, welche, rasch auf 0° abgekühlt, syrupdick, aber nicht freiwillig fest wird²⁾; durch Reiben mit einem Glasstabe oder Berührung mit einem Kryställchen kann man die Masse aber leicht wieder zu Mg(JO₃)₂ + 10H₂O

¹⁾ Das Trocknen der Substanz für die Analyse geschah durch wiederholtes Pressen zwischen Filtrirpapier, um die Verwitterung zu vermeiden; da die Art der Krystallisation den Einschluss von Mutterlauge sehr begünstigt, so können die etwas höheren Werthe IV und V nicht auffallen.

²⁾ Dies ist der »metastabile Zustand«, welchen Ostwald kürzlich (Zeitschrift f. physik. Chem. 22, 289) eingehend beschrieben hat.

erstarren lassen. Einige Secunden auf der Schmelztemperatur oder längere Zeit bei Zimmertemperatur gehalten wird die Flüssigkeit andererseits unter Wärmeentwicklung trübe und breiartig durch Abscheidung des wasserärmeren Hydrates:



Die Verwitterung der Krystalle an der Luft geschieht ebenfalls im Sinne dieser Gleichung; für die Krystallwasserbestimmung wurde davon Gebrauch gemacht; das endgiltige Trocknen geschah bei 80° , wo das wasserärmere Hydrat noch beständig ist.

Das neue Hydrat unterscheidet sich von dem wasserärmeren Salze durch eine starke Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur; wir ermittelten folgende Werthe.

Die gesättigte Lösung der Substanz $\text{Mg}(\text{JO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ enthält:
 bei 0° 20° 30° 35° 50° (Schmp.)
 3.1 10.2 17.4 21.9 67.5 pCt. wasserfreies Salz.

Die gesättigte Lösung der Substanz $\text{Mg}(\text{JO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ enthält:
 bei 0° 10° 20° 35° 63° 100°
 6.8 6.4 7.7 8.9 12.6 19.3 pCt. wasserfreies Salz.

Wie man aus der beigegeführten Curvenzeichnung Fig. 1 sieht, liegt der Uebergangspunkt beider Hydrate bei etwa 13° ; bei 18° ist mithin

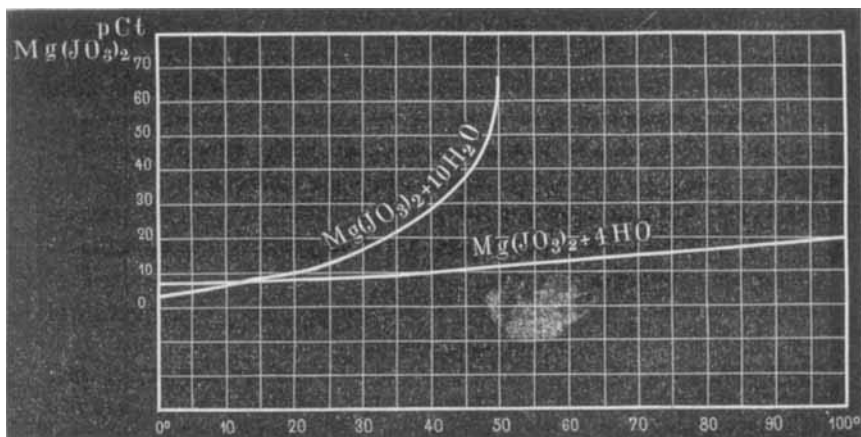


Fig. 1.

das Salz mit 10 Mol. Wasser das labile, das mit $4\text{H}_2\text{O}$ das stabile. Trotzdem lässt sich das wasserreichere Hydrat bei Zimmertemperatur in geschlossenem Gefässe ohne merkliche Veränderung monatelang aufbewahren; ist es aber sorglos bereitet, so bemerkt man schon nach einer Woche ein Verderben der Krystalle, nämlich den Zerfall in das wasserärmere Hydrat und dessen Lösung.

Modificationen von Magnesiumjodat mit noch geringerem Wassergehalt bilden sich als mikrokrystallinische Niederschläge bei dem Ueberhitzen gesättigter Lösungen; dieselben sind von uns nicht weiter untersucht worden. Werden diese Niederschläge bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zusammengebracht, so erscheinen sie darin, ebenso wie das wasserfreie Salz (entsprechend den Literaturangaben), »unlöslich«, thatsächlich findet dabei aber ein langsamer Uebergang in den hydratischen Zustand statt, und nach einigen Stunden oder Tagen ist eine völlige Auflösung erfolgt. Da sonach das wasserfreie Salz in Berührung mit kaltem Wasser nicht existirt, so kann man eine gesättigte Lösung desselben bei 18° auch nicht herstellen.

Zinkjodat.

Bei der so häufig auftretenden Aehnlichkeit zwischen Magnesiumsalzen und Zinksalzen hatten wir gehofft, die mit der vorerwähnten Verbindung gemachten Erfahrungen auf das Zinkjodat übertragen zu können, bei welchem die Uebersättigungserscheinungen besonders auffallend sind.

Das Zinkjodat, $Zn(JO_3)_2 + 2 H_2O$, bedarf nach Rammelsberg 114 Theile Wasser zu seiner Auflösung, gehört also bereits zu den schwerer löslichen Salzen. Man sollte denken, das Salz müsste sogleich zur Abscheidung gelangen, wenn Lösungen von Zinkchlorid und Natriumjodat vermischt werden. Dies geschieht jedoch nicht; mag die Mischung auch noch so concentrirt sein (beispielsweise 30 pCt. Zinkjodid enthalten), so ist eine Störung der Homogenität in der Kälte nicht wahrnehmbar; erst im Verlaufe vieler Stunden scheidet sich das schwerlösliche Zinkjodat in grösseren Krystallen ab. Erwärmt man aber die Mischung, so entsteht in wenigen Secunden ein dicker Krystallbrei, welcher von den plötzlich ausgeschiedenen Kryställchen des Zinksalzes gebildet wird.

Das Suchen nach einem wasserreichen Hydrate, dessen grössere Löslichkeit uns die beobachteten Erscheinungen verständlich gemacht haben würde, ist vergeblich gewesen; selbst unterhalb 0° hat sich kein derartiges Hydrat isoliren lassen; wohl trat Abscheidung krystallisirter Massen ein, aber dieselben enthielten kein Zinkjodat. Verwendet man an Stelle von Zinkchlorid Zinksulfat, so erhält man in dem Auftreten von krystallisirtem Natriumsulfat einen Beweis von dem Eintritt der gewünschten Reaction, aber das Zinkjodat bleibt in Lösung. Der Erfolg war derselbe, als man an Stelle von Natriumjodat freie Jodsäure im Ueberschuss anwandte.

Obwohl demgemäss die Existenz eines wasserreichen Hydrates im krystallisirten Zustande nicht nachgewiesen werden konnte, wird man zugeben müssen, dass das Zinkjodat ausser in der schwer lös-

lichen Form noch in einer ganz leicht löslichen Modification existirt, etwa so wie man sie bei dem Magnesiumjodat zwischen 40 und 50° beobachtet.

Calciumjodat.

Nach Gay-Lussac's Angaben enthält die gesättigte Lösung des Calciumjodates bei 18° 0.22 pCt., bei 100° 0.98 pCt. des Salzes; es erschien zweifelhaft, auf welche Modification sich diese Angabe bezieht. Rammelsberg¹⁾ hat ein Hydrat mit 6 H₂O, Ditte²⁾ ein solches mit 4 H₂O beobachtet; ausserdem kennt man die Substanz Ca(JO₃)₂ + H₂O, welche bei dem Erwärmen der Krystalle auf 100° zurückbleibt. Die Verbindung Ca(JO₃)₂ + 6 H₂O ist mit grosser Leichtigkeit in wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten; wir fanden den Wassergehalt zu 21.3 pCt., während die angegebene Formel 21.6 pCt. erfordert. Vergeblich haben wir uns aber bemüht, das Hydrat mit 4 H₂O zu gewinnen. Unter den von Ditte angegebenen Bedingungen (Erkalten einer heissen Mischung von Calciumnitrat- und Natriumjodat-Lösung) erhielten wir Substanzen, welche in ihrem Wassergehalt erheblich schwankten.

Versuch			Theorie für 4 H ₂ O.
I.	II.	III.	
4.3	18.6	20.9 pCt.	15.6 pCt.

Wir halten diese Substanzen für Gemenge und sind der Ansicht, dass die Existenz des Hydrates Ca(JO₃)₂ + 4 H₂O nicht sicher begründet ist.

Suspendirt man das Hydrat Ca(JO₃)₂ + 6 H₂O in Wasser und erwärmt die Mischung zum Sieden, so ist eine deutliche Umbildung bemerkbar. An die Stelle der prismatisch ausgebildeten Krystalle ist ein Haufwerk kleiner polyëdrischer Krystalle getreten, welche dem Hydrat Ca(JO₃)₂ + H₂O angehören; der Krystallwassergehalt wurde gefunden zu 4.2 pCt., er berechnet sich zu 4.4 pCt. der Substanz.

Von dem wasserreichen Hydrat Ca(JO₃)₂ + 6 H₂O ausgehend erhielten wir für die Löslichkeit folgende Werthe:

Die gesättigte Lösung enthielt

bei 0°	10°	18°	30°	40°	50°	54°	60°	
0.1	0.17	0.25	0.42	0.61	0.89	1.04	1.36	pCt. wasserfreies Salz.

Als man von dem wasserarmen Hydrat Ca(JO₃)₂ + H₂O ausging, enthielt die gesättigte Lösung

bei 21°	35°	40°	45°	50°	60°	80°	100°	
0.37	0.48	0.52	0.54	0.59	0.65	0.79	0.94	pCt. wasserfreies Salz.

¹⁾ Rammelsberg, Neueste Forschung 71.

²⁾ Ditte, Recherch. sur l'acide jodique Par. 1870, 66.

Bei 60° sind also die beiden Werthe für die Löslichkeit des Calciumjodates um etwa 50 pCt. von einander verschieden.

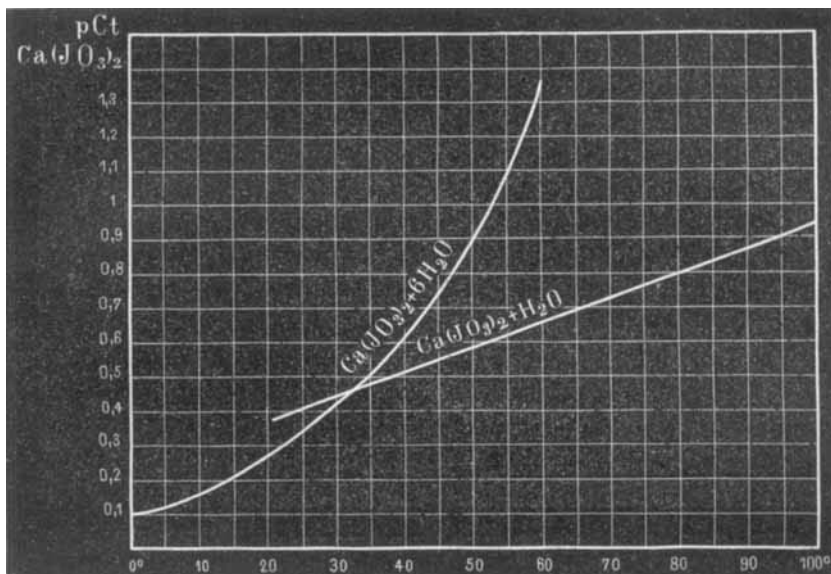


Fig. 2.

Wie man aus der Zeichnung Fig. 2 ersieht, liegt der Schnittpunkt beider Löslichkeitscurven bei etwa 32°; bei 18° ist die wasserreiche Modification im Gegensatz zu der wasserarmen stabil, während die letztere sich mit ihrer Lösung im labilen Gleichgewicht befindet, da sie daraus Krystallwasser aufzunehmen vermag.

Ueber die Bedingungen, unter welchen das wasserfreie Calciumjodat neben seiner gesättigten Lösung existirt, liegen keine genügenden Beobachtungen vor.

Charlottenburg, den 12. Juni 1897.

Berichtigung.

Jahrgang 30, Heft 11, S. 1356, Z. 28 v. o. lies: Lanser, Th. statt Lauser, Theodor.