

Über ein neues Doppelsalz und seine Existenzbedingungen in Berührung mit Wasser

von

W. Meyerhoffer.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1892.)

Auf der Naturforscherversammlung in Bremen (1890) legte ich neben anderen Cupridoppelsalzen auch ein in granatrothen Nadeln krystallisirendes Präparat vor, als dessen Zusammensetzung ich CuCl_2 , LiCl angab.¹

Vor einiger Zeit hat Herr Chassevant² eine gleich gefärbte Doppelverbindung dargestellt, deren Analyse die Formel CuCl_2 , LiCl , $3\text{H}_2\text{O}$ ergab, welche hernach zu 2CuCl_2 , 2LiCl , $5\text{H}_2\text{O}$ berichtigt wurde. Dies gab Veranlassung zu einer eingehenden Untersuchung dieses Doppelsalzes.

A) Allgemeiner Theil.

Das Studium der Molekülverbindungen hat in neuerer Zeit eine selbständige und eigenartige Systematik erlangt. Ich werde die Merkmale derselben weiter unten zusammenfassen, will aber gleich hier das erste hervorheben: Während man auf anderen Gebieten der Chemie den zu untersuchenden Körper erst herstellen muss, kann bei den Molekülverbindungen ein grosser Theil der Untersuchung durchgeführt werden, ohne dass man die Zusammensetzung der Verbindung zu kennen braucht. Es ist dies die Kenntniss der Löslichkeitsverhältnisse,

¹ Verhandlungen, 1890, S. 105.

² Comptes Rendus, CXIII, 646, 1891.

welche bei anderen chemischen Körpern von nur beiläufiger Wichtigkeit, bei Molekülverbindungen ein integrierender Bestandtheil der Untersuchung geworden ist.

1. Über die Löslichkeit einer Molekülverbindung bei einer bestimmten Temperatur.

Der Frage nach der Löslichkeit einer Molekülverbindung, etwa eines Doppelsalzes, muss die vorausgehen, ob das Doppelsalz vom Wasser zersetzt wird oder nicht. Nur im letzteren Falle kann eine an reinem Doppelsalz gesättigte Lösung entstehen. Tritt hingegen durch Wasserzusatz Zersetzung ein, so wird die Lösung nunmehr gesättigt sein an Doppelsalz + Componente. Schliesslich ist noch eine dritte gesättigte Lösung denkbar, nämlich die mit Doppelsalz + der anderen Componente in Berührung befindliche.

Bezeichnen wir die beiden Componenten mit A und B , das Doppelsalz mit \overline{AB} .

Man bringt nun die beiden Einzelsalze in Lösung, und zwar in jenem Verhältniss, in welchem sie zum Doppelsalz zusammentreten.

Um alle Möglichkeiten zu berücksichtigen, werden wir auch annehmen, dass hierüber keinerlei Anhaltspunkte vorliegen und diesen Fall hernach abgesondert erörtern.

Unsere Untersuchungsmethode besteht in einer Einengung bei constanter Temperatur (etwa auf dem Wasserbade) und Beobachtung der successiven Krystallisationen.

I. Scheidet sich bei der Einengung sofort das Doppelsalz aus, so folgt daraus, dass dasselbe vom Wasser nicht zersetzt wird. Dann existirt bloss eine Krystallisationsphase:

Ausscheidung des Doppelsalzes bis zur vollständigen Vertreibung des Wassers.

II. 1^o. Scheidet sich zuerst eine Componente A ab, so folgt daraus, dass \overline{AB} durch Wasserzusatz A abspaltet, wodurch natürlich die mit $\overline{AB} + A$ in Berührung befindliche Lösung reicher ist an B , als der Formel \overline{AB} entspricht. Es sei das Verhältniss der Einzelsalze in der — immer bei derselben Temperatur — gesättigten Lösung $A : mB$, wobei $m > 1$. Die erste

Krystallisation besteht also in der Abscheidung von A , bis die Lösung die Salze im Verhältniss $A : mB$ enthält.

2°. Beim weiteren Einengen scheidet sich \overline{AB} aus, und erst jetzt wird die Lösung zu einer gesättigten, deren Kennzeichen darin besteht, dass Einengung (oder Verdünnung) keine Änderung der Concentration hervorruft. (Dies galt bei Phase 1° noch nicht, die Lösung war also nicht gesättigt, obwohl sie mit einem festen Körper in Berührung stand und durch Schütteln oder Rühren ihre Zusammensetzung nicht geändert hätte.) Beim Einengen müssen hier also die Salze im Verhältniss $1 : m$ austreten. Daraus folgt aber, dass das am Boden liegende Salz A allmählich verschwindet, indem es sich mit dem Überschuss von B — welcher $\{m-1\}$ beträgt — zu \overline{AB} vereinigt. In der zweiten Krystallisationsphase scheidet sich also Doppelsalz aus, die früher auskrystallisirte Componente A verschwindet, bis endlich mit dem Weggang der letzten Wassertheilchen reines, trockenes Doppelsalz (eventuell mit seinem Krystallwasser) zurückbleibt. Hätte man aber am Schluss der ersten Phase das Salz A theilweise entfernt, so wird der Ausgang dieser Krystallisation ein anderer. Dann verschwindet nämlich unter Doppelsalzbildung der Rest des Salzes A und schliesslich bleibt reines Doppelsalz am Boden der gesättigten Lösung, in der noch immer die Salze im Verhältniss $A : mB$ stehen.

3°. Beim weiteren Einengen wird nicht, wie man zunächst annehmen könnte, die Componente B zur Ausscheidung gelangen. Denn dann würde die Lösung wieder eine gesättigte sein, und zwar in Bezug auf $\overline{AB} + B$. Dieselbe hat aber von vorneherein eine durch die Versuchstemperatur gegebene Concentration, die wir durch $A : MB$ ausdrücken können, wobei für gewöhnlich $M > m$. Um zu diesem Verhältniss zu gelangen, muss der relative Gehalt an B in der Lösung wachsen, was durch Austritt von Doppelsalz erreicht wird. In der dritten Phase wird also reines Doppelsalz ausgeschieden werden, und zwar so lange bis in der gesättigten Lösung das Verhältniss $A : mB$ sich bis nach $A : MB$ verschoben hat.¹

¹ Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass auch ein Fall bekannt ist, bei welchem innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles

4^o. Nunmehr scheidet sich die Componente B ab, die Lösung ist wieder eine gesättigte und erstarrt beim fortgesetzten Einengen zu einem trockenen Gemenge von $\overline{AB} + B$.

Wir haben nun noch den Fall zu erörtern, dass die Zusammensetzung des Doppelsalzes unbekannt ist. Wir bringen jetzt beliebige Mengen von A und B in Lösung. Wird nun das Doppelsalz bei der Temperatur vom Wasser nicht zersetzt, so wird sich je nach Grösse des Überschusses des einen Bestandtheils entweder erst die Componente, hierauf Doppelsalz + Componente, oder erst Doppelsalz, hierauf Doppelsalz + Componente bis zum völligen Eintrocknen ausscheiden. Wird aber das Doppelsalz von Wasser zersetzt, so gilt wieder das unmittelbar vorangehende für den Fall, dass wir einen Überschuss der leichter löslichen Componente, also derjenigen, welche bei der Zersetzung nicht ausgeschieden wird, genommen haben. Hätten wir einen Überschuss der anderen Componente gewählt, so wären wir ganz auf die sub II betrachteten Krystallisationen gestossen.

2. Über die Reindarstellung eines Doppelsalzes auf nassem Wege.

Wird ein Doppelsalz von Wasser nicht zersetzt, so ist seine Darstellungsweise durch einfache Krystallisation sofort bewerkstelligt. Tritt hingegen durch Wasserzusatz eine Zersetzung ein, so könnten wir die sub II angeführten Betrachtungen hiefür verwerthen, indem, wie wir ausführten, während der dritten Phase

$M < m$. nämlich in dem von Schreinemakers untersuchten Doppelsalz PbJ_2 , 2KJ , $2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, vom kryohydratischen Punkte bis 69° . Dann wird in der dritten Phase das Doppelsalz beim Einengen nicht auskrystallisiren, sondern in Lösung gehen, bis der Werth von M erreicht ist. In diesem Falle existirt auch ein singulärer Punkt bei 69° , wo nämlich $M = m$. Bei dieser Temperatur eingeengt, ändert sich die Menge des am Boden befindlichen Doppelsalzes eine Zeit lang überhaupt nicht.

Diese Thatsache zeigt, dass man von Löslichkeiten eigentlich nur da sprechen sollte, wo wirkliche gesättigte Lösungen vorliegen. Sonst beweist der vorliegende Fall, dass bei ein und derselben Temperatur (69°) eine ganze Reihe verschiedener Löslichkeiten auftreten können. (Siehe Meyerhoffer, Zeitschrift für physikalische Chemie, IX, 641.)

nur reines Doppelsalz auskrystallisirt. Es ist aber nicht einmal nöthig, diesen Weg der successiven Krystallisationen einzuschlagen. Es genügt vielmehr die Kenntniss zweier Löslichkeiten, um reines Doppelsalz auf nassem Wege darzustellen. Es sind dies die Löslichkeiten der Systeme $\overline{AB}+A$ und $\overline{AB}+B$, also des Doppelsalzes + je einer Componente. Nennen wir wieder das Verhältniss der Einzelsalze in der ersten gesättigten Lösung m , in der zweiten M , so handelt es sich mehr darum, irgend einen Punkt der dritten Phase, also eine Lösung zu realisiren, in der $A : B$ im Verhältniss $1 : m'$ steht, wobei $m < m' < M$. Es können also für m' viele Werthe gewählt werden, aber zu jedem gehört eine ganz bestimmte Menge von Wasserzusatz. Um diesen zu berechnen, sei bemerkt, dass während der dritten Phase sich nicht bloss das Verhältniss von $A : B$ verschiebt (nämlich von m bis M), sondern auch das Verhältniss von A (und dadurch auch von B) zum Wasser. Nennen wir C und C' die Mengen Wasser, welche zur Lösung von (1 Mol. $A + m$ Mol. B) respective 1 Mol. $A + M$ Mol. B) erforderlich sind, und welche Werthe durch die oben angegebenen zwei Löslichkeitsbestimmungen erhalten werden, so liegt die jetzt zu wählende Menge Wassers W in demselben Verhältniss zwischen C und C' , als m' zwischen m und M . Wir haben bisher keine Anhaltspunkte darüber, ob sich W und m' proportional ändern oder nicht; da aber ein beträchtlicher Spielraum übrig ist, so kommt es auch darauf nicht sonderlich an. Gehört also eine bestimmte Menge Wasser dazu, um $(A + m' B)$ in Lösung zu bringen, so ist jedoch die Menge des Doppelsalzes, welche am Boden dieser Lösung liegt, eine beliebige. Insgesamt haben wir, um x Moleküle reines Doppelsalz \overline{AB} am Boden der Lösung zu erhalten, zusammenzubringen:

$$\begin{aligned} &(x+1) \text{ Mol. : } A \\ &(x+m') \text{ Mol. : } B \\ &W \text{ Mol. Wasser.} \end{aligned}$$

Enthält das Doppelsalz Krystallwasser, so muss die für x Moleküle desselben nothwendige Wassermasse extra zu W hinzugefügt werden. Dies System wird, einige Zeit lang bei

derselben Temperatur umgerührt, reines, von den Componenten freies Doppelsalz am Boden liegen haben.

Auf folgenden Umstand muss noch geachtet werden. Die mit dem reinen Doppelsalze in Berührung befindliche Lösung hat bei Zersetzung des Salzes durch Wasser niemals die Zusammensetzung $A : B$. Die Reindarstellung des Doppelsalzes (durch Abfiltriren, Pressen zwischen Fliesspapier, Trocknen auf Thonplatten etc.) — mit reinem Wasser darf wegen der Zersetzung natürlich nicht nachgewaschen werden — wird um so leichter sein, je näher die Zusammensetzung der Mutterlauge der des reinen Doppelsalzes ist. Zu diesem Zwecke wird man also m' möglichst nahe an m wählen. Im Grenzfall $m' = m$ gelangen wir an den Schlusspunkt der zweiten Phase, wo ebenfalls reines Doppelsalz am Boden liegt; nun wird man aber m' lieber etwas grösser als m wählen, um den Fehlern bei den Löslichkeitsbestimmungen etc. einigen Spielraum zu lassen, indem bei der Wahl von $m' = m$ leicht Doppelsalz vermischt mit etwas A auftreten könnte. Die abfiltrirte Lösung kann wieder zur Darstellung von Doppelsalz benützt werden, indem man abermals x Moleküle A und x Moleküle B respective mit der nöthigen Krystallwassermenge einträgt.

Um alle möglichen Fälle zu erwähnen, wollen wir auch wieder noch die Eventualität berücksichtigen, dass die Zusammensetzung des Doppelsalzes gänzlich unbekannt ist. Wir stellen dann zunächst wieder zwei Löslichkeitsbestimmungen an, indem wir einmal A mit einem sehr grossen Überschuss von B , das zweitemal B mit einem sehr grossen Überschuss von A mit einer relativ geringen Menge von Wasser in Berührung bringen, umrühren und die Zusammensetzung der beiden gesättigten Lösungen bestimmen. Gesetzt, wir hätten in der ersten Lösung das Verhältniss $A : 6 B$, in der zweiten $A : 2 B$ gefunden, so ist es fraglich, ob das Salz vom Wasser zersetzt wird oder nicht. Denn seine Zusammensetzung könnte sein \overline{AB} , mit A als schwer löslicheren Bestandtheil, oder etwa $\overline{A4B}$. Im ersteren Falle enthielten beide Lösungen mehr B als der Formel entspricht, es ist also Zersetzung eingetreten. Im zweiten Falle enthielte die mit Doppelsalz + B in Berührung befindlich gesättigte Lösung mehr B , hingegen die an Doppelsalz + A gesättigte mehr A

als der Formel entspricht, was ein sicheres Merkmal dafür ist, dass keine Zersetzung eintritt.

Die beiden Löslichkeitsbestimmungen lassen also bei Unkenntniss der Doppelsalzformel beide Möglichkeiten offen. Man kann sich hier einmal durch Probekrystallisationen von $A+3B$, $A+4B$, etc. helfen, indem die successiven Phasen hierüber Aufschluss geben, oder man kann, ganz wie früher, wieder einen arithmetischen Mittelwerth der beiden Coëfficienten von B (hier etwa 4) wählen, und zum System $A+4B$, die wie oben zu berechnende Wassermenge W hinzufügen. Nun kennt man aber die Zusammensetzung des Doppelsalzes nicht, weiss also nicht, ob man in die Lösung x Moleküle $(A+B)$ oder auf xA etwa $4x B$ einzutragen hat. Um diese Unsicherheit ihrer Folgen zu berauben, wird man x im Verhältniss zu W klein wählen. Dann kann man getrost x Moleküle $(A+B)$ eintragen, weil, wenn selbst die Zusammensetzung des Doppelsalzes z. B. $\overline{A 4 B}$ wäre, die Entnahme der $3x$ Moleküle B aus der grossen Menge der Lösung nur eine unbedeutende Verschiebung von m' (in unserem Falle 4) nach sich ziehen würde.

Die bisherigen Betrachtungen haben uns den Weg gezeigt, auf Grund zweier Löslichkeitsbestimmungen bei einer Temperatur reine Doppelsalze herzustellen. Betrachten wir nun noch die Resultate, welche sich aus der Kenntniss der Löslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen ergeben.

3. Löslichkeiten von Doppelsalzen bei verschiedenen Temperaturen.

Alle Zustandsänderungen, die ein Körper erfährt, spiegeln sich in seiner gesättigten Lösung wieder. Dies gilt ganz speciell von den Molekülverbindungen, bei denen die Beziehungen zwischen Variation der Löslichkeit und Zuständen der am Boden liegenden Körper in ein förmliches System gebracht worden sind. Wir beschränken uns hier auf Doppelsalze.

Die Reactionen, welche ein Doppelsalz erleidet, und welche mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen in quantitativer Weise untersucht und graphisch zum Ausdruck gebracht werden können, sind folgende:

1^o Aufnahme oder Abspaltung von Krystallwasser, und
 2^o Bildung aus seinen Componenten oder Spaltung in die-
 selben.

Bisweilen treten 1^o und 2^o gleichzeitig auf, ferner kann bei
 2^o noch die Componente eines Doppelsalzes selbst ein Doppel-
 salz sein.

Bezüglich 1^o ist nun zu beachten, dass jedes Hydrat, also
 auch jedes Doppelsalzhydrat eine eigene Löslichkeitscurve
 besitzt. Jedes Hydrat geht bei einer ganz bestimmten Tempe-
 ratur (Umwandlungstemperatur) in das nächst niedere Hydrat
 über und bei derselben Temperatur weisen auch die Löslich-
 keitscurven beider Hydrate einen Schnittpunkt auf, der nicht
 bloss in der plötzlichen Änderung des Verlaufes der Löslich-
 keitscurve, sondern noch besser in dem Umstand zu Tage tritt,
 dass man regelmässig die eine, bisweilen aber auch die andere
 Curve über den Schnittpunkt hinaus verfolgen kann (labile
 gesättigte Lösungen, auch übersättigte Lösungen genannt).¹

¹ Man verdankt den fundamentalen Satz, dass jedem Hydrat eine eigene Löslichkeitscurve zukommt, Henry Loewel (Ann. de chimie et de physique [3] Band 29, 33, 43, 49), welcher die hier obwaltenden Verhältnisse an den Hydraten des Natriumsulfats und des Natriumcarbonats auf das Lichtvollste klargelegt hat. Trotzdem wird bis auf den heutigen Tag von der »Eigenthümlichkeit des Natriumsulfats« gesprochen, man sehe z. B. Kraut Gmelin, 6. Aufl., Natrium, S. 187: »Das Natriumsulfat zeigt also zwischen 18°—26° drei verschiedene Löslichkeiten.« Die Ursache dieser, mit seltener Zähigkeit fortbestehenden, Unklarheit ist lediglich im chemischen Sprachgebrauch zu suchen, nach welchem die Hydrate immer noch durch den blossen Namen des anhydrischen Salzes ausgedrückt, die Zahl der mitkrystallisirenden Wassermoleküle aber nur so nebenher, etwa wie die Krystallform, erwähnt werden. Ihre Erklärung findet diese Eigenthümlichkeit in dem Umstande, dass die ältere anorganische Chemie auf wesentlich analytischer Grundlage aufgebaut war und in ihrer Nomenclatur sich vorwiegend von analytischen Gesichtspunkten beherrschten liess. Dem ausschliesslich mit wässerigen Lösungen operirenden Analytiker kommt es aber auf den Wassergehalt der Körper nicht sonderlich an. Hiezu kommt noch der Umstand, dass bei gewöhnlicher Temperatur meist nur ein Hydrat existenzfähig ist, eine Verwechslung also nur zwischen dem und dem anhydrischen Salze möglich war. Dies ist jetzt anders geworden und es empfiehlt sich dringend, eine exacte Nomenclatur einzuführen. Die Anzahl der Krystallwassermoleküle muss in dem Namen der Verbindung mit aufgenommen werden. Von jedem anderen als dem rein analytischen Standpunkte sind Na_2SO_4 und H_2O in der Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ vollständig gleichwerthig, und

Wie die Bildung von neuen Hydraten, so findet auch Zerfall oder Bildung von Doppelsalzen stets bei einer ganz bestimmten Temperatur statt, so dass auf der einen Seite derselben nur die Componenten, auf der anderen nur das Doppelsalz existenzfähig ist.¹

In allen bisher untersuchten Fällen ist aber ein solcher Vorgang mit einer gleichzeitigen Wasseraufnahme oder Abgabe verbunden, so dass das eine System nicht in fester Form, sondern mit der entsprechenden Wassermenge, also als gesättigte Lösung erscheint. Nimmt man von vornherein noch mehr Wasser als zur Krystallwasserbildung erforderlich, so findet dadurch etwa keine Verschiebung der Umwandlungstemperatur statt, nur wird das entstehende krystallwasserhaltige System ebenfalls mit einer gesättigten Lösung in Berührung sein. Diese beiden Lösungen sind nun von gleicher Zusammensetzung, und um die Umwandlungstemperatur zu finden, genügt es, sowie oben bei den Hydraten, die Löslichkeitscurven beider Systeme zu bestimmen, ihr Schnittpunkt ist die gesuchte Umwandlungstemperatur.

Entsteht nun ein Doppelsalz am Boden einer gesättigten Lösung, — welcher Fall bei von Wasserabgabe begleiteter Bildung derselben aus den Componenten mit Nothwendigkeit eintritt, — so kann unmittelbar nach der Umwandlung niemals reines Doppelsalz allein, sondern nur in Begleitung der schwerlöslichen Componente am Boden liegen. Unter letzterer verstehen wir diejenige, welche vor der Umwandlung, — wo also noch beide Componenten getrennt am Boden liegen — in einem relativ zur Doppelsalzformel geringeren Masse gelöst wird als die andere. Denn vor der Umwandlung enthält die Lösung z. B. mehr *B* als *A*, falls *A* und *B* die Componenten sind, weil die Löslichkeiten zweier Körper bei gemeinschaftlicher Lösung im Allgemeinen verschieden sind. Die neu entstehende, an dem

wenn wir Natriumsulfat sagen und Glaubersalz meinen, begehen wir genau denselben Fehler, wie wenn wir anstatt Calcit, Kalk sagen, indem wir bei beiden den flüchtigen, dissociationsfähigen Bestandtheil vernachlässigen.

¹ Man verdankt diesen Satz J. H. van't Hoff, welcher auch zuerst auf die Analogie der von Loewel untersuchten Deshydratationen mit anderen bei bestimmter Temperatur vor sich gehenden reversiblen Vorgängen (Schmelzprocesse, allotrope Umwandlungen etc.) hingewiesen hat.

Doppelsalz gesättigte Lösung muss bei der Umwandlungstemperatur die gleiche Zusammensetzung zeigen, es kann also durch die Umwandlung niemals blosses Doppelsalz entstehen, weil sonst die Lösung ebensoviel A als B enthielte. Da nun mehr B vorhanden ist, so besagt das, dass das Doppelsalz bei dieser Temperatur vom Wasser zersetzt wird und A abscheidet. Die bei der Umwandlung entstehende Lösung ist somit gesättigt an $\overline{AB}+A$. Es kann aber bei derselben noch eine zweite Lösung von gleicher Zusammensetzung entstehen, falls nämlich früher die Komponente B im grossen Überschuss anwesend war. Dann wird A bei der Umwandlung zur Bildung von \overline{AB} aufgebraucht und die entstehende Lösung ist gesättigt an $\overline{AB}+B$. Bei der Umwandlungstemperatur schneiden sich also drei Löslichkeitscurven.

Verfolgen wir nun die Curve von $\overline{AB}+A$. Entfernen wir uns von der Umwandlungstemperatur, so wird der Überschuss von B über A in der Lösung immer geringer, schliesslich wird $B = A$.

Von diesem Momente erst kann reines Doppelsalz aus der Lösung auskrystallisiren. Denn würde auch hier \overline{AB} vom Wasser unter Abscheidung von A zersetzt werden, so hätten wir wieder das System $\overline{AB}+A$ mit mehr B als A in der Lösung, was unserer Voraussetzung widerspricht. Das Intervall zwischen der Umwandlungstemperatur und derjenigen, bei welcher das Doppelsalz durch Wasser nicht mehr zersetzt wird, ist »Umwandlungsintervall« genannt worden, und zwar bildet erstere Temperatur das »untere«, letztere das »obere« Ende des Umwandlungsintervalles. Je nachdem die beiden Componenten bei niedriger oder bei höherer Temperatur als das Doppelsalz existenzfähig sind, wird das obere Ende des Umwandlungsintervalles mit steigender oder fallender Temperatur erreicht werden (positives oder negatives Umwandlungsintervall).

Man sieht leicht ein, dass diese verschiedenen Temperaturstrecken durch die Zahl von gesättigten Lösungen gekennzeichnet werden, welche beide Componenten zu bilden im Stande sind.

1^o. Jenseits vom Umwandlungsintervall ist nur eine gesättigte Lösung $A+B$ vorhanden.

2^o. Innerhalb des Umwandlungsintervalles existiren zwei gesättigte Lösungen $\overline{AB}+A$ und $\overline{AB}+B$.

3^o. Oberhalb des Umwandlungsintervalls endlich sind drei Lösungen möglich, nämlich: \overline{AB} , $\overline{AB}+A$ und $\overline{AB}+B$. Es sind nur zwei Doppelsalze mit allen diesen Temperaturintervallen bekannt.

Astrakanit $MgSO_4, Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$ ¹, Umwandlungstemperatur 21°. Die gesättigte Lösung: $MgSO_4, 7H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ von niedriger Temperatur bis 21°.

Die beiden Lösungen $D + MgSO_4, 7H_2O$ und $D + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ von 21°—25·5°.

Ausser diesen beiden noch reine Doppelsalzlösung von 25·5° ab.

Cuprikaliumchlorid $CuCl_2, HCl$ ², Umwandlungstemperatur 56°. Hier sind die beiden Componenten $CuCl_2, 2H_2O$, $2KCl$ und $CuCl_2, 2H_2O$. Erstere, ebenfalls ein Doppelsalz, ist die schwer löslichere. Bekannt sind: Gesättigte Lösung von $CuCl_2, 2H_2O, 2KCl + CuCl_2, 2H_2O$ von 0°—56°.

Zwei gesättigte Lösungen: $D + CuCl_2, 2H_2O, 2KCl$ und $D + CuCl_2, 2H_2O$ von 56°—72°.

Drei gesättigte Lösungen von 72° ab.

Bei anderen Doppelsalzen sind alle drei Temperaturintervalle nicht bekannt. Häufig tritt der Fall ein, dass die Lösung $(A+B)$ nicht realisirt werden kann, weil der kryohydratische Punkt das untere Ende des Umwandlungsintervalls ist. ($CuCl_2, 2H_2O, 2KCl$ u. A. m.)

Nach den niederen Temperaturen hinunter können die Löslichkeiten bis zu den kryohydratischen Punkten verfolgt werden. Bei steigender Temperatur hingegen sind mannigfaltige Zustandsänderungen denkbar. Es kann Deshydratation des Doppelsalzes eintreten (Astrakanit), oder es kann das Doppelsalz in ein neues Umwandlungsintervall gelangen, indem es nunmehr die zweite Componente abspaltet, was beim Doppelsalz $Pb_2 \cdot 2KJ, 2 \cdot 5H_2O$ stattfindet, welches in Berührung mit

¹ Van't Hoff und van De vember, Zeitschrift für physikalische Chemie, I., 187, H. W. Bakhuis Roozeboom, daselbst II. 513.

² W. Meyerhoffer, Zeitschrift für physikalische Chemie III, 336; V, 92; vergl. auch Vriens daselbst VII, 194.

Wasser unterhalb 144° PbJ_2 , oberhalb 203° aber KJ abspaltet.¹ Bisweilen erleidet die eine Componente für sich eine Umwandlung ($\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}, 2 \text{KCl}$ bei Cuprikaliumchlorid gegen 92°) oder eine Deshydratation ($\text{Na}_2\text{SO}_4, 10 \text{H}_2\text{O}$ beim Astrakanit). Es sind ferner noch die Fälle denkbar, dass einer der am Boden liegenden Körper schmilzt (unendliche Löslichkeit oder vollkommene Mischbarkeit), oder dass eine Schichtenbildung (Entmischung) eintritt, wobei zwei gesättigte Lösungen entstehen. Alle diese Zustandsänderungen gehen bei bestimmten Temperaturen vor sich und werden durch die Löslichkeitsänderungen und Curvenschnitte zum Ausdruck gebracht. Die graphische Darstellung der Löslichkeiten gewährt uns ein anschauliches und zusammenhängendes Bild aller dieser Vorgänge.

Bei noch höheren Temperaturen erscheint, abgesehen vom Eintritt der kritischen Zustände des Lösungsmittels, ein neuer Umstand, der die Löslichkeitsbestimmungen ersetzbar macht. Es ist dies der starke Dampfdruck sowohl der krystallwasserhaltigen Salze als auch der gesättigten Lösungen. Derselbe ist bei gewöhnlichen Temperaturen wohl auch messbar, aber die Differenzen sind gering und die Löslichkeitsbestimmungen leichter ausführbar. Die Dampfdrucke verhalten sich nun ganz wie die Löslichkeiten. Beide sind als Eigenschaften der gesättigten Lösungen zu betrachten, welche mit der Temperatur variiren. Neben ihnen sind noch eine ganze Anzahl ähnlicher Curven denkbar, welche dieselben Dienste leisten, als Curven der elektrischen Leitfähigkeit, des specifischen Gewichtes etc. Es ist vorgeschlagen worden, alle diese Curven, welche irgend eine Eigenschaft der gesättigten Lösung als Functionen der Temperatur darstellen, als Lösungscurven zu bezeichnen.

Jeder gesättigten Lösung kommt eine eigene Dampfdruckcurve vor, in jedem Umwandlungspunkte findet ein Schnittpunkt von solchen Curven statt. Das System der Dampfdruckcurven gewährt uns daher ebenso ein übersichtliches Bild aller Vorgänge der am Boden liegenden festen Körper, wie die Löslichkeitscurven, wozu noch kommt, dass erstere auch bei festen,

¹ Schreinemaker's Zeitschrift für physikalische Chemie, IX, 57.

krystallwasserhaltigen Verbindungen herstellbar sind, die sich dann ebenfalls dem Gesamtbilde einfügen. Ganz besondere Dienste aber bieten die Dampfdrucke in dem Falle, dass die Körper gasförmige Bestandtheile enthalten, wie bei den Gashydraten $\text{SO}_2, 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Br H}, 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cl}_2, 8\text{H}_2\text{O}$ etc. Diese Gebiete sind durch die schönen Arbeiten von H. W. Bakhuis Roozeboom¹ nach allen Richtungen hin durchforscht worden. In weiterer Linie gehören auch hieher die älteren Arbeiten von St. Claire Deville und Debray über die Dissociation des Calcits, die von Isambert und Horstmann über die ammoniakalischen Metallchloride, dann die Untersuchungen von Pareau Wiedemann, Lescoeur, Andreae und etc. über die Dissociation krystallwasserhaltiger Salze und viele mehr.

Die eingangs erwähnte, moderne Untersuchungsmethode der Molekülverbindungen tritt nach den obigen Ausführungen schon schärfer hervor. Wir sahen, dass die Lösungscurven (speciell die Löslichkeits- und Dampfdruckcurven) alle Reactionen, deren eine Molekülverbindung fähig ist, registriren, ihre graphische Darstellung lehrt uns den Einfluss kennen, welche Temperatur, Druck und Concentration auf die Existenz einer Verbindung ausüben. Durch passende Variation dieser drei Factoren erhalten wir alle Körper, welche aus mehreren gegebenen entstehen können. Die Existenz eines jeden ist genau begrenzt durch gewisse Temperaturen und Drucke, sowie durch bestimmte Mengen anderer Körper. Abgesehen von einigen durch Electricität und Licht hervorgerufenen Reactionen sind ja auch sonst diese drei Factoren Bedingungen für jeden chemischen Umsatz. Während aber anderweitig das Wesen und die Mannigfaltigkeit der Reactionen die Hauptaufmerksamkeit auf sich ziehen, handelt es sich hier darum, den Einfluss dieser Factoren an der Hand möglichst einfacher Reactionen quantitativ zu verfolgen.

¹ Rec. T av. Chim. Pays-Bas, III, IV, VI, Zeitschrift für physikalische Chemie, II, 513.

Im Übrigen sind die bisher so untersuchten Reactionen bereits recht mannigfach. In gleicher Weise wurden mehr oder minder ausführlich studirt:

1. Umwandlungen allotroper (enantiotroper) Körper.
2. Hydrate (Salzhydrate und Gashydrate).
3. Verbindungen mit einem flüchtigen Bestandtheil (Ammoniakmetallchloride, Calcit etc.).
4. Doppelsalze.
5. Rein chemische Umsätze zwischen Salzen mit verschiedenen Säuren und Basen (van't Hoff).
6. Isomorphe Mischungsreihen (Roozeboom).
7. Hierher gehören wohl ferner saure und basische Salze u. A. m.

Schliesslich erhalten alle diese Reactionen ein besonderes Interesse dadurch, dass auf sie, als reversible Vorgänge, die Principien der Thermodynamik direct anwendbar sind. Hierüber sind neben der grundlegenden Untersuchung von Willard Gibbs noch die Arbeiten von van't Hoff, van der Waals, Bakhuis Roozeboom, Le Chatelier u. A. zu vergleichen.

B) Experimenteller Theil.

1. Ausführung und Resultate der Löslichkeitsbestimmungen.

Beim Zusammenbringen und Einengen von 1 Molekül CuCl_2 und 1 Molekül LiCl mit Wasser krystallisirt jedesmal $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in sehr beträchtlichen Mengen heraus. Also befindet sich das zu untersuchende Doppelsalz in seinem Umwandlungsintervall. Nach obigen Entwicklungen musste untersucht werden: a) Löslichkeit von $\text{D}(\text{Doppelsalz}) + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und b) $\text{D} + \text{LiCl}$.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden wie jene durchgeführt, welche ich in einer früheren Abhandlung beschrieben habe.¹

Die gesättigten Lösungen wurden einfach durch Zusammenbringen der beiden Einzelsalze bei grossem Überschuss je eines derselben mit wenig Wasser hergestellt und befanden sich in einem starkwandigem Probirrohr, welches mittelst eines Korkes in einem weiteren äusseren Rohre steckte. Die Salze

¹ Zeitschrift für physikalische Chemie, V, 97.

wurden mittelst einer Raabe'schen Turbine umgerührt, welche einen, unten schraubenförmigen, in das Probirrohr tauchenden Glasstab in rasche Umdrehung versetzte. Nur zur Erzielung constanter Temperaturen gebrauchte ich diesmal ein anderes Verfahren, indem solche durch Siedenlassen bestimmter Flüssigkeiten hergestellt wurden. Zu diesem Zwecke enthielt das äussere Rohr ein seitliches Ansatzrohr, welches, rechtwinklich umgebogen, mit einem Kühler verbunden werden konnte. In dem äusseren Rohre wurden nun verschiedene Flüssigkeiten theils auf dem Wasserbade, theils auf freier Flamme zum Sieden gebracht und durch sorgfältige Kühlung steter Rückfluss hervor gebracht. Nach ein- bis zweistündigem Rühren wurde der Rührstab herausgenommen, ein Thermometer luftdicht eingesetzt, welches nun eine ganz constante Temperatur anzeigte. Hierauf wurde die Flüssigkeit absetzen gelassen und mittelst der gewogenen Landolt'schen Pipette (loc. cit.) aus der klaren Lösung ein Theil pipettirt. Eine abermalige Wägung gab das Gewicht der entnommenen Lösung, welche, in ein Becherglas gespült, auf 100 cm^3 gebracht und analysirt wurde.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst das Gesamtchlor nach Volhard's Methode mit Rhodanlösung titrimetrisch bestimmt, in den Rest trockenes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, durch ein trockenes Analysenfilter filtrirt, vom Filtrat ein pipettirtes Quantum auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft, und das Chlorlithium wieder titirt. Diese Methode beruht auf der Voraussetzung, dass durch die Ausfällung des Kupfers das Volum der Lösung merklich un geändert bleibt, was bei so verdünnten Lösungen wohl vollständig zutrifft. Der Vortheil dieses Verfahrens besteht darin, dass quantitative Operationen unnöthig sind, und die beiden Titrations, wie leicht ersichtlich, die Zusammensetzung der Lösung ergeben.

Tabelle 1.

Löslichkeit von Doppelsalz + LiCl.

100 Mol. H ₂ O enthalten:		
bei Temperatur	Mol. CuCl ₂	Mol. LiCl
14°6	0·67	30·8
35·5	0·90	37·1

bei Temperatur	Mol. CuCl_2	Mol. LiCl
59·8	1·50	42·8
98·6	4·00	50·9

Tabelle 2.

Löslichkeit von Doppelsalz + CuCl_2 , 2 H_2O .100 Mol. H_2O enthalten:

bei Temperatur	Mol. CuCl_2	Mol. LiCl
18°3	4·04	21·0
34·5	5·41	20·7
73·8	9·96	19·5
98·5	14·22	19·4

2. Discussion der Resultate.

Die beiden Tabellen zeigen zunächst, dass bei allen untersuchten Temperaturen mehr LiCl als CuCl_2 in den gesättigten Lösungen enthalten ist.

Im System $\text{D} + \text{LiCl}$ nimmt die Menge beider fester Bestandtheile in der Lösung mit wachsender Temperatur zu. Aus dem geringen CuCl_2 -Gehalt ergibt sich, dass nur sehr wenig Doppelsalz neben sehr viel LiCl in Lösung gegangen ist. Die graphische Darstellung Fig. 1 zeigt, dass das Wachsthum von LiCl ein ziemlich unregelmässiges ist, hingegen das von CuCl_2 bei höheren Temperaturen rascher ansteigt als letztere. Es wäre also denkbar, dass die beiden Curven sich bei sehr hohen Temperaturen schneiden würden, was wir weiter unten näher betrachten.

Beim System Doppelsalz + CuCl_2 , 2 H_2O , Fig. 2. enthalten die gesättigten Lösungen schon mehr CuCl_2 . Die Menge derselben steigt sehr rasch an, während der LiCl -Gehalt langsam aber stetig sinkt. Das Doppelsalz verhält sich ganz wie der Astrakanit in Gegenwart von Na_2SO_4 , 10 H_2O — der ebenfalls schwerlöslichen Componente — bei welchem der Na_2SO_4 -Gehalt ansteigt, der MgSO_4 -Gehalt aber sinkt.¹

¹ H. W. Bakhuis Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, VI, 342; Zeitschrift für physikalische Chemie II, 513.

Aus der graphischen Darstellung, Fig. 2, ergibt sich, dass bei circa 123° die beiden Curven zusammenstossen. Nach unseren früheren Ausführungen ist also erst von da ab reines Doppelsalz neben seiner gesättigten Lösung existenzfähig.

Zur graphischen Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse eines Doppelsalzes kann man entweder wie hier zwei getrennte

Löslichkeit von Doppelsalz + LiCl.

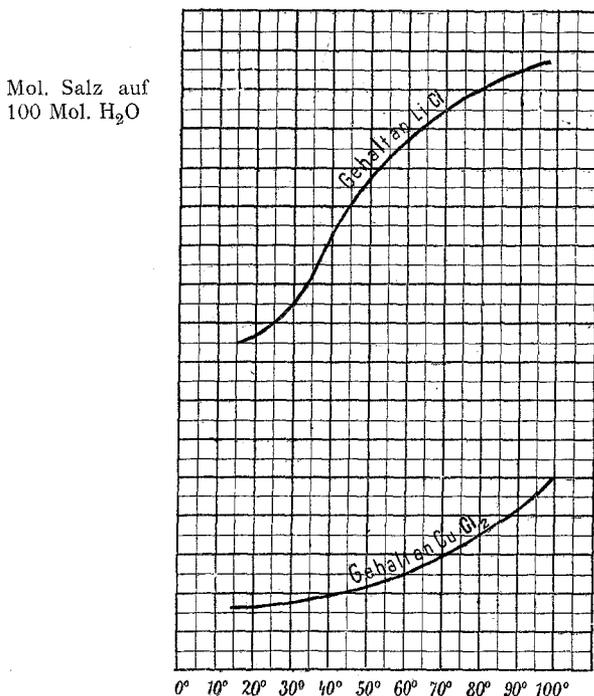


Fig. 1.

Curven benützen, oder auch mit Schreinemakers¹ eine dritte Coordinatenaxe zu Hilfe nehmen, wodurch die Löslichkeit durch räumliche Gebilde verbildlicht wird. In den meisten Fällen aber wird ein Diagramm genügen, in welchem als Abscisse die Temperatur, als Ordinate das Verhältniss der beiden Einzelsalze in der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung aufgetragen ist. In diesem Diagramm erscheinen die

¹ Loc. cit.

Löslichkeiten reiner Doppelsalze als gerade Linien in bestimmter Lage, man braucht dieselben also gar nicht mit zu bestimmen. Fig. 3 stellt das System $D + \text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ vor. Man sieht, dass die Curve I mit der schraffirten horizontalen Curve III, welche die Löslichkeit des Doppelsalzes darstellt, bei circa 123° zusammenstösst, dort ist also die Zusammensetzung der Lösung $1\text{ CuCl}_2 : 1\text{ LiCl}$.

Über den weiteren Verlauf der Löslichkeitscurve des reinen Doppelsalzes lässt sich nicht viel sagen.

Löslichkeit von Doppelsalz + $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

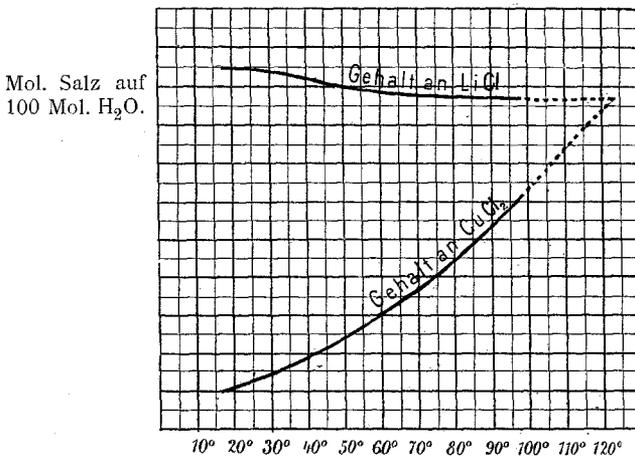
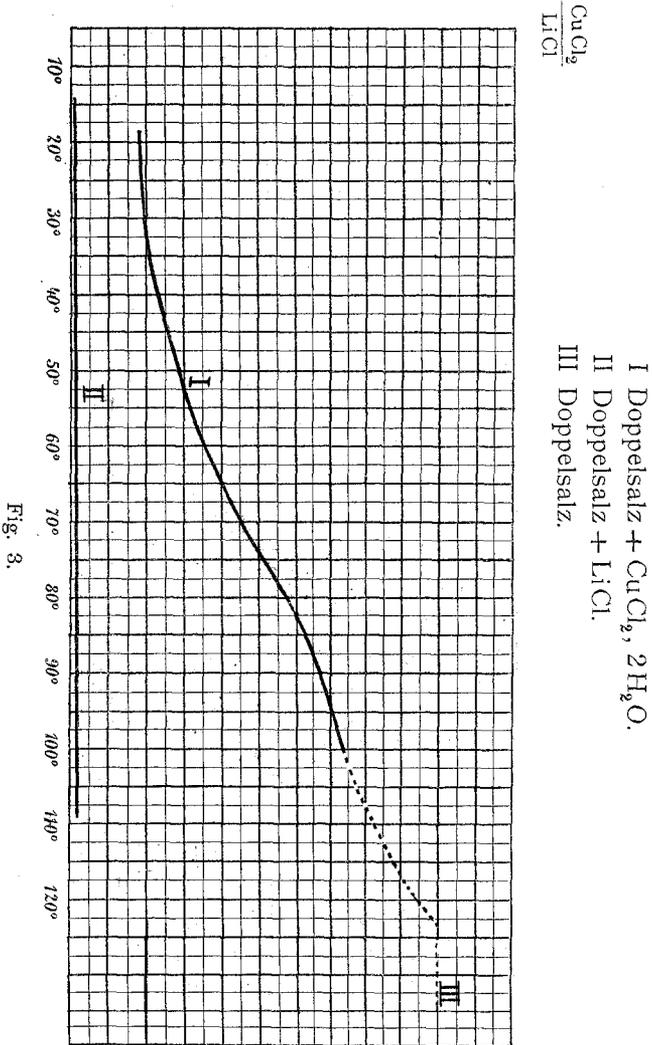


Fig. 2.

Es wäre möglich, dass auch die Curve II, Fig. 3, welche Doppelsalz + LiCl darstellt, bei sehr hohen Temperaturen bis zur Curve III ansteigt. Von diesem Schnittpunkt an würde das Doppelsalz in Berührung mit Wasser nunmehr LiCl ausscheiden, so dass also seine Existenz in Berührung mit reinem Wasser zwischen den beiden Schnittpunkten der Curve III mit I resp. II läge, wie bei dem Salze $\text{PbJ}_2, 2\text{KJ}, 2.5\text{H}_2\text{O}$. Doch sind die Extrapolationen zu weitgehend, um Schlüsse zu gestatten. Es sei noch bemerkt, dass, falls das Doppelsalz inzwischen eine Deshydratation erlitten hat, dies in unserem Curvenbilde nicht berücksichtigt zu werden braucht. Der Schnittpunkt der Curven II und III deckt sich mit dem der Curven in Fig. 1 (siehe oben)

Eine gesättigte Lösung der beiden Einzelsalze wird in unserem Falle nicht existiren können, weil, wie aus den Löslichkeitstabellen hervorgeht, die Verschiedenheiten beider



Lösungen so gross ist, dass der kryohydratische Punkt eher eintreffen wird.

Wie aus den Tabellen und aus Fig. 3 hervorgeht, wo beide Curven auf derselben Seite der Doppelsalzcurve liegen, wird

reines Doppelsalz durch Berührung mit Wasser unter Ausscheidung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zersetzt. Zu seiner Reindarstellung müssen also die früheren Betrachtungen verworfen werden. Ehe ich dies behandle, will ich noch eine bei den Löslichkeitsbestimmungen gemachte Beobachtung mittheilen. Dieselben beziehen sich auf die Geschwindigkeit des Absetzens der einzelnen Salze nach der Umrührung. Cuprichloridbiihydrat setzt sich aus Lösungen sofort ab, ihm folgt etwas langsamer das Doppelsalz, so dass die untere feste Schicht gewöhnlich eine grüne, die obere eine grüne und braune Färbung zeigt. Äusserst langsam hingegen setzt sich das Lithiumchlorid ab. Im System D+Li fällt nach dem Umrühren alsbald das Doppelsalz zu Boden, während erst im Verlauf von Stunden eine Lithiumchloridschicht darüber erscheint.

Nun sind zwar die specifischen Gewichte von Cuprichloridbiihydrat und Lithiumchlorid verschieden: 2·47 und 2·036. Aber diese Differenz erklärt die grosse Verschiedenheit der Absetzungszeiten nicht. Hiezu kommt noch, dass mit höherer Temperatur die Absetzungsgeschwindigkeit des Lithiumchlorids so rasch ansteigt, dass es sich bei 100° sehr bald und nicht selten vor dem Doppelsalz am Boden ansammelt. Die specifischen Gewichte der gesättigten Lösungen dürften aber bei der starken Löslichkeitszunahme mit der Temperatur (Tab. 1) jedenfalls wachsen, während das der Salze abnimmt, am specifischen Gewicht allein kann also das nicht liegen. Wahrscheinlich kommt hier die Reibung in Betracht, welche bekanntlich mit der Temperatur sich sehr stark vermindert. Trägt man anhydriertes Lithiumchlorid in eine gesättigte Lösung (D+LiCl) ein, so bleibt die butterartige Masse an den Wänden sitzen und leistet dem Glasstab gar keinen Widerstand. Sie bleibt festgeballt und kann nur durch langes, fortgesetztes, energisches Umrühren zertheilt werden. Ja, auch wenn die Lösung am Lithiumchlorid noch nicht gesättigt ist, dauert es ziemlich lange, bis die Klumpen verschwunden sind. Diese Erscheinungen sind also mit der bekannten Thatsache zu vergleichen, dass sich im Allgemeinen die Niederschläge aus warmen Lösungen besser absetzen als aus kalten.

3. Reindarstellung des Doppelsalzes.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, enthält bei Zimmertemperatur (18°) die gesättigte Lösung des Systems $D + \text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ auf 100 Moleküle H_2O etwa 4 Moleküle CuCl_2 und 21 Moleküle LiCl . Eine Lösung von dieser Zusammensetzung wurde hergestellt und ein Überschuss von LiCl zugesetzt. Dann wurden äquimolekulare Mengen von $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ und LiCl eingetragen, bis die Masse zu einem dünnflüssigen Brei ward. Es wurde unter der Glasglocke — um Wasseranziehung zu vermeiden — absetzen gelassen und am Boden musste reines Doppelsalz sein. Denn in der Lösung ist das Verhältniss $\frac{\text{CuCl}_2}{\text{LiCl}}$ grösser als beim System $D + \text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ und weit kleiner als beim System $D + \text{LiCl}$. Wir sind also zu einem Punkt der dritten Phase gekommen, es liegt also reines Doppelsalz am Boden. Der LiCl -Überschuss wird zur Wirkung haben, dass noch neues Doppelsalz aus der Lösung austritt, weil, wie aus Tab. 1 hervorgeht, Zusatz von LiCl bis zur Sättigung fast vollständige Verdrängung des Doppelsalzes bewirkt. Dadurch wird also der relative Gehalt an LiCl der Lösung weiter anwachsen. Das Verhältniss $\frac{\text{CuCl}_2}{\text{LiCl}}$ ist aber bei den beiden Systemen so verschieden, dass wir einen sehr grossen Spielraum vor uns haben. Andernfalls hätten wir, wie oben erörtert, in die Lösung nur geringe Mengen von überschüssigem ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl}$) eintragen dürfen, zumal wir auch über den Wassergehalt des Doppelsalzes noch nicht im Klaren sind.

Nach Decantirung wurde der Niederschlag zwischen Filtrirpapier getrocknet und auf Thonplatten einige Stunden im Luftbad bei 80° erhitzt. Eine Analyse des Salzes ergab nun, dass hier in der That ein mit 2 Molekülen Wasser krystallisirendes Doppelsalz vorlag, dem aber noch etwas überschüssiges Chlorlithium aus der Mutterlauge anhaftete. Hätte man nun im Grossen gearbeitet, so würde man hier zu dem analysirten Salze auf Grund der Tab. 1, so viel Wasser zugesetzt haben, dass das überschüssige Chlorlithium zur Bildung einer gesättigten Lösung von ($D + \text{LiCl}$) verbraucht wäre, so dass man den

Endpunkt der dritten Phase realisirt haben würde. Man hätte dann unter Wasserdampfabschluss filtrirt und wie oben verfahren, im Product wären nur Spuren von überschüssigen LiCl gewesen, die man eventuell nochmals so hätte behandeln können. Hier aber wurde die feingepulverte Substanz in ein Becherglas gebracht und ein Tropfen Wasser zugesetzt. Derselbe ruft sofort Zersetzung, also Grünfärbung hervor — das Doppelsalz ist granatroth — welche Farbe aber beim Umrühren wieder verschwindet. Man kann also so lange sehr kleine Mengen Wasser zusetzen, als die Grünfärbung — CuCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ Ausscheidung — wieder verschwindet. Die feucht gewordene Masse wird wieder wie oben behandelt und durch zwei Filtrationen wird dann das Verhältniss des LiCl zum CuCl_2 ermittelt, wobei man, wie ersichtlich, weder abzuwägen noch auf ein bestimmtes Volumen zu bringen hat. Meistens wird man nach einer solchen Behandlung schon reines Salz haben, sonst wendet man dasselbe Verfahren ein zweitesmal an.

Analyse des Doppelsalzes.

Das Chlor wurde titrimetrisch bestimmt.

Abgewogene Menge	1·037 g
Chlor gefunden	0·517 g

Das Kupfer wurde nach dem Rose'schen Verfahren als Sulfür gewogen. Man fällt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus, wobei man sehr zweckmässig dasselbe mit Chlorammonium versetzt, damit das Schwefelkupfer nicht durchs Filter geht. Man trocknet Filter mit Niederschlag im Luftbade. Um das im Filter sitzende Chlorammonium vor der Behandlung mit Schwefel zu entfernen, wird das möglichst vom Niederschlage befreite Filter im Porzellantiegel verascht, stark geglüht, hierauf werden Niederschlag und Asche in einem Rose'schen Tiegel mit Schwefel gemischt, mit einer dünnen Schwefelschicht bedeckt und unter mässigem Erwärmen — so dass der Schwefel nicht überschäumt — trockenes Wasserstoffgas aus einem Kipp'schen Apparat eingeleitet. Nach zehn

Minuten lässt man unter fortwährendem Wasserstoffeinleiten erkalten und wägt das Cu_2S .

Angewandte Menge 1·458 g

Gefunden Cu_2S 0·536 g

Wasserbestimmung. Beim blossen Erhitzen des Salzes liegt die Gefahr von Salzsäureweggang nahe. Es wurde daher in einer Salzsäureatmosphäre erhitzt, zu welchem Ende ein gereinigter und getrockneter Salzsäurestrom durch ein Glasrohr strich, in welchem ein Porzellanschiffchen das Doppelsalz enthielt. Man hat hier besonders darauf zu achten, dass die unteren Portionen des Schiffchens nicht vorzeitig erwärmt werden, weil sonst leicht etwas Oxychlorid in Form von hellen, am Porcellan anhaftenden Klümpchen zurückbleibt, die sich hernach im Wasser nur auf Zusatz von Säure lösen. Bei vorsichtiger Erhitzung verwandelt sich alsbald das granatrothe Salz in eine kaffeebraune Masse. Man lässt nun erkalten und ersetzt hiebei den Salzsäurestrom durch Wasserstoff, weil Engel und Sabatier gezeigt haben, dass HCl mit CuCl_2 Molekülverbindungen eingehen.

Angewandte Menge 1·5965 g

Verlust 0·2860 g

Die Analyse ergibt also:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{CuCl}_2, \text{LiCl}, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2, \text{LiCl}, 2\cdot5\text{H}_2\text{O}$
Chlor	49·9%	50·0%	47·9%
Kupfer	29·4	29·7	28·6
Wasser	17·7	16·9	20·3

Die Zusammensetzung des Salzes ist also:

$\text{CuCl}_2, \text{LiCl}, 2\text{H}_2\text{O}$, Cuprilithiumchloridbihydrat.¹

¹ In der Hauptsache hat also Herr Chassevant Recht. Der Grund meiner falschen Angabe — ich hatte mich mit einer Chlorbestimmung

Abgesehen von den von Engel¹ und Sabatier² dargestellten Verbindungen $\text{CuCl}_2, \text{HCl}, 3\text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{CuCl}_2, 2\text{HCl}, 5\text{H}_2\text{O}$, welche ebenfalls braunroth sind, ist das Cuprithiumchloridbiihydrat das einzige wasserhaltige Kupfersalz, welches nicht grün oder blau ist. Seine Farbe ist granatroth, es nimmt beim Erhitzen einen tieferen Ton an und wird fast violett, während es bei starker Abkühlung (in fester Kohlensäureäthermischung) rosenroth erscheint. Man wird also anzunehmen haben, dass die beiden Wassermoleküle mit dem Chlorlithium und nicht mit dem Chlorkupfer verbunden sind.

Es existirt nun ein Lithiumchloridbiihydrat, dessen Umwandlungstemperatur ich mittelst der Methode des eingetauchten Thermometers³ zu $\pm 15^\circ$ bestimmte. Es krystallisirt in wasserhellen Krystallen, die dazu noch ganz den Habitus des Doppelsalzes besitzen, indem nämlich beide anscheinend dem monoklinen System angehören, und die drei Pinakoide sowie ein Orthodoma aufweisen. (Das Lithiumchlorid ist undurchsichtig und krystallisirt in Octaëdern.) Ebenso wie nun die Umwandlungstemperatur des Wassers — 0° — durch Verbindung desselben, z. B. mit Lithiumchlorid auf 15° erhöht wird, so könnte gleichfalls Eintritt von CuCl_2 in die Verbindung eine neuerliche Erhöhung der Umwandlungstemperatur bewirken, so dass unser Salz aus Lithiumchloridbiihydrat und anhydrischem Cuprichlorid bestände, während das blaue Cupribikaliumchloridbiihydrat aus $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ und 2KCl besteht. Die Erhöhung der Umwandlungstemperaturen ist von van't Hoff in seiner Arbeit über feste Lösungen betrachtet worden, hier scheint ein neuer und eigenthümlicher Fall derselben vorzuliegen.⁴

begnügt — lag in der chlorlithiumhaltigen Mutterlauge, welche mich mehr Chlor finden liess, dessen Menge zufällig annähernd der Formel $\text{CuCl}_2, \text{LiCl}$ entsprach. Ausserdem hatte ich damals eine ganze Reihe hydratischer und anhydrischer Cupridoppelsalze dargestellt, erstere waren alle blau, letztere, z. B. $\text{CuCl}_2, \text{KCl}$, alle granatroth, ganz wie unser Salz. Diese beiden Umstände werden zu meiner Entschuldigung beitragen.

¹ Engel, Comptes rendus, CII, 619, CVI, 272.

² Sabatier, Comptes rendus, CVI, 1726; CVII, 40.

³ Zeitschrift für physikalische Chemie, V, 98.

⁴ Die Umwandlung des $\text{CuCl}_2, \text{LiCl}, 2\text{H}_2\text{O}$ tritt bei einer hohen, noch nicht genau bestimmten Temperatur ein.

Ich habe mir noch die Frage vorgelegt, ob das Lithiumchlorid dem Cuprichloridbihydrat das Krystallwasser entzieht. Zu diesem Zwecke wurden zwei an den Enden eines halbkreisförmigen Glasrohrs angeblasene Kugeln mit $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ resp. LiCl beschickt und durch ein *T*-Rohr evacuirt, hierauf abgeschmolzen. Bei gewöhnlicher Temperatur zog aber das Lithiumchlorid monatelang gar kein Wasser an sich, woraus folgt, dass — trotz seiner enormen Löslichkeit — der Dampfdruck seiner gesättigten Lösung grösser ist, als der des festen $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$. Bei höherer Temperatur hingegen destillirt das Wasser zum Lithiumchlorid herüber, die rasch ansteigende Löslichkeit vermindert also den Dampfdruck stärker, als ihn die Temperaturerhöhung steigert. Bei gewöhnlicher Temperatur findet wieder vollständiges Trockenwerden des LiCl statt. Aus diesem Versuch scheint hervorzugehen, dass die Dampfdruckverhältnisse der gesättigten Lithiumchloridlösungen und des Cuprichlorids zur Erklärung der Farbe des Doppelsalzes nicht ausreichen.

An diesen Versuch habe ich noch einen zweiten angeschlossen, in der Hoffnung, dass vielleicht bei tieferen Temperaturen die Bindungsstärke zwischen Cuprichlorid und Wasser die zwischen letzterem und Lithiumchlorid übertreffen würde. Um also zu constatiren, ob das Salz bei niederen Temperaturen blau oder grün wird, wurde es das einmal mit etwas LiCl , das anderemal mit etwas $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ — um labile Zustände zu vermeiden — in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther gebracht. Allein die Farbe schlug bloss ins rosenrothe um.

Es sei noch bemerkt, dass der Dampfdruck des Cuprilithiumchloridbihydrats jedenfalls ein sehr geringer sein muss. Über ganz concentrirter Schwefelsäure verliert es wochenlang kein Wasser, während $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, dessgleichen $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}, 2\text{KCl}$ bald ihr Wasser einbüssen.

Auch daraus geht hervor, dass das Wasser nicht an das Kupferchlorid gebunden ist. Wenn spätere Untersuchungen dies bestätigen, so wird es in den krystallwasserhaltigen Verbindungen nicht mehr angehen, einfach die Zahl der Wassermoleküle am Ende der Formel anzugeben, man wird ihre Stellung besser berücksichtigen müssen, ja es wird der Fall eintreten können, dass eine krystallwasserhaltige Verbindung (granat-

rothes $\text{CuCl}_2, \text{LiCl}, 2\text{H}_2\text{O}$) in eine Isomere (blaues $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}, \text{LiCl}$) übergeht.

Der wesentliche Unterschied zwischen diesen und den früher untersuchten Cupridoppelsalzen besteht also darin, dass dort das Kaliumchlorid, hier aber das Cuprichlorid der schwerlöslichere Bestandtheil ist. Weitere Aufklärungen sind von einer eingehenderen Untersuchung über die Dampfdrucke, wie über die Energieverhältnisse des Cuprithiumchloridbhydrats und seiner gesättigten Lösungen zu erwarten.

Zum Schlusse wünsche ich Herrn Prof. Lieben für sein freundliches Interesse an dieser Untersuchung auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.
