

Die gegenseitige Löslichkeit von CuCl und FeCl_2 sowie von CuCl und NaCl und der Umwandlungspunkt $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

von

R. Kremann und F. Noss.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1912.)

1. Das System $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{CuCl} - \text{H}_2\text{O}$ bei $21 \cdot 5^\circ$.

Gelegentlich anderer Versuche hatten wir beobachtet, daß das an und für sich schwer lösliche CuCl in Lösungen von FeCl_2 mit steigendem FeCl_2 Gehalt steigende Löslichkeit zeigt und beim Verdünnen solcher Lösungen CuCl , und zwar mit geringem Eisengehalt ausfällt. Es wäre dabei nicht ausgeschlossen gewesen, daß es sich hier um Bildung isomorpher Mischkrystalle handelt. Wir haben deshalb die gegenseitige Löslichkeit von FeCl_2 und CuCl bei $21 \cdot 5^\circ$ untersucht.

Als Ausgangsmaterial diente $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das durch Auflösen von metallischem Eisen in Salzsäure und Eindampfen der durch Dekantieren geklärten Lösung im Wasserstoffstrom erhalten war. Das verwendete CuCl wurde durch Einleiten von SO_2 -Gas in eine Lösung von 330 g CuSO_4 und 200 g NaCl in 500 cm^3 Wasser gewonnen. Zweck der Untersuchungen war:

1. festzustellen, ob der geringe Fe-Gehalt des CuCl , wie es durch Verdünnung oben erwähnter Lösung erhalten wird, von einer bloß mechanischen Verunreinigung herrührt oder ob

¹ Sandonini, Rend. Iinc. (5), 20, I, 758.

CuCl und FeCl_2 isomorphe Mischkristalle liefern. Diese letztere Vermutung ist keinesfalls von vornherein von der Hand zu weisen, da z. B. LiCl in festem Zustande bis 25 Molprozent CuCl, und CuCl bis 45 Molprozent LiCl in festem Zustande löst:

2. festzustellen, ob und unter welchen Konzentrationsbedingungen Doppelsalze beider Salze des Bodenkörpers vorliegen. Denn daß in der Lösung Doppelsalz oder Komplexbildung stattfindet, ist aus der Tatsache ersichtlich, daß das schwer lösliche CuCl in FeCl_2 -Lösung merkliche Löslichkeit aufweist.

Beide Fragen lassen sich dadurch beantworten, daß man wechselnde gewogene Mengen beider Stoffe mit einer

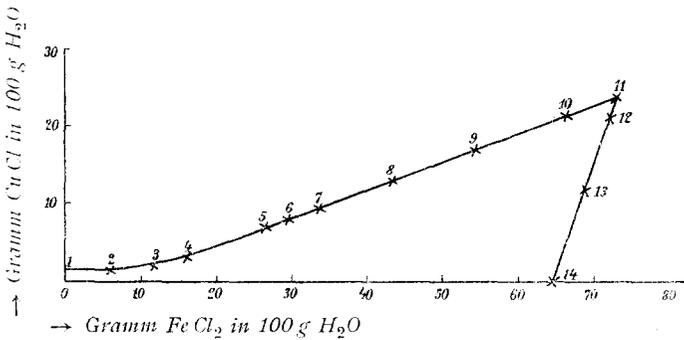


Fig. 1.

gleichfalls bekannten Menge Wasser im Thermostaten bei bestimmter Temperatur schüttelt und nach Absitzen des Bodenkörpers die darüberstehende Flüssigkeit analysiert. Aus dem Vergleich der abgewogenen Mengen der beiden Salze und des Gehaltes der Lösungen läßt sich leicht ersehen, ob eines der beiden Salze, beide Salze als solche oder ein Doppelsalz oder isomorphe Mischkristalle als Bodenkörper vorliegen.

Die folgende Tabelle I (siehe p. 1208 und 1209) gibt die Versuchsdaten wieder, die in der Fig. 1 übersichtlich graphisch aufgetragen wurden. Man sieht deutlich aus den Versuchen 1 bis 10, daß hier nur, wie auch aus dem stetigen Verlauf der Kurve 1 bis 11 ersichtlich ist, CuCl als Bodenkörper vorliegt, indem die gesamte abgewogene Menge FeCl_2 sich in der Lösung befindet.

Punkt 11 entspricht der Sättigung der beiden Salze, indem von beiden Salzen weniger in Lösung ist, als abgewogen wurde. Bei den Punkten 12 und 13 erscheint FeCl_2 , und zwar als $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper, während sich das gesamte abgewogene CuCl in Lösung befindet.

Wir kommen also zum Schlusse, daß unter den genannten Versuchsbedingungen die Löslichkeit von CuCl durch FeCl_2 und die von FeCl_2 durch Zusatz von CuCl erhöht wird, wobei aber gleichwohl die beiden Salze als solche als Bodenkörper vorliegen. Das Auftreten eines festen Doppelsalzes war nicht zu beobachten. Es liegt hier ein ähnlicher Fall vor wie zwischen Natriumnitrat und Kaliumnitrat, die im Schmelzfluß ein Doppelsalz $\text{NaNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ von geringem Existenzbereich liefern, in wässriger Lösung aber es zur Ausscheidung von festem Doppelsalz jedoch nicht kommt, sondern dessen Existenz sich nur durch gegenseitige Löslichkeitserhöhung bemerkbar macht.

2. Das System $\text{NaCl}—\text{CuCl}—\text{H}_2\text{O}$ bei $26 \cdot 5^\circ$.

Da wir bei der Darstellung von CuCl aus den NaCl - und CuSO_4 -haltigen Lösungen durch Einleiten von SO_2 die Beobachtung machten, daß beim Verdünnen der Lösung außer dem am Boden befindlichen CuCl noch weitere Mengen dieses Salzes gewonnen werden können, haben wir noch die gegenseitige Löslichkeit von NaCl und CuCl untersucht, und zwar bei $26 \cdot 5^\circ$, um zu sehen, ob hier eine Doppelsalzbildung im festen Zustande zu beobachten sein würde; denn dieser Umstand wäre eventuell für die Einhaltung der Versuchsbedingungen bei der Darstellung von CuCl von Bedeutung gewesen! Die Resultate der in gleicher Weise wie oben bei Untersuchung des Systems $\text{CuCl}—\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{O}$ ausgeführten Versuche, gibt die Tabelle 2 (siehe p. 1210) wieder.

Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Sowohl aus dem stetigen Verlauf der Löslichkeitskurven 1 bis 6 und 6 bis 9 sowie aus dem Vergleich der bei den Versuchen eingewogenen und nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes in den Bodenkörperlösungen befindlichen Mengen

Tabelle

Nummer	Eingewogen in Gramm			Eingewogen auf 100 g H ₂ O		Entnommene Gewichts- menge in Gramm
	H ₂ O	FeCl ₂ · 4H ₂ O	CuCl	FeCl ₂	CuCl	
1	5·0	—	0·500	—	10·0	1·8910
2	5·0	0·5012	0·500	6·16	9·68	2·8852
3	5·0	1·0023	1·500	11·9	28·0	2·3109
4	4·2	1·20	1·60	16·4	34·5	3·2702
5	5·0	2·501	2·50	27·0	42·3	3·8996
6	5·3	3·00	2·50	29·9	39·1	2·7532
7	4·7	3·00	3·00	33·0	51·8	1·2054
8	5·0	4·50	3·00	43·3	45·2	2·2532
9	5·0	6·003	2·0015	53·4	27·9	3·8336
10	2·2	4·00	3·00	66·4	82·4	1·5864
11*	2·3	6·00	3·00	91·6	72·1	1·6524
12*	4·0	13·00	1·65	109·7	21·8	2·4257
13*	3·0	11·00	0·65	123·4	11·4	1·2957
14	3·0	10·00	—	96·32	—	1·2755

* Anmerkung: Während bei allen Versuchen bei Berechnung von sichtigen ist, ist bei diesen drei Versuchen, wo FeCl₂·4H₂O als Boden-gangenen Anteil von FeCl₂·4H₂O entsprechende Wassermenge in die

1.

In der eingewogenen Menge			In 100 g H_2O in Grammen	
H_2O	FeCl_2	CuCl	FeCl_2	CuCl
1·8620 1·8619	—	0·0290 0·0281	—	1·56 1·51
2·6850 2·6857	0·1617 0·1614	0·0358 0·0354	6·02 6·01	1·34 1·32
2·0389 2·0352	0·2369 0·2366	0·0351 0·0391	11·62	1·72 1·90
2·7300	0·4450	0·0848	16·30	3·11
2·9278 2·9220	0·7635 0·7688	0·2083 0·2088	26·30 26·31	7·11 7·14
2·0037 2·0034	0·5880 0·5874	0·1615 0·1616	29·35	8·06
0·8438 0·8444	0·2799 0·2805	0·0817 0·0805	33·16 33·09	9·60 9·53
1·4418 1·4375	0·6309 0·6298	0·1805 0·1859	43·70 43·80	12·53 12·35
2·2212	1·2250	0·3874	54·00	17·04
0·8440	0·5600	0·1820	66·40	21·60
0·8414	0·6160	0·1950	73·20	23·20
1·2513 1·2550	0·9030 0·8991	0·2714 0·2716	72·16 71·63	21·70 21·61
0·7150 0·7146	0·4954 0·4961	0·0851 0·0850	69·26 69·42	11·91 11·88
0·7730	0·5030	—	65·10	—

FeCl_2 in 100 H_2O der $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{aq.}$ entsprechende Wassergehalt zu berücksichtigen, in Rücksicht zu ziehen, daß die dem nicht in Lösung Berechnung des Lösungswassers einzubeziehen ist.

Tabelle 2.

Nummer	Lingewogen in Gramm			Lingewogen auf 100 cm ³ H ₂ O			Entnommene Gewichtsmenge in Gramm	In der eingewogenen Menge				In 100 g H ₂ O in Prozent	
	H ₂ O	CaCl	NaCl	CuCl	NaCl	H ₂ O		CaCl	NaCl	CuCl	NaCl		
1.	5·0	1·00	—	20·0	—	1·388	0·009	—	1·55	—			
2.	5·0	2·00	0·55	40·0	11·0	2·912	0·092	0·347	3·15	10·80			
3.	5·0	2·00	1·03	40·0	20·6	2·453	0·178	0·503	7·30	20·70			
4.	8·0	6·00	20·00	40·0	30·0	1·540	1·050	3·785	40·60	27·00			
5.	4·9	3·80	10·00	49·0	38·0	1·500	1·000	2·691	49·10	36·48			
6.	6·0	4·50	10·00	60·0	45·0	1·340	1·030	2·340	57·21	44·14			
7.	5·0	2·1005	3·00	42·0	60·0	1·850	0·760	1·025	41·10	55·10			
8.	5·0	0·95	3·00	19·02	60·0	1·850	0·758	1·050	41·70	56·80			
						1·836	0·492	1·344	18·70	50·90			

Die Löslichkeit von reinem NaCl bei 26·5° ergibt sich aus den Angaben im Landolt-Börnstein zu rund 26·40 g d. i. zu 85·9 g Salz in 100 g H₂O.

der beiden Stoffe ergibt sich, daß längs 1 bis 6 nur CuCl , längs 6 bis 9 aber NaCl als Bodenkörper vorliegt. Zur Bestätigung dieses Schlusses haben wir noch die bei isothermer Einengung der Bodenkörperlösungen der Versuche Nr. 4, 5 und 6 erhaltenen Bodenkörper analysiert. Die durch isotherme Einengung der gesättigten Lösungen ausfallenden Bodenkörper wurden durch Abgießen von der Mutterlauge getrennt und das erhaltene Salz auf Tonscherben rasch getrocknet. Ein »Umkrystallisieren« erscheint in solchen Fällen nie am Platz, weil ein allenfalls entstehendes Doppelsalz unter den veränderten Konzentrations- und Temperaturbedingungen zersetzt werden

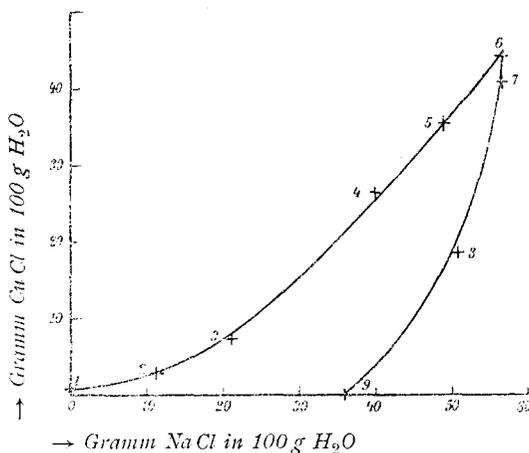


Fig. 2.

könnte. Während bei den Versuchen 4 und 5 nur ein einheitlicher Bodenkörper vorhanden war, der sich als reines CuCl erwies, wie die umstehenden Analysen es zeigen, erhielten wir bei Versuch 6 deutlich zwei Bodenkörper: größere glasige Würfel und ein feinkrystallinisches Pulver. Wir konnten dieselben mechanisch trennen und zeigen, daß die ersteren reines Natriumchlorid, das letztere reines CuCl darstellten. Die folgende Tabelle 3 gibt die Versuchsdaten wieder.

3. Der Umwandlungspunkt $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Da uns von unseren Versuchen noch eine kleine Quantität ganz reines $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ übrig geblieben war, benutzten wir

Tabelle 3.

Bodenkörper aus Mutterlauge von Versuch Nummer	Abge- wogene Menge Boden- körper	Bodenkörper in 50 cm Wasser gelöst			In der Gesamtmenge vorhanden					
		in 20 cm ³ gefundenes Cu schnell analytisch	in Filtrat durch Ein- dampfen bestimmtes Na ₂ SO ₄	In 20 cm ³ Chlor- bestimmt als Ag Cl	Cu	in CuCl theore- tisch	Cl	in Cu Cl theore- tisch	Na	in Na Cl theore- tisch
4	0·0413	0·0106	unwägbar	0·0233	0·0265	0·0265	0·0144	0·0145	—	—
5	0·1150	0·0300	unwägbar	0·0636	0·0750	0·0738	0·0392	0·0412	—	—
6 Weißes Pulver (qualitativ als Cu Cl nach- gewiesen) . . . Kristalle (quali- tativ als Na Cl nach- gewiesen) . . .	0·0500	0·0128	unwägbar	0·0283	0·0320	0·0321	0·01755	0·0179	—	—
	0·0426	unwägbar	0·0207	—	—	—	—	—	0·0518	0·0518

Die Analysen der erhaltenen Bodenkörper bestätigen also vollkommen die oben gezogenen Schlussfolgerungen.

dasselbe zur Bestimmung der Temperatur des Umwandlungspunktes $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, für welchen in der Literatur keine bestimmten Angaben vorliegen.

Aus den Löslichkeitsversuchen von Etard¹ geht hervor, daß im Intervall 20 bis 50° $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, im Intervall 80 bis 100° $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vorliegt. Aus dem Schnittpunkt der Löslichkeitskurve der beiden Hydrate ist bisher die Temperatur des Umwandlungspunktes durch geradlinige Extrapolation ermittelt worden.

Verbindet man die 50° und 20° entsprechenden Punkte Etard's (CD Fig. 3), erhält man einen Schnittpunkt mit der $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Kurve AB bei 78°, was Meyerhoffer getan hat. Etard hingegen schließt auf einen Knick bei 72°. Verbindet man seine Punkte bei 25 und 50° (Kurve EF), so würde ein Knickpunkt bei 74° resultieren. In diese Kurve würde sich übrigens auch der von uns bestimmte Punkt bei 21·5° am besten einpassen. Zur experimentellen Festlegung des Umwandlungspunktes haben wir nun eine überschüssige Menge $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10 g) mit wenig Wasser (2 g) in einem weiten Probirrohr, das ein Thermometer, ein Gaszuführungs- und Gasabführungsrohr mit Bunsenventil trug, zusammengebracht und das Salz mit Wasser unter steter Durchleitung von Wasserstoffgas durch mehrere Stunden zum Sieden erhitzt.

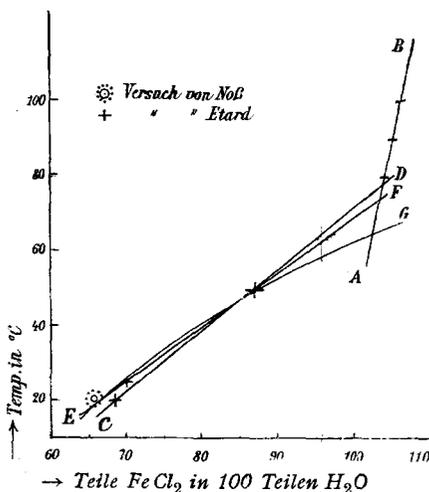


Fig. 3.

Der Kochpunkt lag bei 117·5°. Hierbei mußte sich, Gleichgewicht vorausgesetzt, das gesamte $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ umgewandelt haben. Nun wurde das Gefäß behufs Auf-

¹ Ann. chim.-phys. [7] 2, 537 (1904).

nahme einer Zeitabkühlungskurve in ein mit Watteschutz versehenes Becherglas in Watte eingebettet und alle 20 Sekunden die Temperatur abgelesen. Die hierbei erhaltenen Resultate gibt die nachstehend aufgezeichnete Zeitabkühlungskurve wieder. Sie zeigt einen deutlichen Haltpunkt bei $64\cdot7^\circ$. Doch war, wie man sieht, eine Unterkühlung zu beobachten. Um dieselbe

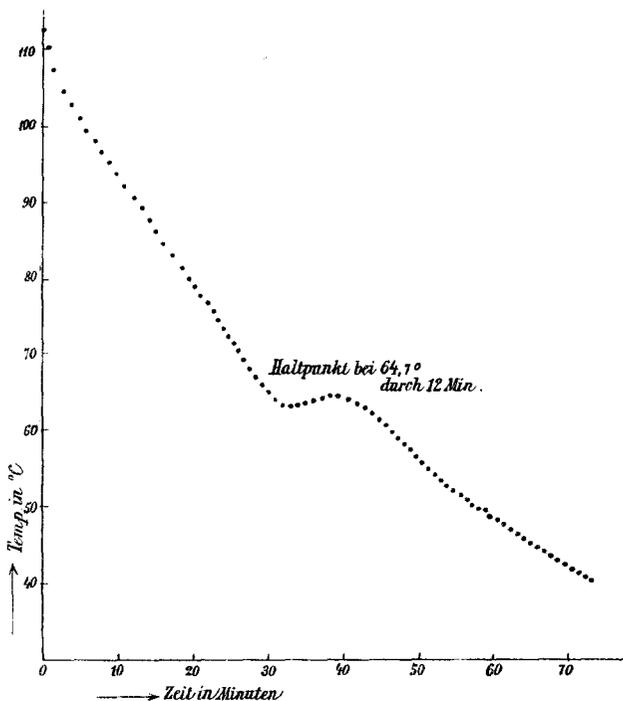


Fig. 4.

auszuschalten, haben wir den Versuch wiederholt, indem wir zuerst bei $82\cdot5^\circ$ und dann nochmals bei 72° mit Krystallen von $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ impften. Jedoch bei keiner dieser Temperaturen wurde ein thermischer Effekt konstatiert. Der Haltpunkt trat nur bei einer um $0\cdot5^\circ$ höheren Temperatur wie beim ersten Versuch auf, also bei $65\cdot2^\circ$.

Die kleine Unterkühlung, die beim vorigen Versuch noch zu beobachten war, war nun vollends behoben.

Man kann also die Temperatur von 65.2° als die Umwandlungstemperatur von $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ansprechen.

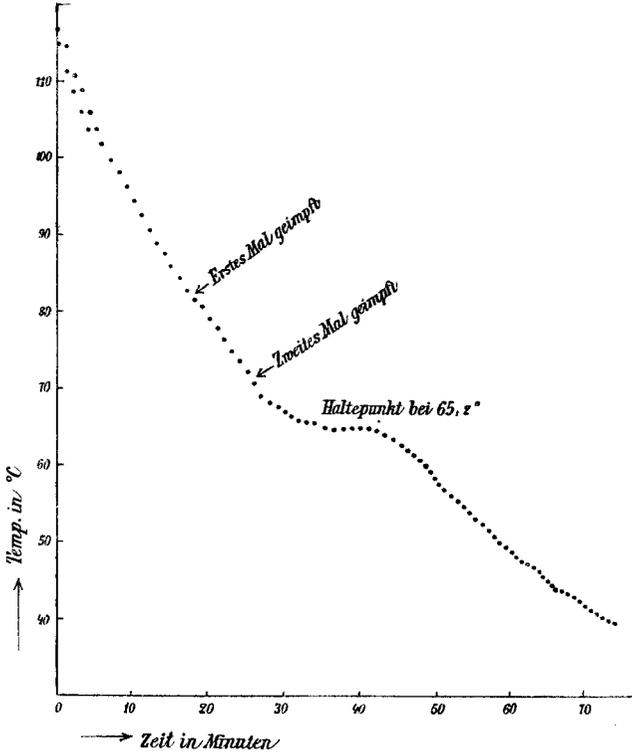


Fig 5.

Um im Löslichkeitsdiagramm von $\text{FeCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ zu dem Umwandlungspunkt zu kommen, darf man die Löslichkeitslinie von $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ über 50° nicht geradlinig extrapolieren, sondern derselben etwa eine Form geben, wie in Fig. 3 als Kurve *EG* eingezeichnet ist.