

schon weiter verwandelt wird, so dass man wesentlich nur dessen Umsetzungsprodukte aus dieser Reaktion erhält.

Schliesslich hebe ich noch hervor, dass die substituierenden Gruppen in dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinonanilid sich nach Vorstehendem in demselben Kern wie die Sauerstoffatome befinden, und dass die Auffassung des  $\beta$ -Naphtochinons event. als Doppelketon durch vorstehende Auseinandersetzungen unberührt bleibt.

### 313. H. Precht und B. Wittjen: Löslichkeit von Salzgemischen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden bei verschiedener Temperatur.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die bisher von G. J. Mulder, C. v. Bauer, Fr. Rüdorff, und Anderen veröffentlichten Untersuchungen über die Löslichkeit von Salzgemischen beziehen sich fast alle auf eine Temperatur von 15 bis 20° C. Da nun eine eingehendere Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse von Salzgemischen in wässriger Lösung bei steigender Temperatur sowohl wissenschaftliches Interesse beanspruchen, als auch für verschiedene Industriezweige von technischer Bedeutung sein dürften, haben wir diesen Gegenstand in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen und geben im Folgenden eine Zusammenstellung der bis jetzt erhaltenen Resultate.

Zur Herstellung der Versuchsproben diente ein Kolben von etwa 1½ L Inhalt, in welchem das Salzgemisch, nachdem es vorher möglichst fein zerrieben, mit dem Wasser über einer grossen Spiritusflamme langsam erwärmt und dabei durch Schütteln fortwährend in starker Bewegung erhalten wurde. Ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer gestattete das Ablesen der Temperatur. Nach unseren Erfahrungen ist eine Bewegung der Flüssigkeit unbedingt nothwendig, da dadurch schnell eine Sättigung für die herrschende Temperatur erzielt und einer leicht eintretenden Uebersättigung der Salzlösung vorgebeugt wird. Bei der jedesmaligen Probenahme wurde die bestimmte Temperatur ungefähr 10 Minuten constant erhalten, welches nach einiger Uebung nicht schwierig ist. Auch muss der Hals des Kolbens möglichst die Temperatur der Flüssigkeit annehmen, damit beim Ausgiessen der Proben eine Abkühlung vermieden wird.

Zur Aufnahme der Versuchsproben, welche bei den unter 70° C. liegenden Temperaturen durch Filtriren vom ungelösten Salze getrennt wurden, dienten Probirrohren mittlerer Grösse, sodass durchschnittlich 20 g der Salzlösung zur Analyse verwandt wurden. Ein Faltenfilter

aus gutem Papier lässt die erwähnte Quantität Salzlösung in wenigen Secunden durchfiltern, sodass während dieser Zeit, da Trichter und Filter vorher im Trockenschranke auf die in Betracht kommende Temperatur erwärmt waren, eine merkliche Abkühlung nicht eintreten konnte. Bei den höheren Temperaturen von  $70^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  C. durften die Proben nicht mehr filtrirt werden, da hierbei kaum eine schwache Krystallisation verhindert werden konnte. Wir liessen deshalb die Flüssigkeit, nachdem für eine bestimmte Temperatur die Sättigung erreicht war, einige Minuten klären und hoben dann mittelst einer, an einem Kupferdrahte befestigten Probirrohre die Probe frei von ungelöstem Salze heraus. Diese Manipulation führt bei Salzen von niedrigem specifischen Gewicht ebenfalls nur unvollkommen zum Ziele, und muss man in diesem Falle mit einer grossen Quantität Substanz arbeiten, um dadurch den, durch Abkühlung beim Klären hervorgegerufenen Fehler möglichst zu verringern.

Die von  $10^{\circ}$  zu  $10^{\circ}$  C. genommenen Proben wurden, nachdem die Flüssigkeit erkaltet und somit ein Theil der gelösten Salze auskrystallisirt war, gewogen und alsdann auf ein bestimmtes Volumen (200 ccm) aufgefüllt; 200 ccm waren in allen Fällen für sämtliche Bestimmungen ausreichend.

Alle Versuche wurden nur bei ansteigender Temperatur angestellt, da man in diesem Falle mit Sicherheit auf eine normal gesättigte Lösung rechnen kann. Sämmtliche Salze, welche an und für sich mit Krystallwasser krystallisiren, bilden bekanntlich beim Erkalten der heissen Lösung äusserst leicht übersättigte Lösungen, — die Krystallisation erfolgt langsamer als die Abkühlung der Lösung, deren Zusammensetzung daher nicht der wirklichen Löslichkeit der betreffenden Salze entspricht. Durch heftiges Schütteln bei einer constant erhaltenen Temperatur kann die übersättigte Lösung in die normale übergeführt werden.

Die Löslichkeit zweier Salze ist ausserdem von den relativen, in der Lösung im ungelösten Zustande vorhandenen Mengen der Salze abhängig und zwar bewirkt dasjenige Salz, von welchem die grössere Quantität im ungelösten Zustande vorliegt, eine theilweise Ausscheidung des anderen Salzes aus der Lösung. Diese Erscheinung, welche bereits von Fr. Rüdorff beobachtet wurde und wahrscheinlich auf die Massenwirkung der Salze zurückzuführen ist, tritt bei einigen Salzen in kaum bestimmbar, bei anderen dagegen in erhöhtem Grade hervor. Die dadurch bedingten Differenzen haben wir bisher nicht näher untersucht und geben deshalb bei jeder Versuchsreihe die angewandten Quantitäten der Salze und des Wassers an.

Die für die Löslichkeit eines Salzes gefundenen Zahlen pflegt man in der Regel auf 100 Theile Wasser zu beziehen; alsdann erhält

man für die Löslichkeit eines Salzes, wenn die Zunahme der Löslichkeit der Temperaturzunahme genau proportional ist, den Ausdruck:

$L = A + Bt$ , worin  $L$  die Löslichkeit bei der Temperatur  $t$ ,  $A$  die Löslichkeit bei  $0^\circ$  und  $B$  die Zunahme der Löslichkeit für je  $1^\circ$  Temperaturerhöhung bedeutet. Stellt die Löslichkeitslinie eine Curve dar, so lässt sich dieselbe durch eine empirische Gleichung von der Form  $L = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3$  ausdrücken.

Die angeführten Gleichungen würden eine complicirte Form annehmen, wenn man nicht die Zahlen auf ein bestimmtes Quantum Wasser, sondern in dem Verhältniss von Salz zu Wasser beide Substanzen durch variable Zahlen ausdrücken und die Summe derselben mit 100 bezeichnen würde.

In der Technik ist es aber in den meisten Fällen nothwendig zu wissen, wieviel Salz in einem Gewichtstheile resp. Volumen, bei Berücksichtigung des specifischen Gewichtes, Salzlösung enthalten ist, und geben wir deshalb die gefundenen Zahlen meistens in Procenten an.

#### Löslichkeit eines Salzgemisches aus Chorkalium und Chlornatrium.

Rüdorff bestimmte die Löslichkeit dieses Salzgemisches in Wasser bei  $18.8^\circ$  C. und fand, dass 100 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur 15.7 Theile Chlorkalium und 29.9 Theile Chlornatrium lösen. In Ergänzung der bisherigen Bestimmungen untersuchte J. Schönach<sup>1)</sup> die Löslichkeitsverhältnisse bei den verschiedenen Temperaturen zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  C. und leitete für die Löslichkeit der Summe beider Salze folgende Gleichung ab:

$$L = 39.7468 + 0.23654 t.$$

Die Werthe jedes einzelnen Salzes werden alsdann nach den Interpolationsgleichungen:

$$\text{KCl} = 11.7736 + 0.15132 t + 0.00115934 t^2,$$

$$\text{NaCl} = 27.9732 + 0.08522 t - 0.00115934 t^2$$

berechnet; die Löslichkeitslinien bilden Curven.

Nach obiger Gleichung erhält man für Chlornatrium bei niedriger Temperatur bis zu  $40^\circ$  C. eine steigende und bei höherer Temperatur eine sinkende Linie, wie folgende Zahlen veranschaulichen:

<sup>1)</sup> Wien. Anz. 1879, 236 (die Original-Abhandlung stand uns leider nicht zur Verfügung) wir entnahmen diese Notiz aus d. chem. Centralblatt 1880, p. 20.

Temperatur	Löslichkeit für NaCl in 100 Theilen H <sub>2</sub> O
10° C.	28.71
20 -	29.21
30 -	29.48
40 -	29.52
50 -	29.33
60 -	28.91
70 -	28.25
80 -	27.37
90 -	26.26
100 -	24.90

Unsere Versuchsergebnisse stimmen mit den Schönach'schen Beobachtungen nicht überein, da die Löslichkeit für Chlornatrium durch eine fast gerade, sich stetig neigende Linie ausgedrückt werden kann. Als Mittel von zwei Versuchsreihen wurden folgende Zahlen erhalten:

Löslichkeit	für KCl pCt.	für NaCl pCt.	für KCl in 100 Theilen H <sub>2</sub> O	für NaCl in 100 Theilen H <sub>2</sub> O
10° C.	8.8	20.9	12.5	29.7
20° -	10.2	20.3	14.7	29.2
30° -	11.7	19.7	17.2	28.7
40° -	13.2	19.1	19.5	28.2
50° -	14.7	18.5	22.0	27.7
60° -	16.2	17.9	24.6	27.2
70° -	17.7	17.4	27.3	26.8
80° -	19.2	16.9	30.0	26.4
90° -	20.7	16.4	32.9	26.1
100° -	22.2	15.9	34.7	25.8

Eine Versuchsreihe wurde mit einem Gemische von 800 Theilen Wasser, 462 Theilen Chlorkalium und 325 Theilen Chlornatrium ausgeführt, so dass jedes Salz für sich allein bei 100° C. eine gesättigte Lösung bilden würde. Zu der anderen Versuchsreihe diente dagegen

eine Mischung von 2 Theilen Wasser, 1 Theil Chlorkalium und 1 Theil Chlornatrium; indess wurde eine merkliche Abweichung der Resultate, welche durch die angewandten verschiedenen Mischungsverhältnisse bedingt sein könnte, nicht wahrgenommen.

Der Gehalt an Chlorkalium wurde durch Fällung als Kaliumplatinchlorid und das Chlornatrium aus der Chlorbestimmung nach Abzug von Chlorkalium berechnet; das Eindampfen der Lösung, Glühen und Wägen des Rückstandes haben wir, da es weniger vortheilhaft ist, nur selten ausgeführt.

Nach den Untersuchungen von Mulder beträgt die Löslichkeit für Chlorkalium mit zunehmender Temperatur:

	in 100 Theilen $H_2O$	K Cl in pCt. der Lösung
bei $10^0$ C.	32.6	24.2
20 -	33.4	25.7
30 -	34.7	27.2
40 -	40.1	28.6
50 -	42.8	29.9
60 -	45.5	31.2
70 -	48.3	32.5
80 -	51.0	33.8
90 -	53.8	35.0
100 -	56.6	36.1

Vergleicht man mit diesen Zahlen die Löslichkeitsverhältnisse des Salzgemisches von Chlorkalium und Chlornatrium, so ergibt sich für Chlorkalium, welches durch die Gegenwart des Chlornatrium bei  $10^0$  C. um das  $2\frac{1}{2}$  fache in der Löslichkeit verringert wird, fast die gleiche Zunahme (0.25 Theile für  $1^0$  C.), während Chlornatrium eine Verminderung der Löslichkeit zeigt. Es erscheint daher von besonderem Interesse, die Löslichkeitszunahme für Chlorkalium zu untersuchen, wenn gleichzeitig ein anderes Salz in constanter Quantität vorhanden ist. Wir haben hierzu eine Chlormagnesiumlösung von verschiedener Concentration gewählt, da die Krystallisation des Chlorkaliums aus Carnallit  $KCl, MgCl_2, 6H_2O$  die Grundlage der Stassfurter Industrie bildet.

Löslichkeit des Chlorkaliums in einer Chlormagnesium-  
lösung von:

	30.0 pCt.	21.2 pCt.	15.0 pCt.	11.0 pCt.
10° C.	1.9 pCt.	5.3 pCt.	9.9 pCt.	14.3 pCt.
20° -	2.6 -	6.5 -	11.3 -	15.9 -
30° -	3.4 -	7.6 -	12.7 -	17.5 -
40° -	4.2 -	8.8 -	14.2 -	19.0 -
50° -	5.0 -	10.0 -	15.6 -	20.5 -
60° -	5.8 -	11.2 -	17.0 -	21.9 -
70° -	6.5 -	12.4 -	18.3 -	23.2 -
80° -	7.3 -	13.6 -	19.5 -	24.5 -
90° -	8.1 -	14.7 -	20.8 -	25.8 -
100° -	8.9 -	15.9 -	22.1 -	27.1 -
Durchschnittliche Zunahme für 1° C.	0.79 pCt.	1.19 pCt.	1.35 pCt.	1.39 pCt.

Die durchschnittliche Löslichkeitszunahme von reinem Chlorkalium in Wasser, beträgt für 1° C. = 1.31 pCt.; man ersieht demnach aus obiger Tabelle, dass Chlorkalium in einer 10 bis 20 procentigen Chlormagnesiumlösung eine grössere Löslichkeitszunahme besitzt, obgleich dieses Salz in derselben Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verhältnissmässig schwer löslich ist.

Die angewandte Chlormagnesiumlösung war aus der Endlauge der Chlorkaliumfabrikation dargestellt; sie war vollkommen frei von Magnesiumsulfat und erhielt in der Concentration von 10 pCt. 0.13 pCt. Chlornatrium, von 20 pCt. 0.26 und von 30 pCt. 0.40 pCt. Chlornatrium. Der angegebene Chlormagnesiumgehalt ist bei der Anfangstemperatur (10° C.) ermittelt, für die höhere Temperatur verringert sich derselbe, entsprechend der Abnahme von Wasser und der Zunahme von Chlorkalium, wie bei der Angabe in Procenten durch Rechnung gefunden wird.

Im Anschluss an vorliegende Untersuchungen würde zunächst die Löslichkeitszunahme von Chlornatrium in einer Chlormagnesiumlösung (bei steigender Temperatur) zu ermitteln sein; wir haben indess vorläufig das Salzgemisch von Chlorkalium und Chlornatrium in einer Chlormagnesiumlösung gewählt, worüber bis jetzt eine Versuchsreihe vorliegt.

Löslichkeit von Chlorkalium und Chlornatrium in einer  
20 procentigen Chlormagnesiumlösung.

	KCl	NaCl
10° C.	4.2 pCt.	5.7 pCt.
20° -	5.1 -	5.8 -
30° -	6.0 -	5.9 -
40° -	6.9 -	6.0 -
50° -	7.9 -	6.1 -
60° -	8.9 -	6.3 -
70° -	9.9 -	6.4 -
80° -	10.9 -	6.6 -
90° -	11.9 -	6.7 -
100° -	13.0 -	6.9 -

Diese Tabelle zeigt durch die Gegenwart des Chlormagnesiums ein anderes Verhalten der Combination von Chlorkalium und Chlornatrium, welches besonders durch die Löslichkeitszunahme des letzteren Salzes charakterisirt wird. Das Resultat stimmt mit den Erfahrungen der Chlorkaliumfabrikation aus Carnallit überein, bei welcher stets ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium auskrystallisirt, während bei Abwesenheit von Chlormagnesium durch einmalige Krystallisation reines Chlorkalium resultirt. Mit grosser Wahrscheinlichkeit ist zu erwarten, dass in einer verdünnten Chlormagnesiumlösung die Salzcombination von Chlorkalium und Chlornatrium ein gleiches Verhalten zeigt wie in reinem Wasser, d. h. eine Löslichkeitsabnahme des Chlornatrium mit steigender Temperatur; es bleibt deshalb die Frage zu entscheiden: bei welcher Concentration der Chlormagnesiumlösung ist der Chlornatriumgehalt mit zunehmender Temperatur constant und in welchem Maasse wächst das Steigungsverhältniss des Chlornatriums mit zunehmender Concentration der Chlormagnesiumlösung.

Bei der Fabrikation von Kaliumsulfat durch Zersetzung von Kaliummagnesiumsulfat mittelst Chlorkalium muss stets mit einem Ueberschuss des letzteren operirt und die Trennung vom Kaliumsulfat in wässriger Lösung vorgenommen werden, daher erscheint uns eine Untersuchung der Löslichkeit dieser Salzcombination erwünscht, deren Resultate wir in folgender Tabelle mittheilen:

	K Cl pCt.	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pCt.	K Cl in 100 Theilen H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in 100 Theilen H <sub>2</sub> O
10° C.	23.4	1.00	30.9	1.32
20° -	24.8	1.06	33.4	1.43
30° -	26.2	1.14	36.1	1.57
40° -	27.6	1.20	38.7	1.68
50° -	28.9	1.27	41.3	1.82
60° -	30.1	1.33	43.8	1.94
70° -	31.3	1.39	46.5	2.06
80° -	32.5	1.47	49.2	2.21
90° -	33.7	1.54	52.0	2.38
100° -	34.7	1.61	54.5	2.53

Benutzt wurde eine Mischung von 800 Theilen Wasser, 453 Theilen Chlorkalium und 210 Theilen K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der grosse Ueberschuss an Kaliumsulfat bleibt fast vollständig ungelöst, und die Löslichkeit des Chlorkaliums ist annähernd dieselbe wie in reinem Wasser.

#### Löslichkeit eines Salzgemisches aus Chlorbaryum und Chlornatrium.

	BaCl <sub>2</sub> pCt.	NaCl pCt.	BaCl <sub>2</sub> in 100 Theilen H <sub>2</sub> O	NaCl in 100 Theilen H <sub>2</sub> O	BaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O pCt.
10° C.	2.5	24.80	4.1	33.9	25.0
20° -	3.0	24.5	4.1	33.8	26.4
30° -	3.6	24.3	5.0	33.7	27.7
40° -	4.5	24.0	6.3	33.6	29.0
50° -	5.5	23.7	7.9	33.5	30.3
60° -	6.7	23.4	9.7	33.5	31.6
70° -	8.1	23.1	11.7	33.6	33.0
80° -	9.4	22.8	13.9	33.6	34.3
90° -	10.6	22.5	15.9	33.6	35.7
100° -	11.8	22.2	17.9	33.6	37.0

Wenn man die fast gleiche Löslichkeit der einzelnen Salze bei gewöhnlicher Temperatur berücksichtigt, so muss die geringe Löslichkeit des Baryumchlorid in einer gesättigten Lösung von Chlornatrium besonders hervorgehoben werden.

Auch der Charakter der Löslichkeitslinie für Baryumchlorid wird durch die Gegenwart von Chlornatrium wesentlich modificirt; während die Löslichkeit des Baryumchlorid für sich allein eine gleichmässig ansteigende Linie darstellt, — die Differenzen von  $10^0$  zu  $10^0$  C. schwanken von 1.3 bis 1.4 pCt. — bildet die Löslichkeitslinie für Baryumchlorid bei Gegenwart von Chlornatrium eine Curve; die Differenz von  $10^0$  zu  $10^0$  beträgt hier bei niedriger Temperatur 0.5 pCt., steigt aber bei höherer Temperatur nach und nach bis zu 1 pCt.

In einer verdünnten Chlornatriumlösung zeigt Chlorbaryum eine entsprechend verminderte Löslichkeit, welche jedoch, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, fast in gleicher Weise ansteigt, wie die Löslichkeitslinie des Baryumchlorid ohne Gegenwart anderer Salze.

	Ba Cl <sub>2</sub> pCt.	Na Cl pCt.	Ba Cl <sub>2</sub> in 100 Theilen H <sub>2</sub> O	Na Cl in 100 Theilen H <sub>2</sub> O
10° C.	16.2	7.40	21.2	9.8
20° -	17.4	7.33	23.1	-
30° -	18.7	7.26	25.2	-
40° -	20.1	7.18	27.6	-
50° -	21.5	7.10	30.1	-
60° -	23.0	6.95	32.9	-
70° -	24.6	6.70	35.9	-
80° -	26.3	6.50	39.1	-
90° -	27.9	6.30	42.4	-

Die Löslichkeitsversuche haben wir auch auf solche Salzcombinationen ausgedehnt, welche in wässriger Lösung eine theilweise Zersetzung erleiden und beabsichtigen die Resultate im Zusammenhang mit neuen Untersuchungen in der nächsten Mittheilung zu veröffentlichen.

Neu-Stassfurt, Juli 1881.