

403. Alex. Naumann und Adolf Rücker: Ueber Löslichkeitsbeeinflussung des Silbernitrits durch Silbernitrat.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Giessen.]

(Eingegangen am 19. Juni 1905.)

1. Einleitung.

Die Concentration der gesättigten Lösung eines Salzes S sei  $C_s$ , d. h.  $C_s$  g seien in 1 L gelöst. Das Salz sei sehr schwer löslich und demnach als vollständig dissociirt anzunehmen in die einwerthigen Ionen A und B von der Concentration  $C_A$  und  $C_B$ , so ist  $C_A = C_B = C_s$  und das Löslichkeitsproduct  $C_A \cdot C_B = C_s^2$ .

Es werde nun in geringer Menge, also ein in Lösung ebenfalls völlig dissociirtes und kein Doppelsalz bildendes Salz mit einem gleichnamigen Ion von der Ionenconcentration  $C_A''$  zugesetzt, so sinkt, weil das Product der Ionenarten A und B gleich bleiben muss, die Ionenconcentration  $C_A$  auf  $C_A'$  und  $C_B$  auf  $C_B'$  durch Ausscheidung von Salz S, also in der Weise, dass auch  $C_A' = C_B'$  wird. Das Löslichkeitsproduct  $(C_A' + C_A'') \cdot C_B'$  gewinnt demnach den Ausdruck

$$(C_A' + C_A'')C_B' = C_s^2.$$

Sind  $C_s$  und  $C_A''$  durch den Versuch bestimmt, so lässt sich  $C_A'$  und damit die Löslichkeitsbeeinflussung berechnen. Eine Analyse der Lösung gestattet dann einen Vergleich der theoretischen Werthe mit den thatsächlichen.

Van't Hoff<sup>1)</sup> hat die vorstehende Beziehung ausführlicher entwickelt. Zu ihrer Prüfung hat er das erste Ergebniss nachstehender Versuche von W. Nernst<sup>2)</sup> über die Beeinflussung der Löslichkeit von Silberacetat durch Natriumacetat bei 16° aufgeführt. Die beiden anderen Versuchswerthe von Nernst weichen aber noch mehr von den nach van't Hoff berechneten ab. Deshalb wurden die Nernst'schen maassanalytisch ausgeführten Versuche von Rücker gewichtsanalytisch wiederholt und dabei der Einfluss der leichten Zersetzbarkeit des Silberacetats thunlichst beseitigt durch Anwendung einer schnell fördernden Schüttelvorrichtung, wobei die Reactionsflaschen in einem grossen Gefäss mit Wasser von 16° gedreht wurden. Die Versuchsergebnisse zeigen den gleichen Verlauf, wie die Nernst'schen.

<sup>1)</sup> J. H. van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, deutsch bearbeitet von Th. Paul, 1897, S. 4.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 4, 378 [1889].

Molare Löslichkeit des Silberacetats im Liter bei Zusatz von Natriumacetat in Vielfachen der molaren Löslichkeit des Ersteren in reinem Wasser.

Zugesetztes Natriumacetat in Molen bei den Versuchen von		Gelöst bleibendes Silberacetat nach Versuchen von		Nach van't Hoff berechnete Löslichkeit aus den Werthen von	
Nernst	Rücker	Nernst	Rücker	Nernst	Rücker
0	0	0.0603	0.0569	0.0603	0.0569
1. 0.0603	1. 0.0569	0.0392	0.03748	0.0370	0.0350
2. 0.0603	2. 0.0569	0.0280	0.02787	0.0250	0.02357
4. 0.0603	4. 0.0569	0.0208	0.01973	0.0147	0.0134

Daher schien es nicht überflüssig, die einfache van't Hoff'sche Gleichung auf ein Salz anzuwenden, das bei geringerer Löslichkeit, also durch grössere Verdünnung eine weitergehende Dissociation vermuthen lassen durfte, und dessen analytische Bestimmung eine verhältnissmässig grosse Genauigkeit versprach. Als voraussichtlich geeignet bot sich das Silbernitrit und dessen Löslichkeitsbeeinflussung durch Silbernitrat<sup>1)</sup>.

## 2. Löslichkeit des Silbernitrits bei 18°.

a) Darstellung von reinem Silbernitrit. — Durch Vermischen concentrirter Lösungen von Silbernitrat und Kaliumnitrit (puriss. fus. Merck) wurde das Silbernitrit als gelblich-weisser Niederschlag gewonnen, und zwar Silbernitrit I bei Ueberschuss von Silbernitrat und Silbernitrit II bei Ueberschuss von Kaliumnitrit und ferner Silbernitrit III als wachsgelbe Nadeln, erhalten durch Umkrystallisiren des pulverförmigen aus heissem Wasser, unter Einleiten von salpetriger Säure, weil andernfalls ein beträchtlicher Theil des Silbernitrits sich unter Schwärzung zersetzte. Die Silbergehalte waren folgende: Silbernitrit I: 69.94 pCt.; Silbernitrit II: 70.00 pCt.; Silbernitrit III: 70.07 pCt.; für  $\text{AgNO}_2$  berechnen sich 70.09 pCt.

b) Bestimmung der Löslichkeit. — Etwa 3 g Silbernitrit wurden mit 130 ccm Wasser von 18° geschüttelt in Cylindern von ungefähr 200 ccm Inhalt mit eingeschliflenen Glasstöpseln, die nach der Füllung mit Paraffin überzogen worden waren. Die Temperatur von 18° lieferte ein Wasserbad von etwa 240 L Inhalt, welches in einem Raum von ziemlich constanter Temperatur von etwa 13° steht und durch einen mit Gasdruckregulator versehenen Brenner auf 18° erhalten wurde, welche Temperatur sich während der Dauer

<sup>1)</sup> Betreffende Versuche hatte Alex. Naumann schon durch Eberhard von Behr (Dissertation, Giessen, 1898) anstellen lassen, deren Genauigkeit aber besonders bei dem damaligen Mangel eines geeigneten Thermostaten nur eine beschränkte sein konnte, weshalb sie mit besseren Hilfsmitteln wiederholt worden sind.

eines Versuchs um nicht mehr als 0.2° änderte. Das Schütteln besorgte ein Elektromotor, der eine Welle innerhalb des Wasserbades dreht, auf der die Flaschen durch ihre Mitte fassende Halter befestigt sind. Das Schütteln dauerte 4 Stunden, damit man der Sättigung sicher ist, die nach besonders angestellten Versuchen auch schon in 2 Stunden erreicht war. Dann wurde in 100 ccm Lösung das Silber bestimmt.

Hiernach betrug die Löslichkeit des reinen Silbernitrits bei 18° im Liter für Präparat I: 3.1787 g und 3.1808 g; für II: 3.1841 g und 3.1819 g; für III: 3.1829 g und 3.1851 g. Sie ist im Mittel 3.1823 g oder 0.02067 Mole.

### 3. Löslichkeit des Silbernitrits bei Gegenwart von Silbernitrat bei 18°.

Festes Silbernitrat wurde in gleicher Molzahl, in der sich Silbernitrit in 100 ccm Wasser löst, ferner einfache Bruchtheile und einfache Vielfache deraelben zu überschüssigem Silbernitrit gefügt und mit genau 100 ccm Wasser versetzt, wonach sich das Silbernitrat vollständig auflöste beim Schütteln in oben unter 2b) beschriebener Weise.

Zur gewichtsanalytischen Silberbestimmung als Silberchlorid nach Gooch wurden je nach der Concentration 50 ccm oder 75 ccm der erhaltenen Lösung verwendet. Diese waren unmittelbar aus dem Versuchsgefäß filtrirt worden durch einen Wattebausch in dem aufsteigenden Schenkel einer in die Flüssigkeit tauchenden U-Röhre, welcher in die eine Durchbohrung eines nach Abnahme des Glasstopfens auf das Versuchsgefäß eingesetzten Korks lief. Durch die zweite Durchbohrung des Korks ging ein kurzes Glasrohr zum Einpressen von durch Watte filtrirter Luft, durch welche die Flüssigkeit durch das U-Rohr gedrückt wurde und durch dessen Wattebausch filtrirt aus dem zweiten Schenkel in ein untergestelltes Becherglas ausfloss.

Der gefundene Silbergehalt, vermindert um den Silbergehalt des zugesetzten Silbernitrats, gab das als Silbernitrit gelöst bleibende Silber. Die folgenden Zahlen sind aus den Beobachtungsergebnissen auf 1 L berechnet in Grammolekülen.

Molare Löslichkeit des Silbernitrits im Liter.

Zugesetztes Silbernitrat in Molen zu einem Liter Lösung	Gelöst bleibendes Silbernitrit		
	gefunden	berechnet	
		nach van't Hoff	ebenso unter Berücksichtigung der Dissociation des Silbernitrats
0.00000	0.02067	—	—
0.00258 = $\frac{1}{8}$ . 0.02067	0.01975	0.01943	0.01946
0.00517 = $\frac{1}{4}$ . 0.02067	0.01900	0.01826	0.01846
0.01033 = $\frac{1}{2}$ . 0.02067	0.01689	0.01615	0.01639
0.02067 = 1 . 0.02067	0.01435	0.01281	0.01335
0.04134 = 2 . 0.02067	0.01168	0.00843	0.00939
0.08268 = 4 . 0.02067	0.00961	0.00490	0.00373

Mit der oben besprochenen Gleichung van't Hoff's für die Löslichkeitsbeeinflussung durch gleichnamige Ionen stimmen also ebensowenig die Versuche mit schwerlöslichem Silbernitrit gegenüber Silbernitrat wie diejenigen von Nernst und Rücker mit dreimal löslicherem Silberacetat gegenüber Natriumacetat. Gleiches lehren auch die ebenfalls mit einwerthigen Ionen ausgeführten Untersuchungen von A. A. Noyes <sup>1)</sup> mit Silberbromat gegenüber Silbernitrat und Kaliumbromat, mit Thalliumbromid gegenüber Thalliumnitrat und Salzsäure, mit Thalliumsulfocyanat gegenüber Thalliumnitrat und Kaliumsulfocyanat, welche durchgehends Abweichungen nach derselben Richtung zeigen wie die obigen Versuche.

Auch bei Berücksichtigung der nicht völligen Dissociation des zugesetzten Silbernitrats <sup>2)</sup> zeigt sich immer noch eine beträchtliche gleichsinnige Abweichung, zunehmend mit zunehmendem Zusatz. Diese Abweichung bleibt auch dann noch erheblich, wenn man auch für das Silbernitrit einen gleichen Dissociationsgrad in Rechnung setzt wie für gleichconcentrirte Lösungen von Silbernitrat.

Zur Erklärung der Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werthen könnte man auch an die Bildung von Doppelsalzen denken. Doch ist es höchst unwahrscheinlich, dass eine solche in all den erwähnten Fällen gleichermaassen stattgefunden habe. Zudem trat beim Krystallisiren von Gemischen von Lösungen des Silbernitrits und Silbernitrats unter dem Mikroskop ausser den leicht unterscheidbaren Formen der beiden Salze keine dritte auf.

Es zeigt sich auch hier, dass die Theorie der elektrolytischen Dissociation zwar im Ganzen und Grossen ein annehmbares übersichtliches Bild von den beobachteten Erscheinungen gewährt, dass aber die gefundenen thatsächlichen Grössenbeziehungen keine so durchgreifende Uebereinstimmung zeigen, um nicht das Hereinspielen noch anderer Umstände vermuthen zu lassen. Die wirklichen Verhältnisse bieten mitunter Abweichungen, deren befriedigende Erklärung vielfach noch aussteht, aber in erster Linie die Mehrung sorgfältig beobachteter Grössenbeziehungen voraussetzt und vielleicht in Verbindungen mit dem Lösungsmittel gefunden werden dürfte.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 1890, 6, 246 bis 249.

<sup>2)</sup> Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, 159.