

# Löslichkeitsbeeinflussung von Chlorat durch Chlorid und ihre Abhängigkeit von der Temperatur

Von

Jean Billiter

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1920)

Bekanntlich gehören die Chlorate der Alkalimetalle zu den Verbindungen, deren Löslichkeit in Wasser mit steigender Temperatur stark ansteigt. So lösen 100 g Wasser bei 0° 82 g, bei 100° 204 g Natriumchlorat auf,<sup>1</sup> die Löslichkeit wird durch die Temperatursteigerung also mehr wie verdoppelt, während die Löslichkeit des Kaliumchlorats in demselben Temperaturintervall von 3·3 auf 56·0 ansteigt, also nahezu verzwanzigfacht wird.<sup>2</sup> Von dieser Erscheinung zieht die Technik bekanntlich Nutzen, indem sie chloridfreie Chlorate durch Abkühlung chloratreicher Chloridlösungen abscheidet.

Als ich aber gelegentlich versuchte, Chlorate der Alkalimetalle (insbesondere  $\text{NaClO}_3$ ) aus nahezu gesättigter Lösung ihrer Chloride umzukristallisieren, beobachtete ich zu meiner Überraschung, daß sich statt des erwarteten voluminösen Krystallbreies höchstens spärliche, kleine Krystalle beim Abkühlen der an Chlorat gesättigten, sehr chloridreichen Lösung abschieden. Nun wird die Löslichkeit der Chlorate, wie die

---

<sup>1</sup> Kremers, Pogg. Ann., XCVII, 5 (1856).

<sup>2</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen (nach den Daten von Gay-Lussac).

der meisten Salze durch Chloridzusatz vermindert; die Tatsache, daß die Löslichkeit der Chlorate in sehr konzentrierten Chloridlösungen nach dem eben angeführten Versuchsergebnis bei höheren Temperaturen nicht wesentlich größer zu sein scheint als bei tieferen Temperaturen, schien mir darauf hinzuweisen, daß die Löslichkeitsverminderung des Chlorats durch Chlorid bei höherer Temperatur eine andere (größere) sein dürfte als bei tieferer Temperatur.

Da diese Vermutung in Widerspruch zu der auf Grund der bisherigen Beobachtungen aufgestellten Regel steht, daß die relative Löslichkeitsverminderung von der Temperatur nahezu unabhängig ist,<sup>1</sup> sah ich mich veranlaßt, die Löslichkeitsverhältnisse in dem herangezogenen Beispiele näher zu untersuchen. Diese im Wesen sehr einfache Aufgabe stößt auf mancherlei experimentelle Schwierigkeit, weil die konzentrierten heißen Lösungen schon während der Probenahme oft Krystalle infolge geringer Abkühlung abscheiden, wodurch die exaktere analytische Bestimmung gestört wird.

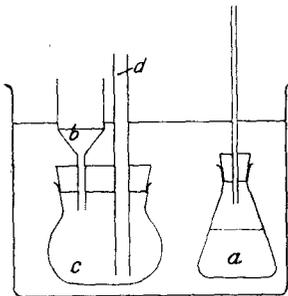


Fig. 1.

Da es mir nicht so sehr um große Präzision als um die sichere Ermittlung der Tatsache zu tun war, ob die Löslichkeitsbeeinflussung in erheblichem Maße durch Temperaturänderung beeinflusst wird oder nicht, wurden die Bestimmungen mit der auf Fig. 1 skizzierten Apparatur ausgeführt, welche wohl nicht ganz genaue Werte gibt, aber einfach zu handhaben ist. Die zu untersuchende

Lösung wurde dabei im Kolben *a* hergestellt. Um sicher zu sein, daß Sättigung erreicht war, stellte ich meist die Lösung außerhalb des Thermostaten bei einer Temperatur her, welche die des

<sup>1</sup> Cf. z. B. Rothmund, Zeitschr. für phys. Chemie, XXXIII, 401 (1900). id.: Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907, p. 154: »Jedenfalls geht aus allen Versuchen hervor, daß die Veränderlichkeit der relativen Löslichkeitserniedrigung mit der Temperatur von ganz anderer Größenordnung ist als diejenige der Löslichkeit selbst.«

Thermostaten übertraf und brachte dann erst den Kolben, der noch Bodenkörper enthielt, in die Thermostatenflüssigkeit. Eine Krystallabscheidung (in Gegenwart von Bodenkörper) zeigte an, daß die Probe gesättigt sein mußte und nicht übersättigt sein konnte. In zweifelhaften Fällen wurden zur Feststellung, ob Sättigung erreicht war, mehrere Proben in größeren Zeitintervallen, während welcher die Proben geschüttelt wurden, entnommen. Die Entnahme der Probe zur Analyse erfolgte derart, daß ein Teil der Lösung des Kolbens *a* möglichst rasch durch das Filter *b* in den Kolben *c* befördert wurde. Aus dem Kolben *c* wird dann die Probe durch das Rohr *d* mittels einer Pipette entnommen, welche durch Aufbewahren in einer im Thermostaten angeordneten leeren Eprovette auf die Temperatur der Probe gebracht worden war.

Trotz Anwendung dieser Vorsichtsmaßnahmen muß die Probenahme bei höherer Temperatur sehr schnell erfolgen, um vorzeitige Krystallisation zu verhüten. Durch Verwendung von Pipetten, die in Art der Dewar'schen Gefäße mit einem Doppelmantel ausgerüstet waren, deren Zwischenraum evakuiert war, konnte die Krystallisation sehr zurückgedrängt, aber an der Spitze der Pipette nicht ganz verhütet werden. Es gelingt aber auch dann die Proben zu verwenden, wenn Krystallisation eingetreten ist; sofern man Pipetten benützt, die auf Ausspülen geeicht sind und ihren Inhalt (respektive die an den Innenwänden der Pipette nach Abläufen der Probe anhaftenden Krystalle) mittels Wasser in die Probe nachspült. Auch kann man den Inhalt der Pipetten, in welchen Krystallisation bereits eingetreten ist, dadurch klären, daß man die oben mit dem Daumen verschlossenen Pipetten solange in eine hohe, heißes Wasser enthaltende Eprovette hält, bis der Inhalt der Pipette wieder ganz durchsichtig geworden ist, dann die Pipette rasch herauszieht und ihren Inhalt in die Eprovette ablaufen läßt. Die Temperatur des Wassers in der Eprovette muß natürlich etwas höher sein wie die Temperatur bei der Probenahme. Endlich kann man die Pipetten vor der Probenahme auch durch direktes Eintauchen in die Thermostatenflüssigkeit auf die gewünschte Temperatur bringen, wenn man ihre Spitze durch eine Gummikappe verschließt, die man vor Verwendung

der Pipette rasch abzieht und wenn man durch einen aufgeschobenen Schutzring aus Gummi (oder durch rasches Abwischen mit einem heißen Tuche) verhindert, daß während oder nach der Probenahme Feuchtigkeitstropfen von der Außenwand der Pipette in die Probe gelangen; doch habe ich letztere Arbeitsweise nur gelegentlich und mit einigem Mißtrauen angewendet.

Die im folgenden mitgeteilten Zahlen sind auf dem vorstehend beschriebenen Weg ermittelt worden. Zur Erlangung

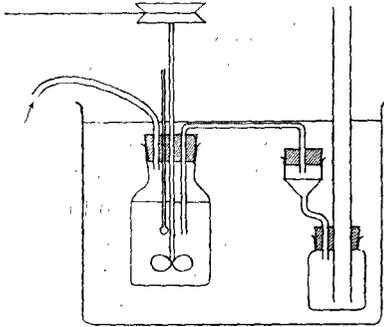


Fig. 2.

präziserer Zahlen wird der auf Fig. 2 dargestellte Apparat verwendet werden, welcher den Apparaten, die von V. Meyer, Reicher und Deventer, Goldschmidt und Pawleski angegeben wurden, ähnelt, aber doch für die vorliegenden Zwecke etwas abgeändert wurde und dessen Einrichtung wohl ohne nähere Erläute-

rung aus der Figur zu entnehmen sein dürfte. Der ganze Apparat ist in die Thermostatenflüssigkeit versenkt, welche bis über das Heberrohr reichen muß, durch welches die Probe mittels Einblasen aus dem Lösegefäß durch ein Filter in das zur Probenahme dienende Gefäß befördert wird.

Zur Bestimmung des Chloratgehaltes der Proben wurde der Inhalt der Eprouvetten in titrierte, überschüssige, saure Ferrosulfatlösung entleert, welche unter Luftabschluß im Kohlen säurestrom erhitzt und nach dem Abkühlen und Verdünnen, mittels Kaliumpermanganat zurücktitriert wurde.

Die in der Literatur angegebenen Löslichkeitszahlen für Chlorate sind nach der Konzentrationszählung nach Raoult (Gewichtsmenge, die in der Gewichtseinheit des Lösungsmittels gelöst ist) bestimmt worden; die im folgenden mitgeteilten Ziffern sind sämtlich nach der Konzentrationszählung von Arrhenius ermittelt worden (Raumlöslichkeit) und stellen

somit die Gewichtsmengen gelösten Stoffes dar, welche in der Volumeinheit Lösung enthalten sind. Gemessen wurde die Löslichkeit von Natriumchlorat<sup>1</sup> in Wasser und in Kochsalzlösungen wechselnder Konzentration im Temperaturintervalle von 20 bis 100°. Die Mitteilung der analog veränderlichen Sättigungszahlen von Kaliumchlorat in Kaliumchloridlösungen bleibt einer späteren Publikation vorbehalten.

#### Raumlöslichkeit von Natriumchlorat in Wasser.

Temperatur	Gramm Natriumchlorat in 100 cm <sup>3</sup> Lösung
20°	72·2
30	77
40	82
50	86·6
60	91·3
70	96
80	100·2
90	106
100	111

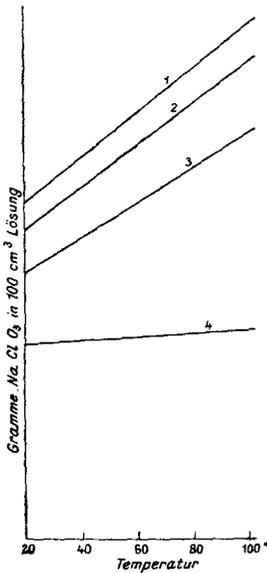
Die auf Fig. 3 graphisch dargestellte Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur läßt erkennen, daß die Raumlöslichkeit linear mit der Temperatur ansteigt, während die nach der Raoult'schen Konzentrationszählung ermittelten Löslichkeitsziffern ein rascheres als lineares Ansteigen der gelösten Menge mit steigender Temperatur anzeigen.

#### Raumlöslichkeit von Natriumchlorat in Kochsalzlösungen.

Temperatur	Gehalt der Kochsalzlösung		
	100/0	20/0	32/0
	Gramm NaClO <sub>3</sub> in 100 cm <sup>3</sup> Lösung		
20°	66	57·4	41·8
40	75	65	42
60	83·5	70	42·4
80	92	77	43·3
100	102	87	44

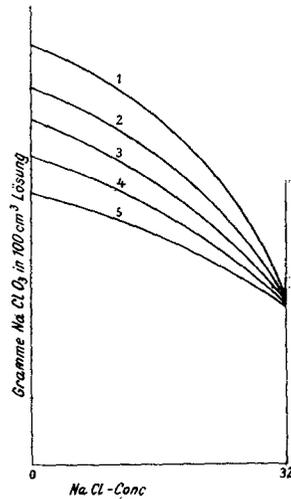
<sup>1</sup> Das elektrolytisch hergestellte Natriumchlorat war zur Reinigung mehrmals umkrystallisiert worden.

Die Bedeutung der ermittelten Zahlen tritt auf der graphischen Darstellung der Fig. 3 und 4 deutlicher vor Augen. Auf Fig. 3 ist die Zunahme der Löslichkeit des Natriumchlorats mit steigender Temperatur dargestellt, auf Fig. 4 die Abnahme der Löslichkeit des Natriumchlorats mit steigender Konzentration des Kochsalzgehaltes der Lösung. Es ist deutlich ersichtlich, daß die, in Wasser, rasche Steigerung der Löslichkeit mit



- |    |                             |
|----|-----------------------------|
| 1. | Löslichkeit in Wasser.      |
| 2. | > > 10prozent. NaCl-Lösung. |
| 3. | > > 20 > >                  |
| 4. | > > 32 > >                  |

Fig. 3.



- |    |          |
|----|----------|
| 1. | Bei 100° |
| 2. | > 80     |
| 3. | > 60     |
| 4. | > 40     |
| 5. | > 20     |

Fig. 4.

steigender Temperatur bei größerer Chloridkonzentration langsamer wird, bis die Löslichkeit in nahezu gesättigter Kochsalzlösung kaum mehr einen nennenswerten Temperaturkoeffizienten aufweist, so daß es kaum gelingt, größere Mengen von Natriumchlorat durch Umkrystallisation aus gesättigter Kochsalzlösung zu gewinnen.

Die Löslichkeitsbeeinflussung des Natriumchlorats durch Natriumchlorid ändert sich also, besonders in konzentrierteren

Natriumchloridlösungen; in erheblichem Maße mit der Temperatur und diese Veränderung ist von derselben Größenordnung wie diejenige der Löslichkeit selbst. Die Löslichkeit von Natriumchlorat in 32prozentiger Kochsalzlösung beträgt, in Prozenten der Löslichkeit in Wasser ausgedrückt:

Temperatur	Löslichkeit von $\text{NaClO}_3$	Löslichkeitserniedrigung
	in Prozent der Löslichkeit in Wasser	
20°	58 %	42 %
40	51·2	48·8
60	46·9	53·1
80	43·2	56·8
100	39·6	61·4

Die relative Löslichkeitserniedrigung steigt also im Temperaturintervall von 20 bis 100° um rund 50%.

Daß man bisher annahm, daß die relative Löslichkeitsänderung von der Temperatur nahezu unabhängig sei, mag seine Erklärung darin finden, daß vorläufig noch wenig experimentelles Material vorliegt, zum anderen darin, daß die Messungen vorzugsweise an Substanzen von nicht besonders großer Löslichkeit vorgenommen wurden, während die Abweichungen in höher konzentrierten Lösungen deutlicher werden. Immerhin ist es bemerkenswert, daß Rothmund<sup>1</sup> im Temperaturintervall von 0 bis 40° eine, wenn auch nur rund fünfprozentige, Änderung der Löslichkeitsbeeinflussung von Phenylthiocarbamid durch Kaliumsulfat im gleichen Sinne beobachten konnte. Die Löslichkeitserniedrigung, die bei 0° 38% betrug, stieg bei 40° auf 40%.

Aus den mitgeteilten einfachen Versuchsergebnissen lassen sich Schlußfolgerungen theoretischer Natur und Richtlinien für die technische Darstellung von Chlorat ziehen.

Bezeichnet man nach der üblichen Nomenklatur mit  $\eta_0$  die Löslichkeit in reinem Wasser, mit  $\eta$  die Löslichkeit in

<sup>1</sup> Rothmund, Zeitschr. für phys. Chemie, XXXIII, 401 (1900).

Salzlösung, mit  $Q_0$  und  $Q$  die bezüglichen Lösungswärmen, dann ist nach van t'Hoff's Formel:<sup>1</sup>

$$\frac{d \ln \frac{\eta_0}{\eta}}{dT} = \frac{Q_0 - Q}{RT^2}.$$

Wenn nun die relative Löslichkeitserniedrigung  $\frac{\eta_0 - \eta}{\eta}$  von der Temperatur abhängig ist, so ist es auch der Ausdruck  $\frac{\eta_0}{\eta}$ ; somit wird:

$$-\frac{d \ln \frac{\eta_0}{\eta}}{dT} \leq 0, \quad Q_0 \geq Q.$$

Die Lösungswärme von Chlorat in konzentrierter Chloridlösung ist somit der Lösungswärme in Wasser ungleich und, da die relative Löslichkeitsbeeinflussung mit steigender Temperatur zunimmt, der Quotient  $\frac{\eta_0}{\eta}$  also größer wird,<sup>2</sup> muß  $Q_0 - Q$  gleichfalls größer werden, es folgt somit:

$$Q < Q_0.$$

Da die Löslichkeitsbeeinflussung, wie eine thermodynamische Überlegung ergibt, eine gegenseitige sein muß, folgt, daß auch die Löslichkeitsbeeinflussung des Chlorids durch Chlorat von der Temperatur abhängig sein muß.

Als Richtlinie für die technische Darstellung des Chlorats auf elektrolytischem Wege ergeben die hier festgestellten Resultate, daß man nur bei nicht zu hoher Chloridkonzentration des Elektrolyten eine Lösung gewinnen kann, welche reichliche Mengen von chloridfreiem, beziehungsweise chloridarmem Chlorat bei ihrer Abkühlung abscheidet. Da die Stromausbeute bei der Elektrolyse *et. par.* mit steigender Chloridkonzentration zunimmt und mit der Vermehrung des Konzentrationsverhältnisses Chlorat : Chlorid sinkt, wird es für die

<sup>1</sup> Rothmund, l. c.

<sup>2</sup> u. zw. nach Figur 4 schneller als linear.

ökonomische Darstellung ein Konzentrationsmaximum geben, das bei mittleren Chloridkonzentrationen liegen wird. Eine Methode, Natriumchlorat mit ständig gleichbleibender hoher Stromausbeute elektrolytisch herzustellen, ergäbe sich darin, die Lösung ständig an Chlorid gesättigt zu erhalten und das Chlorat bei seiner relativ geringen Löslichkeit in gesättigter Kochsalzlösung direkt aus der Zelle in fester Form zu gewinnen (etwa durch Verwendung rotierender Anoden, welche an Kratzern vorbeistreichen); eine solche Gewinnungsmethode würde allerdings kaum technisch sein, weil sie Unbequemlichkeiten und Komplikationen bietet, welche den Ausbeutegewinn nicht lohnend erscheinen lassen.

Alle hier angeschnittenen, noch nicht erledigten Fragen werden gegenwärtig von Herrn G. Taussig bearbeitet.

#### **Zusammenfassung der Resultate.**

1. Die Raumlöslichkeit von Natriumchlorat in Wasser und Kochsalzlösung nimmt mit steigender Temperatur in linearem Maße zu.

2. Die Löslichkeitsverminderung, welche das Natriumchlorat durch Zusatz von Natriumchlorid erfährt, steigt mit steigender Temperatur. Die Veränderlichkeit der Löslichkeitsbeeinflussung bei steigender Temperatur ist bei größeren Kochsalzkonzentrationen besonders groß.

3. Auf thermodynamischer Grundlage läßt sich voraussehen, daß die Lösungswärme des Natriumchlorats in konzentrierten Kochsalzlösungen bei steigender Temperatur abnimmt und daß auch die Löslichkeit von Kochsalz durch Chlorat bei höherer Temperatur in stärkerem Grade erniedrigt wird, wie bei tieferen Temperaturen.

---