

das Verständniss der Löslichkeitsänderungen zu werden verspricht, ist erst kürzlich durch van't Hoff und Armstrong¹⁾ an dem Beispiel des Calciumsulfates gezeigt worden.

Charlottenburg. December 1900.

620. Robert Funk: Ueber die Natriumsalze einiger, der Schwefelsäure analoger zweibasischer Säuren. Studien über die Löslichkeit der Salze. VI.

[Mittheilung aus der Phys.-techn. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 24. December.)

Der Gruppe Schwefel, Selen und Tellur schliessen sich nach dem natürlichen System noch Chrom, Molybdän und Wolfram insofern an, als alle diese Elemente zweibasische Säuren vom Typus der Schwefelsäure bilden. Im Weiteren kann man ausserdem noch Mangan und Uran dahin rechnen. Die Salze dieser Familie sind zwar grösstentheils ihrer Zusammensetzung nach bekannt, ausser den Sulfaten in ihren Eigenschaften aber und insbesondere hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser noch wenig studirt. Dies gilt auch für die Natriumsalze, die in ihrer Zusammensetzung dem Natriumsulfat analog sind. Die kürzlich veröffentlichte Arbeit von Mylius und Funk²⁾ über die Chromate des Natriums gab Veranlassung, auch über die Gleichgewichtszustände der übrigen Natriumsalze der genannten Familie einige Beobachtungen zu sammeln. Diese Salze können, soweit sie nach dem Typus des normalen Natriumsulfates gebildet sind, mit Ausnahme des Natriumtellurates und Natriumuranates als leicht löslich bezeichnet werden.

Das Natriummanganat wird von Gentile³⁾ als krystallisirtes Hydrat mit 10 Molekülen Wasser beschrieben; die Krystalle sollen blassgrün und sehr leicht löslich sein. Meine Versuche, zu krystallisirtem Natriummanganat zu gelangen, sind jedoch fehlgeschlagen, ich erhielt zwar krystallinische Massen, aber dieselben bestanden aus farblosen Krystallen von Soda, welche in einer tief dunkelgrünen Mutterlauge eingebettet lagen. Die Existenz einer dem Glaubersalz entsprechenden Form des Natriummanganats erscheint daher fraglich; sollte sie existiren, so würde man fast schwarze Krystalle erwarten müssen.

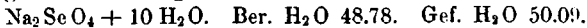
¹⁾ van't Hoff und Armstrong, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 28, 559.

²⁾ Mylius und Funk. Wissensch. Abhandl. d. Phys.-techn. Reichsanst. III, 449, 1900. Im Auszuge: Diese Berichte 33, 3686.

³⁾ Gentile, Journ. für prakt. Chem. 82, 58.

1. Natriumselenat.

Vom Natriumselenat, Na_2SeO_4 , sind zwei Modificationen bekannt, das wasserfreie Salz, welches nach Mitscherlich oberhalb 40° aus der wässrigen Lösung auskrystallisirt, und ein bei Zimmertemperatur stabiles Hydrat mit 10 Mol. Wasser. Die Analyse dieses Salzes ergab folgenden Wassergehalt:



Ueber die Löslichkeit des Natriumselenates geben Mitscherlich und v. Hauer¹⁾ an, dass dieselbe bei 33° entsprechend der des Natriumsulfates am grössten ist. Meine Löslichkeitsbestimmungen ergaben für die beiden Modificationen folgende Werthe:

Salzform	t	Procente der Lösung an wasserfreiem Salz	Moleküle Wasser auf 1 Mol. wasserfreies Salz	Moleküle wasserfreies Salz auf 100 Mol. Wasser
$\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	0°	11.74	79.08	1.26 ²⁾
„	+ 15°	25.01	31.48	3.18
„	+ 25.2°	36.91	17.95	5.57
„	+ 27°	39.18	16.30	6.13
„	+ 30°	44.05	13.33	7.50
Na_2SeO_4	+ 35.2°	45.47	12.59	7.94
„	+ 39.5°	45.26	12.70	7.87
„	+ 50°	44.49	13.10	7.63
„	+ 75°	42.83	14.00	7.14
„	+ 100°	42.14	14.42	6.93

Man ersieht aus den Löslichkeitscurven beider Modificationen (vergl. Fig. 1 auf S. 3699), dass der Uebergangspunkt im Sinne der Angaben von Mitscherlich und v. Hauer bei etwa 32° liegt. Die Curve des Dekahydrates steigt bis zu diesem Punkte steil an, die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nimmt mit steigender Temperatur ab. Das Dekahydrat des Natriumselenates ist nach Mitscherlich dem Glaubersalz isomorph, und das Löslichkeitsmaximum beider Salze liegt bei der gleichen Temperatur. Es ist nicht wahrscheinlich, dass das Letztere wirklich der Fall ist, voraussichtlich wird man eine kleine Differenz finden; tensimetrische oder dilatometrische Messungen sind nothwendig, den Uebergangspunkt bei dem Natriumselenat genauer festzustellen.

Der Uebergang des Dekahydrates in das Anhydrid erfolgt bei dem Natriumsulfat nach neueren Beobachtungen ohne Bildung eines wasserärmeren Hydrates. Auch bei dem Selenat ist es mir trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen, Zwischenproducte zu beobachten

¹⁾ Pogg. Ann. 17, 138; Journ. für prakt. Chem. [1] 80, 317.

²⁾ Von Hrn. Dr. Meusser bestimmt.

insbesondere konnte ich durch Abkühlen übersättigter Lösungen des wasserfreien Salzes nicht ein Dihydrat isoliren, dessen Existenz man durch die Beziehung zum Natriumtellurat für möglich halten könnte. Falls derartige Hydrate des selensauren Natriums existiren, würden sie jedenfalls dem Dekahydrat gegenüber labil sein wie das Heptahydrat des Natriumsulfates.

2. Natriumtellurat.

Während das selensaure Natrium in der Form des Dekahydrates dem Glaubersalz völlig entspricht, ist vom tellursauren Natrium nur ein Dihydrat, $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, bekannt. Ich habe vergeblich versucht, auch hier ein Hydrat mit 10 Mol. Wasser herzustellen. Auch das tellursaure Natrium bildet auffallende Uebersättigungserscheinungen und vermag, wie es scheint, in mehreren Modificationen aufzutreten; schon Berzelius hat hierüber Andeutungen gemacht. Die Verfolgung dieses Gebietes ist aber durch die für die Beobachtung ungünstigen Krystallisationsverhältnisse erschwert; das Studium des schwer löslichen Natriumtellurates soll daher den Gegenstand einer besonderen Versuchsreihe bilden; hier sollen nur die Beobachtungen über Salze mitgetheilt werden, welche dem Natriumsulfat ähnlich sind.

3. Natriummolybdat.

Das normale Natriumsalz der Molybdänsäure, Na_2MoO_4 , gewinnt man leicht, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure unter Erwärmen mit kohlsaurem Natrium versetzt, solange noch Aufbrausen stattfindet und das concentrirte Filtrat krystallisiren lässt. Man erhält so perlglänzende Schuppen eines Hydrates mit 2 Mol. Wasser; das Hydrat geht durch Erhitzen auf 100° in das wasserfreie Salz über. Ausser diesen beiden Modificationen beschreibt Gentile¹⁾ noch ein wasserreicheres Salz, welches er durch Krystallisation zwischen 0° und 6° erhielt. Dasselbe stellt nach seinen Angaben lange, gestreifte Säulen dar von dem Aussehen des Glaubersalzes.

Die Krystalle wurden in der Stubenwärme trübe und zerflossen allmählich unter Bildung des Dihydrates. Delafontaine²⁾ konnte ein solches Salz nicht darstellen. Nach meinen Beobachtungen existirt es aber und stellt bis etwa $+10^\circ$ die stabile Hydratform des Natriummolybdates dar; es zeigt im Uebrigen genau das von Gentile angegebene Verhalten, kann nach seiner Vorschrift leicht gewonnen werden und entspricht auch meiner Analyse nach dem Hydrat $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 46.63. Gef. H_2O 47.26.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., 51, 411.

²⁾ Journ. für prakt. Chem., 95, 140.

Ueber die Löslichkeit des Natriummolybdates liegen keine numerischen Angaben vor. Meine Bestimmungen ergaben dafür die folgenden Werthe:

Salzform	t	Procente der Lösung an wasserfreiem Salz	Moleküle Wasser auf 1 Mol. wasserfreies Salz	Moleküle wasserfreies Salz auf 100 Mol. Wasser
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	0°	30.63	25.92	3.86
»	+ 4°	33.83	22.38	4.47
»	+ 6°	35.58	20.72	4.83
»	+ 9°	38.16	18.54	5.39
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 10°	39.28	17.70	5.65
»	+ 15.5°	39.27	17.70	5.65
»	+ 32°	39.82	17.30	5.78
»	+ 51.5°	41.27	16.28	6.14
»	+ 100°	45.57	13.67	7.32

Die Analyse der Lösungen geschah durch Eindampfen und schwaches Glühen.

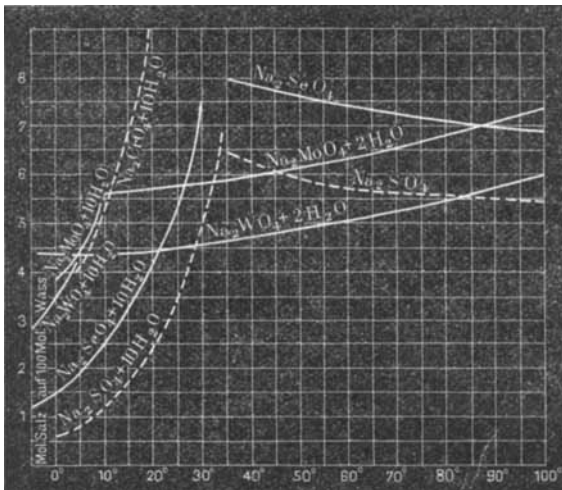


Fig. 1.

Aus der Curvenzeichnung ersieht man, dass der Uebergangspunkt der beiden Hydrate bei 10—11° liegt. Das Dekahydrat zeigt einen steilen Curvenverlauf wie das entsprechende Hydrat des Natriumsulfates, Natriumchromates und Natriumselenates; bei 10—11° zweigt sich die Curve des Dihydrates ab, welche fast geradlinig bis 100° verläuft. Das Dihydrat ist bei 100° neben seiner Lösung noch be-

ständig, giebt aber im Trockenschrank bei derselben Temperatur leicht alles Wasser ab. Wo der Uebergangspunkt beider Salzformen liegt, bedarf noch näherer Feststellung.

Natriumwolframat.

Das bei Zimmertemperatur stabile normale Natriumwolframat stellt glänzende Krystalle dar von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 10.91. Gef. H_2O 11.06.

Das Hydrat ist luftbeständig und zeigt keine Neigung zum Verwittern. Das normale Natriumwolframat ist in Wasser leicht löslich und kann aus diesem Grunde nicht mit den sauren Salzen der Wolframsäure verwechselt werden. Ueber die Löslichkeit des Salzes liegen verschiedene Angaben von Vauquelin und Hecht, Anthon und Riche ¹⁾ vor, welche mit den von mir ermittelten Werthen, wie aus den weiter unten mitgetheilten Zahlen ersichtlich ist, nur wenig übereinstimmen. Die angewandten Präparate mögen nicht immer rein gewesen sein, auch haben die genannten Autoren, wie es bei vielen älteren Angaben hinsichtlich der Löslichkeit von Salzen der Fall ist, keine Rücksicht auf die bei verschiedenen Temperaturen möglichen Modificationen genommen.

Bekannt ist ausser dem Dihydrat noch das wasserfreie Salz, welches man aus dem Ersteren durch Erhitzen erhält. Auf ein wasserreicheres Hydrat war das Salz bisher vermuthlich nicht geprüft worden; das Verhalten des sehr ähnlichen molybdänsauren Natriums legte diese Prüfung aber nahe. Es hat sich bei meinen Versuchen gezeigt, dass auch von dem Wolframat ausser dem wasserfreien und dem zweifach hydrirten Salz unterhalb 6° noch eine stabile wasserreichere Modification existirt, in welche das Dihydrat beim Schütteln mit kaltem Wasser übergeht. Das neue Hydrat krystallisirt aus der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung beim Abkühlen auf 0° in reichlicher Menge aus und ergab, in der Kälte zwischen Filtrirpapier abgepresst, bei der Analyse folgenden Wassergehalt:

$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 38.13. $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 41.95.
Gef. H_2O 40.19.

Es liegt mithin das Hydrat $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ vor, welches sich übrigen Dekahydraten unserer Salzreihe an die Seite stellt. Es ist schon wenig über $+6^\circ$ unter Abscheidung des Dihydrates.

Für die Löslichkeit des Dihydrates und des Dekahydrates wurden folgende Werthe gefunden:

¹⁾ Gmelin-Kraut, 6. Auflage II., 2, S. 128.

Salzform	t	Procente der Lösung an wasserfreiem Salz	Moleküle Wasser auf 1 Molekül wasserfreies Salz	Moleküle wasserfreies Salz auf 100 Moleküle Wasser
$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	- 5°	30.60	37.04	2.70
»	- 4°	31.87	34.92	2.86
»	- 3.5°	32.98	33.19	3.01
»	- 2°	34.52	30.90	3.23
»	0°	36.54	28.37	3.52
»	+ 3°	39.20	25.33	3.95
»	+ 5°	41.02	23.48	4.26
$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 3.5°	41.67	22.87	4.37
»	+ 0.5°	41.73	22.80	4.39
»	+ 21°	42.27	22.30	4.48
»	+ 43.5°	43.98	20.80	4.81
»	+ 80.5°	47.65	17.95	5.57
»	+ 100°	49.31	16.79	5.95

Die folgenden Werthe gestatten einen Vergleich mit den früheren Beobachtungen:

Ein Gewichtstheil Dihydrat verlangt zur Lösung:

bei	nach Vauquelin und Hecht	nach Anton	nach Riche	nach Funk
21°	4	1.1	1.8	1.11 Theile Wasser
100°	2	0.5	0.81	0.81 » »

Obwohl, wie die Curvenzeichnung andeutet, der Umwandlungspunkt der beiden Hydrate bei etwa + 6° liegt, konnte die Löslichkeit des Dihydrates im labilen System noch über 0° hinaus verfolgt werden. Bei 0° liefert also das Natriumwolframat zwei gesättigte Lösungen von wesentlich verschiedener Concentration.

Das Natriumwolframat erscheint in seinen Hydratmodifikationen und seiner Löslichkeit dem entsprechenden Molybdat ausserordentlich ähnlich. Die Curven der jedesmal zusammengehörenden Hydrate laufen fast parallel zu einander, und auch bei dem Natriumwolframat zeigt sich das Dihydrat noch bei 100° neben seiner Lösung haltbar, während es im Trockenschrank auf 100° erhitzt, leicht alles Wasser abgibt.

Da es sich in der vorliegenden Mittheilung um eine vergleichende Uebersicht handelt, so sind die bereits bekannten Löslichkeitscurven für das Natriumsulfat und das Natriumchromat als punktirte Linien mit in die Zeichnung Fig. 1 aufgenommen.

Die Löslichkeit der erwähnten fünf Salze entspricht bei 18° folgenden Werthen:

	Salzform	Spec. Gewicht der Lösung	Procente an wasserfreiem Salz	Mol.-Salz auf 100 Mol. Wasser
Sulfat	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	1.140	14.46	2.1
Selenat	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	1.315	29.00	3.9
Wolframat	$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.573	42.00	4.4
Molybdat	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.437	39.40	5.7
Chromat	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	1.432	40.10	7.4

So wichtig diese Werthe für die chemische Praxis sind, so wenig sind sie zum Vergleiche der fünf Salze geeignet, denn die mit den gesättigten Lösungen im Gleichgewicht stehenden Krystallgattungen sind von einander wesentlich verschieden.

Die Analogie dieser Salze im Verhalten zu Wasser tritt aber sofort in's Auge, wenn man an der Hand der graphischen Darstellung die Löslichkeit bei niedriger Temperatur verfolgt. Hier hat man es bei allen fünf Salzen mit den analogen, vielleicht sämtlich isomorphen Hydraten $\text{Na}_2\text{RO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ zu thun. Hinsichtlich der Beständigkeit dieser Dekahydrate ist es bemerkenswerth, dass ihre Existenz auf das Gebiet niedriger Temperatur beschränkt ist, wenn dem der Säure zu Grunde liegenden Element R ein hohes Atomgewicht zukommt. Die Grenztemperaturen sind aber keineswegs von diesen Atomgewichten abhängig:

Salzform	Atomgewicht	Uebergang des Dekahydrates unter Verlust von Wasser
$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	W _o = 184	ca. 6°
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	Mo = 96	» 11°
$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	Cr = 52.1	» 19°
$\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	Se = 79.1	» 32°
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	S = 32	» 32°

Für die Löslichkeit der Dekahydrate erhält man bei 0° die folgenden Werthe, welche völlig miteinander vergleichbar sind.

	Salzform	Procente an wasserfreiem Salz	Mol.-Salz auf 100 Mol. Wasser
Sulfat	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	4.78	0.60
Selenat	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	11.74	1.26
Chromat	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	24.07	3.52
Wolframat	$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	36.54	3.52
Molybdat	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	30.63	3.86

Hier erscheint die molekulare Löslichkeit um so kleiner, je stärker« die Säure ist, von welcher die Salze sich ableiten.

Die Löslichkeitscurven der Dekahydrate sind steil aufwärts gerichtet und haben einen deutlich parallelen Verlauf, welcher der Zusammengehörigkeit der Salzformen zur Bestätigung dient. Die Reihenfolge in der Löslichkeit sollte dieselbe bleiben bis zu den Temperaturen der normalen Schmelzpunkte, bei welchen die Concentration der Lösung der Zusammensetzung des festen Hydrates entspricht.

Da die vorliegenden Salze aber nicht »im Krystallwasser« schmelzen, sondern, bevor es dazu kommt, andere Krystallgattungen absondern, so erreicht die Vergleichbarkeit der Löslichkeitscurven ein frühzeitiges Ende.

Bei mittleren Temperaturen kann man die Salze nach ihrer Löslichkeit nur paarweise vergleichen. Wolframat und Molybdat liefern Dihydrate, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur wächst, und deren Curven parallel, aber viel flacher verlaufen als diejenigen der Dekahydrate.

Die Curven vom Sulfat und Selenat, welche der wasserfreien Form der Salze entsprechen, haben ebenfalls einen parallelen Verlauf, nur dass sie eine mit der Temperaturerhöhung abnehmende Löslichkeit kennzeichnen.

Das Chromat stellt, soweit sein Tetrahydrat in Frage kommt, einen dritten Typus dar.

Wie hier bei 0° die Dekahydrate zur Vergleichung der fünf Salze benutzt worden sind, so können bei Temperaturen um 100° die wasserfreien Salze dazu dienen; das von mir gesammelte Beobachtungsmaterial reicht für diesen Zweck jedoch nicht völlig aus.

Charlottenburg. November 1900.

621. Ferd. Tiemann: Ueber die Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe.

[Veröffentlicht von R. Schmidt.]

(Eingegangen am 22. December.)

Nachdem Tiemann und Krüger¹⁾ gezeigt hatten, dass das Pseudojonon durch Einwirkung von Säuren in ein isomeres Keton von niedrigerem Siedepunkt und höherem spec. Gewicht, das Jonon, verwandelt wird, wiesen Tiemann und Semmler²⁾ nach, dass ganz allgemein die Verbindungen der Citral-Reihe durch Säuren in isomere, cyclische Verbindungen von analoger Structur wie das Jonon um-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2693.

²⁾ Diese Berichte 26, 2725.