Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Über die Fortexistenz von Doppelsalzen, im besonderen von Karnallit und Schönit in wässeriger Lösung.

Von R. Kremann.

Unter Doppelsalzen verstehen wir im allgemeinen kristallisierte Verbindungen mehrerer Salze, wie zum Beispiel Karnallit $Mg\,Cl_2 . K\,Cl + 6\,H_2\,O$, oder Schönit $K_2\,SO_4 . Mg\,SO_4 + 6\,H_2$ und andere mehr. Es ist in der Literatur vielfach die Annahme verbreitet, daß die Existenz derselben nur an den festen Zustand gebunden sei, und diese Doppelsalze bei ihrer Auflösung fast völlig in die Einzelnsalze zerfallen[1]). Es zeigen nämlich die wässerigen Lösungen dieser Doppelsalze die gleichen Reaktionen, wie sie den Ionen der einzelnen Salze zukommen und keine Reaktionen, welche irgendwelchen neuen Ionen zukommen könnten. Hingegen ist dieses bekanntlich der Fall bei sogenannten „komplexen Salzen", die man als eine prinzipiell von den gewöhnlichen Doppelsalzen oben erwähnter Eigenschaften verschiedene Klasse von Doppelverbindungen auffaßt, wie zum Beispiel das Kaliumplatinchlorid $2\,K\,Cl . Pt\,Cl_6$, welches nicht mehr die Reaktionen des Chlorions gibt, sondern die eines neuen Ions, des Ions $Pt\,Cl_6''$, indem das Kaliumplatinchlorid nach folgendem Schema:

$$K_2\,Pt\,Cl_6 \rightarrow 2\,K^{\cdot} + Pt\,Cl_6''$$

elektrolytisch dissoziiert.

Ferner ergaben Bestimmungen des Molekulargewichtes oben erwähnter Doppelsalze, wie Schönit und Karnallit — die Alaune würden sich hier gleichfalls einreihen lassen — in wässeriger Lösung, daß keine Verbindung zwischen den Einzelnsalzen in nachweisbarem Betrag vorhanden ist, denn die Erniedrigung des Gefrierpunktes solcher Lösungen ist gleich den Summen der Erniedrigungen, welche den Einzelnsalzen unter gleichen Umständen zukommen. Diese Methode ist jedoch nur in verdünnten Lösungen anwendbar. Es ist auch hier anzunehmen, daß für Karnallit und Schönit rein chemische Dissoziationsgleichgewichte folgenden Schemas vorliegen:

$$K\,Cl . Mg\,Cl_2 . 6\,H_2O \rightleftarrows K\,Cl + Mg\,Cl_2 + 6\,H_2O$$

$$K_2\,SO_4 . Mg\,SO_4 . 6\,H_2O \rightleftarrows K_2\,SO_4 + Mg\,SO_4 + 6\,H_2O$$

---

[1]) Nernst, Lehrb. d. phys. Chemie, pag. 502.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

und, gemäß dem allgemeinen Gesetze, daß bei allen chemischen Dissoziationsvorgängen die Konzentration des dissoziierenden Stoffes mit steigender Verdünnung abnimmt, in verdünnten Lösungen nur in solchen Bruchteilen als Doppelverbindungen existieren, wie sie sich experimentell nicht nachweisen lassen und erst in konzentriertesten Lösungen zum größeren Teil noch als Doppelsalze bestehen bleiben.

Schon Ostwald weist in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie darauf hin, „daß gewisse Erscheinungen darauf hindeuten, daß die Doppelsalze in konzentrierten Lösungen in gewissem, wenn auch geringem Umfange als solche bestehen".

Zweck vorliegender Untersuchungen war, zu untersuchen, ob und vor allem bis zu welchen Konzentrationen Anhaltspunkte für die Fortexistenz solcher Salze in wässeriger Lösung zu finden sein würden.

Für den Fall des Existenznachweises würde dann zweifelsohne zu entscheiden sein, daß wir zwischen Doppelsalzen einerseits und komplexen Salzen anderseits keinen prinzipiellen, sondern nur einen graduellen Unterschied zu ziehen hätten, indem sich beide Klassen von Verbindungen eben nur durch den verschiedenen Beständigkeitsgrad oder Komplexitätsgrad auszeichnen würden. Es sei gleich an dieser Stelle erwähnt, daß die im folgenden mitgeteilten experimentellen Daten für diese letztere Ansicht sprechen.

Wenn man also der Frage nach der Fortexistenz solcher Doppelsalze wie Karnallit und Schönit näher treten will, so sind nach eingangs Erwähntem vor allem die konzentrierteren Lösungen in das Bereich der Untersuchungen zu ziehen. Da osmotische Methoden, (Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung und andere) hier nicht ohne weiteres anwendbar sind, so mußte durch Messung der Ionenkonzentrationen solcher Lösungen mittels Leitfähigkeitsmessungen der Frage näher getreten werden.

Der Vergleich der Werte der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung beider Salze mit dem Wert, wie er sich aus den Leitfähigkeiten der beiden gleichionigen Einzelnsalze KCl und $MgCl_2$, beziehungsweise K_2SO_4 und Mg_2SO_4 unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes ergibt, führt hier nicht zum Ziele. Denn in beiden Systemen ist eines der Salze nicht nach dem Schema binärer Salze, wie KCl,

$$KCl \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl'$$

elektrolytisch dissoziiert, sondern unterliegt einer zweifachen Art der Dissoziation, wie dies eben bei ternären Elektrolyten der Fall ist:

$$Mg\,Cl_2 \rightleftarrows Mg\,Cl^{\cdot} + Cl' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1$$

$$Mg\,Cl^{\cdot} \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + Cl' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2$$

beziehungsweise

$$K_2SO_4 \rightarrow KSO_4' + K^{\cdot} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1$$

$$KSO_4' \rightarrow SO_4'' + K^{\cdot} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2$$

Über den quantitativen Betrag der beiden Einzelndissoziationen in ihrer Abhängigkeit von der Verdünnung ist nicht viel mehr bekannt,

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

als daß in konzentrierten Lösungen fast ausschließlich die Ionen $Mg\,Cl'$, beziehungsweise $K\,SO_4'$ vorhanden sind, die mit steigender Verdünnung eben immer mehr und mehr in die Ionen Mg'' und Cl', beziehungsweise K' und SO_4 zerfallen.

Es läßt sich also in diesen Fällen daher der elektrolytische Dissoziationsgrad α nicht ohne weiteres aus dem Verhältnis der Äquivalentleitfähigkeit der betreffenden Lösung bei bestimmten Volumen υ, $\lambda\upsilon$ und der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung

$$\lambda\infty \text{ aus } \alpha = \frac{\lambda\upsilon}{\lambda\infty}$$

berechnen, wie dies zum Beispiel bei binären Salzen, wie $K\,Cl$, bekanntlich der Fall ist.

Wohl aber können wir nach einer von Kümmel[1]) angegebenen Methode die Konzentration der Chlorionen des Magnesiumchlorids, beziehungsweise der Sulfationen des Kaliumsulfats bei bestimmter Konzentration des gelösten Salzes ermitteln, indem wir die Konzentration eines elektrolytisch binär zerfallenden Chlorids, beziehungsweise Sulfats, dessen letzteren Dissoziationsgrad wir aus der Leitfähigkeit ohne weiteres ermitteln können, aufsuchen, die mit der untersuchten $Mg\,Cl_2$-Lösung, beziehungsweise $K_2\,SO_4$-Lösung isohydrisch ist, das heißt die gleiche Konzentration der Cl-, beziehungsweise SO_4-Ionen enthält. Eine solche Lösung hat die Eigenschaft, daß sich beim Vermischen mit der das gleichnamige Ion, dessen Konzentration eben zu ermitteln wäre, enthaltenden Lösung der Dissoziationsgrad nicht ändert. Die Leitfähigkeit einer solchen Mischung setzt sich dann nach der Mischungsregel additiv aus den Leitfähigkeiten der einzelnen Salze zusammen.

Wenn wir also nun zu einer Magnesiumchloridlösung bestimmter Konzentration einmal die Konzentration der isohydrischen $K\,Cl$-Lösung, das anderemal die Konzentration einer isohydrischen $Na\,Cl$-Lösung ermitteln, so müßte, falls keine Doppelsalzbildung in der Lösung eintritt, die aus beiden Versuchen ermittelte Cl-Ionenkonzentration der Magnesiumchloridlösung die gleiche sein. Nun bildet aber sowohl $Mg\,Cl$ mit $K\,Cl$ ein Doppelsalz, den Karnallit, als auch $Mg\,Cl$ mit $Na\,Cl$ ein Doppelsalz von der vermutlichen Zusammensetzung:

$$Mg\,Cl_2\,.\,Na\,Cl\,.\,H_2\,O\,^{2)},$$

das aber nach Literaturangaben weniger beständig zu sein scheint als Karnallit. Wenn also, wie ja von vornherein zu erwarten ist, die beiden Magnesiumchloriddoppelsalze bei der Auflösung und bei weiterer Verdünnung nicht ganz gleichmäßig zerfallen, sondern in der Lösung noch fortexistieren, und zwar mit verschiedenem Dissoziationsgrad, so werden wir in konzentrierten, $Mg\,Cl_2$-Lösungen verschiedene Werte der Chlorionen erhalten, wenn wir dieselben ein-

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie, Bd. IX, pag. 975, 1903.

[2]) Poggiale, Kap. 20, 1180. — Kastner, Salinenkunde, 2., pag. 296, 1847. — Baland, J. p. Ch. 35, pag. 331.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

mal aus der isohydrischen $Na\,Cl$-Lösung, das anderemal aus der isohydrischen $K\,Cl$-Lösung ermitteln.

Für verdünnte $Mg\,Cl$-Lösungen werden jedoch beide Werte gleich werden müssen, wenn der Zerfall der Doppelsalze sich der Vollständigkeit mehr und mehr nähert.

Das gleiche gilt auch cetris paribus für Kaliumsulfatlösungen. Kaliumsulfat gibt mit Magnesiumsulfat Schönit, mit Zinksulfat ein Doppelsalz: $Zn\,SO_4 . K_2\,SO_4 . 6\,H_2\,O$ [1]). Für den Fall der Fortexistenz dieser Doppelsalze in Lösung werden wir in konzentrierten $K_2\,SO_4$-Lösungen verschiedene Werte der SO_4-Ionenkonzentration ableiten können, je nach der Ermittlung derselben aus einer isohydrischen Magnesiumsulfatlösung oder einer isohydrischen Zinksulfatlösung. Mit steigender Verdünnung werden sich dieselben immer mehr und mehr nähern müssen.

Das Experiment bestätigte vollkommen die theoretischen Schlußfolgerungen. Während aus höher konzentrierten Magnesiumchloridlösungen als 0·9 äquivalent, sich der Wert der Chlorionen als verschieden erweist, wenn er einmal aus der isohydrischen Lösung von $K\,Cl$, das anderemal aus der isohydrischen Lösung von $Na\,Cl$ abgeleitet wird, ist er bei schwächeren $Mg\,Cl_2$-Lösungen der gleiche.

Wir müssen also schließen, daß oberhalb Konzentrationen von 0·9 äquivalent Karnallit in wässeriger Lösung als solcher existiert, bei geringeren Konzentrationen aber praktisch vollends zerfallen ist.

Ebenso müssen wir schließen, daß Schönit bis zu Konzentrationen von 0·5 äquivalent in bezug auf $K_2\,SO_4$ als Doppelsalz noch in Lösung fortbesteht, indem von dieser Konzentration an der Wert der Sulfationen des Kaliumsulfats der gleiche wird, unabhängig davon, ob wir ihn aus einer isohydrischen, Zink- oder Magnesiumsulfatlösung ermitteln.

Experimenteller Teil.

1. Versuche mit Magnesiumchlorid.

Es wurden 3·6, 1·8, 0·9 und 0·45 äquivalente Lösungen von Magnesiumchlorid hergestellt und je 20 cm^3 dieser Lösungen mit 20 cm^3 von Lösungen von $K\,Cl$, beziehungsweise $Na\,Cl$ verschiedener Konzentration versetzt. Nun wurde die spezifische Leitfähigkeit dieser Mischungen, sowie die der Lösungen der Einzelnsalze bestimmt und untersucht, bei welcher Konzentration der $Na\,Cl$-, beziehungsweise $K\,Cl$-Lösung die spezifische Leitfähigkeit der Mischung, das arithmetische Mittel der Leitfähigkeiten der Einzelnlösungen war. Die Konzentration einer solchen $Na\,Cl$-, beziehungsweise $K\,Cl$-Lösung entsprach dann der Konzentration der, der untersuchten $Mg\,Cl_2$ isohydrischen Lösung. Nur in diesem Fall tritt eben keine Änderung des Dissoziationszustandes und damit der spezifischen Leitfähigkeit ein. Die Methode der Bestimmung der Leitfähigkeiten war die bekannte Ostwaldsche, die Versuchtemperatur betrug 250°.

Die nachstehende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder.

---

[1]) Graham, Phil. Mag., 18, pag. 417.

Konzentration der $Mg\,Cl_2$-Lösung	Deren spezifische Leitfähigkeit in rez. Ohm.	Konzentration der zugegebenen $Na\,Cl$-Lösung	Deren spezifische Leitfähigkeit	Spezifisches Leitvermögen einer gleichteiligen Mischung beider Lösungen		Konzentration der zugegebenen $Na\,Cl$-Lösung	Deren spezifische Leitfähigkeit	Spezifisches Leitvermögen einer gleichteiligen Mischung beider Lösungen	
				berr.	gef.			gef.	berr.
3·6 äquiv.	0·133	**3·0** äquiv.	**0·151**	0·142	0·143	**2·5** äquiv.	**0·228**	0·181	0·182
3·6 „	0·133	2·5 „	0·149	0·141	0·146	2·0 „	0·190	0·161	0·165
3·6 „	0·133	2·0 „	0·131	0·132	0·139				
1·8 äquiv.	0·102	2·0 äquiv.	0·131	0·117	0·115				
1·8 „	0·102	**1·5** „	**0·108**	0·105	0·104	**1·5** äquiv.	**0·149**	**0·128**	0·129
1·8 „	0·102	1·2 „	0·086	0·094	0·096	1·3 „	0·125	0·113	0·115
0·9 äquiv.	0·0654	**0·75** äquiv.	**0·0585**	0·0618	0·00620				
0·9 „	0·0654	0·56 „	0·0395	0·0525	0·00529	**0·65** äquiv.	**0·0699**	0·0676	0·0675
0·9 „	0·0654	0·375 „	0·0300	0·0477	0·00493				
0·45 äquiv.	0·0368	**0·500**	**0·0380**	0·0372	0·0372	**0·400**	**0·0440**	0·0404	0·0403
0·45 „	0·0368	0·313	0·0264	0·0316	0·0372	0.325	0·0360	0·0364	0·0367

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die Bedeutung der in den einzelnen Vertikalspalten eingetragenen Zahlenwerte ist aus den Spaltenüberschriften ohne weiteres ersichtlich. Die Konzentrationen der in der ersten Spalte eingetragenen $Mg\,Cl_2$-Lösungen bestimmter Konzentration, isohydrischer $Na\,Cl$-, beziehungsweise $K\,Cl$-Lösungen sowie deren spezifische Leitfähigkeit sind in vorstehender Tabelle durch stärkeren Druck erkenntlich gemacht. Aus diesen Werten läßt sich nun leicht die Konzentration der Cl-Ionen der $Mg\,Cl_2$-Lösungen in den untersuchten Konzentrationen ermitteln.

Konzentration der $Mg\,Cl_2$-Lösung	Konzentration der zugegebenen		Konzentration der Cl-Ionen berechnet aus der	
	$K\,Cl$-Lösung	$Na\,Cl$-Lösung	$K\,Cl$-Lösung	$Na\,Cl$-Lösung
3·6 äquiv.	2·5 äquiv.	3·0 äquiv.	1·52	1·16
1·8 „	1·5 „	1·5 „	0·988	0·831
0·9 „	0·654 „	0·75 „	0·466	0·450
0·45 „	0·400 „	0·50 „	0·296	0·292

λv die Äquivalentleitfähigkeit der $Na\,Cl$-, beziehungsweise $K\,Cl$-Lösung ergibt sich durch Division der mit 1000 multiplizierten spezifischen Leitfähigkeit durch die Äquivalenzzahl. Die Werte der Äquivalentleitfähigkeit für $Na\,Cl$ und $K\,Cl$ sind bei unendlicher Verdünnung $\lambda\infty_{Na\,Cl} = 130$, beziehungsweise $\lambda\infty_{K\,Cl} = 150$.

Hieraus ergibt sich leicht der Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda\infty}.$$

Die Konzentration der Cl-Ionen erhält man durch Multiplikation des Dissoziationgrades α mit der Äquivalenzzahl. Die so erhaltenen Daten sind in obiger Tabelle übersichtlich zusammengefaßt. Wie man sieht, erhält man bei einer sehr konzentrierten $Mg\,Cl_2$-Lösung einen viel größeren Wert der Cl-Ionen bei Berechnung aus der zugegebenen $K\,Cl$-Lösung als bei Berechnung aus der $Na\,Cl$-Lösung. Der Unterschied wird aber entsprechend dem weitergehenden Zerfall der Doppelsalze, bei größerer Verdünnung der $Mg_2\,Cl$-Lösung immer kleiner, um bei 0·45 äquivalenter $Mg\,Cl_2$-Lösung vollends zu verschwinden [1]).

2. Versuche mit $K_2\,SO_4$-Lösung.

Diese Versuche wurden ganz analog durchgeführt wie die mit $Mg\,Cl_2$-Lösungen. Je 20 cm^3 der $K_2\,SO_4$-Lösung wurden mit je 20 cm^3 $Zn\,SO_4$, beziehungsweise 20 cm^3 $Mg\,SO_4$-Lösung verschiedener Konzentration versetzt und wieder die Konzentration der entsprechenden isohydrischen $Zn\,SO_4$, beziehungsweise $Mg\,SO_4$ ermittelt. Die folgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder:

[1]) Die aus den isohydrischen KCl-Lösungen berechneten Werte der Cl-Ionenkonzentration der $Mg\,Cl_2$-Lösungen verschiedener Konzentrationen stimmen mit den von Kümmel beobachteten Werten gut überein.

Konzentration der K_2SO_4-Lösung	Deren spezifische Leitfähigkeit	Konzentration der zugegebenen Mg_2SO_4-Lösung	Deren spezifische Leitfähigkeit	Spezifisches Leitvermögen einer gleichteiligen Mischung beider Lösungen		Konzentration der zugegebenen SO_4-Lösung	Deren spezifische Leitfähigkeit	Spezifisches Leitvermögen einer gleichteiligen Mischung beider Lösungen	
				berr.	gef.			berr.	gef.
1·3 äquiv.	0·975	4 äquiv.	0·553	0·764	0·694	4 äquiv.	0·524	0·750	0·704
1·0 äquiv.	0·775	3 äquiv.	0·529	0·652	0·654	3 äquiv.	0·521	0·648	0·637
—	—	—	—		—	2·7 „	0·451	0·613	0·612
0·75 äquiv.	0·585	2 äquiv.	0·488	0·537	0·538	2 äquiv.	0·441	0·513	0·502
—	—	—	—	—	—	1·8 „	0·420	0·503	0·502
0·75	0·585	1 äquiv.	0·324	0·460	0·480	1·0 „	0·324	0·469	0·467
0·5 äquiv.	0·426	1 äquiv.	0·324	0·375	0·373	1·0 äquiv.	0·324	0·375	0·375

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

In ganz analoger Weise, wie bei der $Mg\,Cl_2$-Lösung sich die Chlorionenkonzentrationen berechnen lassen, sind hier für die $K_2\,SO_4$-Lösung die Sulfationenkonzentrationen berechnet, wie sie sich einmal ein der isohydrischen $Zn\,SO_4$-Lösung, das anderemal aus der $Mg_2\,SO_4$-Lösung berechnen [1]).

Konzentration der $K_2\,SO_4$-Lösung	Konzentration der zugegebenen		Konzentration der SO_4-Ionen berechnet aus der	
	$Mg_2\,SO_4$-Lösung	der $Zn\,SO_4$-Lösung	$Mg_2\,SO_4$-Lösung	$Zn\,SO_4$-Lösung
1·3 äquiv.	< 4 äquiv.	< 4 äquiv.	< 0·46	< 0·44
1·0 „	3 „	2·7 „	0·44	0·38
0·75 „	2 „	1·8 „	0·41	0·35
0·50 „	1 „	1·0 „	0·31	0·31

Die Resultate sind analog den bei $Mg\,Cl_2$-Lösungen erhaltenen. In allerkonzentriertester Lösung der 1·3 äquivalenten $K_2\,SO_4$-Lösung überwiegt die Konzentration der SO_4-Ionen in der $K_2\,SO_4$-Lösung derart, daß wir isohydrische $Mg\,SO_4$ oder $Zn\,SO_4$-Lösung finden können.

In 1·0 und 0·75 äquivalenter Lösung erhalten wir gleichfalls Unterschiede in der Konzentration der SO_4-Ionen, je nachdem wir dieselbe aus der $Mg\,SO_4$ oder $Zn\,SO_4$-Lösung berechnen.

Die Unterschiede sind aber ziemlich gering, was eben damit zusammenhängen dürfte, daß die Stabilität beider Doppelsalze in wässeriger Lösung weniger verschieden ist, als dies bei den Doppelsalzen von $Mg\,Cl_2$ mit $Na\,Cl$ und $K\,Cl$ der Fall ist.

In 0·5 äquivalenter Lösung sind die Unterschiede bereits verschwunden, sei es daß die Doppelsalze vollends zerfallen sind, sei es daß ihre Stabilitätsunterschiede in wässeriger Lösung bei dieser Konzentration kaum merklich geworden sind.

Zweifelsohne ist aber mit den Versuchen der qualitative Existenznachweis der untersuchten Doppelsalze in wässeriger konzentriertester Lösung erbracht. Es dürfte also die „Nichtexistenz" solcher Doppelsalze in wässeriger Lösung kaum als prinzipieller Unterschied gegenüber komplexen Salzen herangezogen werden sollen.

Graz, chemisches Universitätslaboratorium, Jänner 1908.

[1]) $\lambda\,\infty$ für $Zn\,SO_4$ und $Mg\,SO_4$ = 120.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: 058

Autor(en)/Author(s): Kremann Robert

Artikel/Article: Über die Fortexistenz von Doppelsalzen, im besonderen von Karnallit und Schönit in wässeriger Lösung. 71-78