

335. H. Precht und B. Wittgen: Löslichkeit von Salzgemischen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden bei verschiedener Temperatur.

(Eingegangen am 15. Juli.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XIV, 1667) haben wir bereits die Bedingungen dargelegt, welche bei Löslichkeitsbestimmungen zur Erlangung normalgesättigter Proben zu erfüllen sind, und bemerken noch, dass die nachstehenden Bestimmungen in ähnlicher Weise ausgeführt wurden.

Löslichkeit eines Salzgemisches von Kaliumsulfat und Chlornatrium.

Ueber das Verhalten eines Gemenges von Kaliumsulfat und Chlornatrium einerseits, und Natriumsulfat und Chlorkalium andererseits, sind bisher schon mehrere Untersuchungen bekannt geworden. Erwärmt man ein Salzgemenge von Kaliumsulfat und Chlornatrium mit einer zur vollständigen Lösung desselben nicht ausreichenden Quantität Wasser, und lässt die Lösung auf 14° C. erkalten, so enthält dieselbe nach Rüdorff¹⁾ auf 100 Theile Wasser: 7.03 Theile K_2SO_4 und 37.60 Theile NaCl. Zu annähernd denselben Zahlen gelangten Page und Knightley²⁾ für eine bei 15.6° gesättigte Lösung, nämlich zu 7.19 Theilen K_2SO_4 und 36.71 Theilen NaCl auf 100 Theile Wasser. Die Lösung enthält nach Rüdorff eine dem Chlor entsprechende Menge Natrium und eine der Schwefelsäure entsprechende Menge Kalium.

Es erschien uns unwahrscheinlich, dass die Löslichkeit von Chlornatrium in Gegenwart von Kaliumsulfat eine grössere sein soll als in reinem Wasser (100 Theile Wasser von 14° lösen 35.87 Theile NaCl) da die Existenz eines Doppelsalzes, welches die Löslichkeit für Chlornatrium begünstigen könnte, hier ausgeschlossen ist. Dagegen führte die Beobachtung von Karsten, dass sich sowohl Kaliumsulfat als auch Chlornatrium in der gesättigten, wässerigen Lösung des anderen ohne Abscheidung eines Salzes löst, zu der Vermuthung, dass die genannten Salze in wässriger Lösung eine wechselseitige Zersetzung erleiden.

Für diese Annahme spricht ferner auch die Angabe von Karsten³⁾, dass sich in einer gesättigten Natriumsulfatlösung Chlorkalium unter Bildung von Kaliumsulfat löst. In der That fand diese Vermuthung durch unsere Versuche ihre volle Bestätigung. Angewendet wurden 210 g K_2SO_4 und 332 g NaCl auf 800 g Wasser, so dass für

¹⁾ Gmelin-Kraut's Hdbch., Bd. I, p. 490—491.

²⁾ Ebendasselbst.

³⁾ Gmelin-Kraut's Hdbch., Bd. II, p. 230.

jedes einzelne Salz bei 100° C. eine Sättigung eintreten konnte. In den bei verschiedenen Temperaturen genommenen Proben wurden Kalium, Natrium, Chlor und Schwefelsäure bestimmt; die Analyse ergab folgende Resultate:

Löslichkeit und Grad der wechselseitigen Zersetzung eines Salzgemisches von Kaliumsulfat und Chlornatrium.

Temperatur bei	Procentgehalt der gesättigten Lösung an:			Salzgehalt auf 100 Theile Wasser:		
	NaCl	K ₂ SO ₄	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	KCl
10° C.	23.1	5.6	2.2	33.43	8.10	3.18
20° C.	23.3	6.1	2.1	34.01	8.90	3.06
30° C.	23.5	6.5	2.0	34.56	9.56	2.95
40° C.	23.7	7.0	1.9	35.16	10.38	2.81
50° C.	23.9	7.4	1.9	35.77	11.07	2.84
60° C.	24.1	7.9	1.8	36.40	11.93	2.72
70° C.	24.0	8.4	2.1	36.64	12.82	3.20
80° C.	23.5	8.0	3.3	36.04	12.26	5.06
90° C.	23.1	8.0	4.5	35.86	12.42	6.98
100° C.	22.7	8.0	5.6	35.63	12.56	8.79

Die vorstehende Tabelle enthält die Mittelwerthe von drei Versuchsreihen. Wenngleich die bei den einzelnen Versuchen gefundenen Werthe nicht erheblich von einander abwichen, so erachteten wir doch mehrere Bestimmungen für nothwendig, um die durch Bildung übersättigter Lösungen bedingten Differenzen auszugleichen. — Da der Chlor- und Natriumgehalt der Lösung nicht dem im Chlornatrium vorliegenden Verhältniss entsprechen, sondern Chlor in allen Fällen vorwaltet, so ist also eine wechselseitige Zersetzung eingetreten, indem sich Chlorkalium und Natriumsulfat gebildet haben, welches letztere sich wahrscheinlich als Doppelsalz von Kaliumnatriumsulfat ausgetrennt hat.

Der Gehalt an Chlorkalium bleibt bis 70° ziemlich constant, während derselbe von dieser Temperatur bis 100° von 2.1 bis 5.6 pCt. steigt, ein Anzeichen, dass bei 100° die Ausscheidung von Natriumsulfat resp. Kaliumnatriumsulfat am grössten ist.

Löslichkeit von Kaliummagnesiumsulfat.

Mulder und Tobler¹⁾ geben an, dass die gesättigte Lösung dieses Doppelsalzes Kalium- und Magnesiumsulfat im molekularen Ver-

¹⁾ Gmelin-Kraut's Hdbch., Bd. II., p. 484.

hältniss gelöst enthält; nach Mulder lösen 100 Theile Wasser von 16.5° C. 22.7 Theile wasserfreies Doppelsalz, nämlich: 13.4 Theile K_2SO_4 und 9.3 Theile $MgSO_4$. Diese Angaben sind indess nicht richtig, da längst mit Sicherheit erwiesen ist, dass das Doppelsalz bei der Behandlung mit einer zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Quantität Wasser theilweise zerfällt, indem ein an Kaliumsulfat reicheres Salzgemenge ungelöst bleibt und Magnesiumsulfat dementsprechend mehr in Lösung geht¹⁾. Der Grad der Zersetzung ist abhängig von dem Verhältniss von Salz zu Wasser. Wird dieses Verhältniss derart gewählt, dass für eine bestimmte Temperatur nur ein kleiner Theil des Salzgemisches (nicht über 10 pCt.) ungelöst bleibt, so besteht derselbe aus fast reinem Kaliumsulfat.

Die nachstehende Tabelle giebt für einen speciellen Fall den Grad der Zersetzung an. Angewendet wurden 800 g krystallisirtes Doppelsalz und 800 g Wasser (= 585 g wasserfreies Doppelsalz und 1015 g Wasser).

Löslichkeit und Grad der Zersetzung von Kalium-
Magnesiumsulfat.

Temperatur bei	Procentgehalt der gesättigten Lösung an:		Molekulares Verhältniss von K_2SO_4 zu $MgSO_4$ in der Lösung	100 Theile Wasser lösen:	
	K_2SO_4	$MgSO_4$		K_2SO_4	$MgSO_4$
10° C.	9.4	9.8	1 : 1.52	11.63	12.13
20° C.	10.9	10.8	1 : 1.43	13.92	13.79
30° C.	12.4	11.8	1 : 1.38	16.36	15.56
40° C.	13.8	13.1	1 : 1.37	18.88	17.92
50° C.	14.7	14.8	1 : 1.46	20.85	20.99
60° C.	15.2	16.3	1 : 1.55	22.19	23.79
70° C.	15.6	16.8	1 : 1.52	23.07	24.85
80° C.	16.0	17.1	1 : 1.56	23.91	25.56
80° C.	16.6	18.1	1 : 1.58	25.42	27.72
90° C.	17.2	18.2	1 : 1.54	26.62	28.17

Auch bei diesem Salzgemische wurden drei Versuchsreihen ausgeführt, und entsprechen die in der Tabelle verzeichneten Werthe den berechneten Mittelzahlen. Die Bestimmungen mit dem vorgenannten Mengenverhältnisse von Salz zu Wasser wurden bei 80° unterbrochen; der ungelöst gebliebene Antheil des Salzgemisches, in heissem Zustande von der anhängenden Lauge durch Pressen zwischen Tücher und Fliesspapier möglichst getrennt, enthielt im wasserfreien

¹⁾ Schwarz, Dingl. Journal 198, 159. — A. Frank, Wagner's Jahresberichte 1875, p. 487. — H. Precht, Dingl. Journal Bd. 241, p. 457.

Zustände 91 pCt. K_2SO_4 und 9 pCt. $MgSO_4$. Da es hiernach zweifelhaft erscheinen könnte, ob bei 80° eine Sättigung der Lösung für Magnesiumsulfat erreicht worden sei, haben wir für 80° und 90° die Löslichkeit unter Anwendung von 1000 g krystallinischem Doppelsalz und 800 g Wasser noch bestimmt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, zeigen Magnesium- und Kaliumsulfat für ein und dieselbe Temperatur eine Löslichkeitszunahme (für $MgSO_4$ 1 pCt. und für K_2SO_4 0.6 pCt.), wengleich das Verhältniss der in Lösung gegangenen Salze keine Veränderung erlitten hat; die Zunahme dürfte mithin lediglich auf das veränderte Mengenverhältniss von Salz zu Wasser zurückzuführen sein.

Die in der Tabelle verzeichneten Verhältnisse geben endlich an, wie viel Moleküle Magnesiumsulfat in der gesättigten Lösung auf ein Molekül Kaliumsulfat enthalten sind, und veranschaulichen somit den Grad der Zersetzung. Letztere ist darnach bei niedriger und hoher Temperatur am grössten, während das Doppelsalz bei 40° die grösste Beständigkeit zeigt.

Löslichkeit eines Salzgemisches von Kaliummagnesiumsulfat und Chlornatrium.

Ueber die Löslichkeit und Zersetzung der vorstehenden Salzcombination liegen in der Literatur unseres Wissens bis jetzt noch keine Angaben vor; es wäre hier nur die von Borsche und Brünjes im D. P. No. 17795¹⁾ angeführte Beobachtung zu erwähnen, nach welcher Kaliummagnesiumsulfat und Chlornatrium in wässriger Lösung bei $30-50^\circ C.$ eine wechselseitige Umsetzung — unter Bildung von Natriumsulfat und Chlormagnesium — erleiden sollen.

Die aus unseren Bestimmungen sich ergebenden Resultate zeigten einen so äusserst interessanten wie eigenthümlichen Verlauf der bei erhöhter Temperatur eintretenden Zersetzung an, dass wir in mehreren Versuchsreihen bei nahezu 30 verschiedenen, zwischen 10 und 100° liegenden Temperaturen die Löslichkeit ermittelt haben. An einzelnen Punkten, wo besonders auffällige Unregelmässigkeiten in der Löslichkeit — namentlich des Chlornatriums und Kaliumsulfats — auftraten, haben wir die Bestimmungen öfters wiederholt. Dieselben führten indess zu denselben Resultaten, abgesehen von kleinen Differenzen, welche innerhalb der für Löslichkeitsbestimmungen zulässigen Fehlergrenzen lagen.

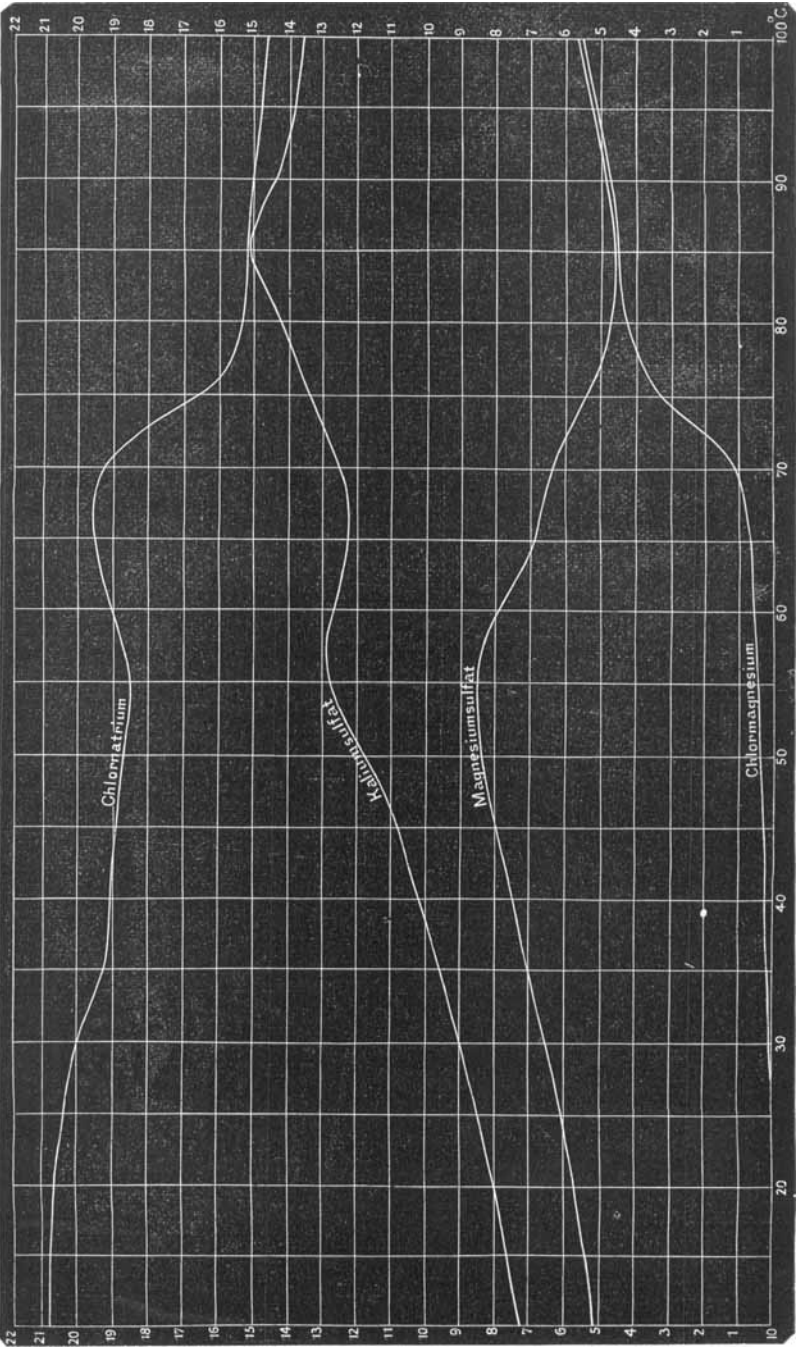
Angewendet wurden 350 g krystallinisches Kaliummagnesiumsulfat, 166 g Chlornatrium und 400 g Wasser. Wir gelangten zu Resultaten²⁾, welche in der Zeichnung graphisch dargestellt und in der folgenden Tabelle angegeben sind:

¹⁾ Diese Berichte XV, 1223.

²⁾ In den Proben wurde bestimmt: Kali und Natron, das Kali als Kaliumplatinchlorid, das Natron aus der Differenz $(KCl + NaCl) - KCl$; ferner Magnesia, Chlor und Schwefelsäure.

Temperatur bei	Gehalt der gelösten Salze in Procenten				Löslichkeit der Salze bezogen auf 100 Theile Wasser			
	NaCl	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂	NaCl	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂
10° C.	20.85	7.25	5.07	—	31.19	10.84	7.58	—
15° C.	20.85	7.60	5.40	—	31.51	11.48	8.16	—
20° C.	20.75	8.00	5.70	—	31.65	12.20	8.69	—
25° C.	20.67	8.50	6.05	—	31.91	13.12	9.33	—
30° C.	20.05	9.00	6.52	0.10	31.16	13.99	10.13	0.15
35° C.	19.40	9.60	7.01	0.18	30.42	15.04	10.98	0.28
40° C.	19.10	10.20	7.50	0.25	30.34	16.20	11.91	0.39
45° C.	19.00	10.80	8.00	0.30	30.69	17.44	12.92	0.48
50° C.	18.80	11.82	8.35	0.40	31.07	19.49	13.77	0.65
55° C.	18.65	12.89	8.64	0.45	31.41	21.71	14.55	0.75
60° C.	19.05	12.70	7.90	0.58	31.87	21.25	13.21	0.97
65° C.	19.64	12.32	6.90	0.71	32.50	20.38	11.41	1.17
70° C.	19.32	12.60	6.40	1.05	31.86	20.78	10.55	1.73
75° C.	16.68	13.45	5.40	3.20	27.22	21.95	8.81	5.22
80° C.	15.50	14.30	4.70	4.20	25.28	23.32	7.66	6.85
85° C.	15.22	15.09	4.60	4.50	25.11	24.90	7.59	7.42
90° C.	15.00	14.49	4.90	4.80	24.66	23.82	8.05	7.89
95° C.	14.70	13.90	5.30	5.10	24.09	22.78	8.68	8.36
100° C.	14.42	13.49	5.62	5.35	23.59	22.07	9.19	8.75

Gehalt an gelöstem Salze in Procenten.



Bevor wir zur näheren Erörterung der ermittelten Löslichkeitsverhältnisse übergehen, sei bemerkt, dass wir alles in Lösung vorhandene Natrium als Chlornatrium und den sich ergebenden Ueberschuss an Chlor als Chlormagnesium in der Tabelle und Zeichnung aufgeführt haben. In Wirklichkeit ist aber ein Theil des Natriums als Natriumsulfat und dementsprechend ein grösserer Antheil des Chlors an Magnesium und Kalium gebunden; denn es ist wahrscheinlich, dass nicht allein Magnesiumsulfat, sondern auch Kaliumsulfat unter den gegebenen Verhältnissen eine partielle Zersetzung erleidet. Ueber die relativen Mengen dieser in Lösung befindlichen Salze giebt die Analyse aber keinen Aufschluss; daher haben wir das überschüssige Chlor, nachdem also alles Natrium auf Chlornatrium berechnet, nur an Magnesium gebunden.

Die graphische Darstellung zeigt für die Bestandtheile des Doppelsalzes bis zu 55° eine regelmässig verlaufende Löslichkeitszunahme, woraus wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit gefolgert werden darf, dass bis zu dieser Temperatur eine wechselseitige Zersetzung in erheblichem Maasse nicht eingetreten ist. Unzweifelhaft lässt aber die von 55—65° rasch zunehmende Löslichkeit des Natriums, während Kalium- und Magnesiumsulfat zurücktreten, auf eine gesteigerte Umsetzung des Chlornatriums schliessen. In Folge der nunmehr bei 70—80° stattfindenden Ausscheidung des gebildeten Natriumsulfats sinkt die Chlornatriumlinie um mehrere Procente und verläuft alsdann bis 100° unter schwachem Sinken in gerader Richtung. — Durch die Ausscheidung von Natriumsulfat wäre eine Löslichkeitszunahme sowohl des Kaliumsulfats als auch des Magnesiumsulfats zu erwarten; aber nur Kaliumsulfat nimmt zu, während Magnesiumsulfat sogar abnimmt. Diese Erscheinung findet, unter Berücksichtigung der allgemeinen Löslichkeitsverhältnisse dieser Salze, nur in der Annahme eine Erklärung, dass ein Theil des Kalis in der Lösung als Chlorkalium vorliegt, wofür auch die gleichzeitige bedeutende Zunahme der Lösung an Chlormagnesium resp. Chlor spricht.

Um endlich ein Bild von der erfolgten Umsetzung zu gewinnen, untersuchten wir den beim Siedepunkte (109°) der Lösung unlöslich gebliebenen Antheil des angewendeten Salzgemisches; die Analyse der wasserfreien Substanz ergab folgende Bestandtheile:

Na_2SO_4	67.05 pCt.
MgSO_4	13.68 »
K_2SO_4	12.14 »
Na Cl	7.13 »

Die aus den Löslichkeitsbestimmungen hervorgehende Bildung und Ausscheidung von Natriumsulfat wird somit durch die Analyse des ausgeschiedenen Salzes bestätigt.

Neu-Stassfurt, Juli 1882.