

## I. Ueber Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze und ihrer Gemische.

Von Karl Ritter von Hauer,

k. k. Berg Rath.

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung einer in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften kürzlich von mir veröffentlichten Abhandlung <sup>1)</sup>. Bei der Untersuchung von sechs Guppen isomorpher Salze hatte sich herausgestellt, dass in den meisten Fällen eine Vertretung dieser Salze in ihren gemischten Lösungen nach dem absoluten Gewichte stattfindet, indem 100 Theile der gemischten Lösung nahezu ebenso viel fixen Rückstand enthalten, wie 100 Theile der gesättigten Lösung des leichtest löslichen Salzes allein, bei der gleichen Temperatur enthalten. Ganz analoge Verhältnisse zeigen sich nun auch bei den folgenden Salzen:

### Kupfervitriol und die schwefelsauren Salze der Magniumgruppe.

Der Kupfervitriol für sich nicht isomorph mit den schwefelsauren Salzen der Magniumgruppe, die unter gewöhnlichen Umständen Hydrate mit sieben Aequivalenten Wasser bilden, verhält sich auch demgemäss gegen gesättigte Lösungen. Die gesättigte Lösung von keinem der letzteren zeigt sich gegen Krystalle von Kupfervitriol inactiv, wiewohl sie sämmtlich leichter löslich als letzterer sind. Wird eine dieser gesättigten Lösungen mit Krystallen von Kupfervitriol versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit rasch blau, indem ein gewisses Quantum davon in Lösung geht. Gleichzeitig findet ein Auskrystallisiren des anderen Salzes oder eines Gemenges beider statt. Die Lösung gelangt so endlich in ein Stadium, in welchem sie kein Kupfersalz mehr aufnimmt und in ihrem Gehalt an fixer Gesamtmasse unveränderlich bleibt. Die quantitative Bestimmung des Gehaltes der Lösung zeigt dann, dass das Gewicht der aufgelösten Salze nahezu gleich ist dem des früher in der Lösung enthalten gewesenen einzelnen Salzes, dass also durch das Kupfersalz das andere theilweise dem absoluten Gewichte nach ersetzt worden ist. Es lässt dies schliessen, dass der Kupfervitriol in der gemischten Lösung ein höheres Hydrat bildet und dadurch isomorph mit dem anderen Salze wird <sup>2)</sup>.

In welcher Weise aber immer solche gesättigte gemischte Lösungen hergestellt werden, man findet stets darin das Kupfersalz in untergeordneter

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. 53. Band.

<sup>2)</sup> Werden solche Lösungen zur Krystallisation gebracht, so schießen stets Krystalle an, welche so viel Wasser enthalten, dass auch für das darin befindliche schwefelsaure Kupferoxyd sich sieben Aequivalente Krystallwasser berechnen.

Menge vorhanden. Dem Vicariren der Salze in der Lösung ist somit eine bestimmte Grenze gesetzt, ganz in der Weise, wie es bei einigen der im Früheren abgehandelten Gruppen nachgewiesen wurde. 100 Theile der Lösungen von den einzelnen Salzen enthielten bei 11—14 Grad Celsius folgende Quantitäten wasserfreien Rückstandes:

$\text{FeO. SO}_3^1)$	. . . . .	16·18	}	im Mittel 17·02
		17·00		
		17·89		
$\text{CuO. SO}_3^2)$	. . . . .	15·71	}	" " 16·23
		16·50		
		16·47		
$\text{CoO. SO}_3^3)$	. . . . .	23·17	}	" " 23·88
		24·29		
		24·20		
$\text{MgO. SO}_3^4)$	. . . . .	26·33		26·33
$\text{NiO. SO}_3$	. . . . .	28·48	}	im Mittel 28·84
		29·20		
$\text{ZnO. SO}_3^5)$	. . . . .	34·99	}	" " 34·46
		33·55		
		34·83		
$\text{MnO. SO}_3^6)$	. . . . .	37·28	}	" " 37·50
		37·32		
		37·78		
		37·64		

Die gemischten Lösungen wurden in der Weise dargestellt, dass ein überschüssiges Gemische von den beiden Salzen mit heissem Wasser übergossen wurde. Nach dem Erkalten und öfterem Umschütteln, um Uebersättigungszustände zu vermeiden, wurden die Proben genommen. 100 Theile derselben enthielten bei der gleichen Temperatur wie die Lösungen der einzelnen Salze, das ist bei 11—14 Grad Celsius die folgenden Quantitäten wasserfreier Salze:

$(\text{CuO. FeO}). \text{SO}_3$	. . . . .	17·47	}	im Mittel 17·43
		17·40		
$(\text{CuO. CoO}). \text{SO}_3$	. . . . .	22·49	}	" " 22·77
		22·33		
		23·49		

<sup>1)</sup> Ein Theil  $\text{FeO. SO}_3 + 7 \text{ Aqu}$  löst sich nach Brandes und Firhaber bei 15 Grad Celsius in 1·43 Wasser, daher 100 Theile Lösung 22·49 wasserfreies Salz enthalten. Die obigen Angaben wurden aus dem nach der Oxydation mit Ammoniak erhaltenem Eisenoxyd-Niederschlage berechnet. Durch Bestimmung der Schwefelsäure erhält man stets etwas zu hohe Resultate, weil ein kleiner Säureüberschuss selten fehlt.

<sup>2)</sup> Nach Poggiale lösen 100 Theile Wasser bei 20 Grad Celsius 23·5  $\text{CuO. SO}_3$ ; 100 Theile Lösung enthalten danach bei dieser Temperatur 19·02 wasserfreies Salz.

<sup>3)</sup> In vielen chemischen Hand- und Lehrbüchern ändert sich die gänzlich unrichtige Angabe, dass ein Theil  $\text{CoO. SO}_3$  in 24 Theilen Wasser löslich sei.

<sup>4)</sup> Nach der Bestimmung von Gay-Lussac für die Löslichkeit bei 12 Grad Cels.

<sup>5)</sup> Nach Poggiale lösen 100 Theile Wasser bei 20 Grad Celsius 33·10 Theile wasserfreies Salz, wonach 100 Lösung 34·68 Theile enthalten.

<sup>6)</sup> Ein Theil  $\text{MnO. SO}_3$  löst sich nach Brandes bei 15 Grad Celsius in zwei Theilen Wasser, wonach 100 Theile Lösung 33·33 Theile Salz enthalten. In Gmelin's Handbuch findet sich die Angabe, dass ein Theil Salz von 1·78 Wasser bei 6·2 Grad Celsius gelöst werde, wonach 100 Lösung 35·97 Salz enthalten. Es stimmt dies näher mit den obigen Versuchen überein. Die Bestimmung geschah bei diesen durch Verdampfen der Lösungen und schwaches Glühen des fixen Rückstandes.

(CuO. MgO). SO <sub>3</sub> .	28·23	}	im Mittel 28·58
	28·83		
	28·68		
(CuO. NiO). SO <sub>3</sub> . .	30·95	}	" " 31·03
	31·22		
	30·93		
(CuO. ZnO). SO <sub>3</sub>	33·05	}	" " 32·70
	32·35		
(CuO. MnO). SO <sub>3</sub>	36·61	}	" 37·09
	36·26		
	38·40		

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen mit jenen, welche einer genauen Vertretung der Salze nach dem absoluten Gewichte entsprechen würden, ist nur annähernd. Die Differenzen sind, wie auch bei einigen in der ersten Abhandlung angeführten Gruppen, grösser als die möglichen Beobachtungsfehler, dennoch lässt sich aber die vorwaltende Tendenz bei der Bildung der gemischten Lösungen in der angedeuteten Richtung nicht verkennen. Welche Umstände dafür bestimmend wirken, dass in einigen Fällen die Summe der aufgelösten Salze constant um einige Procent höher ist, als der Gehalt der Lösung des leichter löslichen Salzes, in anderen Fällen dagegen stets etwas niedriger, konnte nicht ermittelt werden.

#### Schwefelsaures Kali. Chromsaures Kali.

Aus einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali wird durch Zufügen von trockenem chromsaurem Kali ersteres stark aus der Lösung verdrängt (gefällt). Doch gelingt es nur durch Erwärmen und nachheriges Erkaltenlassen, der Lösung eine solche Menge von chromsaurem Kali zuzuführen, dass die Summe der aufgelösten Salze dem Gehalte einer Lösung von chromsaurem Kali allein bei derselben Temperatur entspricht. Nur auf diese Weise wird so viel schwefelsaures Kali aus der Lösung verdrängt, dass das Maximum der Löslichkeit für das Salzgemische eintreten kann.

In den so dargestellten gemischten Lösungen beträgt der Gehalt an schwefelsaurem Kali unter zwei Procent. Die Löslichkeit beider Salze variirt nämlich sehr stark, daher auch die Deplacirung des einen durch das andere so weitgehend ist. 100 Theile der Lösungen enthielten bei 10—12 Grad Celsius:

K <sub>2</sub> O. SO <sub>3</sub> <sup>1)</sup> . . .	9·17	}	im Mittel 37·14
K <sub>2</sub> O. CrO <sub>3</sub> <sup>2)</sup> . . .	37·64		
	38·71		

100 Theile der gemischten Lösungen enthielten bei gleicher Temperatur:

K <sub>2</sub> O. CrO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O. SO <sub>3</sub>	36·60	}	im Mittel 37·14
	36·99		
	37·83		

Der Gehalt der gemischten Lösung nähert sich also jenem einer reinen Lösung von chromsaurem Kali. Beträgt in dem Gemenge das Quantum von

<sup>1)</sup> Die Löslichkeit für diese Temperatur ist nach den Angaben von Gay-Lussac berechnet.

<sup>2)</sup> In Otto Graham's Lehrbuch findet sich die Angabe, dass ein Theil des Salzes sich in zwei Theilen Wasser löst, wonach 100 Lösung 33·33 Theile Salz enthielten. Thomson fand die Löslichkeit bei 15 Grad Celsius entsprechend 32·57% der Lösung, Moser bei 17·5 Grad zu 36·36%. Nach den neuesten Bestimmungen von Alluard lösen 100 Theile Wasser bei 10 Grad Celsius 60·92 Theile Salz, wonach 100 Theile Lösung 37·85 Theile enthalten, womit die obigen Resultate übereinstimmen.

schwefelsaurem Kali mehr wie 1·5—2 Procent, so sinkt der Gesamtgehalt der gemischten Lösung auf 35, ja selbst auf 33 Procent herab. Die Löslichkeitsbestimmung solcher Salze gestattet daher einen Schluss auf den Grad ihrer Reinheit.

Ein von allen bisher untersuchten Salzgruppen völlig verschiedenes Verhalten zeigt die folgende:

#### Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Salze in ihren gemischten Lösungen sind insoferne eigenthümlicher Art, als in den letzteren stets mehr an fixer Masse enthalten ist, wie in der Lösung des leichtest löslichen von ihnen. Die Löslichkeit der einzelnen Glieder dieser Gruppe ist übrigens bei gewöhnlicher Temperatur fast die gleiche.

100 Theile der Lösungen enthielten nämlich bei 13—16 Grad Celsius:

$H_4 NCl$ <sup>1)</sup> . . . . .	25·19 26·14	} im Mittel 26·16
$Ka Cl$ . . . . .	25·31	
$Na Cl$ <sup>2)</sup> . . . . .	26·47	

Die gemischten Lösungen enthielten bei der gleichen Temperatur:

$H_4 NCl, Ka Cl$ . . . . .	30·60 31·02 30·56 30·26	} im Mittel 30·61		
$Ka Cl, Na Cl$ . . . . .	29·59 30·69 30·65 30·09 29·87		} " " 30·16	
$H_4 NCl, Na Cl$ . . . . .	31·49 30·78			} " " 31·13

Diese gemischten Lösungen wurden in der Weise dargestellt, dass ein überschüssiges Gemenge der Salze mit heissem Wasser übergossen und dann erkalten gelassen wurde.

In den Lösungen von Chlorammonium und Chlorkalium waltet stets ersteres vor. Die Menge des Chlorkaliums betrug 10—11 Procent, die von Chlorammonium 19—20 Procent.

In den Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium waltet immer das letztere vor. Die Menge des Chlorkaliums betrug 7—10 Procent, jene des Chlornatriums 20—23 Procent.

In den Lösungen endlich von Chlornatrium und Chlorammonium waltet ebenfalls stets das erstere vor, wenn auch nicht in beträchtlichem Maasse. Die Menge desselben betrug nämlich 17—18 Procent, die des Chlorammoniums 13—14 Procent.

Aus den sämtlichen bisher durchgeführten Versuchen, welche neun Salzgruppen umfassen, ergeben sich ausser den hervorgehobenen noch folgende Resultate:

<sup>1)</sup> Ein Theil Salmiak löst sich nach Karsten bei 18·75 Grad Celsius in 2·7 Theilen Wasser. 100 Theile Lösung enthalten danach 27·02 Theile. Nach der neuesten Bestimmung von Allu ard lösen 100 Theile Wasser bei 10 Grad Celsius 32·84, daher 100 Lösung 24·72 Theile Salz. Bei 20 Grad Celsius enthält die Lösung nach seiner Bestimmung 27·15 %.

<sup>2)</sup> Die bekannte Löslichkeit des Chlornatriums.

1. Die Isomorphie zweier Salze lässt sich mit ziemlicher Sicherheit schon aus ihren Löslichkeitsverhältnissen erkennen. Wenn das schwerer lösliche von je zwei Salzen sich in der gesättigten Lösung des leichter löslichen in halbwegs beträchtlicher Menge auflöst, so sind sie sicher nicht isomorph.

2. Da von zwei isomorphen Salzen das schwerer lösliche durch das leichter lösliche verdrängt wird, und zwar um so vollständiger, je grösser die Differenz ihrer Löslichkeit ist, so gibt dies ein Mittel an die Hand, um gemischte Salzlösungen zu reinigen. Man erwärmt die letzteren unter Zusatz einer Portion des leichter löslichen, und beim Erkalten findet eine fast vollständige Ausfällung des schwerer löslichen Salzes statt.

3. Da gesättigte Salzlösungen gegen isomorphe schwerer lösliche Salze oft ganz unactiv sind, so lassen sich Laugen darstellen, welche aus irgend einem trockenen Salzgemenge gewisse Salze zu extrahiren fähig sind, während sie andere nicht aufzulösen vermögen.

---