

408. Otto Ruff und Wilhelm Plato: Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung der niedrigst schmelzenden Mischungen anorganischer Salzpaare.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 19. Juni 1903.)

Die Veranlassung zu nachstehender Untersuchung waren zunächst technische Fragen, bei welchen es sich darum handelte, unter Gemischen von Calciumsalzen (z. B. CaCl_2 . CaF_2) dasjenige mit dem niedrigsten Schmelzpunkt ausfindig zu machen. Es zeigten sich dabei in der Zusammensetzung der Gemische, wenn diese den niedrigsten Schmelzpunkt hatten, merkwürdige Regelmässigkeiten. Indem wir diese an immer neuen Salzpaaren weiter zu verfolgen suchten, erhielten wir schliesslich ein Zahlenmaterial, welches die Erstarrungscurven von ca. 35 binären und ternären Salzmischungen umfasst. Wir geben dasselbe im Folgenden wieder, da, soweit unsere Kenntniss reicht, bis jetzt über die Schmelzpunktserniedrigung so hoch schmelzender Salzpaare ziemlich wenig bekannt geworden ist¹⁾. Unsere Ermittlungen deuten darauf hin, dass auf diesem Gebiete Regelmässigkeiten vorhanden sind, wenn auch der endgültige Beweis für dieselben erst von exacteren Untersuchungen in derselben Richtung zu erwarten ist.

Die Anordnung der Versuche

war folgende: Etwa 20 g des einen Salzes wurden in einem Platintiegel mittels eines Gebläses eingeschmolzen und ein mit einem Galvanometer verbundenes Platin-Platiniridiumelement in die Substanz so weit eingetaucht, dass die Löthstelle ca. 5 mm unter die Oberfläche reichte. Dann liess man die Schmelze unter ständigem Rühren mit einer aus Platindraht geeignet geformten Schlinge langsam abkühlen, bis oben anschliessende Krystalle die beginnende Erstarrung anzeigten. Dieser Punkt wurde am Pyrometer abgelesen, dessen Theilung eine Genauigkeit von $\pm 5^\circ$ zuliesst²⁾. Nachdem darauf eine kleine Quantität des zweiten Salzes zugesetzt war, wurde dieselbe Operation wiederholt und so fort, bis eine grössere Anzahl von Punkten festgelegt war. Um die Schmelzpunkte derjenigen Salze zu bestimmen, welche bei einer höheren, als der vor dem Gebläse erreichbaren Temperatur liegen, haben wir einen aus dem betreffenden Salz geformter Cylinder in einem elektrisch geheizten Röhrenofen erhitzt und den Augenblick, in welchem er einzusinken begann, auf dem Pyrometer abgelesen.

¹⁾ Le Chatelier, Compt. rend. 118, 350, 418, 709; s. a. Roozboom, Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 359; 30, 385.

²⁾ Das Pyrometer wurde von Zeit zu Zeit controllirt, indem wieder Salze von bekanntem Schmelzpunkt eingeschmolzen und deren Schmelzpunkt bestimmt wurde.

Auf solche Weise erhielten wir z. B. für das Salzgemisch Baryumchlorid-Baryumfluorid folgende Daten:

Angewendet	20.00 g BaCl ₂	E. P. ± ⁵⁰	960°	Mol.-Verhältn.	100.0: 0.0
Zugesetzt	1.00 » BaF ₂	»	930°	»	94.4: 5.6
	2.00 » »	»	890°	»	89.4: 10.6
	2.50 » »	»	870°	»	87.1: 12.9
	2.75 » »	»	865°	»	86.0: 14.0
	3.00 » »	»	870°	»	84.9: 15.1
	3.25 » »	»	880°	»	83.9: 16.1
	4.00 » »	»	910°	»	80.9: 19.1
	5.00 » »	»	925°	»	77.2: 22.8
	6.00 » »	»	940°	»	73.7: 26.3
	7.00 » »	»	960°	»	70.6: 29.4
	8.00 » »	»	975°	»	67.8: 32.2
	9.00 » »	»	985°	»	65.2: 34.8
	10.00 » »	»	1000°	»	62.8: 37.2
	BaF ₂ rein	»	1280°	»	0.0:100.0

Nach diesen Zahlen wurde nachstehende Curve (s. S. 2364) gezeichnet und aus dieser wurde dann die Zusammensetzung des niedrigst schmelzenden Gemisches interpolirt¹⁾.

Wenn unsere Bestimmungen auch unverkennbare Fehlerquellen aufweisen und die gefundenen Schmelzpunkte durchaus nicht als absolute gelten können, so dürfen sie doch wohl unter einander zum Vergleich herangezogen werden, da die Abweichungen in allen Fällen gleich grosse sind — allerdings mit einiger Beschränkung. So bleibt es bei der beschriebenen Art der Beobachtung z. B. unentschieden, ob aus einer Schmelze sich Mischkrystalle abscheiden oder das eine der beiden Salze allein; auch ist die Methode nicht genau genug, um wirkliche eutektische Punkte von den scheinbaren mancher isomorpher Salzgemische zu unterscheiden oder gar, um die Bildung von solchen Doppelverbindungen erkennen zu lassen, bei welchen der eine der beiden Curvenäste nur wenig entwickelt ist, — Verhältnisse, deren Mannigfaltigkeit Roozeboom in seinen Arbeiten »über die Gleichgewichte von Lösungen zweier oder dreier Bestandtheile mit festen Phasen« und über »die Erstarrungspunkte der Mischkrystalle zweier Stoffe«²⁾ ausführlich behandelt hat.

Am Schlusse dieser Abhandlung (S. 2364—2368) stellen wir nun die von uns ermittelten Curven zusammen, welche der Aufstellung der sich

¹⁾ Die analogen Zahlentabellen für alle anderen in dieser Arbeit berücksichtigten Curven sind in der Inauguraldissertation des Hrn. Wilhelm Plato (Berlin 1903, gedruckt bei A. W. Schade) ausführlich wiedergegeben.

²⁾ Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 359; 30, 385.

hier anschliessenden Tabellen zur Grundlage dienen. Letztere geben in den ersten beiden Columnen die Mengen der Einzelsalze, welche zusammen das niedrigst-schmelzende Gemisch bilden. Wir unterscheiden der leichteren Uebersicht halber die beiden Salze eines Salzpaars als 1. und 2. Componente; dabei ist die erste Componente allgemein diejenige, welche den niedrigeren Schmelzpunkt hat. In der 3. Columnne findet sich die in der zweiten Componente enthaltene Menge ihres Anions angegeben; die in der 4. Columnne gegebenen Constanten finden ihre Erklärung bei der Besprechung der sich aus den ersten drei Columnen ergebenden Regelmässigkeiten.

1. Componente	2. Componente	Anion in der Letzteren	k im Mittel	K
I. Gruppe. Baryumsalze.				
(1) ¹⁾ BaCl ₂ 20 g	BaF ₂ 2.75 g	F 0.59 g	2.09	7.29
(2) BaBr ₂ »	» 1.187 »	» 0.26 »	2.08	
(3) BaJ ₂ »	» 0.75 »	» 0.16 »	2.03 (K _F = 277)	
(10) BaBr ₂ »	BaCl ₂ 1.40 »	» 0.48 »	3.84	7.42
(11) BaJ ₂ »	» — »	» 0.30 »	3.81 (K _{Cl} = 527)	
(9) BaCl ₂ »	BaSO ₄ — »	SO ₄ — »		
II. Gruppe. Calciumsalze.				
(4) CaCl ₂ 20 g	CaF ₂ 4 g	F 1.95 g	6.93	7.52
(5) CaBr ₂ »	» 1.8 »	» 0.89 »	7.12	
(6) CaJ ₂ »	» 1.2 »	» 0.58 »	7.36 (K _F = 286)	
(26) CaBr ₂ »	CaCl ₂ — »	Cl — »		—
(27) CaJ ₂ »	» 7.5 »	» 4.8 »	61.4	
CaJ ₂ »	CaBr ₂ — »	Br — »		
III. Gruppe. Cadmiumsalze.				
(7) CdCl ₂ 20 g	CdF ₂ 3.0 g	F 0.70 g	2.43	7.48
(8) CdJ ₂ »	» 0.8 »	» 0.20 »	2.54 (K _F = 282)	
(12) CdCl ₂ »	CdSO ₄ 4.0 »	SO ₄ 1.84 »	6.47 (K _{SO₄} = 727)	7.57
IV. Gruppe. Kaliumsalze.				
(15) KCl 20 g	KF 13.0 g	F 4.27 g	7.65	7.38
(16) KBr »	» 5.0 »	» 1.64 »	6.6	
(17) KJ »	» 3.5 »	» 1.145 »	7.25 (K _F = 280)	
(21) KBr »	KCl — »	Cl — »		(11.7)
(22) KJ »	» 7.0 »	» 3.34 »	21.3 (K _{Cl} = 830)	
(23) KJ »	KBr — »	Br — »		
(13) KCl »	K ₂ SO ₄ 15.0 »	SO ₄ 8.2 »	29.1	(11.9)
(14) KJ »	» 4.0 »	» 2.3 »	29.2 (K _{SO₄} = 1140)	

¹⁾ Die Zahlen weisen auf die Nummern der am Schlusse dieser Arbeit befindlichen Curven (S. 2364—2368) hin.

1. Komponente	2. Komponente	Anion in der Letzteren	k im Mittel	K
V. Gruppe. Natriumsalze.				
(18) NaCl 20 g	NaF 7.5 g	F 3.4 g	6.03	7.3
(19) NaBr »	» 3.3 »	» 1.49 »	5.97	
(20) NaJ »	» 2.0 »	» 0.95 »	6.03 (K _F = 138.5)	
(24) NaBr »	NaCl — »	Cl — »	15.4 (K _{Cl} = 354)	(4.99)
(25) NaJ »	» 4.0 »	» 2.43 »		
(28) NaCl »	Na ₂ SO ₄ 40.0 »	SO ₄ 27.0 »	96.0	(21.6)
(29) NaBr »	» 17.0 »	» 11.5 »	92.0 (K _{SO₄} = 2160)	
NaJ »	NaBr — »	Br — »		
VI. Gruppe. Gemischte Salze.				
(32) KCl 20 g	NaCl 16.0 g	Cl 9.7 g	—	—
(31) KBr »	» 9.0 »	» 5.47 »	—	—
(30) KJ »	» 8.8 »	» 3.3 »	—	—
	KCl 7.0 »	» 3.3 »	—	—
(33) KCl »	BaCl ₂ — »	» — » ¹⁾	—	—
(35) BaCl ₂ »	CaCl ₂ 19.5 »	» 12.5 »	—	—
(36) BaCl ₂ »	CdCl ₂ 33.5 »	» 12.9 »	—	—
(34) BaCl ₂ »	SrCl ₂ 30.0 »	» 13.4 »	—	—
(37) BaCl ₂ »	PbCl ₂ — »	» — »	—	—
(33) BaCl ₂ »	KCl 28.5 »	» 13.5 »	—	—

Die Regelmässigkeiten, welche sich aus den in der Tabelle gegebenen Daten ableiten lassen, sind nun folgende:

1. Innerhalb der ersten 5 Gruppen ist die Menge desselben Anions in der zweiten Komponente stets umgekehrt proportional dem Atomgewicht des Halogens der entsprechenden ersten Komponente. (Die Abweichungen überschreiten in keinem Fall die durch unsere Arbeitsmethode bedingten Fehlergrenzen.)

Z. B. für Baryumsalze mit Baryumfluorid:

$$0.59 : 0.26 : 0.16 = 128 : 80 : 35.5$$

oder für die Natriumsalze mit Natriumsulfat

$$27.0 : 11.5 = 80 : 35.5.$$

Also: $p : p_1 = H : H_1$ oder $p \cdot H = p_1 H_1 = k \dots I$,
 worin p und p₁ die Mengen Anion in der zweiten Komponente in Grammen, H und H₁ das Atomgewicht des betreffenden Halogens in der ersten Komponente und k die Constante bezeichnet, welche an das betreffende Anion und Metall gebunden ist.

¹⁾ Hier tritt Doppelsalzbildung mit 2 eutektischen Punkten ein.

Diese Constanten k finden sich auf ein Theil der ersten Componente berechnet in der letzten Verticalreihe der vorstehenden Tabelle (z. B. für $\text{BaCl}_2 - \text{BaF}_2$ $k = \frac{0.59 \cdot 71^1}{20}$).

2. Die nach Vorstehendem für die Fluoride berechneten Fluor-Constanten der verschiedenen Metalle sind unter sich wieder umgekehrt proportional den Atomgewichten dieser Metalle; also

$$k_{\text{Ba}} : k_{\text{Ca}} : k_{\text{Cd}} : k_{\text{K}} = \text{K} : \text{Cd} : \text{Ca} : \text{Ba}$$

oder $k_{\text{Ba}} \text{Ba} = k_{\text{Ca}} \text{Ca} = k_{\text{K}} \cdot \text{K} = \text{K} \dots \dots \text{II}$,

wobei hier und in den folgenden Fällen das grossgeschriebene Zeichen der Elemente an Stelle ihrer Atomgewichte gesetzt ist, während die als Affix geschriebenen Zeichen z. B. k_{Ba} zur näheren Charakterisirung der Constanten dienen. Diese neuen Constanten sind in der Tabelle den vorigen in Klammern untergestellt; als Mittel berechnet sich aus denselben die Zahl 281.

Eine Ausnahme macht hierbei die Constante für Natrium $k_{\text{Na}} = 138.5$; sie ist halb so gross, als man vorstehender Regel zufolge erwarten sollte. Setzt man sie mit dem doppelten Werth ein, so lässt sich aus I und II eine für Fluor als Anion in allen 5 Gruppen gültige Gleichung ableiten:

$$p = \frac{K_{\text{F}}}{\text{M} \cdot \text{H}} \dots \dots \text{III}$$

welche die Menge Fluor für einen Theil Halogensalz in jeder der fünf Gruppen bestimmt.

3. Dieselben Regelmässigkeiten, wie unter 2. für Fluor beschrieben, liessen sich an den Constanten für die anderen Anionen nicht in demselben Umfange nachweisen. Dies liegt zunächst vor allem an experimentellen Schwierigkeiten. Die Zahl der weiteren, für unsere Untersuchung geeigneten Anionen ist ziemlich klein, da die meisten Sulfate, Carbonate und alle Nitratsich bei den in Frage stehenden Temperaturen theilweise zersetzen. In anderen Fällen z. B. beim $\text{BaSO}_4 - \text{BaCl}_2$ (9), $\text{KBr} - \text{KCl}$ (21), $\text{NaBr} - \text{NaCl}$ (27), $\text{NaJ} - \text{NaBr}$, $\text{CaBr}_2 - \text{CaJ}_2$, $\text{CaCl}_2 - \text{CaBr}_2$ (26) lässt sich nur eine sehr geringe oder gar keine Schmelzpunktserniedrigung beobachten, sodass in der graphischen Darstellung der Schmelzpunktscurven fast gerade Linien erscheinen. Wahrscheinlich bilden diese Salzpaare continuirliche Reihen

¹⁾ Da es sich um den Vergleich von Salzpaaren ein- und zweiwerthiger Metalle handelt, ist hier beim Baryum das Atomgewicht des Chlors doppelt genommen.

von Mischkrystallen¹⁾, und die Wahl eines tiefsten Punktes wäre darum zu willkürlich, als dass sie befriedigende Resultate liefern könnte²⁾.

So bleiben nur einige wenige Salzpaare, deren Zahlenverhältnisse zum Theil die bisher gefundenen Regelmässigkeiten zu erweitern im Stande sind, zum Theil aber den übrigen gegenüber eine Ausnahmestellung einzunehmen scheinen.

So verhalten sich die Constanten für Cl bei den Baryumsalzen und für SO₄ bei den Cadmiumsalzen zu den entsprechenden für Fluor, wie die Molekulargewichte dieser Anionen, sodass sich eine Formel aufstellen lässt:

$$p = \frac{K \cdot h}{H \cdot M} = 7.4 \frac{h}{M \cdot H},$$

in welcher h das Molekulargewicht des Anions der 2. Componente und K eine neue Constante = 7.4 im Mittel bezeichnet; diese Formel giebt in befriedigender Uebereinstimmung mit dem Experiment die Menge (p) Anion in der 2. Componente berechnet auf einen Theil der 1. Componente, für alle Gemische der 3 ersten Gruppen — mit Ausnahme der CaCl₂ — CaJ₂-Mischung — und die Fluoridgemische der 3. und 4. Gruppe. Die Einzelwerthe für dieses K sind in der letzten Columnne obiger Tabelle angegeben.

Eine ähnliche Beziehung für die Anionconstanten lässt sich bei den Kaliumsalzen nur insoweit finden, als das Verhältniss der Cl- zur SO₄-Constanten ($\frac{21.3}{29.1}$) auch hier gleich dem Verhältniss der Molekulargewichte dieser Anionen, also = $\frac{71}{96} = 0.739$ (gef. 0.734) ist. Ein

Zusammenhang dieser Constanten mit derjenigen für Fluor lässt sich aber hier — ebensowenig wie bei den Natriumsalzen — nicht erkennen.

4. Während es sich in den ersten fünf Gruppen nur um Salzpaare mit demselben Kation handelte, sind in der 6. Gruppe einige Salzpaare mit verschiedenem Kation und Anion zusammengestellt, um darzuthun, dass auch hier anscheinend ziemlich einfache Verhältnisse vorliegen.

So erkennt man aus unserer Tabelle, dass die Mengen Chlornatrium in den eutektischen Mischungen mit den Halogenkaliumsalzen unter einander wieder umgekehrt proportional sind den Atomgewichten der Halogene in der ersten Componente. An sich aber ist diejenige Menge Chlornatrium erforderlich, welche denselben Chlorgehalt hat, wie die nach Gruppe IV (22) gefundene Menge Kaliumchlorid.

¹⁾ Eine krystallographische Untersuchung unserer Schmelzflüsse zur weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse hat Hr. Dr. Jaeger in Zaandam unternommen.

²⁾ Hier und in allen ähnlichen Fällen führten unsere Versuche, die Anfangs- und Endtemperatur des Erstarrens zu bestimmen, nicht zum Ziel.

Ebenso sind zu gleichen Mengen Baryumchlorid solche Mengen CaCl_2 , CdCl_2 , SrCl_2 erforderlich, welche gleichen Chlorgehalt aufweisen. (Baryumchlorid und Bleichlorid (37) bilden wahrscheinlich Mischkrystalle.)

Baryumchlorid bildet mit Chlornatrium und Chlorkalium Doppelsalze (33); die Schmelzpunktskurve weist daher mehrere tiefste Punkte auf.

Eine Erklärung für die beobachteten Regelmässigkeiten oder das abweichende Verhalten einzelner Salzpaare lässt sich zur Zeit weder aus der Phasenregel, noch aus thermodynamischen Principien ableiten; auch halten wir solche Versuche für verfrüht, so lange wie bei vorliegender Untersuchung die Fehlergrenzen der experimentellen Beobachtung in vielen Fällen 5 pCt. betragen mögen¹⁾. Unter diesen Umständen ist es nicht möglich, vor allem überall solche Curvenpaare vom Vergleich auszuschliessen, bei welchen während der Erstarrung die Bildung von festen Mischungen in beschränktem Umfang eintritt. Aber selbst wenn solche Complicationen völlig ausgeschlossen wären, so hängen — worauf uns Hr. Roozeboom gütigst aufmerksam machte — die beiden Curven in erster Linie von den Schmelzwärmen und Schmelztemperaturen ihrer Salze ab und es müssten sich ähnliche einfache Beziehungen auch für diese Werthe bei analogen Salzen finden lassen; doch ist in dieser Beziehung das zur Zeit vorliegende Material noch ziemlich dürftig. Wir wollen deshalb nicht versäumen, darauf hinzuweisen, dass sich die Beziehungen der oben angegebenen Constanten zu einander anscheinend um so weiter verfolgen lassen, je weiter die Schmelzpunkte der Einzelsalze auseinander liegen. Dies gilt in erster Linie für die Fluorid-Gemische; die Fluoride zeigen durchweg weit höhere Schmelzpunkte, als die übrigen Haloïdsalze eines Metalls.

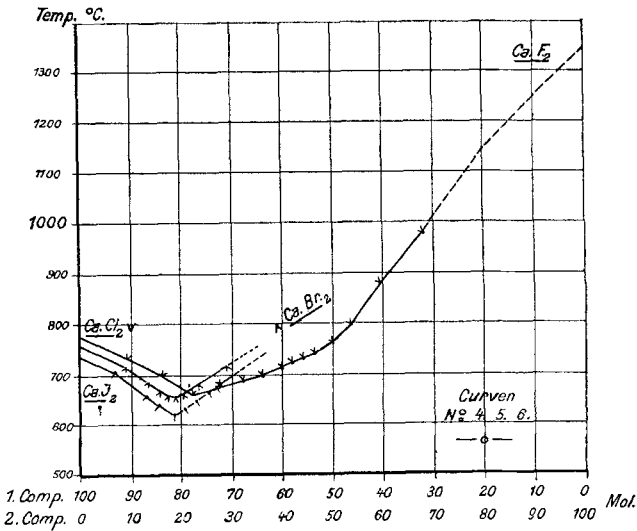
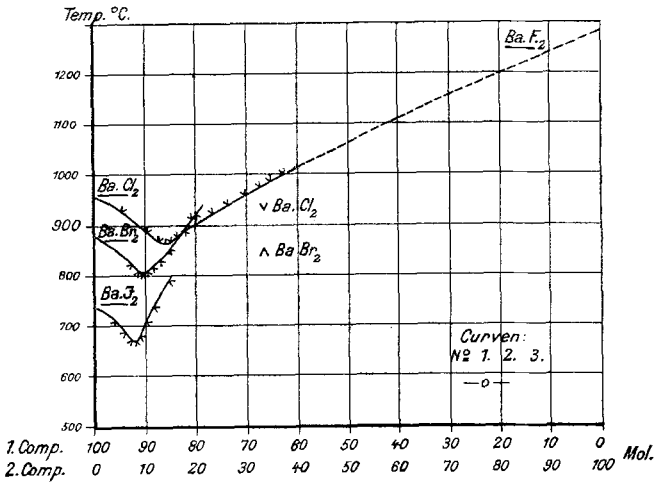
Eine Uebersicht über diese Verhältnisse giebt folgende Schmelzpunktstabelle²⁾:

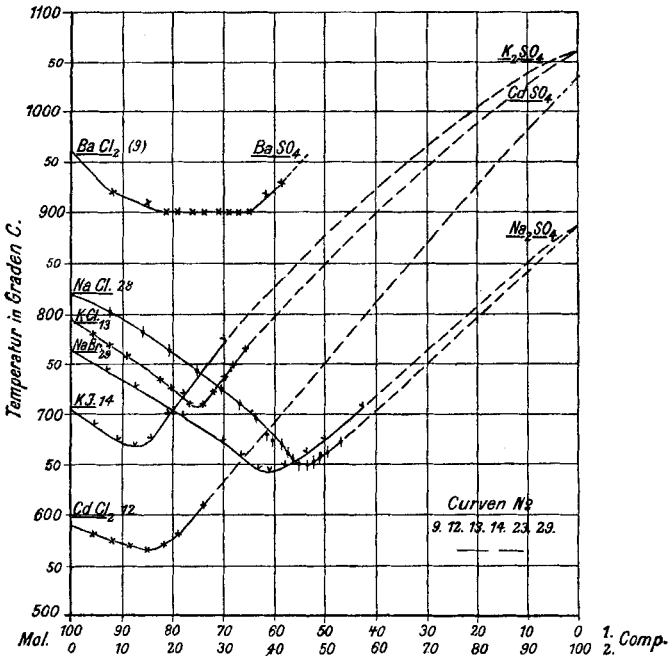
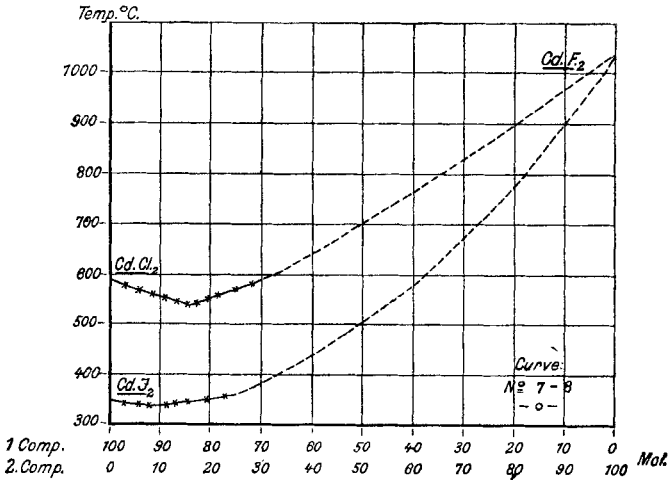
BaF_2 1280°	CaF_2 1330°	CdF_2 über 1000°
BaCl_2 960°	CaCl_2 780°	CdCl_2 590°
BaBr_2 880°	CaBr_2 760°	CdJ_2 350°
BaJ_2 740°	CaJ_2 740°	CdSO_4 1000°
KF 885°		NaF 980°
KCl 790°		NaCl 820°
KBr 750°		NaBr 765°
KJ 705°		NaJ 650°
K_2SO_4 1050°		Na_2SO_4 880°

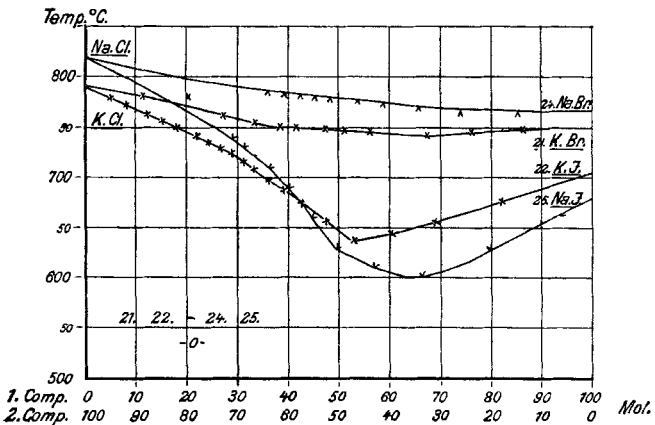
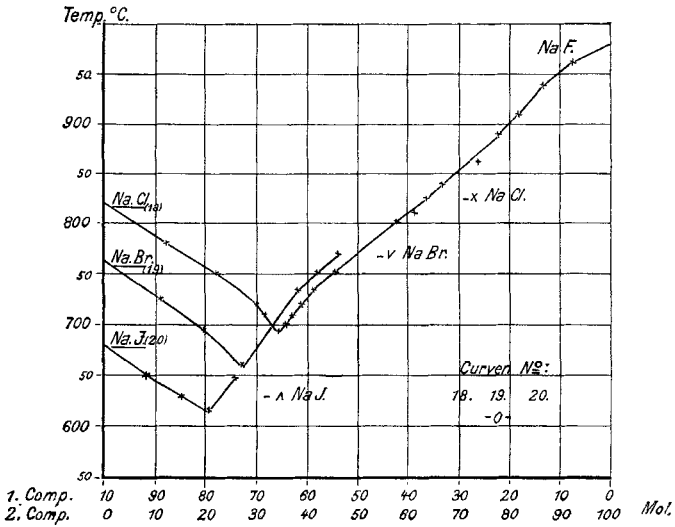
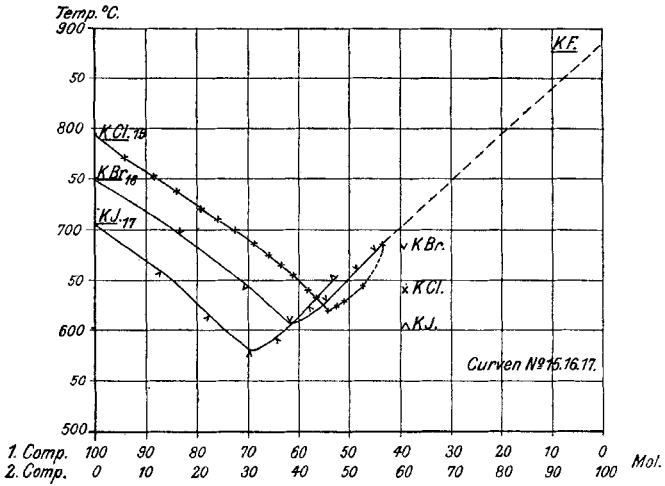
¹⁾ Mit der Ausbildung exacterer Arbeitsmethoden sind wir beschäftigt.

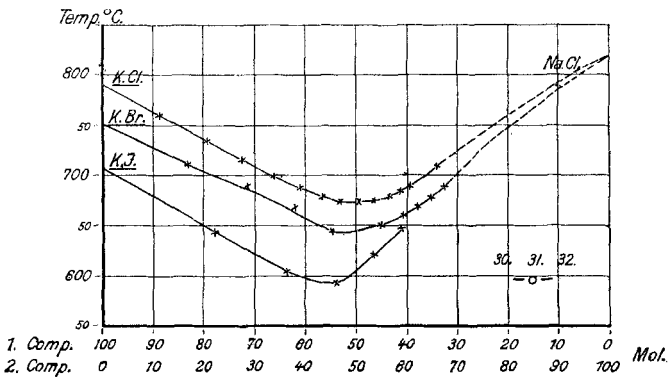
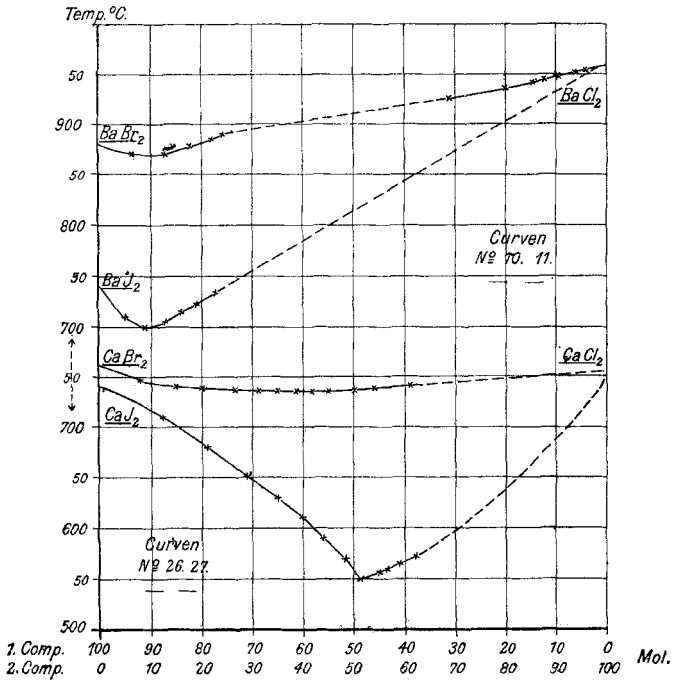
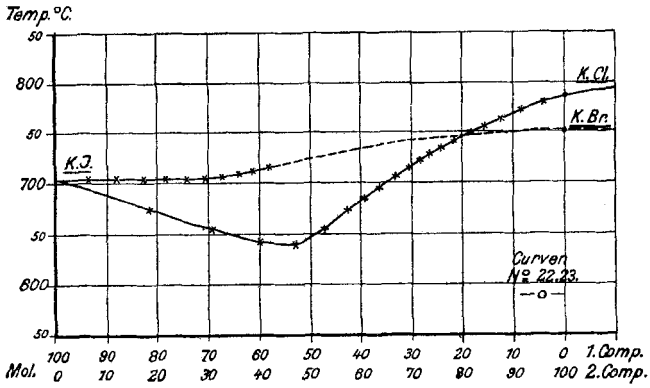
²⁾ Diese Schmelzpunkte wurden alle mit demselben Pyrometer bestimmt, welches von Zeit zu Zeit immer wieder controllirt wurde; die Schmelzpunkte weichen von den in der Literatur gegebenen zum Theil ganz erheblich ab.

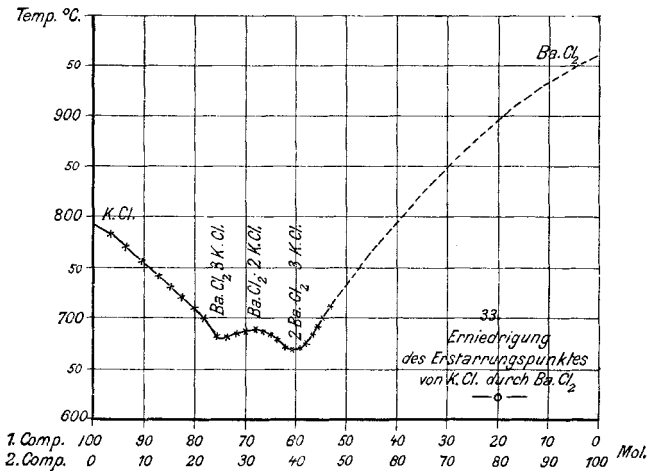
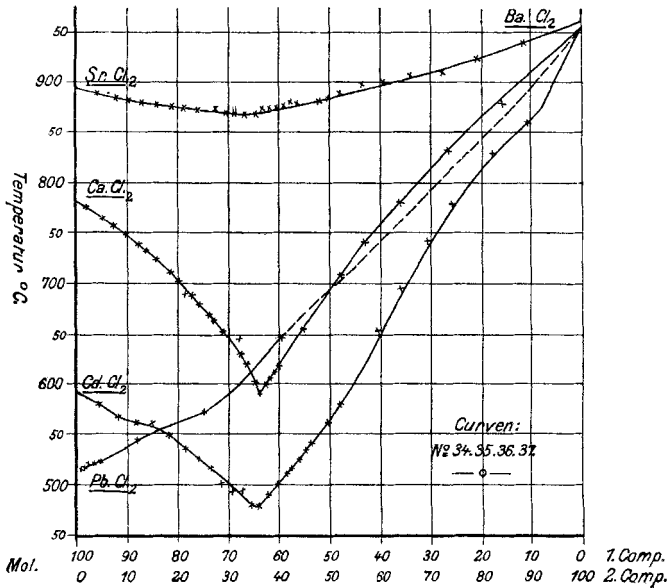
Wenn die hier mitgetheilten Regelmässigkeiten also auch mit Sicherheit noch kein allgemeineres Gesetz erkennen lassen, so bleibt es doch überraschend, wie weit sich dieselben bei Salzmischungen mit einheitlichem Kation verfolgen lassen. Wenn man bedenkt, dass sich bei Salzpaaren mit verschiedenem Kation und Anion ganz analoge weitere Regelmässigkeiten anschliessen, so scheint es doch wohl möglich, dass die gefundenen Beziehungen auf ein allgemeiner gültiges Gesetz hindeuten, welches die Zusammensetzung der wahren eutektischen Mischungen beherrscht.











409. F. Giesel: Ueber Polonium und die inducirende Eigenschaft des Radiums.

(Eingegangen am 2. Juli 1903.)

Von Marckwald¹⁾ ist gefunden worden, dass metallisches Wismuth, welches einige Zeit in eine salzsaure Lösung des Curie'schen Wismuth-Poloniums getaucht wird, in hervorragendem Maasse die Eigenschaft gewinnt, α -Strahlen auszusenden. Marckwald hält den auf dem Wismuth entstehenden Niederschlag zum Theil wenigstens

¹⁾ Diese Berichte 35, 2285, 4239 [1902];