

Über reciproke Salzpaare.

(I. Abhandlung.)

Theorie der reciproken Salzpaare, mit besonderer Berücksichtigung von Salmiak und Natriumnitrat

von

Dr. **W. Meyerhoffer.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. December 1895.)

Schon seit mehreren Jahren habe ich mich mit der Erforschung der Gleichgewichtszustände befasst, welche zwischen zweien, einer doppelten Umsetzung fähigen Salzen, wie Chlorkalium und Bromnatrium, auftreten können, wenn dieselben in Berührung mit Wasser gebracht werden. Einzelne Mittheilungen sind schon an verschiedenen Orten¹ in die Öffentlichkeit gebracht worden. Wie wohl nun der experimentelle Theil der Untersuchung noch lange nicht zum Abschluss gebracht worden ist, so wünsche ich doch die gewonnenen Resultate zu veröffentlichen, einerseits weil ich voraussichtlich in der nächsten Zeit nicht zur Wiederaufnahme speciell dieser Arbeit gelangen werde, dann aber weil auch von anderer Seite an dieses Gebiet herantreten worden ist.

I. Reciproke Salzpaare im festen Zustande.

Bezeichnet man die beiden Salzpaare, die wechselseitig aus einander durch doppelte Umsetzung entstehen können, wie z. B. KCl, NaBr und KBr, NaCl als »reciproke Salz-

¹ Phasenregel; Leipzig und Wien, 1893, S. 60. Naturforschercongress in Nürnberg 1893; Meeting British Association in Oxford 1894.

paare«, so lässt sich mit van't Hoff¹ sagen, dass bei einer beliebigen Temperatur das eine Salzpaar stabil, das andere aber labil ist und allmählig in das erstere übergehen muss. Nur bei einer Temperatur »Umwandlungstemperatur« genannt, können alle vier Salze nebeneinander coexistieren. Jenseits dieser Temperatur verhalten sich die beiden Salzpaare entgegengesetzt, das früher labile ist nun stabil, und das stabile labil. Dieser grundlegende Satz von van't Hoff, der übrigens auch aus der Phasenregel von Willard Gibbs abgeleitet werden kann, findet nun eine Erweiterung darin, dass zu beiden Seiten der Umwandlungstemperatur nicht bloss je ein reciprokes Salzpaar, sondern auch noch je zwei Gruppen von je drei Salzen im stabilen Zustande existenzfähig sind. Im oben gewählten Falle ist also etwa nicht bloss $\text{KCl} + \text{NaBr}$, sondern auch die Gruppen $\text{KCl} + \text{NaBr} + \text{KBr}$ und $\text{KCl} + \text{NaBr} + \text{NaCl}$ bei allen Temperaturen bis zum Umwandlungspunkt im stabilen Gleichgewicht befindlich. Es wird sich sehr empfehlen für solche Gruppen von drei Salzen einen eigenen Namen einzuführen, da sie im Kapitel von den reciproken Salzen eine grosse Rolle spielen. Man könnte sie als eine »Salztriade« bezeichnen. Demnach ist es für diese Gleichgewichtszustände charakteristisch, dass bei einer beliebigen Temperatur zwei Salztriaden stabil, die beiden anderen aber labil sind. Van't Hoff's Salz ist in dieser Regel bereits enthalten, denn die Stabilität von drei festen Salzen bedingt auch die zweier von ihnen.

Ein Beispiel für einen solchen Fall ist mir nicht bekannt. Bei der enormen Langsamkeit, mit welcher sich Umwandlungen im absolut trockenen Zustande vollziehen, dürfte die experimentelle Realisirung eines solchen Beispiels auf grosse Schwierigkeiten stossen. Es sei mit Ostwald² bemerkt, dass solche Umwandlungen thermochemisch verfolgbar wären.

Ich will nicht unterlassen, hier darauf hinzuweisen, dass vielleicht Betrachtungen dieser Art in der Geologie eine Rolle zu spielen berufen sind. In der Natur, die mit langen Zeiträumen und grossen Temperaturdifferenzen arbeitet, sind

¹ Van't Hoff, Etudes de dynamique chimique, p. 145.

² Ostwald, Lehrbuch, I, 949; 1891.

reciproke Umwandlungen sicher vorhanden, und in einzelnen Fällen, die bei eingehender Untersuchung sicherlich vermehrt werden würden, kennt man schon jetzt die Existenz von Salztriaten bei gleichzeitiger Abwesenheit des vierten Salzes. So ist das System $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei gewöhnlicher Temperatur stabil, und dementsprechend findet man in den Salzlagern von Stassfurt, wo übrigens die Verhältnisse durch das Auftreten von Doppelsalzen minder durchsichtig werden, neben NaCl und hydratischem MgSO_4 wohl MgCl_2 , aber kein Na_2SO_4 .¹

II. Reciproke Salzpaare in Berührung mit Wasser.

Die nun folgenden Betrachtungen sollen sich auf die Phasenregel stützen. Um nicht zu weitläufig zu werden, sei auf das betreffende Kapitel der »Phasenregel«² verwiesen.

Folgende Sätze ergeben sich leicht:

1. Der Umwandlungspunkt der reciproken Salzpaare ist im Sinne der Phasenregel ein Sextupelpunkt, weil daselbst sechs Phasen, nämlich die vier Salze, Lösung und Dampf coexistiren.

2. Wie in jedem Sextupelpunkt treffen auch hier sechs sogenannte »vollständige Gleichgewichte« (Roozeboom) ein, die aus je fünf Phasen bestehen. Diese sind (wobei eine Triade drei Phasen vorstellt):

- a) Erste Salztriade, Lösung, Dampf.
- b) Zweite Salztriade, Lösung, Dampf.
- c) Dritte Salztriade, Lösung, Dampf.
- d) Vierte Salztriade, Lösung, Dampf.
- e) Vier Salze, Lösung (ohne Dampf).
- f) Vier Salze, Dampf (ohne Lösung).

Lassen wir die beiden letzten Gleichgewichte als vorläufig minder wichtig bei Seite. Die vier ersten stellen gesättigte Lösungen mit je drei Salzen als Bodenkörpern vor. Im Sextupel-

¹ F. Bischof (die Steinsalzwerke bei Stassfurt, Halle, 1864, S. 38) gibt eine Tabelle sämtlicher in Stassfurt auftretender Salze, unter denen das Na_2SO_4 nicht vertreten ist, während die anderen drei Salze theils frei, theils als Doppelsalze vorkommen.

² S. 60.

punkt stossen daher vier gesättigte Lösungen zusammen, von denen zwei nach der einen, und zwei nach der anderen Temperaturrichtung sich erstrecken, während die Zusammensetzung der Triaden durch die Bedingung gegeben ist, dass auf jeder Temperaturseite nur ein reciprokes Salzpaar auftreten darf.¹

Um die Lage eines Sextupelpunktes festzustellen, wird es genügen, zwei von diesen vier gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen herzustellen und zu analysiren. Ihr Schnittpunkt ist die Temperatur des Sextupelpunktes. Im Übrigen können natürlich auch alle anderen Methoden zur Bestimmung multipler Punkte zur Anwendung kommen, so die Dilatations- und die Dampfspannungsmethode, ferner die von Cohen² eingeführte, vielversprechende Methode der Umwandlungselemente.

Es wäre von Interesse gewesen, einen Sextupelpunkt zu realisiren, zumal bisher noch keiner genau studirt worden ist. Zwar hat van't Hoff³ einige solcher Punkte dilatometrisch zu bestimmen versucht, allein bei den von ihm als Umsetzungen betrachteten Vorgängen treten Doppelsalze auf, und es wird hier eine ganz andere Auslegung am Platze sein.

Es ist mir aber auch nicht gelungen einen Sextupelpunkt aufzufinden. Ich wählte das Salzpaar $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$, welches bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist und untersuchte die Zusammensetzung der beiden Lösungen mit den Bodenkörpern

1. $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$
2. $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$

von unterhalb 0° — 100° . Innerhalb dieses Intervalls zeigen aber die beiden Löslichkeiten keine Convergenz, und wenn man auch, aus später anzugebenden Gründen, anzunehmen hat, dass die Umwandlung bei höheren Temperaturen erfolgt, so ist doch soviel sicher, dass schon viel früher der Schmelz-

¹ Van't Hoff, Zeitschr. physikal. Chemie, 3, 482; 1889.

² Cohen, Zeitschr. physikal. Chemie, 19, 53; 1894.

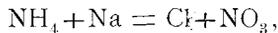
³ Van't Hoff, Zeitschr. physikal. Chemie, 1, 176; 1887; 3, 482; 1889.

punkt des NH_4NO_3 erreicht werden wird. Ich verzichte daher vorläufig auf die Mittheilung des Zahlenmaterials und werde nur einige allgemeinere Daten angeben.

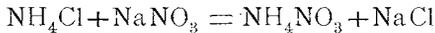
III. Discussion der Löslichkeitsbestimmungen.

In dem Maasse als sich die Bodenkörper einer gesättigten Lösung vermehren, werden die Verhältnisse dieser complicirter, die Löslichkeitsbestimmung schwieriger und die Discussion subtiler.

Bei einer Lösung mit drei Bodenkörpern sind vier unabhängige Analysen zur Ermittlung der Zusammensetzung nöthig, entsprechend der Anzahl von vier sogenannten »Stoffen«, aus welchen die Phasen aufgebaut sind. Es läuft auf dasselbe hinaus, ob man als Stoffe NH_4 , Na, Cl und H_2O oder NH_4Cl , NaNO_3 , NH_4NO_3 und H_2O betrachtet. Im ersteren Falle ist NO_3 durch die Gleichung



im letzteren Na Cl durch die Gleichung



eindeutig bestimmt. Drückt man die Zusammensetzung der Lösung in NH_4 , Cl, Na und H_2O aus, so liegt die Eigenthümlichkeit vor, dass ein Bestandtheil der Lösung, nämlich NO_3 , gar nicht erwähnt wird. Wählt man hingegen drei Salze und H_2O , um die Analyse der Lösung wiederzugeben, so kann man auf negative Mengen von Salzen z. B. NH_4NO_3 stossen, falls man eine Lösung betrachtet, deren Analyse die Zusammensetzung $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ ergibt. Mit einer graphischen Darstellung liessen sich nun zwar solche negative Mengen allenfalls vereinen, aber für gewöhnlich würde sich doch empfehlen dieser wenig anschaulichen Auffassung aus dem Wege zu gehen. Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit bleibt es ganz gleichgiltig, welche Wahl wir treffen, zumal die graphische Darstellung noch unterbleibt.

Es fragt sich nun noch nach einem Namen für die Gruppen NH_4 , Cl, Na und NO_3 . Da es sich um wässrige Lösungen handelt, so wäre es naheliegend, den Ausdruck »Ionen« zu

gebrauchen. Dagegen spricht aber, dass nur ein Theil der Molekeln dissociirt ist und der Begriff der Ionen Eigenschaften in sich schliesst, welche hier nicht discutirt werden. Es ist also besser von »Äquivalenten« zu reden, welcher Ausdruck lediglich ein analytisches Resultat wiedergibt.

Sieht man vom Wasser ab, so kann die Zusammensetzung unserer Lösungen durch eine Ungleichung von der Form

$$A < B < C < D$$

wiedergegeben werden. In derselben bedeuten die vier Buchstaben die Äquivalente. Hierbei müssen entweder die beiden äusseren oder die beiden Mittelglieder Säuren- oder Basen-Äquivalente darstellen.

Die Ungleichung kann lauten

$$\text{Na} < \text{Cl} < \text{NO}_3 < \text{NH}_4$$

oder

$$\text{Na} < \text{NO}_3 < \text{Cl} < \text{NH}_4 \text{ etc. etc.}$$

und man sieht, dass im Ganzen nur acht Ungleichungen möglich sind, weil immer gelten muss

$$\text{Na} + \text{NH}_4 = \text{Cl} + \text{NO}_3.$$

Diese acht Ungleichungen geben sämtliche Lösungen des Systems wieder. Zu ihnen kommen allerdings noch die speciellen Fälle, in welchen ein, zwei oder alle drei Ungleichheitszeichen in Gleichheitszeichen übergehen.

Man kann aus der Kenntniss der gesättigten Lösung allein niemals einen Rückschluss auf die Salztriade ziehen, welche die Bodenkörper bildet. Selbst wenn zwei von den drei festen Salzen bekannt sind, kann das dritte noch unbestimmt sein. Ein Beispiel wird dies zeigen. Angenommen die Ungleichung lautete

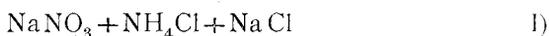
$$\text{Cl} < \text{Na} < \text{NH}_4 < \text{NO}_3$$

und wir wüssten, dass $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_3$ Bodenkörper sind. NO_3 muss in der Lösung am stärksten vertreten sein. Es kann nun entweder noch NH_4NO_3 am Boden liegen und in Lösung gegangen sein, es kann aber auch NaCl am Boden vorhanden sein. Der scheinbare Widerspruch, dass nun durch

das in Lösunggehen von NaCl Na grösser sein müsste als NO_3 , klärt sich dahin auf, dass ein Bodenkörper nicht notwendig in Lösung gehen muss. In der That ist bei einer solchen Lösung aus $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_3$ durch Umsetzung NH_4NO_3 gebildet und gelöst worden, während die äquivalente Menge NaCl abgeschieden wurde.

Auch geht dies aus der Überlegung hervor, dass beim Sextupelpunkt alle vier Lösungen mit je einer Salztriade am Boden dieselbe Ungleichung aufweisen.

Vergleicht man die Ungleichungen zweier Lösungen von je einer Salztriade, in der dasselbe reciproke System vorkommt, z. B. von



und



bei verschiedenen Temperaturen von dem — in diesem Falle nicht existirenden — Sextupelpunkte abwärts, so kann man die Lage eines anderen wesentlichen Punktes erfahren. Hierzu genügt es, Na mit NO_3 oder NH_4 mit Cl zu vergleichen, also zwei Äquivalente, die zu einem Gliede des bei dieser Temperatur stabilen Salzpaares zusammentreten.

Es sei beim Sextupelpunkt für I also auch für II



Dann tritt für alle Temperaturen, bei denen dies Verhältniss gilt, der vorhin erwähnte Fall ein, dass bei Lösung I das NaCl, welches neben NaNO_3 und NH_4Cl am Boden liegt, nicht in Lösung gegangen sein kann. Denn dann müsste $\text{Na} > \text{NO}_3$ sein, welche auch die Einzellöslichkeiten von NaNO_3 und NH_4Cl sein mögen. Es muss vielmehr neues NaCl unter Lösung von NH_4NO_3 ausgefallen sein.

Die Thatsache, dass in beiden Fällen dasselbe Ungleichheitszeichen vorliegt, hat zur Folge, dass bei diesen Temperaturen eine gesättigte Lösung des reciproken Salzpaares allein unmöglich ist. Denn gesetzt, sie bestünde, so wäre bei ihr $\text{Na} = \text{NO}_3$. Durch Zugabe von NaCl würden wir jetzt System I realisirt haben, bei dem aber laut Annahme $\text{Na} < \text{NO}_3$, während hier, auch wenn noch so wenig NaCl in

Lösung geht, entstehen müsste $\text{Na} > \text{NO}_3$. Die Sache verhält sich so, dass das reciproke Salzpaar, mit H_2O in Berührung gebracht, solange NaCl abscheidet, bis der Werth $\text{Na} < \text{NO}_3$ erreicht wird. In Analogie mit den Doppelsalzen kann man hier von einem Umwandlungsintervall des reciproken Salzpaares sprechen, innerhalb dessen eine gesättigte Lösung nicht (oder wenigstens nicht im stabilen Zustande) bestehen kann. Dieses Intervall endigt beim Punkte $\text{Na} = \text{NO}_3$. Von hier beginnt die Lösung $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$, sie hat daselbst genau dieselbe Zusammensetzung wie System I. Unterhalb dieser Temperatur ist

bei System I $\text{Na} > \text{NO}_3$,
 bei $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{Na} = \text{NO}_3$,
 bei System II $\text{Na} < \text{NO}_3$.

In unserem Falle liegt dieser Punkt — den man mit Rücksicht darauf, dass sich in ihm zwei Systeme mit verschiedener Stoffzahl kreuzen, Systempunkt zu nennen vorgeschlagen hat — bei $5 \cdot 5^\circ$. Von da ab aufwärts ist sowohl bei I als bei II stets $\text{Na} < \text{NO}_3$, und demgemäss lässt $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ in Berührung mit Wasser NaCl absetzen. Unterhalb dieser Temperatur konnte dagegen die Löslichkeit dieses Systems bestimmt werden, während bei System I nunmehr $\text{Na} > \text{NO}_3$ geworden ist.

Der Übertritt in das Umwandlungsintervall drückt sich also in der Äquivalentenungleichung durch einen Wechsel der Endglieder Na und NO_3 , also auch in dem damit nothwendig verbundenen Wechsel der Anfangsglieder Cl und NH_4 aus. Wechseln jedoch bei irgend einer Temperatur die beiden Mittelglieder ihre Plätze, so bezeichnet das keinen für das Gleichgewicht charakteristischen Punkt, sondern drückt lediglich eine Verschiebung der Grössenverhältnisse der Äquivalentenmengen in der Lösung aus. Es sei noch hinzugefügt, dass auch dem Wechsel der End- respective Anfangsglieder lediglich eine solche Bedeutung zukommen kann, falls nämlich die beiden ihre Plätze tauschenden Glieder kein Salz des reciproken Salzpaares bilden. Dies wäre der Fall, wenn z. B. bei irgend einer Temperatur



in



übergeht.

Da der Sextupelpunkt hier nicht realisirt werden konnte, so war es auch unmöglich einen analogen Systempunkt für das System $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ nachzuweisen. Führt man aber dieselbe Überlegung für Na und Cl durch, so ergibt sich, dass auch noch ein solch zweiter Punkt existiren muss, und wir gelangen zu folgenden Sätzen:

Nach jeder Seite des Sextupelpunktes erstreckt sich ein Umwandlungsintervall je eines reciproken Salzpaares. Die Lösung eines solchen ist daher bis zu einem gewissen Abstand von dem Punkte unmöglich. Das Umwandlungsintervall hört auf, wenn die beiden Bestandtheile eines zum betreffenden reciproken Salzpaare gehörigen Salzes gleichviele Äquivalente in der Lösung aufweisen.

In dieser Beziehung verhalten sich die reciproken Salze ganz wie die Doppelsalze. Fasst man das System $(\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl})$ als ein Doppelsalz auf, so sind als dessen Componenten NaCl und NH_4NO_3 zu betrachten. Auch Doppelsalze können von ihrem Umwandlungspunkt (Quintupelpunkt) bis zum Ende des Umwandlungsintervalls keine reine Doppelsalzlösung bilden, spalten vielmehr in Berührung mit Wasser eine Componente ab, wie hier $(\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl})$. Nur existiren hier gleichsam zwei Doppelsalze, also auch zwei Umwandlungsintervalle.

IV. Über die beiden verschiedenen Arten von gesättigten Lösungen, und über Einengungen bei constanter Temperatur.

Die beiden gesättigten Lösungen, die während des Umwandlungsintervalles, sei es von Doppelsalzen, sei es von reciproken Salzpaaren, bestehen, stellen zwei völlig von einander verschiedene Typen dar. Die eine (System $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$) erhält man durch Auflösen der betreffenden Salztriade in Wasser. Die andere entsteht dadurch, dass das Wasser aus der Lösung von $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ das NaCl theilweise ausstösst und mithin die entsprechende Menge von NH_4NO_3 in

Lösung zurückbehält. Die erstere entsteht daher durch ein blosses in Lösunggehen der Salze, die zweite aus einer daneben noch auftretenden Zersetzung. Bei der ersten Gattung haben also Lösung und Bodensalze analoge Zusammensetzung, bei der zweiten nicht.

Ich werde daher die Lösungen ersterer Art congruent gesättigt, die zweite incongruent gesättigt nennen. Es ist bei congruent gesättigten Lösungen immer möglich, aus bestimmten Quantitäten der Bodenkörper nebst einer gewissen Menge Wassers¹ eine genau gesättigte Lösung herzustellen, während dies bei incongruent gesättigten Lösungen niemals der Fall ist. Das System $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ bildet congruent gesättigte, das System $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ bildet von $5 \cdot 5^\circ$ aufwärts incongruent gesättigte Lösungen. Drückt man die Zusammensetzung der Lösung durch eine Äquivalentenungleichung aus, so ist die Lösung congruent gesättigt, wenn das grösste Äquivalentglied dieser Ungleichung in der am Boden liegenden Salztriade zweimal vertreten ist. Kommt aber dieses Glied in jener Triade nur einmal vor, so ist die Lösung incongruent gesättigt. Bei beiden obigen Salztriaden ist in der gesättigten Lösung NO_3 am grössten (bei der zweiten erst von $5 \cdot 5^\circ$ aufwärts). Nun kommt in der ersten NO_3 zweimal vor, nämlich als NaNO_3 und NH_4NO_3 , in der zweiten bloss einmal, nämlich als NaNO_3 . Demgemäss ist auch die Lösung des ersten Systems congruent, die des zweiten incongruent gesättigt.

Der Unterschied beider Arten von Lösungen tritt besonders bei der isothermischen Einengung hervor.² Ob in Berührung mit den festen Salzen, oder von ihnen getrennt, immer werden die congruenten Lösungen durch Einengung bei constanter Temperatur dieselben Bodenkörper absetzen, durch deren Auflösung sie entstanden sind. Die Lösung des Systems $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ wird also diese drei Körper absetzen, dergleichen unter $5 \cdot 5^\circ$ das System $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$, bei

¹ Bei Hydraten — man denke an das $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ — sind auch Fälle denkbar, in denen diese H_2O -Menge eine negative ist.

² Über das analoge Verhalten von Doppelsalzen vergl. man: Zeitschr. für physikalische Chemie, 9, 644, 1892 und Phasenregel S. 48.

welchem ja dann $\text{Na} > \text{NO}_3$. Auch die unterhalb dieser Temperatur mögliche gesättigte Lösung des Systems $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ wird sich ebenso verhalten. Welche Mengen beim Einengen abgesetzt werden, geht natürlich aus einer Löslichkeitsbestimmung hervor.

Anders aber steht es mit den incongruenten Lösungen des Systems $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ oberhalb 5.5° . Auch hier müssen bei Wasserentziehung die gelösten Körper zu Boden sinken, in der Lösung ist aber $\text{Na} < \text{NO}_3$, es kann mithin, da wir uns im Stabilitätsgebiet von $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ befinden, und folglich das andere System $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ bei dieser Temperatur nicht auftreten darf, einzig $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ zur Ausscheidung gelangen.

Jetzt müssen aber hier zwei Fälle unterschieden werden, je nachdem nämlich die Einengung in Gegenwart oder in Abwesenheit der drei Bodenkörper $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ vorgenommen wird.

1. Sind diese festen Salze am Boden, so werden durch die Ausscheidung die beiden ersteren derselben, nämlich $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ direct vermehrt. Das ebenfalls austretende NH_4NO_3 muss sich mit dem NaCl zu neuen Mengen von $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ umsetzen und wenn genügend NaCl vorhanden ist, wird schliesslich die ganze Lösung zu einem Gemenge von $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ erstarren. Verschwindet aber das NaCl durch Umwandlung noch bevor die Lösung ganz eingetrocknet ist, so hört auch in demselben Moment die Lösung auf eine gesättigte zu sein, im Sinne der Phasenregel sind nur noch vier Phasen vorhanden, es kann daher die variable Phase, hier die Lösung, bei derselben Temperatur unendlich viele verschiedene Zusammensetzungen aufweisen. Während es das Kennzeichen der gesättigten Lösungen ist, dass durch Einengung bei constanter Temperatur, insolange die Bodenkörper erhalten bleiben, die Zusammensetzung der Lösung eine unveränderliche ist, ändert eine ungesättigte Lösung, die nach der Terminologie von Bakhuis Roozeboom ein unvollständiges Gleichgewicht ersten Grades darstellt, bei Wasserentziehung fortwährend ihre Zusammensetzung. Sehen wir nun zu, wohin wir bei fortgesetzter Wasserentziehung gelangen.

Betrachten wir noch einmal unseren Complex (Bodenkörper+Lösung) in jenem Momente, in dem das NaCl gerade vom Boden verschwand. In der Lösung ist NO_3 am grössten. Sie muss daher die drei Salze $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ enthalten. Da die beiden ersteren Salze ausserdem noch als feste Salze am Boden vorhanden sind, so ist es klar, dass bei gänzlicher Eintrocknung eben jene drei Salze schliesslich zurückbleiben müssen. Es muss also mindestens vor dem Weggang der letzten Wassertheilchen eine gesättigte Lösung des Systems $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ entstanden sein. Wie eben erwähnt, ist dies eine congruent gesättigte Lösung, und dieselbe wird in dem Momente entstanden sein, in welchem während des Verlaufes der Wasserentziehung gleichzeitig nebeneinander diese drei Salze gemeinschaftlich als Bodenkörper auftreten. Wir wissen ja, dass bei Einengung congruent gesättigter Lösungen lediglich eine Vermehrung sämtlicher Bodenkörper in dem aliquoten Masse, in dem sie in der Lösung vorhanden sind, eintritt. Von Interesse ist daher für uns nur jener Punkt, in welchem die obigen drei Salze zuerst gemeinschaftlich am Boden erscheinen. Das bisher Gewonnene lässt sich also dahin zusammenfassen, dass wir, von einer incongruenten Lösung ausgehend, durch isothermische Einengung über ein unvollständiges Gleichgewicht ersten Grades schliesslich zu einer congruent gesättigten Lösung kamen.¹

Während des unvollständigen Gleichgewichtes, das also in jenem Momente begann, in welchem das NaCl gerade vom Boden verschwand, änderte sich die Lösung continuirlich, bis sie die Zusammensetzung der gesättigten Lösung des Systems $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ erlangte, was, wie erwähnt, in jenem Momente eintrat, in welchem eben diese drei Salze zuerst gemeinschaftlich als Bodenkörper auftraten.

In den beiden gesättigten Lösungen, die den Anfang und den Schluss der variablen Periode der Lösung darstellen, ist $\text{NO}_3 > \text{Na}$, mit anderen Worten, dass neben NaNO_3 sich auch NH_4NO_3 in Lösung befindet. Es ist aber, bezogen auf eine

¹ Aus einer incongruent gesättigten Lösung kann daher, wie das Beispiel zeigt, eine congruent gesättigte Lösung entstehen, aber niemals umgekehrt.

gleiche Menge H_2O , im System I ($NaNO_3 + NH_4Cl + NaCl$) bei allen untersuchten Temperaturen weniger NH_4NO_3 enthalten, als im System II ($NaNO_3 + NH_4Cl + NH_4NO_3$). Dies ist ja auch leicht erklärlich, da NH_4NO_3 beim System I erst von $5 \cdot 5^\circ$ auftritt — früher ist ja $NaCl$ in Lösung vorhanden — während bei derselben Temperatur beim System II schon eine beträchtliche Menge NH_4NO_3 gelöst ist, überdies NH_4NO_3 , welches im System II als Bodenkörper auftritt, eine mit der Temperatur rasch anwachsende Löslichkeit besitzt. Der Übergang vom System I zum System II kann also nur dadurch vor sich gehen, dass sich das Wasser an NH_4NO_3 anreichert, was durch Verdampfen von Wasser bei gleichzeitigem in Lösungbleiben von NH_4NO_3 erreicht wird. Während der variablen Periode der Einengung wird mithin niemals NH_4NO_3 , sondern höchstens die beiden anderen Salze ($NaNO_3 + NH_4Cl$) ausgeschieden werden.

Bezeichnen wir die Anzahl Moleküle NH_4NO_3 , bezogen auf 100 Moleküle H_2O in der gesättigten Lösung des Systems I mit c_1 , die der gesättigten Lösung des Systems II mit c_2 , so haben wir bei der Eintrocknung drei Perioden zu unterscheiden:

a) Austritt von $NaNO_3 + NH_4Cl$ unter Verschwinden von $NaCl$; $NH_4NO_3 = \text{constant} = c_1$.

b) Alleiniger Austritt von $NaNO_3 + NH_4Cl$; NH_4NO_3 wachsend von c_1 bis c_2 .

c) Austritt von $NaNO_3 + NH_4Cl + NH_4NO_3$; $NH_4NO_3 = \text{constant} = c_2$.

Die Periode (b) verlangt noch einige Bemerkungen. Drückt man die Zusammensetzung der Lösung des Systems I ($NaNO_3 + NH_4Cl + NaCl$) sowie die des Systems II ($NaNO_3 + NH_4Cl + NH_4NO_3$) in Salzen aus, so erhalten wir in 100 Molekülen H_2O für I etwa Mol.



und für II entsprechend



Nun ist c_2 grösser als c_1 . a_2 und b_2 können grösser sein als a_1 und b_1 , aber dies ist nicht notwendig der Fall und hängt von der Temperatur ab. Jedenfalls wird nun bei der Verdampfung des Wassers der Wert von c_1 , welcher die Moleküle

NH_4NO_3 auf 100 Moleküle Wasser bedeutet, steigen, da ja kein NH_4NO_3 austritt. Und zwar wird dieser Wert so lange wachsen, bis dieser den Wert von c_2 erreicht hat. Was die Verschiebung von a_1 zu a_2 und b_1 zu b_2 anbelangt, so ist zunächst klar, dass wenn a_1 und b_1 grösser sind als a_2 und b_2 , im Verlaufe der Einengung NaNO_3 und NH_4Cl austreten müssen, erstens weil von vornherein mehr von ihnen in der Lösung I vorhanden war, zweitens weil ein Theil des Wassers verdampfte. Diese beiden hier nach einer Richtung wirkenden Ursachen treten aber einander entgegen, falls a_2 und b_2 grösser sind als a_1 und b_1 . Hier kann also der Fall eintreten, dass während der Einengung und bevor NH_4NO_3 sich auszuschcheiden beginnt, beide Salze aus der Lösung treten, es ist aber auch der Fall denkbar, dass namentlich ein Salz (vielleicht auch alle beide) beim Eindampfen aus den am Boden vorhandenen in Lösung gehen. Im letzteren Falle sind, da die Menge der Bodenkörper $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ eine willkürliche ist, neue Complicationen dadurch denkbar, dass das eine oder alle beide Salze früher aufgezehrt werden, ehe der Wert von c_1 den von c_2 erreicht hat. Aber mit Rücksicht darauf, dass hier das Experiment noch so weit von der Theorie entfernt ist, will ich die Discussion dieser Fälle hier nicht vornehmen. In den meisten Beispielen werden wohl beide Salze austreten.

2. Liegt bei Beginn der Einengung keinerlei festes Salz am Boden, so verläuft die Eintrocknung in nur zwei Perioden. Zunächst wird $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ausfallen bei variabler Lösung. Schliesslich tritt auch noch NH_4NO_3 bis zum vollständigen Festwerden hinzu.

Es sei von Neuem auf die grosse Analogie mit den Doppelsalzen hingewiesen, welche sich genau in derselben Weise verhalten.¹

Trocknet eine an $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ gesättigte und von den festen Körpern befreite Lösung bei Zimmertemperatur ein, so sieht man nur $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ zur Ausscheidung gelangen. Sehr gut verfolgt man dies unter dem Mikroskop, wo man neben einzelnen vielflächigen, oder skelettförmigen Salmiak-

¹ Vergl. Anmerkung 2, S. 22.

kryställchen, die dünnen rhomboëdrischen Täfelchen von NaNO_3 erscheinen sieht. Oberhalb $5 \cdot 5^\circ$ erscheint NaCl niemals. Bei 0° hingegen erscheinen unter dem Mikroskope beim Eintrocknen seine grossen und meist undurchsichtigen Würfel. Aus der Lösung des zweiten Systems scheiden sich sofort neben NaNO_3 und NH_4Cl auch die spitzen langen Krystalle von NaNO_3 ab.

Noch viel mehr als die früher erwähnten Stabilitätsuntersuchungen trockener Systeme sind solche Betrachtungen, wie ich glaube, geeignet, Fragen von wichtigem, geologischem Interesse der Lösung näher zu bringen. Die Bildung der Salzlager in Stassfurt, Wieliczka und an anderen Orten, sofern sie auf maritimen Ursprung zurückzuführen sind, können nicht eher eine detaillirte Erklärung erhalten, ehe die Löslichkeit und Gleichgewichtsverhältnisse der im Meere vorhandenen Salze einer systematischen Untersuchung unterworfen werden. Erst muss festgestellt werden, welche Gruppierung die Äquivalente im festen Zustande einnehmen, d. h. zu welchen Bodenkörpern die Meersalze sich bei der Verdampfung niederschlagen. Isothermische Einengungsversuche werden uns dann lehren, wie die Zusammensetzung des Meerwassers bei Anwesenheit der Bodenkörper variiert, und ob und welche Veränderungen, wie Krystallwasserverlust, Doppelsalzbildung und ähnliche Umwandlungen durch die successive Veränderung der Lösung eintreten, bis endlich das Wasser unter Hinterlassung des stabilen Systems völlig entwichen ist. Drei Punkte sind es wesentlich, die eine solche Untersuchung erschweren. Erstens gehen und giengen die salzbildenden Prozesse nicht bei streng constanter Temperatur vor sich, und diese Verschiedenheit äussert sich in den wechselnden Mengen der abgesetzten Bodenkörper, und hie und da, falls man dadurch in neue Stabilitätsregionen gelangt, auch im Auftreten ganz neuer fester Phasen. Zweitens besteht das Meerwasser nicht bloss aus einem reciproken Salzpaar, sondern enthält noch dritte und vierte Verbindungen; ferner treten die im Meere befindlichen Salze auch zu gleichjonigen Doppelsalzen, wie Tachhydrit $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zusammen und könnten auch ungleichjonige Doppelsalze von dem Typus des Kainits $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vielleicht

auch isomorphe Mischungen bilden. Drittens treten noch eine ganze Reihe von im Laboratorium schwer zu realisierenden Bedingungen hinzu, wie die Veränderlichkeit des Salzgehaltes durch kontinuierliche Zuflüsse, die ungeheueren Drucke, die in den Meerestiefen herrschen und andere mehr.

Soll es gelingen, die Thatsachen der Salzablagerung dem Rahmen der modernen Gleichgewichtslehre einzufügen, so ist somit eine Reihe schwieriger Vorarbeiten unerlässlich. In Verfolgung dieses Zieles habe ich ein zweites, für diese Fragen wichtiges Salzpaar, $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Untersuchung gezogen. Hier treten bereits zwei der angedeuteten Complicationen, nämlich die mögliche Bildung eines Doppelsalzes, des Astrakanits $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sowie der partielle Krystallwasserverlust des $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, auf.

Wie für den Aufbau, so sind Gleichgewichtsuntersuchungen auch für den Abbau der natürlichen Salzlager von wesentlicher Bedeutung. Die hochentwickelte und wirtschaftlich so bedeutsame Salzindustrie wird durch sie nur gewinnen und aus ihrem jetzigen Stadium empirisch festgestellter vorteilhafter Darstellungsweisen in eine Periode eines auf rein wissenschaftlichen Grundlagen ruhenden Betriebes eintreten.
