

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz-Josef
Universität in Szeged.
Direktor: Prof. Dr. Á. v. Kiss.

Über die Löslichkeit des Chlors in wässrigen Salzlösungen.

Von Á. v. Kiss und A. URMÁNCZY

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

In einem früheren Artikel (1) wurde die Löslichkeit des Jodes in wässrigen Salzlösungen behandelt. Anschliessend an diese Arbeit haben wir die Löslichkeit des Chlors unter gleichen Versuchsbedingungen bestimmt. Über die Resultate dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten.¹

Die experimentelle Einrichtung.

Die Bestimmungen wurden im Dunkel bei $25 \pm 0,02^\circ \text{C}$ -ausgeführt. Ein Absorptionsgefäss von Winkler von 150 cm^3 Inhalt wurde mit etwa 100 cm^3 Wasser, bzw. Lösungsmittel beschickt und 1—2 Stunden lang Chlor durchgeleitet. Dabei wurde das Gefäss von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt. Die Problem wurden in einem abgewenen mit überschüssiger KJ-Lösung beschickten Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel hinein gelassen und gewogen. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,1 norm. Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

Das Chlor wurde aus Kaliumpermanganat mit konzentrierter Salzsäure entwickelt mit destilliertem Wasser, bzw. mit

¹ Die Messungen hat während seiner Doktorarbeit E. Bogyó, Dissertation Szeged 1936, ausgeführt. Die Kontrolle und Ergänzungen hat Urmánczy übernommen.

Tabelle 1.

Salz Konz.	s'	s	HOCl	K ₁
		$\text{KNO}_3 \quad h = 0,0550$		
—	0,0920	0,0609	0,0306	0,000466
0,50	0,0912	0,0572	0,0340	0,000687
1,00	0,0849	0,0537	0,0312	0,000566
2,00	0,0743	0,0473	0,0270	0,000416
3,00	0,0551	0,0416	0,0235	0,000312
		$\text{NaNO}_3 \quad h = 0,0748$		
0,50	0,0902	0,0559	0,0343	0,000722
1,00	0,0824	0,0513	0,0311	0,000586
2,00	0,0671	0,0432	0,0239	0,000316
3,00	0,0547	0,0363	0,0184	0,0001716
4,00	0,0452	0,0306	0,0146	0,0001017
5,00	0,0365	0,0257	0,0108	0,0000490
6,00	0,0287	0,0217	0,00700	0,0000158
7,00	0,0225	0,0182	0,00430	0,00000437
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \quad h = 0,0642$		
0,50	0,0893	0,0566	0,0327	0,000618
1,00	0,0809	0,0525	0,0284	0,000436
2,00	0,0563	0,0453	0,0210	0,000204
3,00	0,0335	0,0391	0,0144	0,0000764
4,00	0,0420	0,0337	0,00830	0,0000170
5,00	0,0330	0,0291	0,00390	0,00000204
6,00	0,0269	0,0251	0,00180	0,00000230
		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \quad h = 0,0546$		
0,50	0,0905	0,0572	0,0333	0,000646
1,00	0,0842	0,0537	0,0305	0,000528
2,00	0,0707	0,0474	0,0233	0,000267
3,00	0,0583	0,0418	0,0165	0,000107
4,00	0,0488	0,0368	0,0120	0,0000470
5,00	0,0403	0,0325	0,00780	0,0000146
6,00	0,0335	0,0286	0,00490	0,00000411
		$\text{K}_2\text{SO}_4 \quad h = 0,1200$		
0,50	0,1085	0,0530	0,0555	0,00323
1,00	0,1091	0,0462	0,0629	0,00539
		$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad h = 0,1375$		
0,50	0,1010	0,0520	0,0490	0,00226
1,00	0,1018	0,0444	0,0574	0,00426
2,00	0,0885	0,0323	0,0562	0,00550
3,00	0,0790	0,0236	0,0554	0,00720
		$\text{MgSO}_4 \quad h = 0,1137$		
0,50	0,1040	0,0534	0,0506	0,002426
1,00	0,0996	0,0469	0,0527	0,003121
2,00	0,0803	0,0361	0,0442	0,002392
3,00	0,0618	0,0278	0,0340	0,001414
4,00	0,0502	0,0214	0,0288	0,001116
5,00	0,0416	0,0164	0,0252	0,000976

Tabelle 2.

Salz Konz.	s'	s	$c_{Cl_2} + c_{HOCl}$		c_{HOCl}	c_{Cl_2}	K_{Cl_2}
			KCl	h			
			h = 0,0702				
0,50	0,0662	0,0562	0,0100	0,0088	0,0012	23,4	
1,00	0,0598	0,0518	0,0070	0,0054	0,0016	32,4	
2,00	0,0500	0,0441	0,0059	0,0030	0,0029	30,4	
3,00	0,0441	0,0375	0,0066	0,0020	0,0046	24,5	
4,00	0,0392	0,0319	0,0073	0,0013	0,0060	21,3	
			NaCl h = 0,0927				
0,50	0,0352	0,0547	0,0105	0,0037	0,0008	(40,7)	
1,00	0,0568	0,0492	0,0076	0,0058	0,0018	31,6	
2,00	0,0455	0,0397	0,0058	0,0027	0,0031	29,4	
3,00	0,0377	0,0321	0,0056	0,0015	0,0041	27,5	
4,00	0,0312	0,0259	0,0053	0,0009	0,0044	28,4	
5,00	0,0252	0,0209	0,0043	0,0005	0,0038	33,1	
			CaCl ₂ h = 0,0842				
0,50	0,0638	0,0553	0,0085	0,0083	0,0002	(138,0)	
1,00	0,0538	0,0502	0,0066	0,0047	0,0019	26,4	
2,00	0,0495	0,0413	0,0082	0,0020	0,0062	13,3	
3,00	0,0441	0,0340	0,0101	0,0009	0,0092	11,1	
4,00	0,0388	0,0280	0,0108	0,0003	0,0105	10,7	
5,00	0,0333	0,0231	0,0102	0,0001	0,0101	11,4	
6,00	0,0281	0,0190	0,0091	—	0,0091	12,5	
7,00	0,0227	0,0157	0,0070	—	0,0070	15,7	
			MgCl ₂ h = 0,0882				
0,50	0,0638	0,0550	0,0108	0,0084	0,0024	11,5	
1,00	0,0585	0,0497	0,0088	0,0051	0,0037	13,4	
2,00	0,0506	0,0406	0,0100	0,0023	0,0077	10,5	
3,00	0,0458	0,0331	0,0127	0,0011	0,0116	8,7	
4,00	0,0408	0,0270	0,0138	0,0006	0,0132	8,2	
5,00	0,0358	0,0229	0,0137	0,0003	0,0134	8,2	
6,00	0,0309	0,0180	0,0129	0,0001	0,0128	8,4	
7,00	0,0260	0,0147	0,0113	—	0,0113	9,1	

Die Daten von Sherill und Izard (3).

Salz Konz.	s'	s	KCl		c_{Cl_2}	K_{Cl_2}
			KCl	h		
			KCl			
0,50	0,0651	0,0518	—	0,0059	0,0034	7,57
1,00	0,0585	0,0450	—	0,0062	0,0073	6,12
2,00	0,0503	0,0344	—	0,0032	0,0127	5,38
3,00	0,0442	0,0259	—	0,0020	0,0163	4,74
4,00	0,0394	0,0201	—	0,0010	0,0183	4,37
			NaCl			
0,50	0,0650	0,0508	—	0,0095	0,0047	5,35
1,00	0,0569	0,0441	—	0,0059	0,0069	6,35
2,00	0,0438	0,0301	—	0,0028	0,0109	5,49
3,00	0,0377	0,0223	—	0,0015	0,0139	4,79
4,00	0,0313	0,0161	—	0,0006	0,0146	4,39
5,00	0,0247	0,0103	—	—	0,0144	3,57

entsprechend konzentrierter Salzlösung gewaschen. Es wurde auch Bombenchlor benützt. Alle benützten Salze waren p. a. oder puriss. Präparate von Merck und von Kahlbaum-Schering, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden, bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Zur Bereitung der Lösungen wurde aus einem Jenaer Glasgefäß nochmals überdestilliertes Wasser benützt.

Besprechung der Versuchsdaten.

Die in Grammoll pro Liter angegebenen Löslichkeitsdaten (s') der Tabellen 1 und 2 sind Mittelwerte von mehreren Bestimmungen, die einen maximalen Fehler von 0,3—0,5 % haben können. Sie wurden aus den titrimetrisch bestimmten rohen Löslichkeitsdaten, den Partialdruck des Chlors, den reduzierten Barometerstand, die Tension der Lösung und den Druck der Flüssigkeitssäule in dem Absorptionsgefäß beachtet durch Umrechnen auf 760 mm Hg Druck erhalten. Dabei wurde die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes angenommen.

Wie ersichtlich (Fig. 1) gehen bei Nitraten und Sulfaten die Löslichkeit-Konzentrationskurven durch ein Maximum. In Chloridlösungen nimmt die Löslichkeit mit der Salzkonzentration ständig ab. Der Verlauf der Kurven weist auf eine ausgeprägte Anionenwirkung hin. Dass die Kurven mit wachsender Salzkonzentration auseinander gehen, zeigt, dass die Löslichkeit beeinflussende Faktoren bei den einzelnen Neutralsalzen mit wachsender Salzkonzentration ausgeprägter werden. Es ist auffallend, dass die Löslichkeitskurven des Jodes einen ganz anderen Verlauf haben (1).

Die Berechnung der Chlorgleichgewichte.

In wässrigen Lösungen von Chlor bestehen die Gleichgewichte:

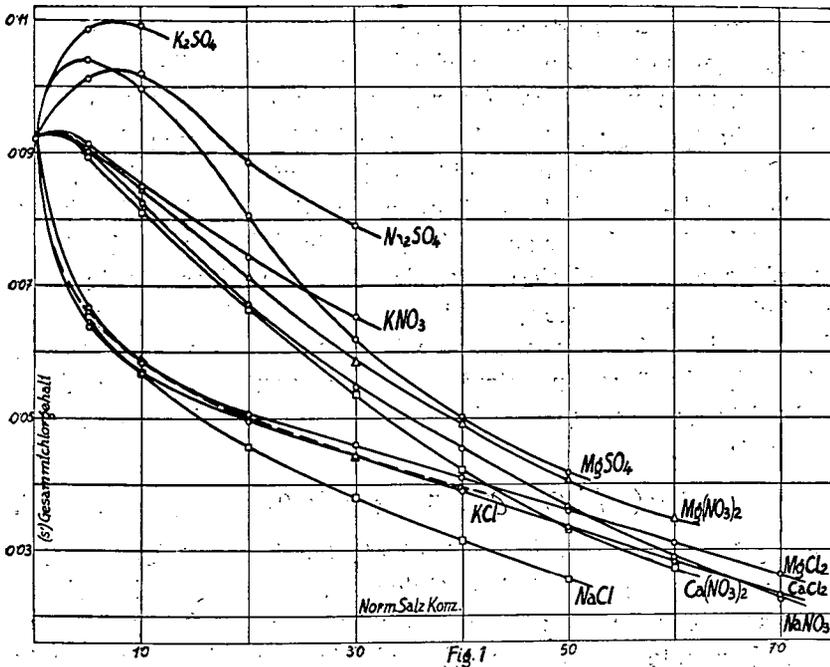


Da bei der titrimetrischen Bestimmung des Chlorgehaltes (s') der Lösung die Hydrolyse (Reaktion (1)) zurückgeht, so wird

der gesamte Chlorgehalt der Lösung, d. h. die hydrolysierte und nicht hydrolysierte Chlormenge und die Cl'_3 -Konzentration ermittelt. Aus (s') können die Konzentration der einzelnen Molekelarten folgender Weise ermittelt werden. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1)

$$K_1 = ([\text{H}'] [\text{Cl}'] [\text{HOCl}]) / [\text{Cl}_2] \quad \dots \quad 1.$$

hat Jakowkin (2) in verdünnten Lösungen bestimmt, und bei



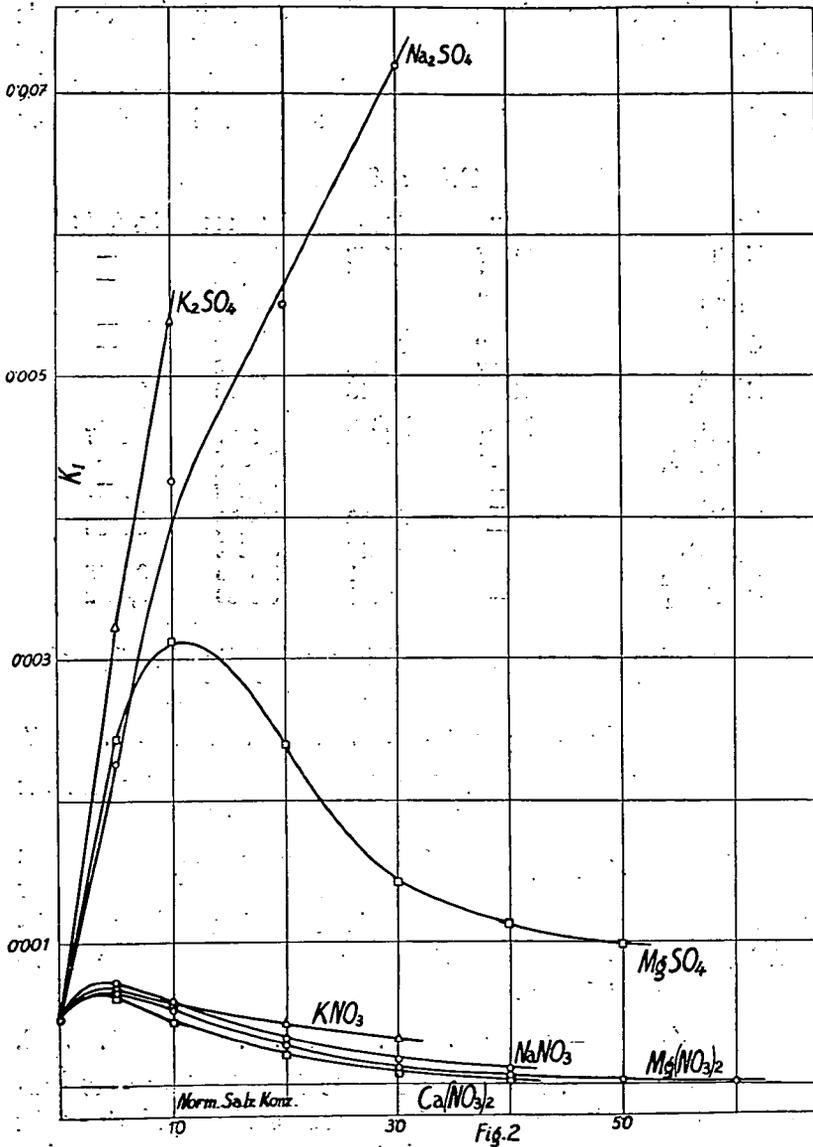
25°C $K_1 = 0,000466$ gefunden. Für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (2)

$$K_2 = ([\text{Cl}'] [\text{Cl}_2]) / [\text{Cl}_3] \quad \dots \quad 2.$$

haben wir für verdünnte Lösungen durch graphische Extrapolation den Wert $K_2 = 4,00$ erhalten.

Der titrimetrisch bestimmte Gesamtchlorgehalt der gesättigten wässrigen Lösung wurde $s' = 0,0920$ gefunden. Nach Sherill (3) ist $s' = 0,0923$ d. h. die Übereinstimmung ist sehr gut. Nach der Formel 1, wenn die freie Chlormenge mit

grösseren Salzkonzentrationen. Wie gezeigt wurde (6) ändern angenähert gleicher Weise Sulfate und Nitrats die Dissoziationskonstanten von Ameisen- und Essigsäure.



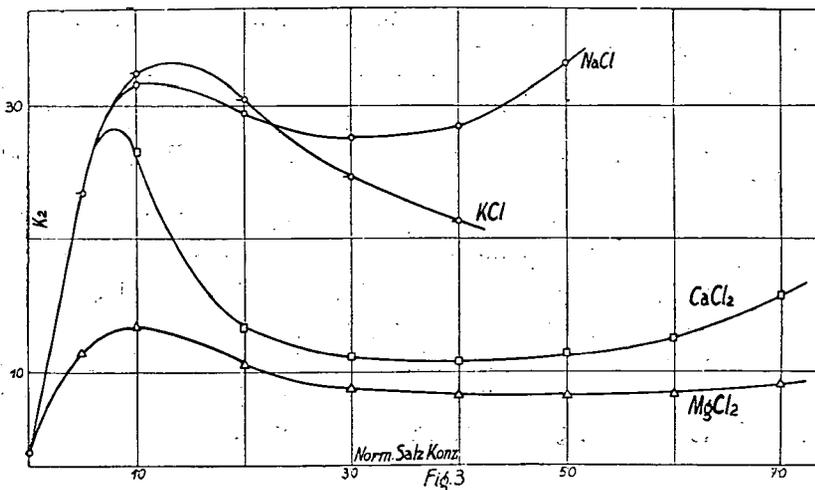
Auch in Chloridlösungen wurde (s) nach der Formel 7 berechnet (Tabelle 2). In Chloridlösungen besteht die Beziehung:

$$s' - s = [\text{HOCl}] + [\text{Cl}_2] \dots \dots \dots 9.$$

Um die hydrolysierte Chlormenge berechnen zu können, wurde angenommen, dass in gleich konzentrierten Nitrat- und Chloridlösungen desselben Kathions K_1 angenähert gleich ist, wie dies bei der Dissoziation von Ameisen- und Essigsäure gefunden wurde (6).

Die nach der Formel 8 erwähneter Weise berechneten Konzentrationen des hydrolysierten Chlors findet man in der Tabelle 3. Im Besitze der Grössen der Formel 9 können die K_2 -Werte nach der Gleichung:

$$K_2 = cs / [\text{Cl}_2] \dots \dots \dots 10.$$



berechnet werden. Hier bedeutet (c) die mit den Neutralsalzen in die Lösung eingeführte Chlorionenkonzentration. Die derweise berechneten K_2 -Werte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Wie ersichtlich ändern sich die K_2 -Werte sehr stark mit der Salzkonzentration (Fig. 3).

Daten der Tabelle 3 zeigen, dass wenn auch die von uns bzw. von Sherill und Izard (3) in NaCl- und KCl-Lösungen erhaltenen Löslichkeiten (s') gut übereinstimmen, die aus diesen nach ihrer, bzw. nach unserer Methode berechneten K_2 -Werte voneinander doch stark abweichen. Ein Zeichen dafür, dass die der beiden Rechenmethoden zu Grunde liegenden Annahmen nur ange-

