

ein Volum Kohlendioxyd zusammen und liess diese Componenten des Ammoniumcarbamats sich vereinigen. Nach meinen früheren a. a. O. mitgetheilten Erfahrungen über die Zeitdauer des Eintritts der Gleichgewichtsspannung des Ammoniumcarbamats in aufsteigender und in absteigender Richtung mussten unter diesen Verhältnissen Tage vergehen, bis die Spannung auf die der herrschenden Temperatur zugehörige herabsank. Isambert giebt die Dauer der einzelnen Versuche und deren näheren Verlauf nicht an. Man darf aber nach seinen Versuchsumständen vermuthen, dass seine Werthe deshalb so überaus hoch ausfielen, weil er die Grenze der bei jeder Versuchstemperatur möglichen Bildung von Ammoniumcarbammat aus den Componenten, d. h. den in absteigender Richtung erfolgenden Eintritt der wirklichen Dissociationsspannung nicht abgewartet hat.

Der umgekehrte Argwohn würde auf meine und Erckmann's Versuche nicht zutreffen, weil wir die Gleichgewichtsspannung nicht nur in aufsteigender, sondern auch in absteigender Richtung eintreten, d. h. das Gleichgewicht sowohl nach einer Temperaturerhöhung durch vermehrte Zersetzung als auch nach einer Temperaturerniedrigung durch vermehrte Rückbildung von Ammoniumcarbammat sich herstellen liessen. Jeder von uns erreichte also bei seinen Versuchen die zu ermittelnde Spannungsgrenze das eine Mal von der einen und das andere Mal von der entgegengesetzten Seite her und gewann durch die Uebereinstimmung der beiden Ergebnisse die Gewissheit der Erzielung der richtigen Grenze.

Giessen, 17. April 1885.

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

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von H. Pinner.)

Im 148. Bande von Poggendorff's Annalen habe ich Versuche über diesen Gegenstand veröffentlicht, aus welchen hervorgeht, dass es Mischungen gewisser Salze giebt, von welchen sich eine gesättigte Lösung herstellen lässt, wenn man nur einen Ueberschuss beider Salze anwendet, gleichgültig in welchem Mengenverhältniss man im übrigen diese Salze dem Wasser zum Lösen darbietet. Hierher gehören z. B. Gemische von Bleinitrat und Kaliumnitrat, Baryumchlorid und Ammoniumchlorid u. a.

Bei anderen Salzen ist es in Beziehung auf die Zusammensetzung der resultirenden Lösung von Einfluss, in welchem Verhältniss man

beide Salze der zu ihrer Lösung unzureichenden Menge Wasser darbietet. Ein Ueberschuss des einen Salzes verdrängt eine gewisse Menge des anderen, so dass man von dem Gemisch dieser Salze keine gesättigte, d. h. keine Lösung herstellen kann, auf welche das eine wie das andere Salz ohne Einfluss ist. Hierher gehören unter anderen Kalium- und Ammoniumnitrat, Kupfer- und Ammoniumsulfat.

Indem ich an einem anderen Ort über die Fortsetzung dieser Versuche ausführlich berichten werde, theile ich hier nur die Resultate der Versuche über die Löslichkeit weiterer Salzgemische, bei welchen keine chemische Umsetzung eintreten kann, mit, indem ich annehmen darf, dass die Resultate ein über die Kenntniss der Thatsache hinausgehendes, ein allgemeines chemisches Interesse in Anspruch nehmen dürften. Die Herstellung der Lösungen geschieht, um das Verhalten der Salze deutlich hervortreten zu lassen, am besten in der Weise, dass man die beiden Salze in Pulverform in grossem Ueberschuss mit Wasser unter Schütteln erwärmt und dadurch entweder völlig oder zum grösseren Theil löst. Diese Lösung wird dann auf die Temperatur des Zimmers abgekühlt. In 20 bis 25 ccm dieser Lösung werden dann 3 bis 5 g des einen und in einer gleichen Menge der Lösung 3 bis 5 g des andern Salzes unter Erwärmen gelöst und die 3 Lösungen in einem kühleren Raume der völligen Abkühlung während 12 bis 15 Stunden überlassen. Einer Uebersättigung wird durch Einwerfen eines Krystallfragmentes beider Salze und wiederholtes Umschütteln vorgebeugt. Bei solchen Salzen, welche, wie Lithiumsulfat, in warmem Wasser weniger leicht löslich sind, als in kaltem, werden die beiden zu lösenden Salze in grossem Ueberschuss mit Wasser tagelang wiederholt geschüttelt. Ein bestimmter Theil dieser Lösung wird dann mit etwa 3 g des einen und ein anderer Theil der Lösung mit etwa 3 g des anderen Salzes ebenso behandelt. Die erhaltenen Lösungen werden durch trockene Filter von dem Ungelösten getrennt.

Die von mir angestellten Versuche beziehen sich zunächst auf solche Salzpaare, welche sich zu Doppelsalzen vereinigen. Als Beispiel mögen hier die mit einem Gemisch von Ammoniumsulfat und Aluminiumsulfat erhaltenen Versuchsergebnisse Platz finden:

- I. Gesättigte Lösung von Ammonium-Aluminium-Alaun.
- II. 20 ccm der Lösung I und 6 g krystallisiertes Aluminiumsulfat.
- III. 20 ccm der Lösung I und 4 g Ammoniumsulfat.

In 100 g der auf 18^o.5 abgekühlten Lösungen fand ich bei:

I.	1.42	(NH ₄) ₂ SO ₄	und	3.69	Al ₂ SO ₄
II.	0.45	»	»	16.09	»
III.	20.81	»	»	0.29	»

Es findet also eine sehr starke gegenseitige Verdrängung der Salze statt. Ein ganz ähnliches Resultat hatten die Versuche mit Ammonium-

und Kupfersulfat, Ammonium- und Kupferchlorid, Ammonium- und Kadmiumsulfat und anderen derartigen Salzpaaren.

Die mit einer Mischung isomorpher Salze wie Magnesium- und Zinksulfat, Kupfer- und Eisensulfat, Kalium- und Ammoniumnitrat, Ammonium-Kadmiumsulfat und Ammonium-Kupfersulfat, Eisenammoniak- und Aluminium-Ammoniak-Alaun angestellten Versuche führten zu einem ähnlichen Resultate, auch bei diesen findet eine gegenseitige Verdrängung statt.

Dagegen zeigte sich, dass von Salzgemischen wie Baryumchlorid und Natriumchlorid, Blei- und Natriumnitrat, Natriumsulfat und Natriumphosphat und anderen sich Lösungen herstellen lassen, auf welche weder der eine noch der andere Bestandteil einwirkt, eine Verdrängung des einen Salzes durch das andere findet nicht statt.

Als Beispiel theile ich die Versuchszahlen für Baryum- und Natriumchlorid mit:

- I. 35g kryst. Chlorbarium und 30g Chlornatrium werden mit 50g Wasser längere Zeit erwärmt,
- II. 20ccm der Lösung I. und 4g kryst. Chlorbaryum,
- III. 20ccm der Lösung I. und 4g Chlornatrium.

In 100 Theilen der auf 19.4° abgekühlten Lösungen fand ich:

- I. 2.9 Ba C₂ und 24.9 NaCl,
- II. 2.6 » » 25.1 »
- III. 2.9 » » 24.8 »

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass diejenigen Salze, welche entweder untereinander Doppelsalze oder Krystalle isomerischer Mischungen bilden, also bei ihrem Ausscheiden aus einer gemeinsamen Lösung eine molekulare Attraktion auf einander ausüben, sich gegenseitig aus der Lösung verdrängen, während dieses bei den Salzen, welche nicht zusammen krystallisiren, nicht der Fall ist.

Es schien mir von Interesse, diese Beziehung bei noch einigen anderen Salzpaaren zu erproben.

Bekanntlich geben Rammelsberg und Scheibler an, dass es ihnen nicht gelungen sei, Doppelsalze zwischen Lithiumsulfat und den Sulfaten des Kupfers, Zinks und anderer Metalle zu erhalten.

Bei Versuchen über die Löslichkeit eines Gemisches von Lithium- und Kupfersulfat zeigte sich, dass sich diese Salze aus ihrer Lösung nicht verdrängen.

Natriumsulfat bildet mit Kupfer- und Nickelsulfat keine Doppelsalze. Diese Salze verdrängen sich aus ihrer Lösung nicht, dagegen findet eine Verdrängung statt zwischen Natriumsulfat und Kadmiumsulfat, zwischen Natriumsulfat und Zinksulfat. Ein Doppelsalz Na-

trium-Zinksulfat beschreibt Karsten, das Doppelsalz Natrium-Kadmiumsulfat hat v. Hauer dargestellt.

In der krystallographischen Chemie von Rammelsberg sind Mischkrystalle von Silbernitrat und Kalium- und Natriumnitrat, von Natriumsulfat und Natriumnitrat, von Natriumsulfat und Ammoniumsulfat beschrieben. Versuche mit diesen Salzpaaren ergaben eine gegenseitige Verdrängung aus ihren Lösungen. Dagegen zeigten die Salzpaare Kupfer- und Kadmiumsulfat, Zink- und Kadmiumsulfat, sowie Kupfer- und Berylliumsulfat eine solche Verdrängung nicht. Versuche, diese Salzpaare in Mischkrystallen zu erhalten, haben ein negatives Resultat ergeben.

Bei allen in dieser Richtung von mir untersuchten Salzgemischen zeigte es sich, dass nur solche Salze sich gegenseitig aus der Lösung verdrängen, welche in irgend einer Weise zusammen krystallisiren.

232. Fr. Rüdorff: Ein Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Um die Verdrängung des einen Salzes durch ein anderes aus seiner Lösung in auffallender Weise als Vorlesungsversuch zu zeigen, fülle man 2 gleiche mit Glasstöpsel zu verschliessende Cylinder oder auch 2 Reagircylinder von gleichen Dimensionen zu $\frac{2}{3}$ mit einer gesättigten Lösung des Doppelsalzes Ammonium-Kupfersulfat. Zu der einen Lösung füge man etwa 2 Messerspitzen voll fein gepulvertes Ammoniumsulfat und schüttele tüchtig 1 bis 2 Minuten. Nach einigen Augenblicken der Ruhe ist die Lösung fast oder völlig farblos, jedenfalls sehr viel weniger gefärbt als die danebenstehende ursprüngliche Lösung.