

# Über kryohydratische Quintupelpunkte

von

Dr. **W. Meyerhoffer.**

(Mit 3 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. **Lieben** an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1893.)

Während früher Löslichkeitsbestimmungen aus Mangel an einem ordnenden Princip für theoretische Betrachtungen vielfach gar keine Handhabe boten, sind wir jetzt durch die Phasenregel von Willard Gibbs in den Stand gesetzt, den Thatsachen vorauszuweilen und Löslichkeitsverhältnisse zu discutiren, deren experimentelle Realisirung, wie in dem weiter unten dargelegten Falle, vorläufig noch aussteht.

Betrachten wir die gesättigte Lösung eines gleichjonigen Doppelsalzes  $\overline{AB}$  mit festem Salz am Boden. Irgendwo unterhalb  $0^\circ$  wird der kryohydratische Punkt des Systems eintreten, die gesättigte Lösung wird gefrieren. Bezeichnen wir diesen Punkt mit  $K_{(D)}$ .

Neben der Doppelsalzlösung sind nun bekanntlich noch zwei andere gesättigte Lösungen möglich, nämlich  $(\overline{AB}+A)$  und  $(\overline{AB}+B)$ . In ersterer ist  $A > B$ , in zweiter  $B > A$ . Auch diese besitzen je einen kryohydratischen Punkt, welche wir mit  $K_{(D+A)}$ , respective  $K_{(D+B)}$  bezeichnen wollen.

Nun sind sowohl  $K_{(D+A)}$  als auch  $K_{(D+B)}$  Quintupelpunkte mit fünf Phasen, und zwar enthält ersterer  $\overline{AB}$ ,  $A$ , Eis, Lösung, Dampf, letzterer  $\overline{AB}$ ,  $B$ , Eis, Lösung, Dampf. In jedem dieser Punkte treffen fünf Gleichgewichtscurven, aus je vier Phasen bestehend, ein.

Zwei von diesen wollen wir nicht weiter beachten. Es sind dies die Systeme

- a) drei feste Phasen und Dampf,
- b) drei feste Phasen und Lösung (ohne Dampf).

Bei den drei anderen sind sowohl Lösung als Dampf vorhanden, die beiden anderen Phasen treten als Bodenkörper auf. Wir haben mit anderen Worten drei gesättigte Lösungen, welche in jedem der Quintupelpunkte eintreffen.

1. Die erste Lösung haben wir schon betrachtet. Bei derselben treten  $(D+A)$ , respective  $(D+B)$  am Boden auf.

2. Die Bodenkörper der zweiten Lösung sind Eis und Doppelsalz. Diese Curve erstreckt sich zwischen den beiden kryohydratischen Quintupelpunkten. Bei  $K_{(D+A)}$  ist in der Lösung  $\frac{A}{B} > 1$ , bei  $K_{(D+B)}$  ist  $\frac{A}{B} < 1$ . In dem Punkte, wo  $\frac{A}{B} = 1$ , trifft die reine Doppelsalzcurve ein, dort ist der Punkt  $K_{(D)}$ .

3. In der dritten Curve liegen  $(\text{Eis}+A)$ , respective  $(\text{Eis}+B)$  am Boden. Diese Curven erstrecken sich von  $K_{(D+A)}$  bis zum kryohydratischen Punkt des Salzes  $A$   $K_{(A)}$ , respective von  $K_{(D+B)}$  bis  $K_{(B)}$ .

Das Verhältniss  $\frac{A}{B}$  wächst in der ersteren bis  $\infty$ , in der zweiten nimmt es bis 0 ab.

Entwerfen wir ein Diagramm mit der Temperatur als Abscisse und dem Quotienten  $\frac{A}{B}$ , der das Verhältniss der beiden Einzelsalze in der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung angibt, als Ordinate, so erhalten wir Fig. 1. Wie man sieht, treffen in  $K_{(D+A)}$  und  $K_{(D+B)}$  je drei Curven ein. Die Curve  $(\text{Eis}+D)$ , welche beide Punkte verbindet, stösst bei  $K_{(D)}$  mit der Curve  $D$  zusammen, bei welcher  $\frac{A}{B} = 1$  ist. Die Curve  $(\text{Eis}+B)$  geht bis zum kryohydratischen Punkt des Salzes  $B$   $K_{(B)}$   $\left(\frac{A}{B} = 0\right)$ , und die ihr entsprechende  $(\text{Eis}+A)$  bis zum

Punkte  $K_{(A)} \left( \frac{A}{B} = \infty \right)$  [der Übersichtlichkeit halber ist  $K_{(A)}$  dennoch auf der Figur vermerkt worden].

Was die Temperaturen der verschiedenen Punkte anbelangt, so liegt  $K_{(D)}$  bei einer höheren Temperatur als  $K_{(D+A)}$  und  $K_{(D+B)}$ . Letztere beiden werden wegen der verschiedenen Löslichkeit von  $A$  und  $B$  ebenfalls verschiedenen Temperaturen entsprechen. Das leichter lösliche Einzelsalz bedingt eine tiefer gelegene kryohydratische Temperatur. Die Curve (Eis +  $D$ ) hat

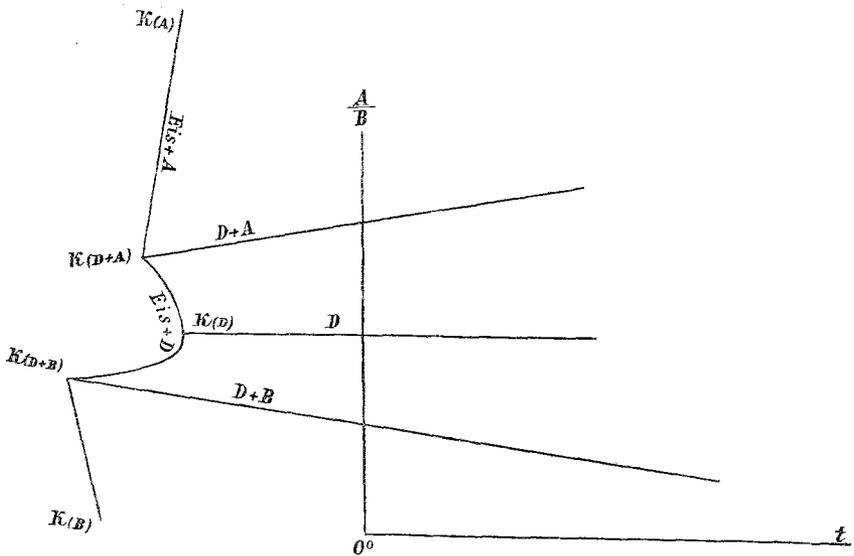


Fig. 1.

daher nothwendig die gebogene Form, wie dies aus der Figur hervorgeht. Sie erinnert dadurch an die Löslichkeitscurve des  $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ , welche bei  $30^\circ 2$  ebenfalls einen Wendepunkt zeigt.

Bei allen Temperaturen zwischen  $K_{(D)}$  und  $K_{(D+A)}$  vermag daher das System (Eis +  $D$ ) zwei verschiedene gesättigte und stabile Lösungen zu bilden.

Als das leichter lösliche Salz liegt  $K_{(B)}$  mehr nach links als  $K_{(A)}$  und  $K_{(D)}$ . Hingegen dürfte  $K_{(B)}$  oberhalb der Temperatur von  $K_{(D+B)}$  liegen, welche letztere die tiefste aller Temperaturen darstellt, bei der eine flüssige (stabile) Phase dieses Systems

möglich ist. Ob indess der Punkt  $K_{(A)}$  einen analogen Platz einnimmt, wage ich nicht für alle Fälle zu behaupten. Ich glaube, dass er im Allgemeinen zwischen den Temperaturen von  $K_{(D+A)}$  und  $K_{(D)}$  zu liegen kommen wird.

Betrachten wir nun noch die unvollständigen Gleichgewichte erster Ordnung ( $n$  Stoffe in  $n$  Phasen), zu denen wir gelangen, wenn wir eine Phase zum Verschwinden bringen. Entziehen wir unseren gesättigten Lösungen bei constanter Temperatur auf irgend eine Weise Wasser, so werden die Systeme isotherm unvollständige Gleichgewichte erster Ordnung durchlaufen und zu anderen vollständigen Gleichgewichten gelangen.

1. Die Systeme (Eis +  $A$ ) und (Eis +  $B$ ) werden zunächst das Eis vom Boden verlieren. Im unvollständigen Gleichgewichte werden sie bei weiterer Wasserentziehung  $A$ , respective  $B$  absetzen, um schliesslich auch Doppelsalz abzuscheiden, wodurch sie zu Punkten der Systeme ( $D+A$ ), respective ( $D+B$ ) geworden sind.

2. Das System (Eis +  $D$ ) gibt zunächst das Eis ab. Dann scheidet sich im unvollständigen Gleichgewicht Doppelsalz ab, und je nachdem der Punkt des Systems (Eis +  $D$ ), von welchem wir ausgegangen waren, zwischen  $K_{(D)}$  und  $K_{(D+A)}$  oder zwischen  $K_{(D)}$  und  $K_{(D+B)}$  lag, gelangen wir entweder zum System ( $D+A$ ) oder zum System ( $D+B$ ). Fiel der gewählte Punkt mit  $K_{(D)}$  zusammen, so wird sich das Doppelsalz bis zur völligen Eintrocknung ausscheiden.

3. Die Systeme ( $D+A$ ),  $D$  und ( $D+B$ ) scheiden beim Wasserentziehen ihre respectiven Bodenkörper ab, ohne unvollständige Gleichgewichte zu passiren.

---

Wir haben nun noch den Fall zu betrachten, dass nicht drei, sondern nur zwei kryohydratische Punkte auftreten. Wird nämlich das Doppelsalz  $\overline{AB}$  bei einer gewissen Temperatur von Wasser zersetzt, so existiren von da ab bloss die beiden Systeme ( $D+A$ ) und ( $D+B$ ). Hier sind aber zwei Möglichkeiten zu unterscheiden. Die erste betrachten wir in Fig. 2. Wie man aus derselben sieht, schneidet die Curve ( $D+A$ ) die

Curve  $D$ . Unterhalb dieser Temperatur ist also in der Lösung  $(D+A)$   $\frac{A}{B} < 1$ . Noch kleiner ist dies Verhältniss in der Curve  $(D+B)$ . Nennen wir dies Verhältniss im Punkt  $K_{(D+A)}$   $M$  und in  $K_{(D+B)}$   $m$ , so ist

$$1 > M > m \dots \quad (I)$$

Dies System unterscheidet sich von dem in Fig. 1 durch das Fehlen des Punktes  $K_{(D)}$ . Die Curve (Eis+ $D$ ) besitzt daher auch keinen Wendepunkt. Durch Wasserentziehung gelangen wir von irgend einem Punkte dieser Curve immer zum System  $(D+B)$ . Von der Lösung (Eis+ $B$ ) gelangen wir wie oben

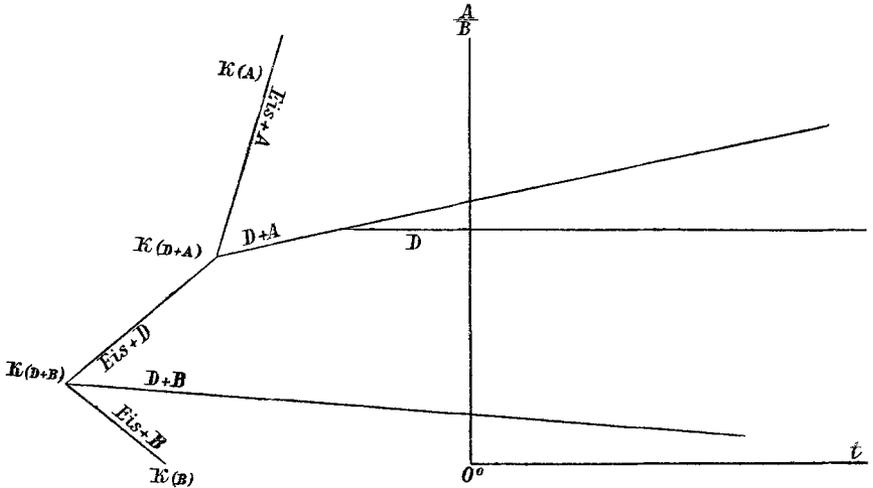


Fig. 2.

wieder zum System  $(D+B)$ . Eigenthümlich verhält sich jetzt das System (Eis+ $A$ ) bei Wasserentziehung. Zunächst verschwindet das Eis. Nun fällt im unvollständigen Gleichgewicht  $A$  aus, bis System  $(D+A)$  erreicht ist. Dann wird im vollständigen Gleichgewicht die Menge des festen Doppelsalzes am Boden wachsen, während  $A$  verschwindet;<sup>1</sup> zuletzt bleibt ein trockenes Gemenge von  $(\overline{AB}+A)$ .

<sup>1</sup> Meyerhoffer, Zeitschrift für physikalische Chemie, IX, 643.

Dies gilt aber nur für diejenigen Punkte der Curve (Eis +  $A$ ), welche höher liegen als die Linie  $D$ . Die zwischen der Höhe der Linie  $D$  und  $K_{(D+A)}$  gelegenen Punkte brauchen durch Wasserentziehung schliesslich nicht zu einem Gemenge von ( $\overline{AB} + A$ ) zu werden. In ihrer Lösung ist nämlich  $\frac{A}{B} < 1$ . Ist also so wenig  $A$  am Boden, dass, selbst dieses zugerechnet,  $\frac{A}{B}$  noch immer kleiner ist als 1, so wird der Vorgang anders enden. Dann wird unter fortgesetzter Doppelsalzausscheidung  $A$  vom Boden verschwinden, die jetzt noch nothwendig vorhandene Lösung wird zuerst jenes Doppelsalz, hernach neben demselben noch  $B$  ausscheiden und endlich zu einem trockenen Gemenge von ( $\overline{AB} + B$ ) erstarren.

Wir haben nun noch die zweite Möglichkeit bei zwei kryohydratischen Punkten zu betrachten. Dieselbe ist in Fig. 3 dargestellt. Hier schneiden sich die Curven ( $D+A$ ) und ( $D+B$ ) oberhalb des kryohydratischen Punktes. In  $K_{(D+B)}$  ist daher  $\frac{A}{B}$  grösser als in  $K_{(D+A)}$ . Ein solcher Fall wird in dem von Schreinemakers<sup>1</sup> studirten Doppelsalz  $\text{PbJ}_2, \text{KJ}, 2\text{H}_2\text{O}$  eintreten. Das System ( $D+\text{KJ}$ ) ist weit löslicher als ( $D+\text{PbJ}_2$ ). Daher liegt auch sein kryohydratischer Punkt [bei uns  $K_{(D+B)}$ ] bei einer tieferen Temperatur als  $K_{(D+A)}$ . Aber das Verhältniss  $\frac{\text{PbJ}_2}{\text{KJ}}$  ist merkwürdiger Weise beim System ( $D+\text{KJ}$ ) grösser als bei ( $D+\text{PbJ}_2$ ). In unserer früheren Bezeichnung hätten wir also jetzt

$$1 > m > M \dots \quad (\text{II})$$

Betrachten wir nun die Resultate der Wasserentziehung.

Das System ( $D+B$ ) trocknet zu einem festen Gemenge ein. ( $D+A$ ) scheidet  $D$  aus bei gleichzeitigem Verschwinden von  $A$ , hierauf geht auch  $D$  in Lösung,<sup>2</sup> hernach fallen ( $D+B$ ) bis zur Erstarrung aus. Beim System (Eis +  $D$ ) verschwindet

<sup>1</sup> Schreinemakers, Zeitschrift für physikalische Chemie, IX, 57; X, 467.

<sup>2</sup> Meyerhoffer, loc. cit. Man sehe auch Schreinemakers, loc. cit.

das Eis, hierauf geht Doppelsalz in Lösung und schliesslich fallen  $(D+B)$  aus.

Beim System  $(\text{Eis} + B)$  verschwindet das Eis, dann fällt  $B$  und schliesslich  $(D+B)$  bis zur Erstarrung aus. Beim System  $(\text{Eis} + A)$  verschwindet zunächst das Eis, hierauf fällt  $A$  aus, dann krystallisirt Doppelsalz unter gleichzeitigem Verschwinden von  $A$ . Punkte oberhalb der Linie  $D$  werden schliesslich wie

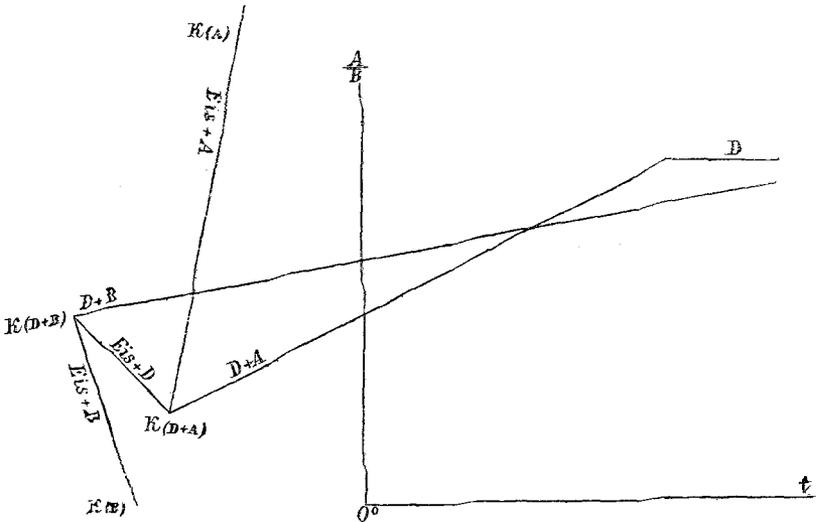


Fig. 3.

früher zu einem festen Gemenge von  $(D+A)$ , solche unterhalb der Linie  $D$  zu einem von  $(D+B)$  gelangen.

Was die Zahl der möglichen Lösungen bei einer Temperatur anlangt, so habe ich in meiner letzten Mittheilung an die Akademie<sup>1</sup> eine Regel aufgestellt, nach welcher hier in allen drei Fällen drei gesättigte Lösungen möglich sein müssten. Allein in einem Zusatz machte ich auf zwei Fälle aufmerksam, bei denen die Regel nicht zuzutreffen braucht. Beide liegen

<sup>1</sup> Sitzung vom 2. März 1893.

hier vor. Wir haben zunächst das System (Eis +  $D$ ) mit dem Wendepunkte bei  $K_{(D)}$ , wodurch von vornherein bei jeder Temperatur zwischen  $K_{(D)}$  und  $K_{(D+A)}$  zwei verschiedene gesättigte Lösungen mit (Eis +  $D$ ) am Boden möglich sind. Dasselbe System nebst den beiden (Eis +  $A$ ) und (Eis +  $B$ ) stellen die an jenem Ort ebenfalls als Ausnahmefall angeführten Lösungen mit Eis als Bodenkörper vor. Solange aber nicht die genaue Lage der hier in Betracht kommenden Curven bekannt ist, halte ich es für verfrüht, über die mögliche Zahl von Lösungen etwas Endgiltiges auszusagen. Dazu ist ein grösseres experimentelles Material nothwendig, mit dessen Herbeischaffung ich beschäftigt bin.

Vorläufig theile ich das Resultat einiger Versuche mit, welche die Existenz der interessanten Curve (Eis +  $D$ ) sicher gestellt haben. Der kryohydratische Punkt des Cupribi-ammoniumchloridbiihydrats  $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}, 2\text{NH}_4\text{Cl}$  liegt bei  $-13^\circ$ . In Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefriert die gesättigte Lösung dieses Doppelsalzes erst bei  $-18^\circ$ , während Anwesenheit von  $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  den kryohydratischen Punkt noch viel tiefer herabdrückt. Bei  $-30^\circ$  ist derselbe noch nicht erreicht. Das Kryohydrat des Doppelsalzes verflüssigt sich sowohl auf Zusatz von (früher gekühltem)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , als auch von  $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . Die drei Punkte  $K_{(D)}$ ,  $K_{(D+A)}$ ,  $K_{(D+B)}$  haben daher die im Diagramm angegebene Lage, und die Curve (Eis +  $D$ ) enthält wirklich den Wendepunkt bei  $K_{(D)}$ . Das Kryohydrat des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  liegt bei  $-15^\circ$  (Guthrie), das des  $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  ist bei  $-30^\circ$  noch nicht erhältlich. Ich meine jedoch, dass es höher liegt, als  $K_{(D+\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})}$ .

Es sei noch bemerkt, dass falls inzwischen eine neue Hydratation eingetreten ist — z. B. Bildung von  $\text{CuCl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$  — der Kern unserer Betrachtungen nicht geändert wird.

---

Die Bedeutung der Löslichkeits- und Gleichgewichtsversuche mit wässrigen Lösungen unterhalb  $0^\circ$  liegt, wenn man so sagen darf, in der Gleichberechtigung des Wassers mit den anderen Stoffen bei diesen Temperaturen. Oberhalb  $0^\circ$  kann man von einem Lösungsmittel und von gelösten Körpern reden,

weil das Wasser für sich nie in fester Form erscheinen kann. Dieser Zwang hat unterhalb  $0^\circ$  aufgehört, alle Stoffe des Systems unterliegen denselben Bedingungen und der schliessliche Gleichgewichtszustand ist die von jenem einseitigen Zwange freie Resultante der chemischen Kräfte. Man darf sagen, dass hier Gleichgewichte höherer Art vorliegen.

Wie wenig gerechtfertigt der herkömmliche Unterschied zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper unterhalb des Schmelzpunktes des ersteren ist, erhellt schon aus dem Umstand, dass wir sehr wohl eines der Salze als Lösungsmittel auffassen können. In Fig. 1 wäre z. B. das Salz  $A$  das Lösungsmittel des Systems (Eis +  $B$ ) und bis zum Punkte  $K_{(D)}$  auch des Systems (Eis +  $D$ ). Diese Auffassung ist sogar weit mehr als eine bloss formelle. Beim Punkte  $K_{(D)}$  gefriert die gesättigte Lösung des Doppelsalzes. Setzen wir aber noch vom Salze  $A$  hinzu, so geht das ganze Kryohydrat in Lösung, gerade wie Kochsalz auf Zusatz von Eis eine Lösung bildet. Vergleichen wir, um ein einfacheres Beispiel zu wählen, die beiden gesättigten Lösungen: 1) Festes NaCl und Lösung, 2) Eis mit NaCl-Lösung darüber. [Man erhält 2) durch Eisausscheidung aus einer verdünnten NaCl-Lösung, etwa bei einer Gefrierpunktsbestimmung]. Hier verhalten sich NaCl und Eis vollkommen parallel. 1) kann kein NaCl, 2) kein Eis mehr aufnehmen, bei 1) geht auf Zusatz von Eis neues NaCl, bei 2) auf Zusatz von NaCl neues Eis in Lösung, Temperaturerhöhung bewirkt in 1) eine Erhöhung der NaCl — in 2) eine solche der Eisconcentration, kurz 1) ist eine Lösung von NaCl in  $H_2O$ , 2) eine Lösung von Eis in NaCl.

Die consequente Durchführung dieser Anschauung<sup>1</sup> werde ich an einem anderen Orte geben. Schon hier will ich bemerken, dass bei Auffassung des einen Salzes als Lösungsmittel, die Hydrate des anderen Doppelsalzes bedeuten und somit den Gesetzen unterliegen müssen, welche für dieselben in Bezug auf die Zahl der möglichen Lösungen etc. gelten.

<sup>1</sup> Wie ich sehe, hat schon Le Chatelier [Compt. rend. 108, 565; 801; (1889)] diese Ansicht geäußert.