

Original-Mittheilungen an die Redaction.

Ueber die Doppelsalze isomorpher Salzpaare.

Von **Reinhard Hollmann** in Dorpat.

Mit 6 Textfiguren.

Im dritten Heft des XVIII. Beil.-Bd. p. 377—408 des N. Jahrb. f. Min. etc. hat Herr E. BARCHET eine Abhandlung: „Über die Beziehungen zwischen Mischkrystallen und Doppelsalzen“ veröffentlicht. Inhaltlich zerfällt diese Arbeit in zwei Theile. Im ersten, allgemeinen Theil werden einige Definitionen der Doppelsalze besprochen und die Nichtexistenz der von mir gelegentlich einer Untersuchung der Dampfspannung von Mischkrystallen¹ gefundenen Doppelsalze isomorpher Salzpaare behauptet. Der zweite Theil obiger Arbeit soll dazu dienen, meine Auffassung experimentell zu widerlegen.

Da ich nicht in allen Anschauungen und Argumentationen mit Herrn BARCHET übereinstimmen kann, sehe ich mich veranlasst, die genannte Abhandlung desselben einer kurzen Besprechung zu unterziehen.

Zunächst muss ich folgenden Satz des Herrn BARCHET zurechtstellen: „In der bereits erwähnten Arbeit: Über die Dampfspannung u. s. w. hat R. HOLLMANN die Auffassung ausgesprochen und experimentell zu begründen gesucht, dass sowohl in den unzweifelhaft isomorphen Mischungsreihen von Zinksulfat-Magnesiumsulfat zwei Doppelsalze als auch in denjenigen von Kaliumeisenalaun-Kaliumaluminiumalaun und von Kaliumchromalaun-Kaliumaluminiumalaun je ein Doppelsalz vorkommt und dass analoge Verhältnisse wohl auch bei anderen Mischungsreihen zu erwarten seien“ (p. 387). Es ist mir nicht bekannt, dass ich an irgend einer Stelle meiner Dampfspannungsarbeit diese Erwartung ausgesprochen, geschweige denn experimentell zu begründen gesucht hätte. Ich habe mich vielmehr darauf beschränkt, p. 212 Punkt 3 die Existenz folgender Doppelsalze:

¹ R. HOLLMANN, Über die Dampfspannung von Mischkrystallen einiger isomorpher Salzhydrate. Zeitschr. f. phys. Chem. 37. 193—213. (1901.)

- „ 2 Mol. Eisenalaun + 1 Mol. Thonerdealaun,
 2 „ Chromalaun + 1 Mol. Thonerdealaun,
 2 „ Magnesiumvitriol + 1 Mol. Zinkvitriol,
 1 „ Magnesiumvitriol + 1 Mol. Zinkvitriol“

auf Grund des Verlaufes der Dampfspannungsisothermen der Mischkrystalle zu constatiren, und habe mich einer jeglichen Verallgemeinerung dieses Resultates grundsätzlich enthalten. Auch war es nicht Zweck meiner Arbeit, wie Herr BARCHET anzunehmen scheint, eine vorgefasste Anschauung experimentell zu begründen; vielmehr ergab sich die Existenz der genannten Doppelsalze als unbeabsichtigtes Resultat der Untersuchung der Dampfspannungen.

Da Herr BARCHET kein Citat anführt, kann ich mir auch gar nicht denken, welche Stelle meiner Arbeit er in dem von ihm wiedergegebenen Sinn missverstanden haben könnte.

In einer späteren Arbeit¹ habe ich dann nachgewiesen, dass die eigenthümliche Gestalt der Dampfspannungcurve sich in der Spaltungcurve der Combination (Mg, Zn) SO₄ · 7 H₂O (rhomb.) widerspiegelt. Damit ist der berechtigten Forderung des Herrn BARCHET genügt, dass „die singulären Punkte ihren Charakter auch bei Temperaturänderungen bewahren müssen, denn andernfalls wäre in den HOLLMANN'schen Beispielen wegen der Zufälligkeit der Beobachtungstemperatur das Entsprechen zwischen jenen singulären Punkten und genau stöchiometrischen Mengenverhältnissen illusorisch“ (p. 380).

Zur Kritik meiner dilatometrischen Messungen weiss Herr BARCHET nur anzuführen, dass ich beim Abkühlen die betreffenden Knickpunkte nicht mehr habe erhalten können, und schreibt das dem Umstande zu, dass sich die Spaltung von Mischkrystallen über ein Temperaturintervall erstreckt (p. 391). Dass die Spaltung resp. Umwandlung von Mischkrystallen im Allgemeinen nicht bei einer Temperatur, sondern innerhalb eines Temperaturintervalls vor sich geht, ist wohl zutreffend², doch ist dieser Umstand in keiner Weise einer dilatometrischen Bestimmung der Anfangstemperatur hinderlich, was die zahlreichen Versuche der Schüler ROOZEBOOM's³ hinlänglich beweisen. Eine Ausnahme bilden nur die seltenen Fälle, wo der Anfang der Zustandsänderung von keiner

¹ R. HOLLMANN, Die Doppelsalze von Magnesiumsulfat und Zinksulfat. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **40**. 577—580. (1902.)

² Vergl. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Erstarrungspunkte der Mischkrystalle zweier Stoffe. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **30**. 385—412. (1899.) — Derselbe, Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen. *Ibid.* p. 413—429. — R. HOLLMANN, Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **40**. 561—576. (1902.)

³ C. VAN EYK, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **30**. 430. (1899.) — W. REINDERS, *ibid.* **32**. 494. (1900.) — D. J. HISSINK, *ibid.* **32**. 537. (1900.) — ALPH. STEGER, *ibid.* **43**. 595. (1903.)

merklichen Volumenänderung begleitet ist¹. Bei den Mischkrystallen von Mg- und Zn-Vitriol wurde jedoch durchweg eine recht bedeutende positive Volumenänderung bei der Spaltung beobachtet. Dass die Abkühlungcurve keinen scharfen Knick aufweist, hat einen ganz anderen Grund, als Herr BARCHET annimmt.

Erstens ist diese Erscheinung nicht für Mischkrystalle charakteristisch, steht also mit dem Umwandlungsintervall in gar keinem Zusammenhang. Man beobachtet sie vielmehr ebenso bei ganz reinen Salzen, z. B. bei den Componenten Mg- und Zn-Vitriol, die ich noch vor kurzem im Dilatometer zu untersuchen Gelegenheit hatte.

Was nun zweitens den eigentlichen Grund für das Eintreten dieser Erscheinung anbetrifft, so ist er wohl zunächst darin zu suchen, dass die Wasseraufnahme viel langsamer vor sich geht, als die Abspaltung von Krystallwasser, wobei es gleichgültig ist, ob diese Umwandlungen durch Temperaturänderung oder einen äusseren Wasserdampfdruck hervorgerufen werden².

Auf p. 580 meiner Arbeit: „Die Doppelsalze u. s. w.“ habe ich es auch deutlich gesagt, dass die Rückbildung des ursprünglichen Hydrates dennoch beobachtet werden konnte, wozu allerdings eine nach Stunden zählende Beobachtungsdauer erforderlich war.

Einer raschen und vollständigen Rückbildung ist aber auch die unter dem Einfluss der Schwere eintretende mechanische Trennung der reagirenden Phasen hinderlich, worauf u. a. TAMMANN³ und MEYERHOFFER⁴ hingewiesen haben. Eine anscheinend totale Rückbildung habe ich nur bei einigen Mischkrystallen von Natriumchromat und -Sulfat im Probirglase unter Watteverschluss und beim Eisenvitriol im Dilatometer beobachtet. Während die Umwandlung bei steigender Temperatur in wenigen Stunden vollendet war, beanspruchte die umgekehrte Reaction 1 resp. 2 Tage.

Ob man die von mir gefundenen Doppelsalze als solche ansehen will oder nicht, hängt aufs engste damit zusammen, wie man ein Doppelsalz definiert. Wenn wir mit Herrn BARCHET „von Doppelsalzen in den Fällen sprechen, wenn eine aus zwei Einzelsalzen in stöchiometrischem Verhältniss constituirte feste Phase constanter Zusammensetzung ihre eigene charakteristische Krystallform besitzt“ (p. 379), so wären unsere Molecül-complexe im Sinne dieser Definition allerdings nicht als Doppel-

¹ Vergl. R. HOLLMANN, Über die Volumenänderung beim Phasenwechsel binärer Gemische I. Ann. d. Phys. 4. Folge. 13. 325—339. (1904.)

² Vergl. p. 198 meiner Dampfspannungsarbeit.

³ G. TAMMANN, Krystallisiren und Schmelzen. p. 256. Leipzig 1903.

⁴ W. MEYERHOFFER, Über reciproke Salzpaare III. Zeitschr. f. phys. Chem. 38. Anm. p. 320—321. (1901.)

salze zu bezeichnen. Das Postulat einer von derjenigen der Componenten abweichenden Krystallform muss jedoch als willkürlich bezeichnet werden. Folgende Sätze von NERNST¹, die er auf die Krystallform isomorpher Körper bezieht, lassen sich nach meiner Ansicht auch auf die Krystallform von Doppelsalzen anwenden:

„Von den Eigenschaften der Krystalle ist nun ihre Form zwar eine wichtige und in die Augen fallende; aber es liegt kein Grund vor, ihr eine maassgebende Bedeutung gegenüber der Elasticität, den optischen Constanten u. s. w. einzuräumen. Dass man zunächst nach Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung suchte, ist erklärlich, da diese Eigenschaft dem Beobachter sich gleichsam aufdrängte; dass man solche fand, war eine wichtige Errungenschaft, auch wenn sie ihre ausnahmslose Gültigkeit späterhin nicht behaupten konnten; aber jene Entdeckung zu einem leitenden Princip der Forschung erheben zu wollen, hiesse denn doch, sich freiwillig die Fesseln historischer Zufälligkeit auflegen.“

Unsere complexen Verbindungen müssen eben trotz der Definition des Herrn BARCHET als Doppelsalze bezeichnet werden, da andere viel schwerer wiegende Gründe dafür sprechen, die weiter unten näher beleuchtet werden sollen. —

Herr BARCHET spricht auf p. 381 seiner Abhandlung von einem Gegensatz zwischen meiner Auffassung und NERNST; er führt zwar kein Citat an, doch ist offenbar das eben von mir citirte Lehrbuch von W. NERNST gemeint, wo derselbe im Capitel „Isomorphe Gemische“ p. 121 „einer von RETGERS gegebenen Darstellung folgend“ und im Capitel „Isomorphie“ p. 185 „mit RETGERS“ eine Stufenfolge der Mischbarkeit aufstellt. Ich glaube hierzu bemerken zu müssen, dass NERNST in demselben Lehrbuch p. 466 meine Auffassung widerspruchslos wiedergibt und unter Hinweis auf die genannte Stelle hinzufügt: „Es ist dies der einzige bisher bekannte Weg zur Entscheidung der Frage, ob in einer vollständigen Mischungsreihe (p. 121) ein Doppelsalz vorhanden ist.“

Ferner constatirt Herr BARCHET p. 388, dass ich mich in einen Gegensatz zu den üblichen Anschauungen stelle, und fährt fort:

„HOLLMANN setzt sich also zu der RETGERS'schen Anschauung, dass die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle continuirliche Functionen der Zusammensetzung seien, in einen gewissen Contrast durch die Einführung der erwähnten Discontinuitäten . . .“

„Auch mit der Ansicht, dass Doppelsalze isomorphe Mischbarkeit mit ihren Componenten zeigen, befindet er sich im Gegensatz zu den Anschauungen von RETGERS und BRAUNS.“

¹ W. NERNST, Lehrbuch der theoretischen Chemie, IV. Aufl. p. 184—185. (1903.)

p. 380: „HOLLMANN geht sogar so weit, nicht nur von einer Isomorphie der Endglieder einer Mischungsreihe zu sprechen, sondern auch von einer Isomorphie der innerhalb derselben etwa existirenden Doppelverbindungen miteinander und mit den Endgliedern.“

Ich beschränke mich darauf, folgende Stelle aus einer Arbeit von RETGERS¹ wörtlich wiederzugeben:

„Es könnte z. B. der Fall vorkommen, dass zwei Substanzen A und B zwar in allen möglichen Verhältnissen zusammenkrystallisiren, dass man aber, wenn man die specifischen Gewichte oder die Brechungsexponenten der zahlreichen Mischkrystalle untersuchte, für die graphische Darstellung eine geknickte Gerade fände (s. Fig. 9).

Nach der einfachen Definition würde man den Schluss ziehen, dass die Körper A und B ausgezeichnet isomorph sind, weil alle möglichen Mischkrystalle vorkommen können, während jedoch die physikalischen Eigenschaften beweisen, dass zwar zwischen A und dem Doppelsalz A + B eine richtige Isomorphie herrscht, ebenso zwischen B und A + B, aber durchaus nicht zwischen A und B direct. Es sind also nicht zwei, sondern drei Substanzen, die zwei ganz unabhängige Mischungsreihen bilden. Die Dis-

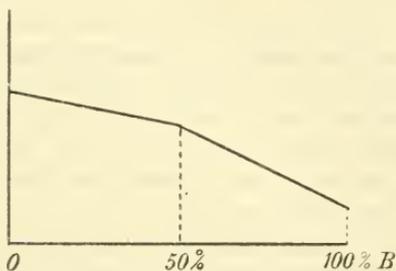


Fig. 1. (Fig. 9 nach RETGERS.)

continuität würde auch wahrscheinlich bei jeder anderen physikalischen Eigenschaft, welche keine gerade Linie, sondern eine Curve giebt, auftreten, indem auch bei 50 Molecularprocent eine scharfe Knickung in dieser Curve vorkommen würde . . .

Es wäre zu wünschen, dass man gerade diesen schwierigen Fällen eine eingehende Untersuchung widmete, denn nur sie, und nicht die Fälle des einfachen Isomorphismus, können uns vorwärts bringen“ (p. 553—554). —

Die Frage: „Wann zieht die für eine bestimmte Eigenschaft constatirte Singularität mit Notwendigkeit auch eine solche für eine andere physikalische Eigenschaft bei gleichem Abscissenwerth nach sich?“ wird p. 388—390 eingehend erörtert und ein Beweis dafür gebracht, dass einem Knick in der Dampfspannungscurve ein Knick in der Löslichkeitscurve entsprechen muss, ebenso in der Curve des thermodynamischen Potentials.

Im Anschluss hieran fährt Herr BARCHET p. 390—391 ohne Citat fort: „ROOZEBOOM zeichnet in seinen zahlreichen graphischen

¹ J. W. RETGERS, Das specifische Gewicht isomorpher Mischungen. Zeitschr. f. phys. Chem. 3. 497—561. (1889.)

Darstellungen das thermodynamische Potential einer Mischungsreihe stets als eine continuirliche Curve. Dieser bedeutende Forscher vertritt also offenbar nicht die Auffassung HOLLMANN's, dass trotz der Continuität in der procentischen Zusammensetzung Discontinuitäten bezüglich der physikalischen Eigenschaften möglich seien und die auch wir in dem experimentellen Theil vorliegender Arbeit nicht bestätigt finden werden.“

Dass die experimentellen Daten des Herrn BARCHET das Gegentheil von dem beweisen, was er damit bewiesen zu haben glaubt, werden wir weiter unten sehen. Soweit sich der eben angeführte Passus auf ROOZEBOOM bezieht, dürfen folgende Sätze desselben nicht übersehen werden¹:

„In dieser Übersicht sind nicht in Betracht gezogen die Erstarrungstypen, welche auftreten, wenn nicht die zwei Componenten A und B Mischkrystalle geben, sondern eine Componente mit einer Verbindung. Obwohl die Existenz solcher Typen wohl bewiesen scheint durch Untersuchungen von HEYCOCK und NEVILLE und CHARPY an Metallen und von LE CHATELIER an Salzen, ist es eine offene Frage, ob in solchen Beispielen jemals eine continuirliche Mischungsreihe möglich ist, und wenn nicht, ob die Verbindung sich rein ausscheidet aus den Schmelzen oder auch als Mischkrystalle“ (p. 411).

Angesichts dieser nicht misszuverstehenden Sätze muss es als unzulässig bezeichnet werden, trotz der darin enthaltenen ausdrücklichen Einschränkung, die genannten Abhandlungen ROOZEBOOM's zu einem durch nichts gerechtfertigten Schluss auf seine Stellung zur schwebenden Frage zu benutzen.

Ein Theil der zunächst noch offen gelassenen Frage ist dann von ROOZEBOOM selbst beantwortet worden. In der Sitzung vom 26. Mai 1900 hat ROOZEBOOM der Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam über „das Verhalten der Gemische von Quecksilberjodid und Silberjodid“ eine Mittheilung gemacht², wo das Vorkommen des Doppelsalzes $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{AgJ}$ bei der isomorphen Combination $\text{HgJ}_2 - \text{AgJ}$ constatirt wird. Das reine Doppelsalz geht bei 157° in Mischkrystalle von derselben Zusammensetzung über, so dass bei dieser Temperatur in einer von ca. 35—100⁰/₁₀ AgJ continuirlichen Reihe von Mischkrystallen ein singulärer Punkt — das Doppelsalz — existirt³. Unterhalb 157° erscheint das

¹ H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Erstarrungspunkte der Mischkrystalle zweier Stoffe. Zeitschr. f. phys. Chem. 30. 411. (1899.)

² H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Het gedrag der mengsels van kwikjodide en zilverjodide. Versl. Kon. Akad. van Wet. te Amsterdam. 9. 6—8. (1900—1901.)

³ Nach ALPH. STEGER (Zeitschr. f. phys. Chem. 43. 595—628. 1903), der diese Untersuchung ausgeführt hat, liegt dieser Punkt „ziemlich scharf bei 66 Molecularprocent AgJ“ (p. 617).

Doppelsalz als isolirter Punkt in der bei sinkender Temperatur immer grösser werdenden Lücke in der Reihe der Mischkrystalle.

Von den in Frage stehenden Doppelsalzen unterscheidet sich dieses dadurch, dass es in Krystallform und Farbe von den Mischkrystallen verschieden ist, während letzteres bei unseren Doppelsalzen nicht der Fall ist. Wird das Doppelsalz $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{AgJ}$ in einem Diagramm mit den Axen: thermodynamisches Potential (ζ) — Concentration (x) dargestellt, so erscheint es dort als Punkt, der mit Ausnahme der Umwandlungstemperatur (157°) ausserhalb der ζ -Curve der Mischkrystalle liegt. Da unsere Doppelsalze mit ihren Componenten und miteinander isomorph sind, erscheinen sie in einem ζ , x -Diagramm als Ausgangspunkte der an und für sich continuirlichen Curven des thermodynamischen Potentials nach der Concentration. —

Gehe wir nun zum experimentellen Theil der Arbeit des Herrn BARCHET über, so hätte man erwarten können, dass er etwa durch eine Neubestimmung der Dampfspannungen die Fehlerhaftigkeit meiner Messungen darthun oder doch wenigstens durch eine eingehende Kritik des von mir benutzten Verfahrens darin Fehlerquellen nachweisen würde, welche die Veranlassung zu meiner nach Ansicht des Herrn BARCHET unrichtigen Deutung der besonderen Gestalt der Dampfspannungsisothermen nach der Concentration gewesen sein können. Statt dessen hat er es vorgezogen, seinen experimentellen Gegenbeweis auf einer, wie ich constatiren muss, theoretisch unhaltbaren Voraussetzung zu begründen.

Herr BARCHET geht nämlich von der Annahme aus, dass das Verhältniss der Componenten in der Lösung dasselbe sein muss, wie im Doppelsalz (vergl. p. 395, 400, 402, 403). Wird das Verhältniss der Salze in den Mischkrystallen und den coexistirenden Lösungen in ein rechtwinkliges Diagramm in gleichem Maassstabe eingetragen, so entspricht nach ROOZEBOOM¹ ein Schnittpunkt der von STORTENBEKER² treffend als „Verhältnissisotherme“ bezeichneten Curve mit der Diagonale des Quadrates einem Maximum resp. Minimum des osmotischen Druckes der betreffenden gesättigten Lösung. Auf p. 395 wird nun von Herrn BARCHET ohne Citat mir die Forderung zugeschrieben, dass ein solcher Schnittpunkt einem Doppelsalz entspricht! Herr BARCHET hat es augenscheinlich ganz übersehen, dass ich p. 212—213 meiner Dampfspannungsarbeit gerade auf das Gegentheil und auf die einschlägige — von Herrn BARCHET allerdings auch nicht berücksichtigte — Literatur mit den Worten hingewiesen habe:

¹ H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Über die Löslichkeit von Mischkrystallen speciell zweier isomorpher Körper. Zeitschr. f. phys. Chem. 8. 504—530. (1891.) p. 522 und 523.

² W. STORTENBEKER, Über die Löslichkeit von hydratirten Mischkrystallen. Zeitschr. f. phys. Chem. 17. 643—650. (1895.) p. 646.

„Man könnte vielleicht einwenden, dass die Zusammensetzung der Lösungen, aus welchen sich diese Doppelsalze bilden, von derjenigen der Doppelsalze verschieden ist, wie aus den Löslichkeitsdiagrammen zu ersehen ist. Doch ist dieser Einwurf hinfällig, da ROOZEBOOM¹, sowie VAN'T HOFF², letzterer in Gemeinschaft mit VAN DEVENTER, REICHER, MEYERHOFFER u. a. an einer Reihe von Beispielen gezeigt haben, dass das Verhältniss der Salzcomponenten in der Lösung sich von dem der Componenten im Doppelsalz selbst unterscheiden kann.“

Natürlich kann ich folgendem Schluss von Herrn BARCHET in Betreff des Salzpaars Mg-Zn-Vitriol keine bindende Kraft zugestehen: „Die Thatsache, dass die Diagonale des Diagrammes mit der Curve nur in den Endpunkten (0 und 100) zum Schnitt kommt und in keinem Zwischenwerth, beweist, dass in dieser Mischungsreihe die Doppelsalze, die HOLLMANN glaubte erhalten zu haben, nicht vorhanden sind“ (p. 402). —

Zu einer richtigen Vorstellung von den Löslichkeitsverhältnissen bei Doppelsalzen und event. hinzukommendem Isomorphismus der Componenten gelangt man leicht bei Anwendung der GIBBS'schen Function ζ , des sogen. thermodynamischen Potentials. Auf

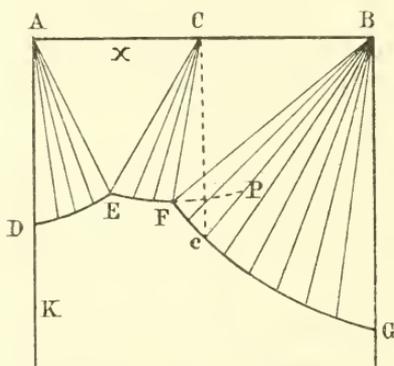


Fig. 2.

die Einzelheiten der Ableitung der hier zu benutzenden graphischen Darstellungsweise kann nicht eingegangen werden; Näheres darüber findet man in einem Aufsatz von VAN RIJN VAN ALKEMADE³.

Auf der horizontalen x-Axe nebenstehenden Diagrammes, Fig. 2, wird das Verhältniss der Componenten A und B aufgetragen, deren Summe = 1 g-Mol. angenommen ist; auf der verticalen K-Axe wird diejenige Wassermenge in g-Mol. H₂O abgemessen, welche mit einem g-Mol. der wasserfreien Salze verbunden ist. Einfachheitshalber seien die Componenten A und B sowie das Doppelsalz wasserfrei, oder, was

¹ H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Die Umwandlungstemperatur bei wasserhaltigen Doppelsalzen und ihre Löslichkeit. Zeitschr. f. phys. Chem. 2. 513–522. (1888.)

² J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897.

³ A. C. VAN RIJN VAN ALKEMADE, Graphische Behandlung einiger thermodynamischer Probleme u. s. w. Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 289–327. (1893.)

auf dasselbe herauskommt, mit einer beliebigen, jedoch gleichen Anzahl Wassermoleküle versehen.

Die Punkte A und B bezeichnen dann die reinen Salze und der Punkt C ($x = \frac{1}{2}$) das Doppelsalz A . B. Die Curve DE stellt die an der Componente A bei steigendem Zusatz von B gesättigten Lösungen vor, FG die an B gesättigten Lösungen bei wachsendem Gehalt derselben am Salz A, EF die an Doppelsalz gesättigten Lösungen, während die Punkte E und F die an Doppelsalz und Salz A resp. B gleichzeitig gesättigten Lösungen repräsentiren. Die ganze Figur bezieht sich auf eine beliebige aber constante Temperatur, ebenso auf einen constanten äusseren Druck.

Die Figur zeigt zugleich, dass das Doppelsalz im angenommenen Fall in Berührung mit einer Lösung von derselben Concentration, etwa c, nicht existenzfähig ist, wie z. B. das Seignettesalz oberhalb 41° (vergl. VAN'T HOFF l. c. p. 93).

Punkte in den schraffirten Feldern des Diagrammes stellen heterogene Systeme vor, deren Phasen durch die Endpunkte der durch den betreffenden Punkt gezogenen Geraden gegeben sind. Der Punkt P bedeutet z. B. ein System aus Krystallen B und gesättigter Lösung c.

Was die gegenseitige Richtung der Lösungscurven anlangt, so gilt für dieselbe eine Regel, welche der von TAMMANN¹ und ROOZEBOOM² für die Richtung der Gleichgewichtscuren (p, T) um einen Tripelpunkt vollkommen analog ist: Die Verlängerung einer Lösungscurve über ihren Schnittpunkt mit einer anderen Lösungscurve hinaus muss in ein Gebiet fallen, wo die erste Lösung instabil wird. So kann der vorhin erwähnte Punkt P auf der Verlängerung der Curve EF liegen. Solange das durch diesen Punkt vorgestellte System homogen bleibt, ist es als am Salz B übersättigte Lösung anzusprechen; diese Lösung ist aber weniger stabil, als das durch denselben Punkt repräsentirte System B + c.

Zeigen die Salze A und B in beschränktem Maasse isomorphe Mischbarkeit, wie die Componenten des Doppelsalzes $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{AgJ}$ unterhalb 157° , so werden die Reihen der Mischkrystalle etwa durch die Geraden Aa und bB in Fig. 3 vorgestellt. Die Geraden in den Feldern AaED und BbFG verbinden nun die Mischkrystalle mit ihren gesättigten Lösungen, und die Lösungen E und F sind am Doppelsalz und den Grenzmischkrystallen a resp. b gesättigt.

Sind schliesslich die Componenten des Doppelsalzes in allen Verhältnissen isomorph mischbar, so schliessen sich die Lücken aC

¹ G. TAMMANN, Über Tripelpunkte. Ann. d. Phys. 4, Folge. 6. 65—73. (1901.)

² H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre. p. 96. Braunschweig 1901.

und Cb in Fig. 3 und das Curvenstück EF verschwindet, wie in Fig. 4. Die Existenz des Doppelsalzes verräth sich jetzt durch den Schnittpunkt der Lösungscurven E. Eine Lösungscurve, wie Fig. 4, wird somit zu dem Schlusse berechtigen, dass ein Doppel-

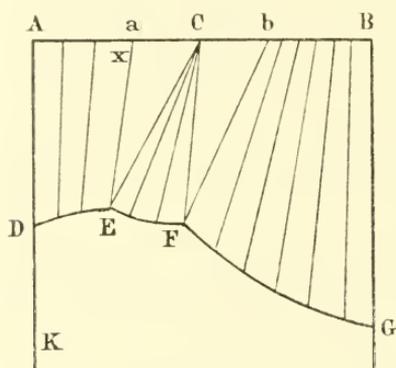


Fig. 3.

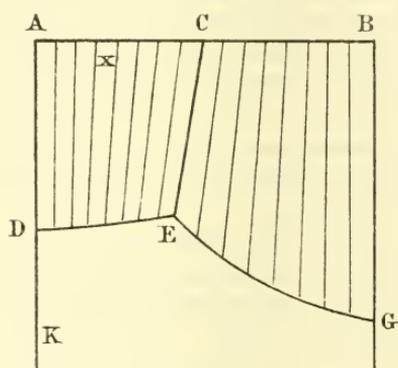


Fig. 4.

salz thatsächlich existiert. Treten bei vollkommener Mischbarkeit der Componenten zwei solche Schnittpunkte auf, so ist die Existenz von zwei Doppelsalzen anzunehmen u. s. f. Im Falle von zwei Schnittpunkten dürfen dieselben jedoch nicht mit den Punkten E und F in Fig. 2 und 3 verwechselt werden.

Die soeben gezogenen Schlüsse bedürfen nun einer experimentellen Prüfung, zu der sich die von Herrn BARCHET durch sorgfältige Versuche mit $(Mg, Zn) SO_4 \cdot 7 H_2O$ (rhomb.) gewonnenen Daten verwerthen lassen. Die Zahlen seiner Tabelle wurden zu diesem Zweck einer Umrechnung unterzogen, so dass sie sich zur Darstellung in x, k -Diagramm eignen. Es zeigte sich beim ersten Blick auf das entstandene Diagramm, dass die Punkte von Herrn BARCHET sich nicht durch einen einheitlichen Curvenzug verbinden lassen. Um die Sache näher zu prüfen, habe ich die Versuche des Herrn BARCHET durch eigene Versuche ergänzt, die in nachfolgender Tabelle unter fortlaufender Nummer zusammengestellt sind. Die zweite Colonne enthält die Anzahl g-Mol. $ZnSO_4$ (x), die in 1 g-Mol. der in den gesättigten Lösungen befindlichen Salze enthalten sind. Die dritte Colonne enthält die Anzahl g-Mol. H_2O (k), die mit 1 g-Mol. der Salzcomponenten die gesättigten Lösungen bilden. Die Buchstaben in der letzten „Beobachter“ überschriebenen Colonne bedeuten B = BARCHET und H = HOLLMANN.

Die in der Tabelle zusammengestellten Zahlen sind im x, k -Diagramm, Fig. 5, graphisch dargestellt. Wir bemerken dort in der That zwei Punkte, No. 6 und 12, die nach Obigem als gesättigte Lösungen von Doppelsalzen anzusprechen sind; die zugehörigen

Bodenkörper entsprechen nach der Verhältnissisotherme Fig. 3 von Herrn BARCHET den rationalen Verhältnissen 1:1 und 1:2.

No.	x-Mol. ZnSO ₄	k-Mol. H ₂ O	Be- obachter
1	0,0000	17,62	¹
2	0,1266	17,88	B
3	0,1850	17,93	B
4	0,2747	17,75	B
5	0,3456	17,18	B
6	0,4038	16,54	H
7	0,4476	16,61	H
8	0,4713	16,78	B
9	0,4817	16,70	H
10	0,4969	16,72	B
11	0,5023	16,58	H
12	0,5485	16,19	H
13	0,6032	16,12	B
14	0,7194	16,09	H
15	0,8274	15,89	H
16	1.0000	15,38	H

Es kann nun weiter gezeigt werden, dass sich die Gestalt der Löslichkeitscurve Fig. 5 in vollkommener Übereinstimmung mit

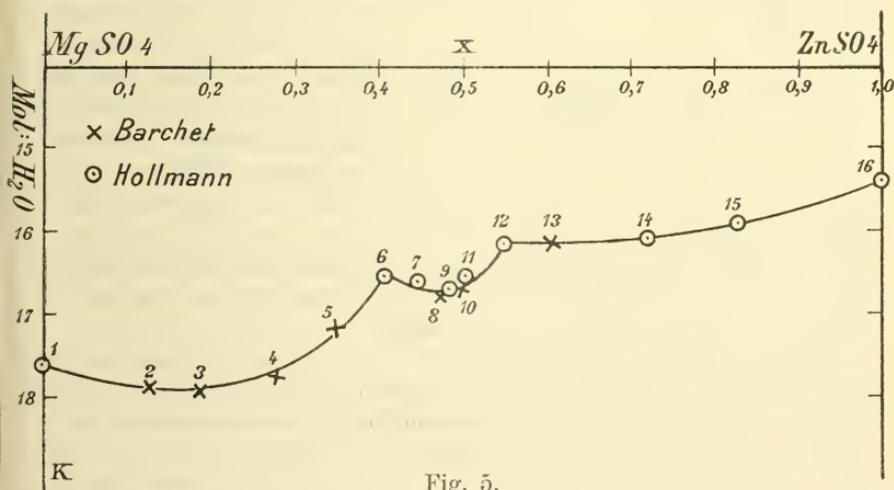


Fig. 5.

den früher gefundenen Dampfspannungs- und Spaltungscuren desselben Salzpaares befindet.

¹ Interpolirt nach den Angaben im Handb. d. anorg. Chem. von O. DAMMER II. 2. p. 429.

Betrachten wir den Punkt No. 6 (Fig. 5) und zwei in seiner Nachbarschaft gelegene Punkte, so folgt aus der Figur, dass die Lösung No. 6 concentrirter ist, somit bei gleicher Temperatur eine niedrigere Dampfspannung besitzt, als die benachbarten verdünnteren Lösungen. Wie früher gefunden wurde¹, hat nun das dieser Lösung entsprechende Doppelsalz eine höhere Dampfspannung, als die benachbarten Mischkrystalle. Bleiben diese Tensionsverhältnisse bei steigender Temperatur qualitativ bestehen, so folgt daraus, wie aus dem Dampfspannungsdiagramm, Fig. 6, ersichtlich, dass die Spaltungstemperatur T_1 des Doppelsalzes niedriger ist, als die Spaltungstemperatur der benachbarten Mischkrystalle T_2 .

Dasselbe Resultat ist bereits auf experimentellem Wege gefunden worden².

Vergleichen wir die Punkte 12 und 13 (Fig. 6), so ist die moleculare Gesamtconcentration dieser beiden Lösungen annähernd dieselbe ($k = 16,19$ resp. $16,12$). Sehr wahrscheinlich ist daher,

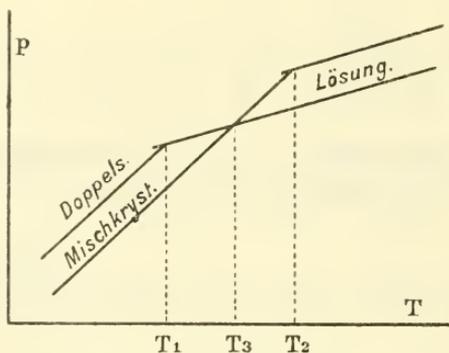


Fig. 6.

dass auch ihre Dampfspannungen annähernd gleich sind. Die Maximaltension der Mischkrystalle, die mit der Lösung No. 13 im Gleichgewicht sind, wurde dagegen kleiner gefunden, als diejenige des Doppelsalzes 1 Mg : 1 Zn¹. Der Schnittpunkt der Tensioncurven ist auch in diesem Fall bei einer höheren Temperatur T_3 (Fig. 6) gelegen, als der Spaltungspunkt des Doppel-

salzes T_1 , was sich ebenfalls mit dem früheren experimentellen Befunde deckt².

Bei der Beurtheilung dieser Beweisführung fällt folgende Frage schwer ins Gewicht: sind die HOLLMANN'schen Zahlen mit denen des Herrn BARCHET vergleichbar?

Beim Vergleich der Punkte No. 8—11, die abwechselnd den Bestimmungen von HERRN BARCHET und den meinigen entstammen, zeigt es sich, dass dieselben vom mittleren Curvenzuge um höchstens $\pm 0,03$ Mol. H_2O pro g-Mol. der wasserfreien Salze abweichen. Der BARCHET'sche Punkt No. 13 liegt genau auf der die HOLLMANN'schen Punkte No. 12 und 14 verbindenden Curve. Die vorkommenden Differenzen von $\pm 0,03$ Mol. H_2O haben auf

¹ Siehe Fig. 4 p. 203 meiner Dampfspannungsarbeit.

² Vergl. Fig. 1 p. 578 meiner Arbeit. „Die Doppelsalze etc.“

den Charakter der Curven keinen Einfluss; ein Vergleich der Zahlen unserer Tabelle ist somit zulässig.

Wichtiger noch, als die Frage nach der Vergleichbarkeit der Zahlen verschiedener Herkunft ist die: entsprechen die mitgetheilten Zahlen wirklichen Gleichgewichtszuständen? Zur Beurtheilung dieser Frage soll zum Schluss das hierzu Erforderliche über die Ausführung der Versuche mitgetheilt werden.

Die Lösungen No. 6, 12 und 15 wurden durch Abwägen der Bestandtheile hergestellt; die übrigen (No. 7, 9, 11 und 14) durch entsprechendes Mischen der anderen Lösungen. Das Gewicht der zu den Versuchen benutzten Lösungen betrug 420—430 g. Nachdem die Salze durch Erwärmen gelöst und die heissen Lösungen in $\frac{1}{2}$ -Literkolben filtrirt waren, wurden sie auf $26,0^0$ abgekühlt und in einen OSTWALD'schen Thermostaten gestellt, dessen Rührwerk durch einen kleinen Heissluftmotor betrieben wurde; die Temperatur war dieselbe, wie bei den Versuchen von Herrn BARCHET, nämlich $26,0^0$. Die grössten Schwankungen im Verlauf von 8 Stunden betragen $\pm 0,05^0$.

Nachdem die Kolben ca. $\frac{1}{2}$ Stunde im Thermostaten gestanden hatten und sich die Constanz der Temperatur bei wiederholten Ablesungen eines direct in die Lösungen gesteckten zweiten Thermometers ergeben hatte, wurde mit Krystallsplintern von $ZnSO_4 \cdot 7aq$ (rhomb.) geimpft, und die Lösungen unter häufigem Umschütteln der Krystallisation überlassen. Nach 5 Stunden wurde die erste Probe unter Einhaltung aller erforderlichen Vorsichtsmaassregeln (Wattebausch etc.) abpipettirt, und nach weiteren 3 Stunden eine zweite Probe genommen. Die in tarirten Platintiegeln gewogenen Lösungen (ca. 4 g) wurden zunächst auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand bis zum constanten Gewicht vorsichtig gegläht. Zu diesem Zweck wurden die Platintiegel mit Hilfe von Porzellandreiecken in geräumige Porzellantiegel gehängt, die durch Bunsenbrenner erhitzt wurden. Nach 3stündigem Glühen war das Gewicht der Tiegel constant geworden. Ein Schwefelsäureverlust trat dabei nicht ein; die Glührückstände lösten sich in Wasser klar auf.

Diese Lösungen wurdenn nun in Messkolben von 100 cm^3 Inhalt hinübergespült, und je nach Bedarf 10 oder 20 cm^3 zur elektrolytischen Zinkbestimmung abpipettirt. Herr BARCHET glaubte von einer elektrolytischen Bestimmung des Zinks absehen zu müssen, „da es schwer ist, gute Niederschläge zu erhalten“ (p. 401). Diese Erfahrung hatte ich Anfangs auch gemacht, bis es mir durch systematisches Ausprobiren gelang, eine Zusammensetzung der Lösung und die richtigen Stromgrössen zu finden, die einen guten Erfolg garantiren¹. Eine Hauptbedingung ist allerdings, wenn

¹ Siehe p. 210 meiner Dampfspannungsarbeit.

mit Platinschalen gearbeitet wird, eine tadellose Kupferunterlage¹. Beim Einhalten aller dieser Bedingungen haben auch die Herren D. MARZISCHEWSKI und R. VON SAHMEN stets sehr gute Niederschläge erhalten.

Als Hauptfehlerquellen sind in Betracht zu ziehen: 1. die Temperaturschwankungen und 2. eine eventuell zu kurze Versuchsdauer.

Über den Einfluss der Temperaturschwankungen geben die im DAMMER'schen Handbuch angegebenen Löslichkeiten von Mg- resp. Zn-Sulfat Aufschluss². Danach berechnet sich für $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{aq}$ (rhomb.) als Bodenkörper die Änderung von k pro Grad zwischen 20^0 und 30^0 zu $\Delta k / \Delta t = 0,21$ und für $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{aq}$ (rhomb.) zu $\Delta k / \Delta t = 0,15$. Da die grössten beobachteten Schwankungen $\pm 0,05^0$ betragen, so wird der Werth von k etwa um $\pm 0,01$ Mol. H_2O fehlerhaft sein. Selbst wenn wir den doppelten Werth annehmen, so haben $\pm 0,02$ Mol. H_2O auf die Richtung der Löslichkeitscurven noch keinen merklichen Einfluss.

Um den Einfluss der Versuchsdauer auf das Resultat zu studiren, wurden, wie schon erwähnt, nach 5- und 8-stündigem Verweilen der Lösungen im Thermostaten Proben genommen, wobei z. B. folgende auf 100 Theile Wasser bezogenen Gewichtsprocente der wasserfreien Salze erhalten wurden:

No.	nach 5 Stunden	nach 8 Stunden
6	45,97 %	45,98 %
7	46,39	46,38
12	48,91	48,89 u. s. w.

Damit der Werth von k um 0,1 Mol. H_2O fehlerhaft wird, muss der Fehler der Löslichkeit 0,3 % betragen. Wie obige Zusammenstellung zeigt, ist noch nicht einmal der zehnte Theil dieses Fehlers erreicht.

Zur Controle wurde noch ein Dauerversuch von 30 Stunden gemacht. In der Nacht war die Temperatur um $0,1^0$ gestiegen, und nachdem die Temperatur wieder auf $26,0^0$ gebracht worden war, wurde 8 Stunden darauf eine neue Probe entnommen. Für $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{aq}$ wurde gefunden:

Versuchsdauer	5 Stunden	8 Stunden	30 Stunden
$k =$	15,38	15,37	15,39.

Das Ergebniss dieser Versuche ist dahin zusammen zu fassen dass eine 8stündige Versuchsdauer vollkommen ausreichend ist.

Damit sich die Punkte von Herrn BARCHET durch einen einheitlichen Curvenzug verbinden lassen, muss das mittlere Curven-

¹ Dieselbe erhält man leicht nach der Vorschrift auf p. 206 meiner Dampfspannungsarbeit.

² O. DAMMER, Handbuch der anorg. Chem. II. 2. p. 429 und 472.

stück nach unten concav sein. Dagegen sprechen Herrn BARCHET's Punkte No. 8 und 10, sowie folgende Beobachtung. Nachdem die Krystalle aus den Lösungen No. 6 und No. 12 entfernt worden waren, wurden die wieder genau auf $26,0^{\circ}$ gebrachten Lösungen gemischt, worauf eine deutlich sichtbare Krystallisation erfolgte. Die Lösungen No. 7—11 sind also unzweifelhaft verdünnter, als No. 6 und No. 12.

Resultate.

1. Es ist gezeigt worden, dass der von Herrn BARCHET versuchte Autoritätsbeweis hinfällig und die aus seinen Versuchen von ihm gezogenen Schlüsse nicht bindend sind.

2. Die Löslichkeitsverhältnisse bei Doppelsalzen isomorpher Salzpaare sind in einer theoretischen Erörterung klar gestellt worden.

3. Die Versuchszahlen von Herrn BARCHET sowie die eigenen Versuche des Verfassers stimmen mit den theoretischen Betrachtungen überein und bestätigen die Existenz zweier Doppelsalze beim Salzpaar (Mg, Zn) $\text{SO}_4 \cdot 7 \text{aq}$ (rhomb.).

Dorpat und Bern, Juni 1904.

Weiterer Nachtrag zum Aufsatz über den Ausgang und die Resultate der russischen Polarexpedition unter Baron E. v. Toll.

Von F. Schmidt.

In dem oben citirten Nachtrag etc., dies. Centralbl. 1904 No. 14 p. 438, drücke ich mein Bedauern darüber aus, dass in dem letzten eigenhändigen Bericht von Baron E. v. TOLL keine Angaben über die Fossilien der im Text des Berichts erwähnten cambrischen Schiefer von Bennetland gemacht werden. Gegenwärtig sind nun die auf der Bennetinsel von v. TOLL hinterlassenen und von Herrn KOLTSCHAK geborgenen Sammlungen durch Herrn OLENIN aus Jakutsk hierher nach Petersburg gebracht worden. In den grauen cambrischen Schiefen von Bennetland fanden sich ausser undeutlichen Ostracoden(?) wohlerhaltene Trilobiten-Pygidien, die mit den von der Lena durch Herrn GERASSIMOW mitgebrachten identisch sind und zu der bekannten Art *Anomocare excavatum* ANG. gehören (No. 14 p. 440).

Ausser dem obigen Zusatz muss ich noch einen Druckfehler in dem Nachtrag in No. 14 dies. Centralbl. zurechtstellen: Auf Zeile 11 von unten p. 439 muss es *Kutorgina* heissen statt „Hetorgina“.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [1904](#)

Autor(en)/Author(s): Hollmann Reinhard

Artikel/Article: [Ueber die Doppelsalze isomorpher Salzpaare. 513-527](#)