

Über die Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen in Wasser bei Temperaturen oberhalb von 100°. III.¹⁾

Von A. BENRATH

Mit 8 Abbildungen im Text

Die Arbeitsweise, welche ich angegeben habe, um die Löslichkeit von Salzen bei hohen Temperaturen zu bestimmen²⁾, wurde zunächst auf wasserfreie Salze mit positivem Temperaturkoeffizienten angewandt. Es ergab sich aber, daß sie auch geeignet ist, die Löslichkeit von Salzhydraten zu bestimmen, die sich bei bestimmten Umwandlungspunkten entwässern. Es gelingt nämlich, aus dem Verlaufe der Löslichkeitskurven das Auftreten der Umwandlungen zu erschließen, ohne daß man allerdings feststellen kann, welcher Art diese Umwandlungen sind. Da sich aber von der Regel³⁾, daß die Hydrate, welche bei der Abbaukurve eine deutliche Stufe liefern, sich aus der Lösung als stabile Hydrate ausscheiden, bisher keine Ausnahme gezeigt hat, so kann man sie als Richtschnur für die Aufeinanderfolge der Hydrate annehmen.

Manganchlorid

Unterhalb von -20° ist das 6-Hydrat stabil⁴⁾. Das 4-Hydrat wandelt sich bei $58,1^{\circ}$ in das 2-Hydrat um⁵⁾. Einen Umwandlungspunkt bei 198° ermittelten DAWSON und WILLIAMS⁵⁾ dilatometrisch. Über die Natur dieser Umwandlung glaubten sie dadurch Aufschluß

¹⁾ II. vgl. A. BENRATH u. A. BRAUN, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 348.

²⁾ A. BENRATH u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 285.

³⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 42.

⁴⁾ P. KUZNETZOFF, Ref. Chem. Zbl. **1899**, I. 246.

⁵⁾ H. M. DAWSON und P. WILLIAMS, Z. physik. Chem. **31** (1899), 59; T. W. RICHARDS u. F. WREDE, Z. physik. Chem. **61** (1908), 313; H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 145.

zu bekommen, daß sie tensimetrisch feststellten, ob das 1-Hydrat existiert, und dann den Schluß zogen, daß, wenn es existiert, es unter der Lösung aus dem 2-Hydrat entstehen müsse.

Bei ihrem Versuch stellte sich keine Druckdifferenz heraus, wenn sie in die eine Kugel des Tensimeters ein Gemisch von der Zusammensetzung $\text{MnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, in die andere ein solches hineinbrachten, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{MnCl}_2 \cdot 0,47\text{H}_2\text{O}$ entsprach. Wäre das Monohydrat beständig, so müßte ein Druckunterschied auftreten, weil dann im ersteren Falle der Druck des 2-Hydrats, im anderen derjenige des 1-Hydrats maßgebend wäre. Dawson schließt daraus, daß bei 198° das 2-Hydrat in das wasserfreie Salz übergehe. Diesem Befund steht der andere entgegen, daß sich in der Kurve des isothermen Abbaus das 1-Hydrat als deutliche Stufe abhebt. Da Dawson nicht angibt, in welcher Weise er die Salzgemische hergestellt hat, so ist eine Kritik seiner Arbeitsweise nicht möglich. Ich möchte aber vermuten, daß er mit Systemen gearbeitet hat, in denen sich das Gleichgewicht noch nicht eingestellt hatte.

Folgende Löslichkeitswerte wurden bei wechselnden Temperaturen gefunden:

t°	% MnCl_2	t°	% MnCl_2	t°	% MnCl_2
113	54,5	217	64,5	333	79,5
121	55,0	249	66,9	345	81,5
146	56,7	272	69,6	350	82,5
155	57,9	286	71,3	353	83,5
176	58,6	313	75,1	392	85,5
189	61,3	321	76,5	430	86,5
198	63,7	328	78,5		

Der kryohydratische Punkt wurde bei $-26,5^\circ$ und $30,5^\circ$ MnCl_2 gefunden.

Aus diesen und den von A. Benrath¹⁾ zwischen 0 und 100° bestimmten Werten wurde das in Abb. 1 gegebene Zustandsdiagramm des Systems $\text{MnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ konstruiert. Die ausgezeichneten Punkte sind die Vierphasenpunkte, bei denen mit Dampf und Lösung zwei feste Phasen im Gleichgewicht stehen. Es bedeuten E = Eis, L = Lösung und die Zahlen 0, 1, 2, 4, 6 die in den Hydraten vorhandene Anzahl von Molekülen Wasser.

¹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 42.

Ausgezeichnete Punkte	t°	$\% \text{ MnCl}_2$
A: L, 6, E; kryohydratischer Punkt	— 26,5	30,5
B: L, 6, 4	— 2	38,5
C: L, 4, 2	58,1	51,4
D: L, 2, 1	198	63,7
E: L, 1, 0	362	85,0

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Manganchlorids liegt bei 650° ¹⁾.

Wasser und Manganchlorid sind also im geschmolzenen Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar. Sie bilden miteinander vier Verbindungen, die sich unterhalb des Schmelzpunktes zersetzen, so daß vier Peritektika und ein Eutektikum auftreten. Die kritische Temperatur des Wassers tritt nicht in die Erscheinung.

Strontiumchlorid

Ähnlich wie das Manganchlorid verhält sich das Strontiumchlorid, mit dem Unterschiede, daß das 4-Hydrat nicht stabil ist²⁾. Folgende Zusammenstellung gibt die Löslichkeit des Strontiumchlorids bei wechselnden Temperaturen.

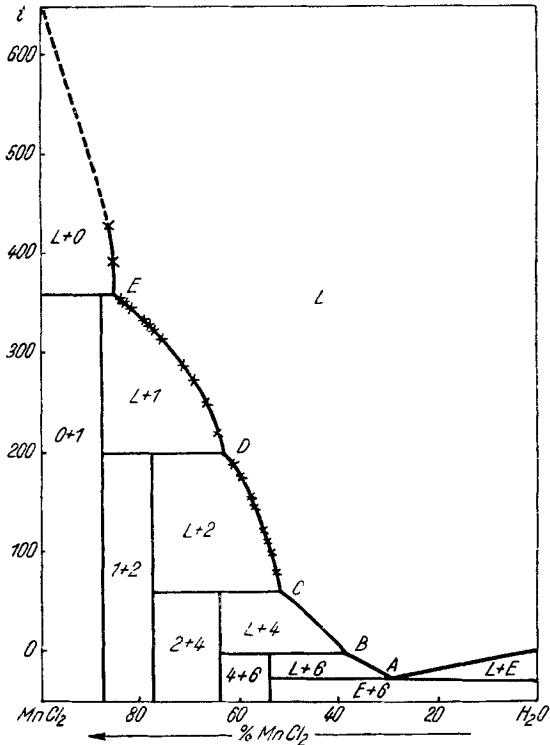


Abb. 1. System $\text{MnCl}_2\text{—H}_2\text{O}$

t°	$\% \text{ SrCl}_2$	t°	$\% \text{ SrCl}_2$	t°	$\% \text{ SrCl}_2$
124	53,9	184	60,2	318	78,0
131	54,1	200	62,3	340	79,0
137	55,0	233	67,1	382	80,0
141	55,5	265	69,7	412	81,0
155	56,9	293	73,9		
166	58,3	312	76,2		

¹⁾ C. SANDONNINI, Rend. Linc. (5) 20, I. (1911), 457.

²⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937), 45.

Abb. 2 gibt die Löslichkeitstemperaturkurve.

Ausgezeichnete Punkte	t°	% SrCl_2
Kryohydratischer Punkt Eis-6-Hydrat	-18,7	26,2 ¹⁾
Umwandlungspunkt 6-Hydrat, 2-Hydrat	61,3	47,0 ²⁾
„ 2-Hydrat, 1-Hydrat	230	66,6
„ 1-Hydrat, SrCl_2	320	78,5

Nach den spärlichen Werten von ÉTARD extrapoliert LANDOLT-BÖRNSTEIN den Umwandlungspunkt des Dihydrats in das Monohydrat zu etwa 145° . Die auf Grund der von mir gefundenen Werte konstruierte Kurve besitzt in der Nähe von 145° keinen Knick, wohl aber

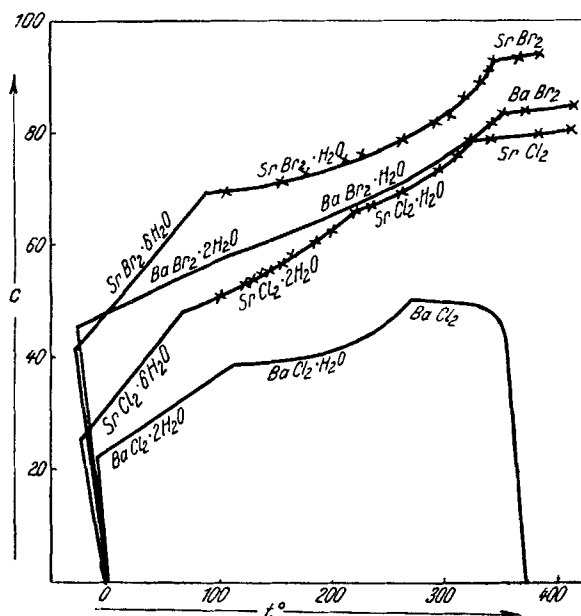


Abb. 2. Löslichkeitskurven von BaCl_2 , BaBr_2 , SrCl_2 , SrBr_2

bei 230° und bei 320° . Gestützt auf die Analogie zwischen dem Strontiumchlorid und dem Manganchlorid kann man wohl als gesichert ansehen, daß bei 230° das Monohydrat und bei 320° das wasserfreie Salz auftritt. Die Vermutung von E. SCHRÖER³⁾, daß die Löslichkeit des wasserfreien Salzes ähnlich wie die des Bariumchlorids mit steigender Temperatur abnehme, beruht auf einem Irrtum.

¹⁾ L. C. DE COPPET, Z. physik. Chem. **22** (1897), 239.

²⁾ T. W. RICHARDS u. V. YNGVE, J. Amer. chem. Soc. **40** (1918), 89.

³⁾ E. SCHRÖER, Z. physik. Chem. **129** (1927), 79.

Strontiumbromid

Aus der Abbaukurve¹⁾ ergibt sich, daß nur das 6-Hydrat und das 1-Hydrat beständig sind. Wenn daher RICHARDS und YNGVE²⁾ angeben, daß das Hexahydrat des Strontiumbromids sich bei 88,62° in das Dihydrat umwandle, so tun sie das wahrscheinlich in der Annahme, daß sich das Bromid dem Chlorid analog verhalte.

Es wurden folgende Werte der Löslichkeit bei wechselnden Temperaturen gefunden.

t°	% SrBr ₂	t°	% SrBr ₂	t°	% SrBr ₂
104	69,4	262	78,7	338	91,0
154	71,9	291	81,6	342	92,0
176	73,0	303	82,7	366	93,3
212	75,1	319	84,4	383	94,0
224	76,2	331	89,0		
249	78,2	335	90,0		

Ausgezeichnete Punkte	t°	% SrBr ₂
Kryohydratischer Punkt, Eis, 6-Hydrat	— 28	41,7 ³⁾
Umwandlungspunkt 6-Hydrat, 1-Hydrat	88,62	68,2 ²⁾
„ 1-Hydrat, SrBr ₂	345	92,4

Bariumchlorid und Bariumbromid

Während im geschmolzenen Zustande Wasser und Manganchlorid, Strontiumchlorid und -bromid sich in allen Verhältnissen mischen, ist die Mischbarkeit in dem System Wasser-Bariumchlorid unterhalb von 370° nur einseitig, indem das Salz sich wohl in Wasser auflöst, mit ihm aber keine Schmelze bildet. Die Löslichkeit des wasserfreien Bariumchlorids nimmt mit steigender Temperatur ab und ist bei der kritischen Temperatur des Wassers verschwindend klein⁴⁾. Diese Erscheinung hat schon SCHRÖER⁵⁾ beobachtet, als er den Einfluß gelöster Salze auf die kritische Temperatur des Wassers untersuchte. Zur Vergleichung gibt Abb. 2 das Löslichkeitsdiagramm des Bariumchlorids. Um festzustellen, ob das Bariumbromid sich ähnlich wie das Chlorid verhält, wurde seine Löslichkeit, für die schon eine Anzahl

¹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 46.

²⁾ T. W. RICHARDS u. V. YNGVE, J. Amer. chem. Soc. **40** (1918), 89.

³⁾ J. MILIKAN, Z. physik. Chem. **92** (1918), 59.

⁴⁾ A. BENRATH u. K. LECHNER, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 360.

⁵⁾ E. SCHRÖER, Z. physik. Chem. **129** (1927), 79.

von Werten vorliegt, bis über die kritische Temperatur des Wassers hinaus verfolgt. Es ergeben sich folgende Werte:

t°	% BaBr ₂	g BaBr ₂ /100 g H ₂ O
350	83,0	484
372	84,0	525
415	85,0	566

Diese Werte wurden mit den früher gefundenen vereinigt und gaben das in Abb. 2 konstruierte Löslichkeitsdiagramm.

Ausgezeichnete Punkte	t°	% BaBr ₂
Kryohydratischer Punkt, Eis, BaBr ₂ ·2H ₂ O	— 22,6	46,6
Umwandlungspunkt 2-Hydrat, 1-Hydrat	113	58,5
„ 1-Hydrat, BaBr ₂	350	83

Das Bariumbromid verhält sich also nicht wie das Chlorid, sondern wie das Manganchlorid und das Strontiumchlorid und -bromid. Es mischt sich im flüssigen Zustande mit Wasser in allen Verhältnissen, und die kritische Temperatur des Wassers tritt nicht in die Erscheinung.

Will man mit Hilfe der synthetischen Methode die Umwandlungspunkte ermitteln, so ist man hauptsächlich darauf angewiesen, den Verlauf der Löslichkeitskurven genau zu verfolgen. Manchmal erkennt man die Umwandlung auch an der Änderung der Kristallform. Die langen feinen Nadeln der 1-Hydrate des Strontiumchlorids und -bromids verwandeln sich z. B. in die kleinen derben Blättchen der wasserfreien Salze. Im ganzen aber ist es notwendig, möglichst viele Bestimmungen auszuführen, damit man durch falsche Extrapolationen nicht zu Fehlschlüssen kommt. Solche Fehler haben sich bei der Löslichkeitsbestimmung des Cadmiumchlorids und des Cadmiumbromids¹⁾ herausgestellt, so daß auf diese Untersuchungen noch einmal eingegangen werden muß.

Cadmiumchlorid

Bei dem isothermen Abbau der Hydrate des Cadmiumchlorids erscheinen das 2,5- und das 1-Hydrat als stabile Verbindungen. Bei tiefen Temperaturen ist das 4-Hydrat in Gegenwart der Lösung

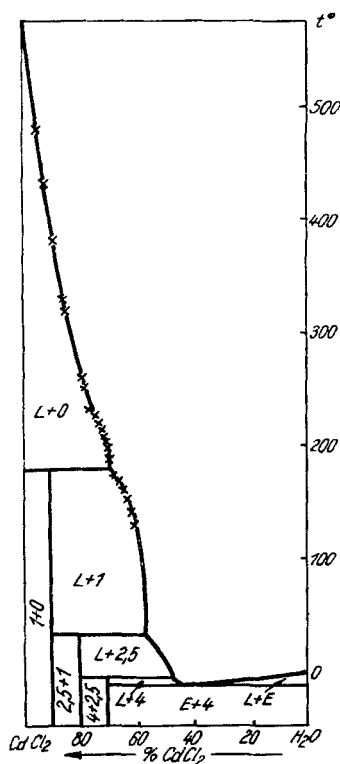
¹⁾ A. BENRATH u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 291.

beständig. Während die Umwandlungspunkte des 4-Hydrats in das 2,5-Hydrat und dieses Hydrates in das Monohydrat festliegen¹⁾, ist die Temperatur, bei der sich das 1-Hydrat entwässert, noch unsicher.

t°	% CdCl_2	t°	% CdCl_2	t°	% CdCl_2
124	61,0	174	69	218	75,0
154	63,5	188	70	233	77,5
160	64,5	198	71	252	79,0
166	66,0	204	72	303	82,5
169	67,0	208	73	342	85,5
173	68,0	214	74		

Aus dem Verlaufe der spärlich gelegten Löslichkeitskurve haben wir einen Umwandlungspunkt bei 230° geschlossen. Neue Löslichkeitsbestimmungen aber, deren Werte die alten ergänzen, führten zu einer anderen Deutung. Die neuen Werte vgl. obenstehende Tabelle.

Abb. 3 gibt das Konzentrations-Temperaturdiagramm des Systems Wasser-Cadmiumchlorid. Weil bei den früheren Bestimmungen die Werte zu weit auseinander lagen, ist uns der Umwandlungspunkt bei 174° entgangen, und aus demselben Grunde ergab die Extrapolation der vorhandenen Werte einen Knick bei 250° , der nicht zu Recht besteht, weil die Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes einen kontinuierlichen S-förmigen Verlauf hat, was bei der Extrapolation nicht berücksichtigt worden war. Das System hat folgende ausgezeichnete Punkte:

Abb. 3. System $\text{CdCl}_2\text{—H}_2\text{O}$

Ausgezeichnete Punkte	t°	% CdCl_2
Kryohydratischer Punkt, Eis, 4-Hydrat	— 11,5	43,4
Umwandlungspunkt 4-Hydrat, 2,5-Hydrat	— 5	46,2
„ 2,5-Hydrat, 1-Hydrat	34	57,4
„ 1-Hydrat, CdCl_2	174	69,0
Schmelzpunkt von CdCl_2	564	

¹⁾ R. DIETZ, Z. anorg. Chem. 20 (1899), 256.

Cadmiumbromid

Das Tetrahydrat des Cadmiumbromids wandelt sich nicht, wie wir, gestützt auf die Arbeit von DIETZ¹⁾ angenommen hatten, in das Monohydrat, sondern in das wasserfreie Salz um²⁾. Daß auch bei dem isothermen Abbau nicht das Monohydrat, sondern das wasserfreie Salz auftritt, ergibt sich aus der Abbaukurve, Abb. 4, die in der früher³⁾ angegebenen Weise erhalten wurde. Damit aber wird der bei 220° angenommene Umwandlungspunkt unverständlich. Um festzustellen, ob auch hier eine falsche Extrapolation die Umwandlung vortäuschte, wurde die Zahl der Löslichkeitsbestimmungen vergrößert. Folgende Werte wurden neu bestimmt:

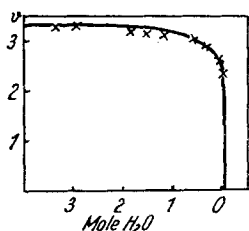


Abb. 4. Abbaukurve von $\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

t°	% CdBr_2	t°	% CdBr_2	t°	% CdBr_2
185	67,2	218	70,1	290	77,5
196	68,0	248	72,5	350	82,9
210	69,1	269	75,0		

Wenn man diese Werte mit den früheren und den von ISHIKAWA gegebenen kombiniert, gelangt man zu der in Abb. 5 gegebenen Löslichkeitskurve. Der Knick bei 220° fällt weg, weil er ohne Berücksichtigung der S-Form der Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes extrapoliert worden ist. Zur Vergleichung ist die analog verlaufende Löslichkeitskurve des wasserfreien Cadmiumjodids beigelegt, bei der auch die S-Form deutlich hervortritt.

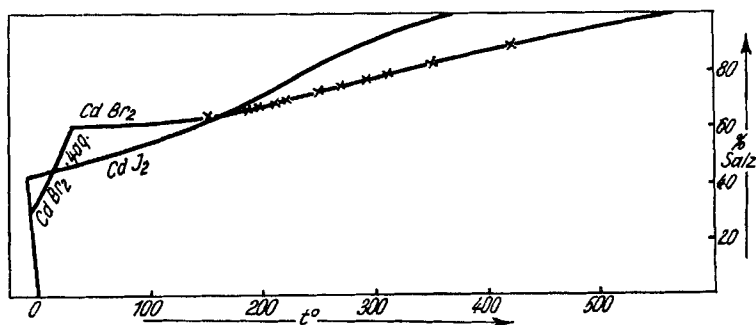


Abb. 5. Löslichkeitskurven von CdBr_2 und CdJ_2

sichtigung der S-Form der Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes extrapoliert worden ist. Zur Vergleichung ist die analog verlaufende Löslichkeitskurve des wasserfreien Cadmiumjodids beigelegt, bei der auch die S-Form deutlich hervortritt.

¹⁾ R. DIETZ, Z. anorg. Chem. **20** (1899), 256.

²⁾ F. ISHIKAWA u. Y. UEDA, Sci. Rep. Tōh. Univ. (1) **22** (1933), 270.

³⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 42.

Das System $\text{H}_2\text{O}-\text{CdBr}_2$ hat folgende ausgezeichnete Punkte:

Ausgezeichnete Punkte	t°	% CdBr_2
Kryohydratischer Punkt, Eis, $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—4,4	33,15
Umwandlungspunkt 4-Hydrat, CdBr_2	36	60,33
Schmelzpunkt CdBr_2	567	

Kieserite

Die bei den angeführten Bestimmungen angewandte Arbeitsmethode gibt nur bei Salzen mit positivem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit brauchbare Werte. Salze, deren Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt, zeigen oft so große Überschreitungen, daß bei ihnen die Methode versagt. Es ist bekannt, daß man die Löslichkeit der nach dem Kieserit benannten Monohydrate der Vitriolsulfate nur in der Art bestimmen kann, daß man sie wochenlang mit der Lösung in Berührung läßt. Je tiefer die Temperatur liegt, um so weniger sind diese Salze befähigt, spontan Salzkeime zu bilden, so daß man nicht zum Ziel kommt, ohne die Lösung zu impfen. Es hat sich aber gezeigt, daß jeder Konzentration der Lösung eine Temperatur entspricht, bei welcher sich der Kieserit spontan ausscheidet, und daß dieser Punkt bei gleichbleibender Erhitzungsgeschwindigkeit innerhalb weniger Temperaturgrade reproduzierbar ist. Man kann also für jeden Kieserit die stabile Löslichkeitskurve und die „Ausscheidungskurve“ ermitteln, wenn man unter letzterer die Kurve versteht, welche die Abhängigkeit der Ausscheidungstemperatur von der Konzentration der Lösung gibt. Bei vorliegenden Versuchen wurde die Erhitzung so geregelt, daß die Temperatur jede Stunde um 100° anstieg.

Um festzustellen, welche Beziehung zwischen der Löslichkeits- und der Abscheidungskurve besteht, wurden diese beiden Funktionen an dem System Magnesiumsulfat-Wasser miteinander verglichen. Die Löslichkeit des Kieserits ist in einer grundlegenden Arbeit von H. L. ROBSON¹⁾ bis zu der Temperatur von 238° hinauf studiert worden. Die Löslichkeits-Temperaturkurve sinkt S-förmig ab. Bei 210° ist die Löslichkeit kleiner als 1%, und sie strebt einem sehr kleinen Endwerte zu. Die Lösung hat eine kritische Temperatur, bei welcher die flüssige Phase verschwindet. Eine solche tritt auf, wenn die flüssige und die gasförmige Phase identisch werden, wenn also entweder die Löslichkeit des Salzes auf 0 absinkt, oder das Salz in die

¹⁾ H. L. ROBSON, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 2772.

Dampfphase übergeht. Daß Salze mit hoch erhitztem Wasserdampf flüchtig sind, hat F. SPILLNER¹⁾ experimentell nachgewiesen.

Bei wechselnden Konzentrationen ergaben sich folgende Temperaturen, bei denen sich der Kieserit spontan ausschied.

t°	% MgSO_4	t°	% MgSO_4	t°	% MgSO_4
125	45	210	30	210	15
165	40	212	25	210	5
182	35	210	20		

Abb. 6a gibt die von ROBSON ermittelte Löslichkeitskurve ausgezogen und die Ausscheidungskurve gestrichelt. Diese verläuft, ebenso wie die Löslichkeitskurve S-förmig, der Mittelschenkel ist aber

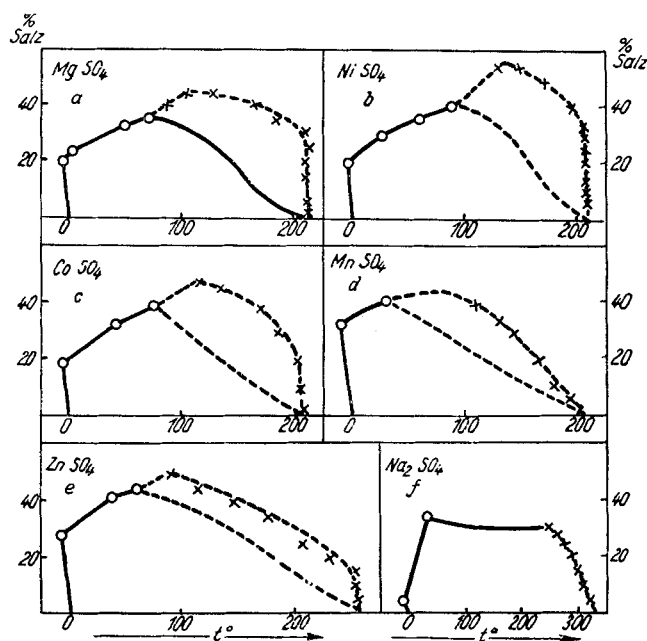


Abb. 6. Löslichkeits- und Ausscheidungskurven von Sulfaten

steiler, nahezu senkrecht. Da der Ausscheidungspunkt nicht tiefer liegen kann als der Löslichkeitspunkt, so fallen bei sehr kleinen Temperaturen die beiden Kurven praktisch zusammen. Extrapoliert man also die Ausscheidungskurve auf verschwindend kleine Werte, so erhält man die Temperatur, bei welcher die Löslichkeit des Kieserits

¹⁾ F. SPILLNER, Chem. Fabr. **13** (1940), 405.

sehr klein ist. Wenn man also die bei tiefen Temperaturen ermittelte Löslichkeitskurve bis zu diesem Grenzpunkte sinngemäß verlängert, so erhält man eine Kurve, die der wahren Löslichkeitskurve sehr nahe kommt.

Um auf diese Weise die Löslichkeitskurven auch anderer Kieserite zu konstruieren, wurden deren Ausscheidungskurven ermittelt. Die Werte sind in folgender Zusammenstellung gegeben.

$$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

t°	% NiSO_4	t°	% NiSO_4	t°	% NiSO_4
150	55,2	195	40	203	25
170	50	203	35	205	10
195	44,2	205	30	205	1

$$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

t°	% CoSO_4	t°	% CoSO_4	t°	% CoSO_4
115	47	170	37,2	205	10
135	45	185	30	205	5
153	41,5	205	20		

Oberhalb von 200° wird sowohl die Lösung des Nickelsulfats, als auch die des Kobaltsulfats farblos, ein Zeichen dafür, daß die Konzentration des gelösten Salzes sehr klein wird.

$$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

t°	% MnSO_4	t°	% MnSO_4	t°	% MnSO_4
107	40	155	25	180	10
132	35	160	20	188	5
141	30	170	15		

$$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

t°	% ZnSO_4	t°	% ZnSO_4	t°	% ZnSO_4
90	50	175	35	255	15
115	45	205	25	250	10
145	40	230	20	255	5

Mit Hilfe dieser Werte wurden die in Abb. 6 b—e gegebenen Diagramme konstruiert. Der wahrscheinliche Verlauf der Löslichkeitskurven ist gestrichelt gezeichnet. Die Umwandlungspunkte sind den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN und den darin noch nicht an-

geführten Arbeiten von CHRÉTIEN und ROHMER entnommen¹⁾. Alle Vitriollösungen zeigen einen kritischen Temperaturpunkt, bei dem die flüssige Phase verschwindet. Besonders bemerkenswert sind die gewaltigen Überschreitungen, welche bei der Ausscheidung der Kieserite auftreten. Da sich diese Salze, wenn sie einmal entstanden sind, nur sehr langsam beim Abkühlen der Lösungen wieder auflösen, so kann man gemischte Salzlösungen von dem größten Teil ihres Vitriolgehaltes dadurch befreien, daß man sie auf etwa 200° erhitzt. Die Kieserite scheiden sich dann gut filtrierbar aus.

Wenn man die Löslichkeitskurven sämtlicher Hydrate eines Salzes kennt, dann kann man das vollständige Zustandsdiagramm des Systems Wasser-Salz aufstellen. Als Beispiel sei das Diagramm des Systems Wasser-Nickelsulfat gegeben, und zwar in

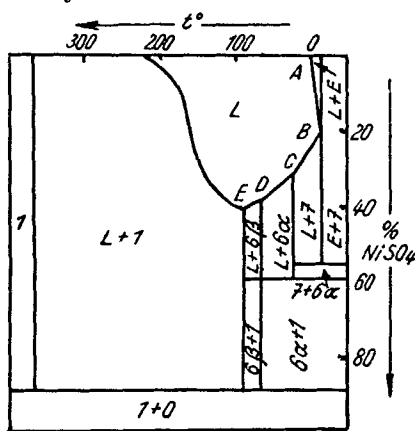


Abb. 7. System $\text{NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$.
t-c-Darstellung

Abb. 7 in der Konzentrations-Temperatur-Projektion, in Abbild. 8 in der Konzentrations-Temperatur-Druck-Darstellung. Da die Dampfdruckkurven der einzelnen Salze und Lösungen noch unbekannt sind, so sind die Druckwerte rein schematisch eingezeichnet. L bedeutet Lösung, E Eis, und die Zahlen geben den Wassergehalt der stabil auftretenden Hydrate an.

Die ausgezeichneten Punkte sind folgende:

Ausgezeichnete Punkte	t °	% NiSO_4
B: Kryohydratischer Punkt, Eis, 7-Hydrat	— 3,15	20,76
C: Umwandlungspunkt 7-Hydrat, 6-Hydrat	29,1	30,4
D: „ 6-Hydrat α, 6-Hydrat β	60,3	36,3
E: „ 6-Hydrat β, 1-Hydrat	84,8	40,8

Die Löslichkeit der geschmolzenen Komponenten des Zweistoffsystems ist unterhalb von 370° einseitig. Das Sulfat löst sich wohl in Wasser, dieses aber ist in geschmolzenem Nickelsulfat unlöslich.

¹⁾ A. CHRÉTIEN und R. ROHMER, Compt. rend. 198 (1934), 92; R. ROHMER, Compt. rend. 209 (1939), 315; 210 (1940), 669; Ann. chim. Phys. [11] 11 (1939), 611.

Dasselbe gilt auch für die übrigen Vitriolsulfate, das Natrium-, Lithium- und Kaliumsulfat, während das Ammoniumsulfat sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt¹⁾.

Bemerkenswert ist es, daß die Kieserite keinen definierten Umwandlungspunkt in die wasserfreien Salze besitzen. Ein solcher ist nur als Vierphasenpunkt möglich, derart, daß das 1-Hydrat mit dem wasserfreien Salz, der Lösung und dem Dampf im Gleichgewicht und der Dampfdruck des Hydrats gleich dem der Lösung wäre. Ein solcher Umwandlungspunkt tritt aber unterhalb der kritischen Temperatur nicht auf, so daß das wasserfreie Salz bei keiner Temperatur in Gegenwart der Lösung beständig ist. Man kann es also aus dem 1-Hydrat nur durch thermischen Abbau in Gegenwart der Dampfphase herstellen. Durch dieses Verhalten unterscheiden sich die Kieserite von anderen Monohydraten, deren Umwandlungspunkt, wie der des Bariumchlorid-Monohydrats, unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers liegt.

Während bei den Kieseriten die Ausscheidungskurven bei viel höheren Temperaturen verlaufen als die Löslichkeitskurven, diese Salze also gewaltige Überschreitungsgebiete aufweisen, die wahrscheinlich darauf hindeuten, daß bei der Bildung der Kieserite aus den höheren Hydraten mit einer Entwässerung auch eine Konstitutionsänderung Hand in Hand geht, liegen bei dem Natriumsulfat die Überschreitungen in engen Grenzen, so daß man die Löslichkeit dieses Salzes nach der synthetischen Methode mit einiger Genauigkeit bestimmen kann. Die Temperaturspanne zwischen der Ausscheidung des Salzes beim Erhitzen der Lösung und seiner Wiederauflösung beim Abkühlen beträgt etwa 4° . Der Mittelwert dieser beiden Temperaturen wurde als die Sättigungstemperatur angenommen. Es ergaben sich folgende Werte:

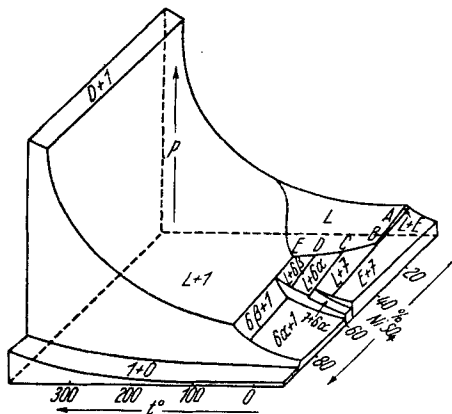


Abb. 8. System $\text{NiSO}_4\text{—H}_2\text{O}$. $t\text{—}p\text{—}c$ -Darst.

¹⁾ A. BENRATH u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 297.

t°	% Na_2SO_4	t°	% Na_2SO_4	t°	% Na_2SO_4
262	28,2	289	20	308	10
275	25	299	15	319	5

Abb. 6f gibt die nach diesen Werten konstruierte Löslichkeitskurve der oberhalb von 235° stabilen hexagonalen Form des wasserfreien Natriumsulfats. J. P. WUITE¹⁾ gibt auf dieser Kurve drei Wertepaare an, von denen zwei (250° , 29,5% und 279° , 25,4%) mit den von mir gefundenen in Einklang stehen, während der dritte (319° , 17,3%) zu hoch liegt. Die Löslichkeitskurve des Natriumsulfats verläuft, ebenso wie diejenige der Kieserite, S-förmig, und der Sulfatgehalt der Lösung ist bei der kritischen Temperatur sehr klein. Bemerkenswert ist, daß WUITE bei der Aufstellung des vollständigen Zustandsdiagramms eine Verdampfbarkeit des Natriumsulfats in Betracht zieht.

Zusammenfassung

Mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen oberhalb von 100° wurden die experimentellen Grundlagen zur Aufstellung der Schmelzpunkts-Konzentrationsdiagramme von Zweistoffsystemen geschaffen, die außer Wasser Chloride oder Sulfate enthalten.

¹⁾ J. P. WUITE, Z. physik. Chem. 86 (1914), 349.

Aachen, Laboratorium für anorganische Chemie und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1941.