

## 325. W. Meyerhoffer: Notiz über uneinengbare Lösungen.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Mit diesem Namen möchte ich eine Klasse von Lösungen, in Berührung mit Bodenkörpern, zu benennen vorschlagen, welche insgesamt ein charakteristisches Merkmal besitzen: Bei isothermer Wasserentziehung giebt nicht die Lösung, sondern die Bodenkörper das Wasser ab. Es bleibt daher nicht nur die Zusammensetzung der Lösung — wie bei gesättigten Lösungen überhaupt —, sondern auch ihre Quantität unverändert, so lange der betreffende Bodenkörper noch vorhanden ist.

Eine solche Lösung tritt auf, wenn die Tension eines Bodenkörpers gleich ist der Tension der Lösung. Beispiele dafür sind:

1. Sämmtliche Gefrierpunktskurven, also Systeme wässriger Lösungen mit Eis am Boden. Bei diesen haben bekanntlich Eis und Lösung denselben Dampfdruck, es wird auch beim Einengen die Quantität der Lösung constant bleiben, bis das Eis ganz verschwunden ist.

2. Systeme mit 2 Hydraten oder einem Hydrat und anhydrichem Salz am Boden. Solche Lösungen hat Löwenherz (Zeitschr. physik. Chemie 13, 480; 1894) realisirt (Lösung VII).  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  liegen am Boden. Bei  $25^\circ$  enthalten 1000 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , 15 Mol.  $\text{MgSO}_4$  und 73 Mol.  $\text{MgCl}_2$ . Ferner (Lösung XIV, S. 472)  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KCl}$  liegen am Boden. Zusammensetzung in Mol. 1000  $\text{H}_2\text{O}$ ; 70  $\text{Cl}_2$ ; 15  $\text{SO}_4$ ; 8  $\text{K}_2$ ; 77  $\text{Mg}$ . Ein dritter Fall tritt uns hier in der Friedheim'schen Arbeit<sup>1)</sup> im 5. Stadium der Einengung entgegen, wo das Hydrat und das Anhydrid des Kaliumdichromarsenats auf dem Boden liegen. Das Resultat der Einengung wird in all diesen Fällen Verschwinden des höheren Hydrats und Bildung des niederen (resp. des Anhydrids) sein, ohne dass der Lösung Wasser entzogen wird. Zu erwähnen sind hier ferner die Lösungen mit je zwei Eisenchloridhydraten am Boden<sup>2)</sup>, nur enthielten dort die Lösungen noch einen zweiten flüchtigen Bestandtheil, nämlich Salzsäure, sie eignen sich daher weniger für einfache Betrachtungen über isothermische Einengung. Noch jüngeren Datums ist die Lösung<sup>3)</sup>  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  am Boden und der Zusammensetzung 100  $\text{H}_2\text{O}$ . 14.4  $\text{CaCl}_2$ . 1.37  $\text{MgCl}_2$ .

3. Noch complicirteren Lösungen dieser Art wird man bei Doppelsalzen begegnen. Verbinden sich  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

<sup>1)</sup> Siehe vorhergehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Bakhuis Roozeboom und Schreinemakers, Ztschr. physikal. Chem. 15, 635; 1894. Tabelle 9, 10, 11 und 12.

<sup>3)</sup> Van't Hoff und Kenrick: Sitz.-Ber. Preuss. Akad. Math. Classe Bd. XXIV, Sitzung vom 6. Mai 1897.

bei 22° zu Astrakanit, so wird man durch Zusatz irgend eines Fremdkörpers, z. B.  $MgCl_2$ , sämtliche drei Sulfate auch unterhalb dieser Temperatur neben einander als Bodenkörper haben können und zwar wird diese Temperatur um so tiefer herabgedrückt werden können, je aufnahmefähiger die Lösung für den Fremdkörper ist, d. h. je mehr sie von ihm aufnehmen kann, ohne einen neuen Bodenkörper abzuscheiden. Eine Lösung aber mit jenen drei Sulfaten am Boden ist wieder eine uneinengbare.

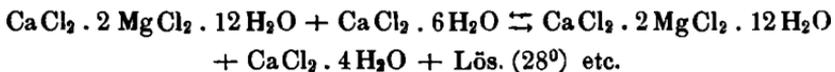
4. Ebenso lässt sich voraussehen, dass zwei reciproke Salzpaare als Bodenkörper auftreten können, wenn die Lösung noch einen fünften fremden Stoff enthält u. s. w. Solche Fälle sind jedoch bisher gänzlich unbekannt.

Die aufgezählten Beispiele werden genügen, um den Charakter der Lösungen klar hervortreten zu lassen. Es sei noch bemerkt, dass sie im Sinne der Phasenlehre Gleichgewichte vorstellen, bei denen der eine Stoff bloss in einer Phase (der Lösung) auftritt, die sich an dem betrachteten Vorgang (Wasserentziehung) gar nicht theilnimmt. Folgende Sätze ergeben sich sehr leicht für die gesättigten uneinengbaren Lösungen (über ungesättigte siehe weiter oben):

I. Die gesättigten uneinengbaren Lösungen sind Punkte einer Curve, welche zwei Umwandlungspunkte (multiple Punkte) verschiedenen Grades verbinden, also Tripelpunkte mit Quadrupelpunkten, solche mit Quintupelpunkten etc. Beispielsweise verbindet die Gefrierpunktcurve den Tripelpunkt des  $H_2O$  mit dem Quadrupelpunkt des Kryohydrats, die van't Hoff-Kenrick'sche Curve den Quadrupelpunkt



mit dem Quintupelpunkte



II. Die Curven uneinengbarer Lösungen haben stets ein Temperaturmaximum im niedrigeren Multipelpunkt. So endigt die Eiscurve im Tripelpunkt von  $H_2O$ , die van't Hoff-Kenrick'sche Curve im Quadrupelpunkt 29°44', die Astrakanit- — Bittersalz- — Glaubersalz-Curve im Quintupelpunkt bei 22°. Der nicht auf dem Boden vorhandene Bestandtheil convergirt in der Lösung gegen Null, je mehr man sich dem oberen Multipelpunkte nähert.

III. Es sei ausdrücklich erwähnt, dass die Sättigung keine nothwendige Eigenschaft der uneinengbaren Lösungen ist. Beispielsweise ist eine Lösung mit Eis am Boden und mehreren Salzen in der Lösung nicht gesättigt und doch uneinengbar.

IV. Schliesslich sei erwähnt, dass auch Fälle bekannt sind, in denen das Hydrat am Boden seiner Lösung einen grösseren Dampf-

druck besitzt, als diese. Dies ist bei den wasserärmeren Löslichkeitscurven von Hydraten der Fall, die einen Schmelzpunkt aufweisen, wie  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  bei  $30^{\circ}2$  (Bakhuis Roozeboom). In Berührung mit einer Lösung von z. B.  $5.9 \text{H}_2\text{O}$  auf  $1 \text{CaCl}_2$  unterhalb  $30^{\circ}2$  hat  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  eine grössere Tension als die Lösung. Es kann aber nicht zerfallen, weil für das  $0.1 \text{H}_2\text{O}$  kein Platz ist, indem durch dessen Eintritt die Tension der Lösung vergrössert würde. Hier wird beim Einengen ebenfalls der Bodenkörper verschwinden, indem er nach Verdampfung von  $0.1 \text{H}_2\text{O}$  die Lösung vermehrt. Hiernach fehlt in diesem und allen ähnlichen Fällen ein Hauptmerkmal der Uneinengbarkeit, nämlich die constante Quantität der Lösung; sie gehören also nicht zu dieser Gattung von Lösungen.

Wilmsdorf b. Berlin. Juni 1897.

Institut von Prof. van't Hoff.

#### Berichtigung.

Jahrgang 30, Heft 8, S. 983, Z. 11 v. u. lies:

