

Untersuchung der übrigen Produkte, die bei Einwirkung von Anilin auf Aceton entstehen, Herr Barry im hiesigen Laboratorium beschäftigt ist.

Halle a. S., Mai 1873.

184. Fr. Rüdorff: Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Bei Untersuchung der Löslichkeit solcher Salzgemische, welche aus 2 Basen und 2 Säuren bestehen, bei welchen also eine chemische Umsetzung eintreten kann, interessirte mich zunächst die Frage, ob eine gesättigte Lösung eines Gemisches identisch ist mit der gesättigten Lösung eines Gemisches der beiden Salze, welche durch chemische Umsetzung aus jenen entstehen können, ob z. B. die gesättigte Lösung eines Gemisches von $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4$ dieselbe Zusammensetzung zeigt wie des Gemisches von $\text{KCl} + \text{NH}_4 \text{NO}_3$.

Zur Herstellung der Lösungen wurde in derselben Weise wie früher (S. 482 dieser Ber.) verfahren. Es wurde stets eine solche Menge von den beiden Salzen mit Wasser erwärmt, dass nach dem Abkühlen von jedem der Salze sich ansehnliche Mengen ausgeschieden hatten.

- I. 22 Grm. $\text{NH}_4 \text{Cl} + 22$ Grm. KNO_3 in 50 CC. Wasser.
- II. 15 CC. der Lösung I. und 4 Grm. $\text{NH}_4 \text{Cl}$.
- III. 15 CC. der Lösung I. und 4 Grm. KNO_3 .

In 10 Grm. der auf $14.^{\circ}8$ abgekühlten 3 Lösungen fand ich:

- I. 1.49 Grm. Cl. 0.75 Grm. NH_4 und 0.76 K
- II. 1.48 - - 0.75 - - - 0.77
- III. 1.49 - - 0.76 - - - 0.77

Die Lösungen sind also identisch. Da Chlor und Ammonium in dem Verhältniss sich vorfinden, wie sie sich zu Salmiak verbinden, so lässt sich unter der Annahme, dass nur die beiden angewandten Salze in der Lösung vorhanden sind, berechnen, dass bei $14.^{\circ}8$ sich in 100 Grm. Wasser lösen:

38.8 Grm. Salmiak und 34.2 Grm. Salpeter.

Versuche mit dem zugehörigen Salzgemisch von $\text{KCl} + \text{NH}_4 \text{NO}_3$ ergaben:

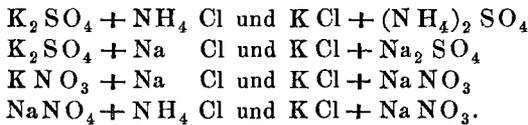
- I. 250 Grm. $\text{NH}_4 \text{NO}_3 + 80$ Grm. KCl in 130 CC. Wasser.
- II. 10 CC. der Lösung I. und 5 Grm. $\text{NH}_4 \text{NO}_3$.
- III. 10 CC. der Lösung I. und 5 Grm. KCl .

In 10 Grm. der auf $13.^{\circ}0$ abgekühlten Lösungen fand ich:

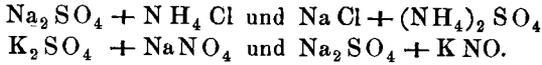
- I. 0.676 Grm. Cl. 1.220 Grm. NH_4 und 0.553 Grm. K.
- II. 0.613 - - 1.430 - - - 0.356 - -
- III. 1.275 - - 0.905 - - - 0.749 - -

Die Lösungen sind weder unter sich, noch mit denen des zugehörigen Salzgemisches gleich, es findet vielmehr eine gegenseitige Verdrängung der einzelnen Bestandtheile statt. Dass sich von dem letztgenannten Salzgemisch keine gesättigte d. h. eine Lösung herstellen lässt, auf welche jedes der in ihr enthaltenen Salze ohne Einwirkung ist, zeigt sich auch auf folgende Weise. Bekanntlich wird durch Auflösen eines Salzes in Wasser eine Temperaturerniedrigung bewirkt. Fügt man zu der obigen auf die Temperatur des Zimmers abgekühlten Lösung von Chlorkalium und salpetersaurem Ammon einige Gramm fein pulverisirtes Chlorkalium, so steigt die Temperatur um etwa $1^{\circ}.6$ während sie auf Zusatz von salpetersaurem Ammon um etwa $2^{\circ}.0$ sinkt. Auf die Temperatur obiger Lösungen von Chlorammonium und salpetersaurem Kali ist jedes dieser beiden Salze ohne Einfluss. Die auf Zusatz obiger Salze beobachtete Temperaturveränderung ist das Resultat zweier gleichzeitig stattfindenden Prozesse: das zugesetzte Salz löst sich auf, und dadurch wird die Temperatur erniedrigt, aber das sich lösende Salz verdrängt eine bestimmte Menge des andern Salzes entweder direkt oder nach einer stattgefundenen chemischen Umsetzung, durch diese Ausscheidung erhöht sich die Temperatur. Die schliesslich beobachtete Temperaturveränderung ist die Summe dieser beiden Wirkungen.

Ein ähnliches Verhalten, wie die Gemenge von Chlorammonium und salpetersaurem Kali einerseits, sowie Chlorkalium und salpetersaurem Ammon andererseits, zeigen auch die folgenden zusammengehörigen Salzpaare, von denen sich nur von dem voranstehenden Paar eine gesättigte Lösung herstellen lässt:



Es giebt indessen auch zusammengehörige Salzpaare von denen sich von keinem derselben eine gesättigte Lösung herstellen lässt. Auf solche Lösungen, welche durch Erwärmen einer bestimmten Menge Wasser mit einem sehr bedeutenden Ueberschuss beider Salze und Wiedererkaltenlassen auf die Zimmertemperatur erhalten sind, wirkt jedes der beiden angewandten Salze ein. So z. B. bewirkte in den Lösungen von $\text{KNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ jedes der gelösten Salze eine Temperaturveränderung und zeigen die in der früheren Weise hergestellten 3 zusammengehörigen Lösungen der Gemische eine durchaus verschiedene Zusammensetzung, so dass in den Lösungen beider Salzpaare eine gegenseitige Verdrängung der einzelnen Bestandtheile stattfindet. Zu diesen Salzgemischen gehört ausser dem genannten noch:



Dass sich von den weiter oben erwähnten zusammengehörigen Salzgemischpaaren wenigstens von einem derselben eine gesättigte Lösung herstellen lässt, während dieses von keinem der zuletzt angeführten Salzpaare der Fall ist, kann seinen Grund in der Schwerlöslichkeit des einen der Bestandtheile der ersteren Mischungen nicht haben, denn von dem Salzgemischpaar $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3\text{NO}_3$ und $\text{KNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lässt sich keine gesättigte Lösung erhalten, obwohl unter den 4 genannten Salzen das schwefelsaure Kali das überwiegend schwerlöslichste ist.

Bei den Versuchen über die Löslichkeit des Salzgemisches $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ habe ich alle 4 Bestandtheile: K, NH_4 , SO_4 und Cl bestimmt. Es sind diese Bestandtheile in solchem Verhältniss vorhanden, dass wir die Existenz von nur 2 Salzen in den Lösungen anzunehmen brauchen. In den Lösungen des zugehörigen Gemisches $\text{KCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ stehen die Mengen der einzelnen Bestandtheile nicht in dem Verhältniss, dass man durch die Annahme von 2 Salzen den Ergebnissen der Analyse gerecht werden könnte, es muss in diesen Lösungen die Existenz von mindestens 3 Salzen zugegeben werden.

Stellt man sich von zwei zusammengehörigen Salzpaaren Mischungen her, in denen die einzelnen Salze im Verhältniss ihrer Molekulargewichte enthalten sind, so dass also die beiden Mischungen eine durchaus gleiche quantitative Zusammensetzung besitzen, so lässt sich zeigen, dass diese Mischungen verschiedene Eigenschaften haben. Bekanntlich wird durch Auflösen der Salze in Wasser die Temperatur erniedrigt. Löst man von beiden der so eben genannten, fein pulverisirten Salzgemische gleiche Gewichtsmengen in gleichen Wassermengen von derselben Temperatur auf, so ist die dadurch bewirkte Abkühlung eine erheblich verschiedene. So sank z. B. die Temperatur beim Auflösen in 50 CC. Wasser von

6 Grm. der Mischung ($\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) um $8^{\circ}.3$

6 - - - - ($\text{KCl} + \text{NHNO}_3$) - $7^{\circ}.0$.

Dieser Versuch gewinnt aber deshalb an Interesse, da sich durch denselben zeigen lässt, dass bei dieser Auflösung das eine Salzgemisch eine Umsetzung erfährt, während das andere Salzgemisch un geändert bleibt. Ueberlässt man nämlich diese beiden Lösungen der freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur und trocknet nachher die erhaltenen Salze über Schwefelsäure im luftleeren Raume vollständig, so sinkt die Temperatur durch Auflösen in 50 CC. Wasser von gewöhnlicher Temperatur durch

6 Grm. der Mischung ($\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) um $8^{\circ}.4$

6 - - - - $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ - $8^{\circ}.35$,

da bei Versuchen mit andern Gewichtsmengen dieser und ähnlicher

Salzgemische sich entsprechende Resultate herausstellten, so folgt hieraus, dass sich beim Auflösen das eine dieser Salzgemische (im obigen Beispiel das zweite) in das andere umsetzt.

Eine solche Umsetzung des einen Salzgemisches wird noch durch folgenden Versuch bestätigt. Ich habe oben erwähnt, dass in der gesättigten Lösung des Salzgemisches von KNO_3 und NH_4Cl durch Zusatz des einen wie des anderen Salzes keine Temperaturveränderung bewirkt wird, während dieses in der entsprechenden Lösung des zugehörigen Gemisches KCl und NH_4NO_3 der Fall ist.

Stellt man sich von diesen beiden Salzgemischen gesättigte Lösungen her, theilt jede Lösung in 4 Theile und fügt zu jedem Theil eines der 4 Salze im fein gepulverten Zustande, so ändert sich die Temperatur der Lösung von

1)	KNO_3 und NH_4Cl	durch KNO_3	um	$0^{\circ}.0$
2)	-	-	-	NHCl - $0^{\circ}.0$
3)	-	-	-	KCl - $+0^{\circ}.6$
4)	-	-	-	NH_4NO_3 - $-0^{\circ}.5$
5)	NH_4NO_3 und KCl	-	KNO_3	- $0^{\circ}.0$
6)	-	-	-	NH_4Cl - $0^{\circ}.0$
7)	-	-	-	KCl - $+0^{\circ}.8$
8)	-	-	-	NH_4NO_3 - $-1^{\circ}.3$

Wie oft ich diese Versuche auch wiederholt habe, die Qualität der Temperaturveränderung war stets dieselbe und es ist wohl der Schluss berechtigt, dass in den Lösungen von $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ eine Umsetzung in $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ erfolgt ist, die Lösungen also mit diesen letzteren Salzen gesättigt sind.

Schliesslich erwähne ich noch, dass bei der Bestimmung des Ammoniaks — Kochen der mit Aetzkali versetzten Lösung und Auffangen des überdestillirenden Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure — namentlich bei Gegenwart von Metallsalzen, die alkalische Flüssigkeit beim Kochen heftig stösst. Dieses Stossen habe ich dadurch völlig vermieden, dass ich die Flüssigkeit nicht durch direktes Feuer, sondern durch Einleiten von Wasserdampf kochte, eine Methode, die sich auch bei anderen Gelegenheiten als sehr zweckmässig empfiehlt bisher aber wenig in Anwendung gebracht ist.