

Über Löslichkeitsbeeinflussung von Kalziumjodat durch Alkalichloride

Von

Philipp Groß und St. Simon Klinghoffer

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1930)

Im folgenden berichten wir über Versuche zur Bestimmung der Löslichkeitsbeeinflussung von Kalziumjodathexahydrat durch Alkalichloride, die zur Abschätzung des Aktivitätskoeffizienten ähnlicher zwei-einwertiger Salze in konzentrierteren Lösungen der Alkalichloride dienen können.

Das verwendete Kalziumjodathexahydrat wurde aus Lösungen von Kalziumchlorid und Kaliumjodat, beide Merck z. A., gefällt¹, die Analyse ergab befriedigende Resultate. Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid, beide Merck z. A., wurden nach Reinheitsprüfung direkt verwendet, Natriumchlorid, Merck z. A., wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff umgefällt, Lithiumchlorid durch mehrfaches Umfällen mit Ammoniumkarbonat über das Karbonat gereinigt. Die Lösungen von Natrium-, Ammonium- und Kaliumchlorid wurden durch Verdünnen verschiedener durch Einwaage eingestellter Lösungen hergestellt, der Gehalt der Lithiumchlorid-Stammlösungen gravimetrisch bestimmt.

Sämtliche Versuche wurden bei 25·0° C ausgeführt. Die Temperatur war auf 0·05° genau eingestellt und innerhalb 0·005° konstant. Die gesättigten Lösungen wurden in der üblichen Weise hergestellt, indem 50 cm³ der Lösung mit zirka 1 g Bodenkörper in zugeschmolzenen Flaschen von zirka 60 cm³ Inhalt 24—48 Stunden im Thermostaten geschüttelt wurden. Zu jeder Löslichkeitsbestimmung wurden zwei, zur Bestimmung der Löslichkeit in Wasser vier Kolben angesetzt, von denen einer (zwei) vorher zur Übersättigung bei 25° kurze Zeit bei erhöhter Temperatur geschüttelt wurde. Die gesättigten Lösungen wurden nach dem Absitzen bei 25° durch ein Watte-Filter² in verschließbare Kolben gehebert, aus denen je 10 oder 15 cm³ abpipettiert wurden. Es wurden aus jedem Kolben mindestens zwei Proben analysiert und nur jene Versuche verwertet, bei denen alle Analysen bei einer bestimmten Konzentration des Zusatzsalzes mindestens auf 0·3% übereinstimmten. Die Übereinstimmung war im allgemeinen besser.

In der zunächst folgenden Tabelle I geben wir die Versuchsergebnisse an. In der ersten Spalte steht unter \bar{c} die runde Konzentration des Zusatzsalzes (Mol/Liter), in den folgenden unter der jeweils genau angegebenen Konzentration c' des Zusatzsalzes die entsprechende Löslichkeit c in Millimolen Ca (JO₃)₂ · 6 H₂O im Liter.

¹ F. Milius und R. Funk, Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 1716. ² Wir hatten uns vorher davon überzeugt, daß Jodatlösungen sogar bei mehrstündigem Schütteln bei 25° C mit reiner Watte keine Änderung des Titors erleiden.

Tabelle I.

\bar{c}		KCl	NaCl	LiCl	NH ₄ Cl
0	<i>c'</i>	0·000	0·000	0·000	0·000
	<i>c</i>	7·976	7·976	7·976	7·976
0·05	<i>c'</i>	50·14	50·02	48·43	50·14
	<i>c</i>	9·551	9·677	9·414	9·732
0·10	<i>c'</i>	99·71	99·47	96·32	99·07
	<i>c</i>	10·60	10·52	10·28	10·68
0·15	<i>c'</i>	149·8	149·5	144·8	149·8
	<i>c</i>	11·39	11·23	10·97	11·49
0·30	<i>c'</i>	298·7	323·4	288·6	298·7
	<i>c</i>	13·26	13·03	12·35	13·44
0·50	<i>c'</i>	500·0	498·8	483·0	500·0
	<i>c</i>	15·16	14·74	13·71	15·57
0·75	<i>c'</i>	747·4	747·4	784·3	747·4
	<i>c</i>	17·51	16·48	15·50	17·75
1·00	<i>c'</i>	898·0	1048	1126	1048
	<i>c</i>	18·78	18·67	17·20	19·66
1·50	<i>c'</i>	1497	1491	1510	1491
	<i>c</i>	22·75	21·15	19·10	22·92
2·00	<i>c'</i>	1946	1988		
	<i>c</i>	25·59	23·65		

Die Volumskonzentrationen *c* wurden in Gewichtskonzentrationen *m* = Millimole Ca(JO₃)₂ pro 1000 g Wasser³ umgerechnet und gegen die Gesamtionenstärke $\mu = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$ (*m_i* = Molarität der Ionen der Sorte *i* pro 1000 g Wasser, *z_i* = Wertigkeit) aufgetragen; die für die runden Werte von μ erhaltenen Löslichkeiten sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Sättigungskonzentration von Ca(JO₃)₂ · 6 H₂O, *m* = Millimole (anhydr. Subst.) pro 1000 g Wasser bei runden Ionenstärken.

μ	KCl	NaCl	LiCl	NH ₄ Cl
	<i>m</i>			
0·0247	8·024	8·024	8·024	8·024
0·05	8·81	8·81	8·78	8·86
0·10	10·07	10·04	9·87	10·13
0·15	10·99	10·89	10·63	11·09
0·30	12·97	12·60	12·20	13·10
0·50	15·00	14·54	13·72	15·33
0·75	17·22	16·63	15·32	17·71
1·00	19·26	18·42	16·72	19·73
1·50	23·02	21·29	19·17	23·41
2·00	26·38	24·00	21·10	26·49

³ Wir verwendeten die Dichteangaben in den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth. ⁴ G. N. Lewis u. M. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1921, S. 1112.

Das Verhältnis der Sättigungskonzentrationen stellt noch nicht das reziproke Verhältnis der (stöchiometrischen) Aktivitatskoeffizienten⁵ dar, weil der Bodenkörper kristallwasserhaltig ist. Es muß gelten:

$$\zeta_f = \zeta_+ + 2\zeta_- + 6\zeta_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

(ζ = chemisches Potential, ζ_f des festen Kalziumjodathexahydrats, ζ_+ , ζ_- der Ionen, $\zeta_{\text{H}_2\text{O}}$ des Wassers)

$$\zeta_f - \zeta_+^0 - 2\zeta_-^0 - 6\zeta_{\text{H}_2\text{O}}^0 = RT [\ln(m + \gamma_+) + 2\ln(m - \gamma_-) + 6\ln a_{\text{H}_2\text{O}}]$$

(ζ^0 = konzentrationsunabhangiger Bestandteil des thermodynamischen Potentials, γ_+ , γ_- Aktivitätskoeffizient der Ionen, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ = Aktivität des Wassers). Bei Einführung des Aktivitätskoeffizienten des Salzes $\gamma = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$ und Übergang zu Briggschen Logarithmen erhält man für konstante Temperatur:

$$\log m + \log \gamma + 2 \log a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const} = \log l. \quad (2)$$

Für die Aktivitäten des Wassers verwendeten wir durchgängig die aus Gefrierpunkten berechneten Werte⁶, und zwar nahmen wir für die gesättigte wässerige Lösung den Wert von Kalziumnitrat bei der Satigungskonzentration des Kalziumjodathexahydrats, für die kalziumjodathexahydratgesattigten Lösungen der Alkalichloride die Werte der entsprechenden reinen Alkalichloridlösungen bei der gleichen Ionenkonzentration. Die Konstante $\log l$ ($4l$ ist das „wirkliche Löslichkeitsprodukt“) haben wir nach einem graphischen Verfahren ermittelt, das der Debye'schen⁷ Elektrolyttheorie entspricht. Nach dieser gilt für hinreichend verdünnte Lösungen $\log \gamma = -1.01 \sqrt{\mu}$. Wir haben den Ausdruck $y = \log m - 1.01 \sqrt{\mu} + 2 \log a_{\text{H}_2\text{O}}$ gegen μ aufgetragen und für $\mu = 0$: $y = \log l = -2.2240$ extrapoliert. Unter Zugrundelegung des so ermittelten Wertes von l und der wie oben beschriebenen gefundenen Wasseraktivitäten berechneten wir nach (2) den Aktivitätskoeffizienten, der für runde Ionenstärken in Tabelle III angegeben ist. Wegen der größeren Möglichkeit einer Fehlextrapolation für l ist der absolute Wert der Aktivitätskoeffizienten, welcher praktisch auch viel geringere Bedeutung hat, weniger sicher als der Quotient aus verschiedenen Aktivitätskoeffizienten. Der Fehler dieses Quotienten ist wesentlich bedingt durch Versuchsfehler, kann also nur wenige Promille betragen.

⁵ G. N. Lewis, siehe Lewis und Randall, Thermodynamik, Berlin 1927, S. 280 ff. ⁶ Wir interpolierten die Werte aus den Angaben im II. Ergänzungsband des Landolt-Börnstein-Roth. Für die Überlassung des Manuskriptes danken wir den Verfassern der betreffenden Tabellen, den Herrn Otto Redlich und Peter Rosenfeld, herzlichst. ⁷ P. Debye und E. Hückel, Physikal. Ztschr. 24, 1923, S. 185, Zahlenwerte siehe auch Lewis-Randall, Zusatzkapitel von Otto Redlich, S. 346.

Tabelle III.

Aktivitätskoeffizient γ von Kalziumjodat in Alkalichloridlösungen bei runden Ionenstärken.

μ	KCl	NaCl	LiCl	NH ₄ Cl
	γ			
0·0247	0·745	0·745	0·745	0·745
0·05	0·679	0·679	0·682	0·675
0·10	0·596	0·598	0·608	0·593
0·15	0·548	0·553	0·567	0·543
0·30	0·469	0·483	0·499	0·464
0·50	0·411	0·424	0·450	0·402
0·75	0·363	0·377	0·411	0·353
1·00	0·331	0·346	0·383	0·322
1·50	0·285	0·310	0·349	0·280
2·00	0·252	0·286	0·334	0·256

Eine Darstellung der gefundenen Aktivitätskoeffizienten nach der Theorie von H ü c k e l⁸ mit befriedigenden Werten der individuellen Konstanten dieser Theorie war nicht möglich.

Bei höheren Konzentrationen der Zusatzsalze treten Komplikationen durch Bildung neuer Bodenkörper ein, worauf wir nach eingehenden experimentellen Untersuchungen noch zurückzukommen hoffen. Bei 32° C wandelt sich Kalziumjodathexahydrat unter Wasser in Kalziumjodatmonohydrat um⁹. Es ist thermodynamisch¹⁰ notwendig, daß diese Umwandlung unter wässerigen Lösungen bei niedrigerer von der Konzentration der Lösung abhängiger Temperatur eintritt.

Zusammenfassung: Die Löslichkeit von Kalziumjodathexahydrat in den wässerigen Lösungen von Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid bei (neun) Konzentrationen einer Ionenstärke von $\mu = 0\cdot025$ bis $\mu = 2$ wird gemessen, der Aktivitätskoeffizient wird hieraus berechnet.

⁸ E. H ü c k e l, Physikal. Ztschr. 26, 1925, S. 93. ⁹ F. Milius und R. Funk, l. c. ¹⁰ H. G o l d s c h m i d t, Z. physikal. Chem. 17, 1895, S. 145.