

Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Von **G. Adolf Raupenstrauch.**

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Dr. A. Lieben.)

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1885.)

Die Kenntniss der Löslichkeit chemischer Verbindungen, insbesondere in Wasser, hat für den Chemiker in praktischer und theoretischer Hinsicht vielfachen Werth. Sie gibt uns nicht nur oft ein Mittel zur Trennung und Reinigung, sowie ein gutes Kriterium zur Erkennung mancher Substanzen an die Hand, sondern ist auch für den Ausbau einer befriedigenden Theorie der Lösungen, welche ja derzeit noch eine offene Frage bildet, unentbehrlich. Wiewohl nun die Literatur auf diesem Gebiete namentlich in letzterer Zeit ziemlich stark angewachsen ist, so fehlt uns dennoch bei vielen Salzen eine genaue Einsicht in die Löslichkeitsverhältnisse derselben. Viele, selbst von bedeutenden Experimentatoren gemachte Angaben zeigen grosse Abweichungen von einander, wodurch dieselben unverlässlich erscheinen. Die Erklärung dafür dürfte in den zahlreichen Fehlerquellen bei Löslichkeitsbestimmungen, welche nicht immer entsprechend berücksichtigt wurden und meist in der angewandten Methode lagen, zu suchen sein.

Die Hauptschwierigkeit bei Löslichkeitsbestimmungen ist die, dass die Lösung für die betreffende Temperatur vollkommen gesättigt, aber nicht übersättigt sei. Um dies zu erreichen, pflegte man meist in folgender Weise vorzugehen: Man brachte das Lösungsmittel mit einem Überschuss des betreffenden Salzes in einem geschlossenen oder selbst offenen Gefässe zusammen und liess dasselbe in einem auf die gewünschte Temperatur angeheizten

Luft- oder Wasserbade durch längere Zeit stehen. Hierbei pflegte man das Gefäß von Zeit zu Zeit mit der Hand umzuschütteln. Oder man bereitete eine Lösung bei höherer Temperatur und liess dieselbe im Bade unter zeitweiligem Umschütteln auf die gewünschte Temperatur abkühlen. Wie lange es nun in beiden Fällen dauern kann, bis die Lösung für die gewünschte Temperatur genau gesättigt ist, dürfte bei den verschiedenen Salzen verschieden sein. Man erhält in dem ersten Falle leicht ungesättigte Lösungen; was den zweiten Fall anbelangt, so hat beispielsweise Limpricht gefunden,¹ dass eine auf diese Weise erhaltene Lösung nach Monaten Kryställchen ausschied, dass sie also noch immer übersättigt war. Es erhellt hieraus, wie schwierig es ist, nach diesen Methoden übereinstimmende Resultate zu erhalten. Die Ursache dieser Erscheinungen^{ist} ist jedoch un schwer zu finden. Lässt man irgend ein Salz mit einem Lösungsmittel, welches specifisch leichter ist als das Salz, stehen, so wird letzteres nach kurzer Zeit auf den Boden sinken. Es kommt dann nur der obere Theil der Salzschi chte mit dem Lösungsmittel in Wechselwirkung. An der Berührungsf läche wird sich eine Schichte der Lösung bilden, welche nunmehr das Lösungsmittel von dem Salz beinahe völlig trennt. Das Lösen kann dann nur durch den lange dauernden Process der Diffusion des Lösungsmittels zum Salz weiterschreiten. Dass auf diese Weise nur sehr langsam oder vielleicht nie das Gleichgewicht der Anziehungskräfte zwischen Lösungsmittel und Salz, also ein Zustand der Sättigung, erreicht werden kann, ist wohl nahe liegend. Aber auch wenn von Zeit zu Zeit geschüttelt wird, ist der Process des Lösens während der Ruhe ein ähnlich verlangsamter. Die Folge davon ist, dass das Experiment erstens lange Zeit erfordert und dass zweitens die Temperatur für die Dauer desselben schwer constant erhalten werden kann.

Victor Meyer hat nun zwar ein ebenso elegantes als einfaches Verfahren zur Bestimmung der Löslichkeit angegeben.² Um der Übersättigung vorzubeugen rührt er mit einem scharfkantigen Glasstabe die Lösung mit einem Überschuss des Salzes in einem

¹ Berichte d. deutsch. chem. Ges. in Berlin. 8, 350.

² Berichte d. deutsch. chem. Ges. in Berlin. 8. II 998.

hiez u construirten Apparate heftig um und filtrirt schliesslich durch ein in den Apparat eingeschaltetes trockenes Filter. Diese Methode dürfte aber nur für leichter lösliche Substanzen mit Vortheil anzuwenden sein. Auch hat sie, da zur Erhaltung einer constanten Temperatur Dämpfe verschieden hoch siedender Flüssigkeiten benützt werden, den Übelstand, dass man nicht leicht jede beliebige Temperatur erhalten kann.

Um nun in allen Fällen, auch bei schwer löslichen Salzen, in kurzer Zeit zu einer genau gesättigten Lösung zu gelangen, muss man hauptsächlich darnach trachten, die Salztheilchen mit dem Lösungsmittel in innigen Contact zu bringen, dem Lösungsmittel also eine grosse Oberfläche des Salzes zur gegenseitigen Einwirkung bieten. Letzteres erreicht man wohl am besten dadurch, dass man das fein gepulverte Salz mit dem Lösungsmittel mit Hilfe einer constanten Maschinenkraft schüttelt. Durch die dadurch bewirkte Multiplication der Berührungspunkte zwischen Salz und Lösungsmittel wird die Dauer des Experimentes auf das möglichste Minimum herabgemindert. Da man das Schütteln in einem Luftbade, in welchem sich eine beliebige Temperatur durch Regulatoren constant erhalten lässt, vornehmen kann, so sind damit die hauptsächlichsten Bedingungen für die Herstellung genau gesättigter Lösungen gegeben.

Dass es dann bei den Versuchen auf die chemische Reinheit der angewandten Materialien, sowie auch insbesondere auf die genaue quantitative Bestimmung des in der Lösung enthaltenen Salzes ankommt, braucht wohl nicht gesagt zu werden. Von den angedeuteten Principien ausgehend benützte ich zur Bestimmung der Löslichkeit folgende

Method e.

Zum Schütteln des Gefässes für das Salz und Lösungsmittel bediente ich mich eines Apparates, welchen Herr Prof. Lieben für diese und geplante ähnliche Untersuchungen in dem hiesigen Laboratorium aufstellen liess. Die Construction des Apparates ist folgende: Ein Gasmotor setzt mittelst einer Transmission eine excentrische Scheibe in Rotation, welche einen Schlitten an zwei eisernen Führungsstangen hinauf und hinunter bewegt. Die Bläuelstange, welche die Bewegung des Excenters auf den

Schlitten überträgt, ist in einem radialen Schlitz des ersteren verschiebbar und in jeder Lage durch eine Schraube festzuhalten. Dadurch ist es ermöglicht, den Hub des Schlittens innerhalb jener Grenze zu variiren, welche durch die Länge des Schlitzes gegeben ist, so dass der Weg, welchen der Schlitten zu durchlaufen hat und damit die Geschwindigkeit desselben vergrössert und verringert werden kann. Der Schlitten ist so eingerichtet, dass mit Hilfe verschieden grosser Ringe, welche an zwei Verbindungsstangen verstellbar sind, verschieden grosse und auch gleichzeitig mehrere Flaschen geschüttelt werden können. Dadurch wird der Apparat für die mannigfachen Zwecke, wie sie in einem Laboratorium vorkommen, verwendbar. Die Dimensionen der Transmission sind so gewählt, dass bei mittlerer Geschwindigkeit des Rades am Motor der Schlitten ungefähr 150mal in der Minute hinauf- und hinunterläuft. Dadurch wird der Inhalt des Gefässes beständig durcheinander geschüttelt. Dieser Theil des Apparates dient für Bestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur des Arbeitsraumes.

Für Bestimmungen bei höheren Temperaturen dient ein Luftbad, welches nach dem Principe der Lothar Meyer'schen Luftbäder,¹ durch den Mechaniker Bühler in Tübingen ausgeführt wurde.

Da das Luftbad eine beträchtliche Höhe (84 Ctm.) hat, so musste man besorgen, dass die Temperatur in demselben oben und unten verschieden sein werde. In der That zeigt das Thermometer bei höheren Temperaturen am Boden des Luftbades etwa vier Centesimalgrade mehr als oben. Um diese Verschiedenheit auszugleichen, ist auf dem Deckel über den Öffnungen für den Austritt der Heizgase eine drehbare Scheibe angebracht, welche in Grösse und Lage übereinstimmende Öffnungen hat, wie die Wand des Deckels. Durch Drehen dieser Scheibe kann man die Öffnungen im Deckel mehr oder weniger schliessen und dadurch den Abzug der Heizgase reguliren. Auf diese Weise gelingt es, die Temperatur im Luftbade trotz der Grösse desselben oben und unten bis auf eine minimale Differenz gleichmässig und constant zu erhalten, was ein Beweis für die ausgezeichnete Construction

¹ Berichte d. deutsch. chem. Ges. in Berlin 16. 1087—92.

dieser Bäder ist. Diese Differenz kommt bei dem Umstande, dass das Gefäß in dem Bade beständig bewegt wird, wodurch sich in demselben eine constante Temperatur herstellt, nicht störend in Betracht.

Um den Zufluss des Gases zum Flammenkranze zu reguliren, wird dasselbe durch einen Membranendruckregulator und dann durch einen Bunsen'schen Regulator geleitet. Der letztere ist durch einen Tubus des Deckels in das Luftbad eingesenkt.

In den Wänden des Luftbades sind auf drei Seiten in verschiedenen Höhen kleine doppelte Fensterchen aus Glimmer angebracht. Die Glimmerscheiben sind in einem Messingparallelepiped befestigt, welches in die Öffnung der Wand genau eingeschliffen ist. Durch diese Fensterchen kann man an entsprechend aufgehängten Thermometern die Temperatur, sowie etwaige in dem Luftbade vorzunehmende Operationen beobachten.

Das Schütteln des Gefässes in dem Luftbade geschieht in der Weise, dass in die untere Scheibe des Schlittens eine Messingstange eingeschraubt ist, welche sich in einer Stopfbüchse des Deckels auf- und abbewegt. An der Messingstange ist unten eine doppelarmige Klammer befestigt, mit welcher die zu schüttelnden Gefässe an dem Halse festgehalten werden. Der Stopfen derselben ist durch eine Schlinge aus Kupferdraht versichert.

Die Ausführung der Bestimmungen ist einfach. Der Deckel des Luftbades wird nach dem Schütteln an dem Messingstabe emporgehoben und mittelst eines Hakens an dem Schlitten festgehalten; dann wird rasch der Kupferdraht mit einer scharfen Zange durchschnitten, der gläserne Stöpsel des Gefässes geöffnet und an Stelle desselben ein Korkstöpsel eingesetzt. Dieser ist dreimal durchbohrt. In der einen Bohrung trägt er ein Thermometer, in der zweiten ein kurzes Glasröhrchen, an welchem ein Kautschukschlauch sitzt, und in der dritten Bohrung ein Glasrohr, welches bis in die Lösung taucht. Dieses Glasrohr ist oben zweimal rechtwinklig umgebogen und läuft in eine Erweiterung aus. An dieser erweiterten Stelle ist von Aussen ein doppeltes Filtrirpapier und zur Festigung desselben eine Leinwand sorgfältig angelegt; darüber ist ein Kautschukring gezogen. Über diesen Kautschukring und somit über das Filter ist ein anschliessendes Glasrohr gestülpt, welches nach unten trichter-

förmig ausgezogen ist. Dasselbe wird durch einen Kork in das Gefäss, welches die filtrirte Lösung aufnehmen soll, eingesetzt. Indem man nun durch den erwähnten Kautschukschlauch auf die Oberfläche der Lösung bläst, wird dieselbe durch das umgebogene Rohr und durch das Filter in das Vorlagegefäss gedrückt. Diese Methode des Filtrirens hat sich sehr gut bewährt. Man filtrirt rasch und kann selbst schwer filtrirbare Substanzen klar erhalten. Der Filtrirapparat sowie das Vorlagegefäss, welches früher getrocknet und gewogen war, befanden sich während des Schüttelns in dem Luftbade, um die Temperatur desselben anzunehmen. Da während des Filtrirens bei hohen Temperaturen etwas von dem Lösungsmittel verdampft, so wird in den Stopfen, mit welchem das trichterförmige Rohr in dem Vorlagegefäss festgehalten wird, durch eine zweite Bohrung ein gewogenes Chlorecalciumröhrchen eingesetzt. Die Gewichtszunahme desselben wird zu dem Gewichte der Lösung hinzugerechnet. Doch ist diese Vorsichtsmaßregel nur bei hohen Temperaturen nothwendig, da bei niederen die Menge des verdampften Wassers eine verschwindend kleine ist.

Es war nun zu erwarten, dass die Temperatur in dem geschüttelten Gefässe sich durch die Reibung der Flüssigkeits- und Salztheilehen erhöhen werde. Die Versuche haben ergeben, dass das Thermometer nach Beginn des Schüttelns in dem Gefässe um einige Zehntel, in einzelnen Fällen sogar über einen Grad, je nach der Menge des Salzüberschusses, der Grösse des Gefässes und der Natur des Salzes mehr zeigt, als die Temperatur im Luftbad beträgt. Nach etwa ein viertel- bis halbstündigem Schütteln bleibt dann die Temperatur stationär, sofern sich dieselbe im Luftbade nicht ändert. Während des Filtrirens, das innerhalb des Luftbades vorgenommen wird, kann man die Temperatur der Lösung an dem mit dem Filtrirapparat eingesenkten Thermometer ablesen. Es hat sich hiebei gezeigt, dass es nicht nöthig ist, während des Filtrirens den Deckel des Luftbades aufzusetzen, da in der kurzen Dauer desselben eine Abkühlung nicht zu beobachten ist. Nach dem Filtriren wird das Gefäss mit der Lösung durch einen genau eingeriebenen Glasstöpsel geschlossen, neben der Wage erkalten gelassen und dann gewogen. In der gewogenen Lösung wird das Salz auf entsprechende Weise quantitativ bestimmt.

Um nun sicher zu sein, dass jedesmal die Lösung für die Bestimmung wirklich genau gesättigt war, benützte ich folgende zwei Methoden, welche sich gegenseitig controliren:

Das Lösungsmittel wurde mit einem Überschuss des Salzes bei niederer Temperatur zusammengebracht, in dem Luftbade auf die gewünschte höhere Temperatur erwärmt und geschüttelt. Bei diesem Verfahren, das ich im Folgenden als Erwärmungsmethode bezeichnen will, gelangt man bei Substanzen, deren Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, von einer ungesättigten zu einer gesättigten Lösung. Hier wäre es möglich, dass die Lösung nicht ganz gesättigt bliebe.

Zur Controle dafür wurden Bestimmungen ausgeführt, indem die Lösung bei höherer Temperatur gesättigt, auf die gewünschte abkühlen gelassen und geschüttelt wurde. Nach dieser Abkühlungsmethode könnte die Lösung übersättigt bleiben. Wenn es nun, wie bekanntlich Gay Lussac zum erstenmale ausgesprochen hat, bei einer bestimmten Temperatur unter gleichem Druck für ein Salz und dasselbe Lösungsmittel nur einen Sättigungspunkt gibt und wenn die Resultate dieser beiden Methoden miteinander übereinstimmen, so kann man sicher sein, dass man diesen Sättigungspunkt erreicht hat. Aus meinen Versuchen hat sich ergeben, dass ein bis anderthalbstündiges Schütteln in beiden Fällen die gleiche Löslichkeitszahl gibt. Ob ein grösserer oder geringerer Überschuss an Salz vorhanden ist, hat bei den von mir untersuchten Salzen keinen Einfluss auf das Resultat.

Auf die besprochene Weise gelingt es also, in etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden zu verlässlichen Resultaten zu gelangen, wie sie nach früheren Methoden in mehreren Tagen oder selbst Wochen nicht erhalten werden konnten.

Im Folgenden theile ich die von mir ausgeführten Bestimmungen mit. Da bei vielen der bisher gemachten Angaben über Löslichkeitsbestimmungen die Berechnungen theils auf 100 Theile der Lösung, theils auf 100 Theile Wasser bezogen sind, wodurch ein directer Vergleich erschwert ist, so habe ich, wie A. Etard¹, um in Zukunft ein gleichmässiges Vorgehen der Chemiker zu erwirken, vorgeschlagen hat, die Gewichtstheile Salz, welche mit

¹ Compt. rend. 98. 995. 1276.

hundert Gewichtstheilen des Lösungsmittels eine gesättigte Lösung bilden, als Löslichkeitszahl angeführt. Da es bei krystallwasserhaltigen Salzen ohnehin nicht sicher ist, mit wie vielen Molekülen Krystallwasser das Salz in der Lösung enthalten ist, so habe ich immer das krystallwasserfreie Salz in Rechnung gezogen.

Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet.

Chlornatrium.

Die Löslichkeit dieses Salzes ist vielfach mehr oder weniger genau untersucht worden. Fuchs gibt an¹, dass es bei allen Temperaturen gleich löslich sei und dass 100 Theile Wasser 37 Theile reinen Chlornatriums lösen. Alle späteren Versuche haben eine mit der Temperatur steigende Löslichkeit ergeben. Doch zeigen die Resultate verschiedener Forscher mitunter erhebliche Differenzen. In der Tabelle I habe ich einige Angaben zusammengestellt.

H. Kopp hat für die Löslichkeit des Chlornatriums die Formel berechnet:

$$S = 35.48 + 0.024748 t - 0.00011000 t^2 + 0.0000026555 t^3.$$

A. E. Nordenskjöld gibt eine logarithmische Gleichung an:

$$\text{Log} S = -0.4484 + 0.0105 \left(\frac{t}{100} \right) + 0.0319 \left(\frac{t}{100} \right)^2$$

L. C. de Coppet hat eine Gerade von der Formel:

$$S = 34.359 + 0.0527 t$$

gefunden.

Aus seinen Versuchen hat Andreae die Formel berechnet:

$$S = 35.63 + 0.007889 (t - 4) + 0.0003113 (t - 4)^2$$

Ich habe die Löslichkeit dieses Salzes nach der oben beschriebenen Methode untersucht. Für die Bestimmungen wurde

¹ Kastner's Archiv für die gesammte Naturlehre. Bd. 7.

ein durch mehrmalige Krystallisation, während welcher das Salz häufig umgerührt wurde, gereinigtes natürliches Chlornatrium verwendet. In demselben liessen sich mit Hilfe der gewöhnlichen Reagentien keine fremden Bestandtheile nachweisen. Ausserdem wurden noch einige Controlversuche mit reinem Chlornatrium, direct aus einem schönen natürlichen Krystall genommen, gemacht.

Da es bei dem Chlornatrium, wegen des Verknisterns desselben, nur schwer gelingt die letzten Spuren von Feuchtigkeit ohne Verlust an Salz zu entfernen, so benützte ich für die Bestimmung des Gehalts der Lösung folgendes Verfahren: In ein dünnwandiges Gläschen mit weitem Halse ist ein Glasstöpsel eingerieben, in welchen zwei Glasröhrchen eingeschmolzen sind. Das eine derselben reicht in das Gefässchen bis nahe zu der Oberfläche der Lösung. Mittelst einer Luftpumpe wird nun durch das zweite Röhrchen ein Luftstrom durchgesaugt, welcher also beständig auf die Oberfläche der Lösung bläst. Derselbe ist in einer Schwefelsäurewaschflasche getrocknet und in einem spiralförmig gewundenen Rohr aus Glas vorgewärmt. Das Spiralarohr, sowie das Abdampfgläschen befinden sich in einem Luftbade, dessen Temperatur nahe dem Siedepunkt der abzdampfenden Lösung erhalten wird. Der durch den erwärmten Luftstrom fortgerissene Wasserdampf aus der Lösung wird in einem Rohr durch einen Tubus der Wand des Luftbades abgeleitet und in einer Vorlage condensirt. Durch Prüfen dieses Destillates kann man sich die Gewissheit verschaffen, ob etwa Spuren des Salzes mitgerissen wurden. Ich habe solches jedoch niemals beobachtet. Ist das Wasser zum grössten Theile verdampft, so steigert man die Temperatur des Luftbades allmählig bis auf etwa 200° C. Bei dieser Temperatur entweichen die letzten Spuren Feuchtigkeit. Alsdann wird das Gläschen mit dem Salzurückstand rasch aus dem Luftbade genommen, mit einem gewöhnlichen eingeriebenen Glasstöpsel verstopft, in einem Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Diese Operation wird wiederholt bis zur Gewichtconstanz des Abdampfrückstandes. Auf diese Weise gelingt es eine Lösung in verhältnissmässig kurzer Zeit ohne Verlust an Salz einzudampfen.

Tabelle I.

Temp.	Löslichkeitszahlen nach:								
	Möller ¹	Poggiale ²	Kopp ³	Gay Lussac ⁴	Nordensk- jöld ⁵	Unger ⁶	Fehling ⁷	De Coppet ⁸	Andrae ⁹
-15	..	32.73		35.7	35.630
-10	..	33.49		35.5	
-5	..	34.22		35.71	
0	35.59	35.52		36.12	..		
"		
"		
1.2		
1.5	33.6		35.630
4.0		
5.0	..	35.63		
9.0	35.72	35.74			35.695
10.0		
13.75	35.8		
13.89	35.81		
14.0		
15.0	35.69	35.87		
16.9	35.88		
20.0	35.78		35.825
25.0	..	36.13	35.7		

Tabelle II.

Gereinigtes natürliches Chlornatrium.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·5	35·575*	35·575	0·5	35·610	35·575
4·1	35·646	35·610	0·7	35·637	35·577
9·0	35·651	35·670	4·2	35·607	35·611
17·6	35·750	35·808	10·5	35·699	35·691
44·5	36·506*	36·506	35·6	36·251	36·230
55·7	36·887	36·916	65·2	37·292	37·318
69·2	37·503*	37·503			

Tabelle III.

Natürliches Chlornatrium.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
16·2	35·754	35·783	14·8	35·776	35·758
67·8	37·384	37·437	64·6	37·246	37·291

Um zu erfahren, ob die Resultate nach beiden Methoden miteinander übereinstimmen, habe ich bei dem Chlornatrium, sowie bei den folgenden Salzen aus einigen Zahlen je einer Methode in der üblichen Weise eine Gleichung von der Form $S = a + bt + ct^2 + dt^3 \dots$, worin S die Löslichkeit für die Temperatur t , a die Löslichkeit bei der niedersten Temperatur und b, c, d die Constanten für die Löslichkeitszunahme bezeichnen, berechnet. Mit dieser Gleichung sind dann die Löslichkeiten für die zweite Methode berechnet.

Für das Chlornatrium ist die Formel, aus den mit * bezeichneten Zahlen der Tabelle II für die Erwärmungsmethode berechnet, folgende:

$$S = 35 \cdot 575 + 0 \cdot 0088588 (t - 0 \cdot 5) + 0 \cdot 00027955 (t - 0 \cdot 5)^2.$$

Mit dieser Gleichung sind die Zahlen der dritten und sechsten Spalte in den Tabellen II und III berechnet. Die Übereinstimmung ist für beide Methoden sowohl bei dem gereinigten als dem direct aus dem Krystall genommenen Chlornatrium sehr befriedigend.

Mit derselben Formel berechnet ist die Löslichkeit des Chlornatriums für je 10° folgende:

Tabelle IV.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	35·571	
10	35·684	0·0113
20	35·853	0·0169
30	36·079	0·0226
40	36·361	0·0282
50	36·699	0·0338
60	37·091	0·0392
70	37·541	0·0450
80	38·046	0·0505

Diese Zahlen stimmen mit den von *Andrae*¹ in der Tabelle I angegebenen gut überein. Nur sind meine Bestimmungen bei etwa 0° etwas niedriger als die von *Andrae*. Derselbe sagt, dass nach seinen Versuchen die Löslichkeit des Chlor-

¹ Die angeführten Bestimmungen *Andrae*'s wurden vor Kurzem ausgeführt. Das Princip, nach welchem *Andrae* verfuhr, ist dasselbe, wie das hier entwickelte. Nur ist die Art der Ausführung bei ihm eine andere. Zur Zeit, als mir die Abhandlung desselben zu Handen kam, war ein grosser Theil meiner Bestimmungen in der hier besprochenen Weise ausgeführt. Da unter diesen auch die des Chlornatriums enthalten waren und dieselben im Allgemeinen eine Bestätigung der von *Andrae* gemachten Angaben sind, so habe ich keinen Anstand genommen, dieselben hier anzuführen. Von der geplanten Untersuchung einiger anderer Salze sah ich ab, als ich dieselben in der Arbeit *Andrae*'s behandelt fand. Auch habe ich desshalb die Versuche über Chlornatrium auf eine geringere Zahl beschränkt als ursprünglich geplant war.

natriums von 0—4° constant sei. Nun ist aber bei dem Chlor-natrium die Löslichkeitszunahme von 0—4° so gering, dass sie beinahe in die Grenze der Beobachtungsfehler fällt, wesshalb es gerade bei diesem Salz trotz der grossen Schärfe, mit welcher *Andreae* die Bestimmungen machte, schwer nachzuweisen ist, ob die Löslichkeitsverhältnisse bis 4° anderer Art sind, als bei höheren Temperaturen. Die bei höheren Temperaturen gemachten Bestimmungen weichen von denen *Andreae's* nur ganz unmerklich ab, so dass also diese übereinstimmenden Angaben der Wahrheit sehr nahe kommen dürften.

Calciumsulfat.

Auch dieses Salz ist in Bezug auf seine Löslichkeit vielfach untersucht worden. Die von verschiedenen Forschern angegebenen Zahlen zeigen aber mitunter ganz erhebliche Differenzen, welche darauf hinweisen, wie schwierig es nach den üblichen Methoden gerade bei schwerlöslichen Salzen war, normal gesättigte Lösungen zu erhalten. So fand *Buchholz*¹, dass sich ein Theil Gyps in 460 Theilen kalten und ebensoviel heissen Wassers auflöse, während *Giese* angibt¹, dass sich ein Theil Gyps in 380 Theilen kalten und in 388 Theilen kochenden Wassers löse. *Tipp* sagt², dass sich Gyps (CaO, SO₃ + 2 HO) bei 15 bis 20° in dem 388fachen Gewichte Wasser, Anhydrit (CaO, SO₃) bei derselben Temperatur in dem 492fachen Gewicht Wasser löse; beide Lösungen trüben sich nicht bei dem Erwärmen, sondern erst bei dem Verdampfen von Wasser. Bei dem nachherigen Erkalten bilden sich übersättigte Lösungen.

Ausser diesen ziemlich oberflächlich ausgeführten Bestimmungen liegen noch Angaben von *A. H. Church*³, *Lecoq de Boisbaudran*⁴, *A. Cossa*⁵, *Poggiale*⁶, *Marignac*⁷, *Haver Droeze*⁸, über die Löslichkeit des Gypses in Wasser vor. Ich

¹ Gmelin's Handbuch der Chemie, 5. Aufl. 1853, 2. Bd. S. 186.

² Vierteljahresschrift pr. Pharm. III, 506, Jahresberichte 1854. S. 325.

³ Laboratory I, 418; Bull. soc. chim. [2] IX 308; Jahresber. 1867. S. 192.

⁴ Ann. chim. phys. [4] IX 173; Jahresberichte 1866, S. 164.

⁵ Gazz. chim. ital. 1873, 135. Jahresberichte 1873, 253.

⁶ Ann. chim. phys. [3] 8, 463.

⁷ N. arch. ph. nat. 48, 120. Jahresbericht f. 1873, S. 44.

⁸ Bericht d. deutsch. chem. Ges. in Berlin. 10, I, 330.

habe dieselben in der Tabelle V zusammengestellt. Um sie mit einander und mit den von mir erhaltenen Resultaten vergleichen

Tabelle V.

Temperatur	1 Theil wasserfreies Calciumsulfat löst sich in Theilen Wasser nach:					
	A. H. Church	Lecoq de Boisaudran	A. Cossa	Poggiale	Marignac	J. Haver Droeze
0	488·6	525
5·5	520·8
12·5	503
13·5	507·3
13·7	560·8
14·2	565·8
16·5	578
18·0	488
19·5	469·7
20·0	415·3
20·2	532·9
21·2	530·4
22	538
24	479	461·7
32	470
35	393·4
36	452·6
38	466
41	468
53	474
72	495
86	528
99	571
100	461·4

zu können, habe ich die Zahlen, welche auf krystallwasserhältiges Calciumsulfat berechnet waren, auf wasserfreies umgerechnet.

Wie man schon an der Zahl der Bestimmungen ersieht, ist es Marignac gewesen, welcher die Löslichkeit des Calciumsulfates in Wasser eingehender untersucht hat. Auch hat er insbesondere darauf aufmerksam gemacht, wie leicht gerade Calciumsulfat übersättigte Lösungen bilden könne.

Ich habe die Löslichkeit dieses Salzes nach beiden von mir angeführten Methoden untersucht und zwar mit künstlich dargestelltem und mit natürlichem Gyps. Ausserdem habe ich auch Bestimmungen mit wasserfreiem und zwar bei verschiedenen hohen Temperaturen gebranntem Calciumsulfat und mit natürlichem Anhydrit ausgeführt.

Das künstliche Calciumsulfat wurde dargestellt, indem Chlorcalcium in wässriger Lösung mit Kalk versetzt, filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wurde. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen. Die qualitative Analyse liess keine fremden Körper auffinden.

Die zur Untersuchung benützten natürlichen Gypskrystalle waren vollkommen weiss und durchsichtig und stammten vom Monte Donato bei Bologna und von Porretta. Mit den Krystallen beider Provenienzen wurden gesonderte Bestimmungen gemacht.

Der untersuchte Anhydrit, von Bleiberg stammend, war bläulich gefärbt; er enthielt Eisen und etwas flüchtige Substanz. Es erscheinen daher die Zahlen nicht streng mit denen von gebranntem Calciumsulfat vergleichbar.

Die quantitative Bestimmung des Salzes in der Lösung geschah durch vorsichtiges Abdampfen der letzteren in einer gewogenen Platinschale, Trocknen, Glühen und Wägen des Rückstandes von wasserfreiem Calciumsulfat.

Die folgenden Tabellen enthalten die von mir gefundenen Resultate, wobei als Löslichkeitszahl das Gewicht des wasserfreien Salzes angeführt ist, welches mit 100 Gewichtstheilen Wasser bei der betreffenden Temperatur eine gesättigte Lösung bildet. Um meine Bestimmungen mit den in der Tabelle V angeführten vergleichen zu können, habe ich in der vierten und achten Spalte der Tabelle VI die Art der Berechnung mit der dort angewandten in Einklang gebracht.

Tabelle VI.
Künstliches Calciumsulfat.

Erwärmungsmethode				Abkühlungsmethode			
Temp.	gefunden	berechnet	1 Theil CaSO ₄ löst sich in Theilen Wasser	Temp.	gefunden	berechnet	1 Theil CaSO ₄ löst sich in Theilen Wasser
0·6	0·1771		564·60	0·8	0·1771*	0·1771	564·54
0·8	0·1768	0·1771	565·57	13·0	0·1952	0·1957	512·35
16·4	0·2006	0·2003	498·55	14·0	0·1975*	0·1975	506·27
20·0	0·2036	0·2039	491·14	32·5	0·2116*	0·2116	472·33
29·5	0·2104	0·2105	475·18	34·9	0·2121	—	471·48
33·9	0·2117	—	472·33	38·8	0·2117*	0·2117	472·30
38·4	0·2115	—	472·73	49·5	0·2088	0·2086	478·74
48·8	0·2092	0·2088	478·09	64·0	0·2005*	0·2005	498·73
59·0	0·2044	0·2038	489·23	76·4	0·1882	0·1904	531·43
64·1	0·2002	0·2005	499·49	79·6	0·1872*	0·1872	533·92
74·8	0·1909	0·1918	523·78				
86·8	0·1798	0·1795	555·93				

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass die Löslichkeit des Gypses bis zu etwa 32° mit steigender Temperatur zunimmt. Von 32 bis 38° ist sie fast gleich, so dass die Zu- oder Abnahme in die Grenze der Beobachtungsfehler fällt. Von 38° an nimmt die Löslichkeit mit der Temperaturzunahme ab.

Wenn man die Zahlen der vierten und achten Spalte dieser Tabelle mit den von Marignac angegebenen vergleicht, so sieht man, dass sie bei den mittleren Temperaturen denselben sehr nahe stehen. Bei den niederen und höheren Temperaturen habe ich die Löslichkeit des Gypses etwas kleiner gefunden als Marignac. Da meine Bestimmungen nach beiden Methoden gut übereinstimmende Zahlen ergeben haben, so möchte ich glauben, dass die Lösungen Marignac's übersättigt waren.

Aus den mit * bezeichneten Zahlen der Tabelle VI für die Abkühlungsmethode habe ich für die Temperaturen von 0° bis ungefähr 32° die Gleichung:

$$S = 0.1771 + 0.00187162(t - 0.8) - 0.0000247095(t - 0.8)^2$$

und von etwa 38° weiter die Gleichung:

$$S = 0.2117 - 0.000192371(t - 38.8) - 0.0000100029(t - 38.8)^2$$

berechnet. Die mit diesen Formeln berechneten Zahlen stimmen mit den durch den Versuch gefundenen bis auf einige Einheiten der vierten Decimale überein.

Die Bestimmungen, welche ich mit natürlichem Gyps ausführte, ergaben folgende Zahlen:

Tabelle VII
Natürlicher Gyps.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	Gefunden	Berechnet	Temp.	Gefunden	Berechnet
17.4	0.2018	0.2013	15.8	0.2009	0.1996
16.8	0.2000°	0.2007	17.8	0.2011°	0.2018
45.5	0.2105	0.2100	44.8	0.2107	0.2102
69.8	0.1972	0.1962	59.1	0.2053	0.2037

Die mit ° bezeichneten Bestimmungen wurden mit den Krystallen von Monte Donato, die übrigen mit denen von Porretta ausgeführt.

Aus der Tabelle VII geht hervor, dass die gefundenen Zahlen den mit den angegebenen Formeln berechneten sehr nahe kommen, dass also die Löslichkeiten des künstlichen und natürlich vorkommenden Gypses gleich sind.

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des Calciumsulfates folgende:

Tabelle VIII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·1756	
		+0·00166
10	0·1922	
		+0·00117
20	0·2039	
		+0·00068
30	0·2107	
40	0·2115	
		−0·00032
50	0·2083	
		−0·00051
60	0·2032	
		−0·00072
70	0·1960	
		−0·00092
80	0·1868	
		−0·00111
90	0·1757	

Will man nach der graphischen Methode die Löslichkeitsverhältnisse durch eine Linie veranschaulichen, so erhält man für das Calciumsulfat, wenn man in der üblichen Weise die Löslichkeitszahl als Ordinate und die Temperatur als Abscisse eines rechtwinkligen Coordinatensystems aufträgt, eine Linie, wie sie auf der beiliegenden Tafel gezeichnet ist.¹ Dieselbe stellt bis 32° eine gekrümmte aufsteigende Linie dar, welche ihre concave Seite der Abscisse zukehrt, von 38° bis ungefähr 64° bildet sie eine abfallende krumme Linie mit der concaven Seite nach der Temperaturachse gekehrt und von 64° an scheint sie in eine Gerade auszulaufen.

In der folgenden Tabelle sind die Versuche mit gebranntem Gyps zusammengestellt.

¹ Auf der Tafel sind die Löslichkeitszahlen für das Calciumsulfat auf der rechten, diejenigen für die Silbersalze auf der linken Seite aufgetragen.

Tabelle IX.

Gebrannter Gyps und natürlicher Anhydrit.

	Temp.	G e f u n d e n	Mit den Formeln für ungebrannten Gyps berechnet
Bei 125—130° gebrannt	15·4	0·2018, 1½ Stunden geschüttelt.	0·1992
	16·9	0·2016, 2½ " "	0·2008
Bei 250°	19·0	0·3402, 2 " "	0·2029
	19·5	0·2853, 5 " "	
	26·5	0·2098, 10 Tage gestanden und 2½ Stunden geschüttelt.	0·2089
Bei Rothgluth gebrannt	15·9	0·3081, 2 Stunden geschüttelt.	
	16·0	0·3072, 1½ " "	
	16·1	0·3078, 2 " "	
	17·5	0·3049, 4 " "	
	21·7	0·2346, 2 Wochen gestanden und 3 Stunden geschüttelt.	
Anhydrit	16·4	0·2012, 10 Wochen gestanden und 3 Stunden geschüttelt.	0·2003
	17·7	0·2935, mit einigen Gypskryställchen versetzt und 3 Stunden geschüttelt.	0·2017
Anhydrit	16·8	0·2322, 2 Stunden geschüttelt.	
	17·4	0·2117, 4 Wochen gestanden und 2 Stunden geschüttelt.	0·2013

Aus diesen Versuchen ergibt sich:

Gyps, bei 125—130° gebrannt, nimmt das Krystallwasser leicht wieder auf und zeigt schon nach zweieinhalbstündigem Schütteln die Löslichkeit des ungebrannten Gypses.

Gyps, bei 250° und darüber gebrannt, ist löslicher als krystallwasserhältiger; bei 250° gebrannt zeigt die Lösung schon nach zehn Tagen den normalen Gehalt, bei Rothgluth gebrannt, erst nach zehnwöchentlichem Stehen. Je höher also die Temperatur war, bei welcher er gebrannt wurde, um so längere Zeit ist erforderlich, bis die Lösung auf den normalen Gehalt herabgeht. Dieser Mehrgehalt der Lösung an Calciumsulfat kann nun,

wie Marignac annimmt, zurückzuführen sein auf Übersättigung; in diesem Falle könnte man erwarten, dass die Lösung, mit Gypskryställchen geschüttelt, auf den normalen Gehalt herabgehe. Der Versuch ergab, dass solches nicht der Fall ist. Auch ist es nicht wahrscheinlich, dass der Grad der Übersättigung immer genau derselbe, dass also die Löslichkeitszahlen trotz der Übersättigung fast gleich sein sollten, wie es bei mehreren Versuchen der Fall war. Hingegen könnte diese Erscheinung auf Polymerisirung der Substanz zurückzuführen sein. Nach A. Geuther¹ ist der Gyps das Salz einer Dischwefelsäure und die Formel desselben zu schreiben: $S_2O_8Ca_2 + H_2O + 3H_2O$. Bei 100° verliert diese Verbindung drei Moleküle Krystallwasser, während sie das vierte erst bei 120° verliert. „Wird der Gyps vollständig entwässert, also über 120° erhitzt, aber nicht über 160°, so nimmt er sein Krystallwasser rasch wieder auf, er erhärtet rasch wieder. Wird er aber über 160, respective 200° erhitzt, so nimmt er das Wasser nur sehr langsam wieder auf, erhärtet nicht mehr. Er verhält sich nun wie Anhydrit. Die wirkliche Ursache dieser wesentlichen Veränderung der Eigenschaften des Gypses kann aber weder die Wärme, noch sonst eine andere physikalische Kraft sein, denn beim Erhitzen auf 200° findet weder Schmelzung noch sonst eine sichtbare Aggregatsänderung der Substanz statt, sie kann vielmehr nur eine chemische sein. Diese ist aber leicht darin zu finden, dass der vom Krystallwasser befreite Gyps zunächst noch das wasserfreie Salz der Dischwefelsäure darstellt, dass dieses aber bei höherer Temperatur zersetzt wird und in zwei Mgte. des Salzes der Monoschwefelsäure, d. h. den Anhydrit übergeht.“ Nach dieser Annahme dürfte also der todtgebrannte Gyps als Salz der Monoschwefelsäure in der Lösung enthalten und als solches löslicher als krystallwasserhaltiger Gyps sein. Durch das Stehen mit Wasser würde dann eine allmälige Rückwandlung in das Salz der Dischwefelsäure stattfinden, welches letztere das Krystallwasser allmälig wieder aufnimmt und dann die Löslichkeit des gewöhnlichen Gypses zeigt.

¹ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 218, S. 297.

Silberacetat.

Über die Löslichkeit dieses und der folgenden organischen Salze fand ich in der diesbezüglichen Literatur keine genauen Angaben vor. Die gemachten Bestimmungen beziehen sich meist auf gewöhnliche Temperatur oder auf 100°.

Das von mir untersuchte Salz wurde in folgender Weise dargestellt: Natriumacetat wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und die darin enthaltene Essigsäure durch successives Eintragen von Schwefelsäure und Abdestilliren in 3 Fractionen gewonnen. Die mittlere Fraction musste von homologen Säuren, welche in dem ursprünglichen Präparat möglicherweise als Verunreinigung enthalten sein konnten, frei sein. Sie wurde daher zunächst nochmals destillirt, um etwa Spuren mitgerissenen Natriumsulfates sicher zu beseitigen und dann mit kohlensaurem Silber am Rückflusskühler digerirt. Die neutral reagirende Salzlösung wurde heiss filtrirt. Die bei dem Erkalten erhaltenen Krystalle wurden nochmals heiss gelöst; es schieden sich dann die charakteristischen glänzenden, flachen, biegsamen Nadeln aus, ohne Beimengung eines krystallinischen Pulvers, welches auf das Vorhandensein homologer Säuren deuten würde (Schorlemmer).

Zur Analyse wurden die Krystalle zwischen Filtrirpapier wiederholt abgepresst, auf einer Thonplatte über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und durch vorsichtiges Glühen in einem gewogenen Porcellantigel und Wägen des metallischen Rückstandes die Silberbestimmung gemacht. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. Analyse: 0·5436 Grm. des Salzes gaben 0·3522 Grm. Silber.

II. Analyse: 0·6211 „ „ „ „ 0·4007 „ „

In 100 Theilen des Salzes:

Gefunden		Berechnet für $C_2H_3AgO_2$
I	II	
Silber. 64·79	64·51	64·65

Die Bestimmung der Salzmenge in der Lösung geschah in der Weise, dass letztere in einer gewogenen Berliner Schale auf

dem Wasserbade vorsichtig abgedampft wurde. Der Salzrückstand wurde getrocknet und durch schwaches Glühen zersetzt. Aus dem gewogenen metallischen Silber wurde die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes berechnet. Bei stärkerem und längerem Glühen zeigte die Schale eine Zunahme an Gewicht (wohl in Folge gebildeten Silbersilicates). Es wurde daher vor der ersten Wägung nur gelinde und kurze Zeit geglüht.

Die Tabelle X enthält die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit dieses Salzes. Um zu erfahren, ob die Resultate nach beiden Methoden miteinander übereinstimmen, habe ich aus einigen mit * bezeichneten Zahlen der Abkühlungsmethode für die Löslichkeit des Silberacetats folgende Formel berechnet:

$$S = 0.7307 + 0.0150139 (t - 0.6) + 0.000022736 (t - 0.6)^2 + 0.0000090101 (t - 0.6)^3$$

Mit dieser Formel sind die in der dritten und sechsten Spalte angeführten Zahlen berechnet. Sie stimmen mit den Resultaten beider Methoden bis auf etwa zwei Tausendstel der Löslichkeitszahl überein.

Tabelle X.
Silberacetat.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	Gefunden	Berechnet	Temp.	Gefunden	Berechnet
0.6	0.7327	0.7307	0.6	0.7297	0.7307*
13.5	0.9292	0.9301	0.6	0.7317	
22.6	1.0849	1.0816	12.3	0.9092	0.9109
40.9	1.4327	1.4316	25.6	1.1318	1.1343
55.3	1.7652	1.7673	40.6	1.4253*	1.4253
64.9	2.0313	2.0296	55.2	1.7649*	1.7649
78.2	2.4532	2.4537	66.2	2.0640	2.0678
			75.5	2.3613*	2.3613

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des Silberacetats folgende:

Tabelle XI.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	0·7217	
10	0·8745	0·01528
20	1·0371	0·01626
30	1·2146	0·01775
40	1·4126	0·01980
50	1·6365	0·02239
60	1·8916	0·02551
70	2·1833	0·02917
80	2·5171	0·03338

Silberpropionat.

Für die Untersuchung stellte ich dasselbe in ähnlicher Weise dar wie das Silberacetat, nämlich durch fractionirte Zersetzung von propionsaurem Baryt mittelst Schwefelsäure und Digeriren der mittleren Fraction mit Silbercarbonat. Die erhaltenen Krystalle, zweimal umkrystallisirt, zeigten schöne glänzende Blättchen.

Die Silberbestimmung, wie bei dem Silberacetat ausgeführt, ergab folgendes Analysenresultat:

- I. Analyse: 0·7421 Grm. des Salzes gaben 0·4438 Grm. Silber.
 II. „ 0·5222 „ „ „ „ 0·3130 „ „

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_3H_5AgO_2$
Silber . . .	59·80	59·94	59·65

Die quantitative Bestimmung des in der Lösung enthaltenen Salzes geschah auch hier und bei den noch folgenden Salzen,

wie bei dem essigsäuren Silber, durch Abdampfen der Lösung, Trocknen, Glühen und Wägen des metallischen Rückstandes.

Für die Löslichkeit des Silberpropionates habe ich aus den mit * bezeichneten Zahlen der Abkühlungsmethode folgende Formel berechnet:

$$S = 0.5238 + 0.0171938(t - 0.7) - 0.00007646(t - 0.7)^2 + 0.0000012501(t - 0.7)^3$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen in der Tabelle XII stimmen für beide Methoden mit den durch den Versuch gefundenen gut überein.

Tabelle XII.
Silberpropionat.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0.6	0.5239		0.7	0.5228)	0.5238*
14.3	0.7430	0.7466	0.7	0.5248)	
29.5	0.9800	0.9855	13.5	0.7311	0.7340
38.7	1.1373	1.1353	27.7	0.9569*	0.9569
52.2	1.3780	1.3772	38.2	1.1279	1.1269
65.5	1.6540	1.6570	53.7	1.4064*	1.4064
79.6	2.0150	2.0184	65.9	1.6646	1.6663
			79.0	2.0014*	2.0014

Für je 10° berechnet, ist die Löslichkeit des propionsäuren Silbers folgende:

Tabelle XIII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0.0	0.5118	
10.0	0.6781	0.01663
20.0	0.8361	0.01580
30.0	0.9934	0.01573
40.0	1.1573	0.01639
50.0	1.3354	0.01781
60.0	1.5352	0.01998
70.0	1.7642	0.02290
80.0	2.0298	0.02656

Silberbutyrat.

Zur Darstellung desselben wurde normalbuttersaures Calcium mit Schwefelsäure fractionirt zersetzt und aus der auf diese Weise gereinigten Buttersäure das Silbersalz in ähnlicher Weise dargestellt, wie das Silberacetat. Das zweimal umkrystallisirte Salz zeigte schöne charakteristisch dentritenförmig gruppirte Nadeln.

Die Silberbestimmung ergab:

- I. Analyse: 0·5321 Grm. Salz gaben 0·2933 Grm. Silber.
 II. „ 0·6123 „ „ „ 0·3396 „ „

In 100 Theilen des Salzes:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_4H_7AgO_2$
Silber . . . 55·12	55·46	55·36

Aus einigen Zahlen der Abkühlungsmethode habe ich für die Löslichkeit des Silberbutyrats die Formel berechnet:

$$S = 0\cdot3660 + 0\cdot00515752(t - 0\cdot6) + 0\cdot0000498771(t - 0\cdot6)^2$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle XIV angeführt sind, kommen den durch den Versuch erhaltenen sehr nahe; nur bei den zwei höchsten Bestimmungen entspricht die Formel den gefundenen Löslichkeitsverhältnissen nicht mehr.

Tabelle XIV.

Silberbutyrat.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·6	0·3693	0·3660	0·6	0·3660*	0·3660
17·0	0·4654	0·4640	12·1	0·4296	0·4319
34·6	0·5977	0·5990	38·8	0·6358*	0·6358
51·1	0·7499	0·7536	50·8	0·7521	0·7506
65·4	0·9088	0·9096	65·8	0·9143*	0·9143
78·8	1·1031	1·0743	81·0	1·1444	1·1031

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des buttersauren Silbers folgende:

Tabelle XV.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·3629	
10·0	0·4189	0·00560
20·0	0·4848	0·00659
30·0	0·5607	0·00759
40·0	0·6466	0·00859
50·0	0·7425	0·00959
60·0	0·8483	0·01058
70·0	0·9641	0·01158
81·0	1·1444	0·01639

Die letzte Zahl dieser Tabelle ist die durch den Versuch gefundene.

Silberisobutytrat.

Zur Bereitung dieses Salzes stellte ich die Isobuttersäure durch Oxydation von Isobutylalkohol mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure dar. Die gebildeten Oxydationsproducte wurden von dem Oxydationsgemisch durch überhitzten Wasserdampf abdestillirt, das Destillat mit Soda neutralisirt und abgedampft. Der Rückstand von isobuttersaurem Natrium, dem noch etwa Salze homologer Säuren beigemischt sein konnten, wurde mit Schwefelsäure fractionirt zersetzt und die in Freiheit gesetzten Säuren abdestillirt. Die mittlere Fraction wurde über Phosphor-pentoxyd getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die auf diese Weise gereinigte Säure zeigte den Siedepunkt 152° (uncorr). Das Silbersalz wurde daraus in ähnlicher Weise dargestellt, wie die vorhergehenden Salze. Die Krystalle zeigten schöne durchsichtige Blättchen.

Die Silberbestimmung ergab:

I. Analyse: 0·3150 Grm. Salz gaben 0·1740 Grm. Silber.

II. Analyse: 0·5322 „ „ „ 0·2956 „ „

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7AgO_2$
	I	II
Silber . . .	55·24	55·54
		55·36

Die Formel für die Löslichkeit des isobuttersauren Silbers, welche ich aus einigen Bestimmungen der Abkühlungsmethode berechnet habe, ist:

$$S = 0\cdot8008 + 0\cdot00757805 (t - 0\cdot6) + 0\cdot000020289 (t - 0\cdot6)^2 + 0\cdot000000734379 (t - 0\cdot6)^3$$

Die mit dieser Formel berechneten Löslichkeitszahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle XVI angeführt sind, stimmen mit den nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen bis auf einige Einheiten der dritten Decimale überein.

Tabelle XVI.

Silberisobutyrat.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·6	0·7995	0·8008	0·6	0·8008*	0·8008
24·0	0·9925	0·9986	23·2	0·9885	0·9909
36·9	1·1398	1·1377	37·9	1·1498*	1·1498
48·5	1·2945	1·2910	48·8	1·2987	1·2954
60·5	1·4849	1·4853	62·5	1·5218*	1·5218
76·0	1·7987	1·8023	77·5	1·8375*	1·8375

Die Löslichkeit des Silberisobutyrate für je 10° berechnet, ist folgende:

Tabelle XVII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·7963	
10·0	0·8744	0·00781
20·0	0·9608	0·00864
30·0	1·0598	0·00990
40·0	1·1758	0·01160
50·0	1·3132	0·01374
60·0	1·4764	0·01632
70·0	1·6699	0·01935
80·0	1·8980	0·02281

Um eine anschauliche Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse der hier angeführten Silbersalze zu geben, habe ich mit den in den Tabellen XI, XIII, XV und XVII enthaltenen Zahlen auf der beiliegenden Tafel die entsprechenden Löslichkeitslinien entworfen. Dieselben sind alle gekrümmte Linien, welche ihre convexe Seite der Temperaturachse zukehren. Diejenige für das Silberacetat liegt am höchsten und steigt am steilsten an. Es ist also die Löslichkeit im Allgemeinen sowie die Zunahme derselben mit steigender Temperatur bei dem niedersten Gliede in der homologen Reihe am grössten. Mit grösserem Molekulargewicht wird dieselbe kleiner. Bei dem Salz der Isosäure sind die Verhältnisse anderer Art. Dasselbe ist viel löslicher als das der normalen Säure. Doch lassen sich aus diesen wenigen Bestimmungen noch keine allgemeinen Regeln ableiten.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Lieben, für die Anregung zu dieser Arbeit und die fördernde Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung in zuvorkommendster Weise zu Theil werden liess, meinen Dank auszusprechen.