Schmelzen der Alkalichloride.¹

Von

S. ŽEMČUŽNY und F. RAMBACH.²

Mit 8 Figuren im Text.

Die Alkalichloride lassen sich nach ihrem Verhalten beim Ausrystallisieren aus wässrigen Lösungen in zwei Gruppen einteilen: 1. Lithium- und Natriumsalze; 2. Kalium-Rubidium- und Cäsiumsalze.

Bezüglich der Chloride des Lithiums und des Natriums herrschen zwei verschiedene Meinungen; so behauptet z. B. RETGERS,³ daß dieselben beim Ausrystallisieren aus wässrigen Lösungen isomorphe Gemische miteinander zu bilden vermögen, während KRICKMEYER⁴ auf Grund seiner experimentellen Untersuchungen den Isomorphismus in Abrede stellt.

GROTH,⁵ indem er den erheblichen Unterschied der Molekularvolumina dieser Salze in Betracht zieht, schließt sich der Anschauung von KRICKMEYER an.

Die zweite Gruppe, d. i. die Chloride des Kaliums, Rubidiums und des Cäsiums, werden allgemein als isomorph angesehen.

Beim Ausrystallisieren aus wässriger Lösung bilden die Glieder der ersten Gruppe nach den Angaben von KRICKMEYER keine isomorphen Gemische mit den Gliedern der zweiten Gruppe; dagegen sind die Verhältnisse bei der Ausscheidung aus Schmelzen etwas anders.

So geben beispielsweise die Haloidsalze des Kaliums und des Natriums beim Ausrystallisieren aus Schmelzen eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen, wie dies die Untersuchungen von N. KURNAKOW und S. ŽEMČUŽNY⁶ gezeigt haben.

¹ Ein Teil dieser Arbeit wurde der Abteilung der russ. phys.-chem. Ges. mitgeteilt. Siehe 38 (1906), 278.

² Aus den Ber. d. St. Petersb. Polyt. Inst. 1909, 12; ins Deutsche übertragen von J. PINSKER-Berlin.

³ GROTH, Chemische Krystallographie 1906, 165.

⁴ GROTH, Chemische Krystallographie 1906, 165.

⁵ GROTH, Chemische Krystallographie 1906, 165.

⁶ N. KURNAKOW und S. ŽEMČUŽNY, Isomorphismus der Kalium- und

Es war daher von Interesse, das Verhalten der Chloride auch der anderen Alkalimetalle bei hoher Temperatur zu untersuchen und nachdem die Bildung fester Lösungen von verschiedener Konzentration festgestellt worden war, die Bildungswärme dieser Lösungen zu ermitteln.

Bei unseren Untersuchungen benutzten wir die reinsten Präparate von Kahlbaum.

Das Gemisch der vorher geglühten Salze wurde in einem Platintiegel, der sich in einem Tontiegel befand, eingetragen; der Raum zwischen den Tiegelwänden wurde mit einer Schicht aus geglühtem, reinen natürlichen Magnesit, dem etwas Chlorkalium und Chlor-natrium zugesetzt war, gefüllt.

Dieser Tiegel wurde mit einem verschiebbaren Deckel mit zwei kreisförmigen Öffnungen zur Einführung des Thermoelementes bedeckt. Das Gesamtgewicht der Salze schwankte zwischen 30—40 g; bei dem Schmelzen von Cäsiumsalzen wurden 25—30 g angewandt. Der Schmelzprozeß wurde in FLETCHERS Gasofen mit einer seitlichen Öffnung für das Gebläse ausgeführt. Zur Vermeidung lokaler Überhitzung und Verflüchtigung der Salze, wurde die Flamme nicht direkt auf den Tiegel, sondern in einen ringförmigen Raum zwischen den Wänden des Tiegels und des Ofens gerichtet; die Verbrennungsprodukte, indem sie eine kreisförmige Bewegung durchmachten, umspielten den Tiegel fast von allen Seiten.

Nach dem Schmelzen wurde in die Masse das Thermoelement eingeführt, der Tiegel mit dem Deckel zugedeckt, die seitliche Öffnung des Ofens mit Asbeststopfen zugemacht und der Ofen selbst oben mit Asbestkarton mit zwei Ausschnitten für das Thermoelement bedeckt.

Die Messungen der Schmelztemperaturen geschah mit Hilfe des Registrierpyrometers von Prof. N. KURNAKOW.¹ Vor jeder Versuchsreihe wurde der Apparat durch Eintragen der Grundlinien auf lichtempfindliches Papier graduirt; als solche dienten die Abkühlungskurven der reinen Metalle: Silber (962°), Antimon (631°), Zink (419°) und des Zinns (232°). Die Empfindlichkeit des Apparates wurde durch Einschaltung eines Ergänzungswiderstandes so abgepaßt, daß

Natriumverbindungen. *Ber. d. Polyt. Inst.* 4 (1905), 227; *Journ. russ. chem. Ges.* 38 (1906), 1; *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 186.

¹ N. KURNAKOW, Eine neue Form des Registrierpyrometers. *Ber. d. Polytechn. Inst.* 1 (1904), 183; *Journ. russ. phys. Ges.* 36 (1904), 84; *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 184.

1 mm der Skalenteile 2.5—3.5°, je nach den Versuchsbedingungen, entsprach.

I. Schmelzen von LiCl + KCl.

Schmelzpunkt von LiCl 614°.

„ „ KCl 790°.

Das Schmelzdiagramm besteht aus zwei Zweigen, die sich im eutektischen Punkte bei 352° schneiden; das Eutektikum entspricht der Zusammensetzung von 40.5 Molekularprozenten KCl + 59.5 Molekularprozenten LiCl.

Die Daten, auf Grund deren das Schmelzdiagramm konstruiert ist, sind in Tabelle 1 wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt, wo auf der Abszissenachse die Konzentrationen der Schmelzen in Molekularprozenten, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Schmelztemperaturen aufgetragen sind.

Tabelle 1.
Schmelztemperatur von Gemischen LiCl + KCl.

Molekular- prozente	Beginn der Krystallisation	Eutektisches Halten	Bemerkung
LiCl	614	—	Molekulare Depression
1.85 KCl	605.5	350	LiCl 4.5° — 4.3°
6.85	582	350	
12.81	552	351	
19.30	512	352	
24.80	477	352	
30.60	435	352	
35.54	395	352	
40.47	352	352	Eutektischer Punkt
44.70	390	352	
51.40	448	352	
56.10	492	352	
61.66	539	352	
68.08	594	352	
76.28	653	351	
86.17	713	350	
95.00	764	349	Molekulare Depression
KCl	790		KCl 4.9° — 4.8°

Der Schmelzpunkt des Lithiumchlorids wurde von uns zu 614° erhalten, welcher Wert den Bestimmungen von CARNELLEY¹ 602° ± 5

¹ CARNELLEY, *Journ. chem. Soc.* 29 (1876), 489.

und von GÜNTZ¹ ziemlich nahe kommt. GÜNTZ bestimmte auch noch die Schmelztemperaturen von LiCl + KCl-Gemischen und fand, daß die niedrigste Schmelztemperatur dem Gemische von der Zusammensetzung 2 KCl.LiCl zukommt, das bei 350° schmilzt.

Auf den Abkühlungskurven des betreffenden Systems tritt das eutektische Halten sofort beim Zusatz einer geringen Menge der

Fig. 1.

anderen Komponente zu der reinen Substanz auf; dasselbe weist die größte Dauer bei 40.5 Molekularprozenten KCl auf und läßt sich fast bis zu den Ordinaten, die den Schmelztemperaturen der reinen Salze entsprechen, verfolgen.

Hieraus muß gefolgert werden, daß im betreffenden System sich keine feste Lösungen bilden und daß beide Komponenten beim Auskristallisieren aus wässrigen Lösungen sich in reinem Zustande

¹ GÜNTZ, *Zeitschr. angew. Chem.* 1898, 158; *Chem. Centrbl.* 1898 I, 600.

ausscheiden. Die molekulare Schmelzpunktserniedrigung für Lithiumchlorid als Lösungsmittel schwankt zwischen $4.5-4.3^{\circ}$; ist aber Chlorkalium Lösungsmittel, so beträgt seine molekulare Depression, berechnet auf 1 Molekül LiCl in 100 Molekülen KCl, $4.9-4.8^{\circ}$.

Ein Gemisch von der eutektischen Zusammensetzung läßt sich wegen seiner Leichtschmelzbarkeit (Schmelzpunkt 352°) mit Vorteil als Schutzschicht beim Arbeiten mit solchen Metallen anwenden, die sich bei Temperaturen oberhalb $400-500^{\circ}$ oxydieren und bei denen die Anwendung schwerschmelzbarer Salze nicht geeignet ist. In unserem Laboratorium bedienten wir uns mehrfach dieses Gemisches als Bad, in das verschiedene Metallschmelzen zwecks Abschrecken eingetragen wurden.

II. Schmelzen von LiCl + RbCl.

Schmelzpunkt von LiCl 614° .
 „ „ RbCl 726° .

Das Analogon des Kaliums-Rubidium, das ebenso wie Lithium der graden Reihe der 1. Gruppe des periodischen Systems angehört, gibt ein völlig analoges Schmelzdiagramm.

Tabelle 2.
 Schmelzpunkte von Gemischen LiCl + RbCl.

Molekular- procente	Beginn der Krystallisation	Eutektisches Halten	Bemerkung
LiCl	614	—	Molekulare Depression LiCl $4.3^{\circ} - 4.1^{\circ}$
2.19 RbCl	604.5	311	
7.74	579.5	312	
15.96	535	312	
23.79	484	312	
28.10	450	312	
33.07	415	312	
38.85	356	312	
44.75	312	312	Eutektischer Punkt
51.59	368	312	Molekulare Depression RbCl $4.6^{\circ} - 4.3^{\circ}$
59.10	453	312	
66.77	527	312	
74.56	586	312	
82.10	635	311	
89.05	672	311	
95.92	706.5	310	
RbCl	726		

Dasselbe besteht aus zwei Zweigen, die sich im eutektischen Punkte bei 44.75 Molekularprozenten RbCl + 55.25 Molekularprozenten LiCl schneiden. Die Schmelztemperatur, die diesem Punkte entspricht, beträgt 312° ; sie ist also etwas niedriger als beim System LiCl + KCl.

Fig. 2.

Der Schmelzpunkt des Rubidiumchlorids wurde von uns zu 726° gefunden, was um ein geringes von der von CARNELLEY¹ angegebenen Zahl $t = 710^{\circ}$ abweicht.

Die Abkühlungskurven haben je zwei Haltepunkte: der eine, bei variabler Temperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, entspricht der Krystallisation einer der Komponenten des Systems; der zweite bei konstanter Temperatur entspricht der Erstarrung des Eutektikums.

¹ CARNELLEY, *Journ. Chem. Soc.* **33** (1878), 273.

Das eutektische Halten tritt sofort auf; dasselbe ist bemerkbar bei 2.19 Molekularprozenten RbCl auf dem einen Zweige des Diagrammes und bei 4.08 Molekularprozenten LiCl auf dem anderen Zweige; seine maximale Dauer erreicht es bei 44.75 Molekularprozenten RbCl und verschwindet bei der Ordinate, die den Erstarrungstemperaturen der reinen Komponenten des Systems entspricht.

Ein derartiger Charakter der Abkühlungskurven deutet darauf, daß hier sich keine festen Lösungen bilden, wie es auch beim System KCl + LiCl beobachtet wurde.

Die molekulare Schmelzpunktserniedrigung des Lithiumchlorids beträgt 4.3—4.1°; ist dagegen Rubidiumchlorid Lösungsmittel, so schwankt seine molekulare Depression zwischen 4.6—4.3°.

Beim Arbeiten mit Chlornrubidium muß der Schmelzprozeß vorsichtig ausgeführt werden, denn sonst kann das Salz sich beim Überhitzen verflüchtigen.

III. Schmelzen von LiCl + NaCl.

Schmelzpunkt von LiCl	614°.
„ „ NaCl	819°.

Die Abkühlungskurven der Schmelzen dieses Systems weisen keine eutektischen Haltepunkte auf, die Erstarrung findet in einem gewissen Temperaturintervalle statt. Ein solches Aussehen der Abkühlungskurven weist auf die Existenz fester Lösungen von verschiedenen Konzentrationen hin.

Der Beginn der Erstarrung tritt auf den Abkühlungskurven sehr scharf hervor; weiterhin zeigen die Kurven eine charakteristische Neigung und biegen nach unten um; das Ende der Erstarrung läßt sich besonders bei den chlornatriumreichen Schmelzen nur annähernd bestimmen.

Das Schmelzdiagramm stellt eine kontinuierliche Kurve dar, die bei 27 Molekularprozenten NaCl und bei 552° ein Minimum besitzt; ihrem Aussehen nach darf es dem Typus III der Roozeboomschen Klassifikation angehören.

Auf den Abkühlungskurven dieses Systems unterhalb der Temperaturen des Erstarrungsendes lassen sich noch sekundäre in Form mehr oder minder scharfer Wellenzüge beobachten, die erst im festen Zustande auftreten. Die maximale Intensität dieser Umwandlungen entspricht einem Gehalt von 35—40 Molekularprozenten

Tabelle 3.
Schmelztemperaturen LiCl + NaCl.

Molekular- prozente	Beginn der Krystallisation	Ende der Krystallisation	Haltepunkte im festen Zustande	Bemerkung
LiCl	614			
2.36 NaCl	608	602		
8.83	590	580		
16.22	570	562		
22.56	557	554	294	
27.00	552	552	300	Minimum
29.16	554	552	305	
34.75	564	556	314	
40.96	585	567	312	
48.93	612	586	303	
54.32	635	605	300	
60.60	660	617		
66.80	686	640		
74.40	716	665		
81.34	743	695		
89.72	776	735		
96.02	803.5	782		
NaCl	819			

NaCl (bei $t = 312-314^{\circ}$); je weiter man sich von dieser Zusammensetzung entfernt, desto kürzer wird die Dauer des Haltens und dementsprechend findet eine Temperaturerniedrigung statt. Die äußersten Grenzen dieser Umwandlungen, die sich experimentell ermitteln ließen, entsprechen 22.5 Molekularprozenten NaCl bei 294° und 54.3 Molekularprozenten NaCl bei 300° . Die Temperaturänderungen dieser Umwandlungen in Abhängigkeit von der Konzentration ist im Diagramm durch die Kurve LN dargestellt.

Diese Haltepunkte sind anscheinend durch den Zerfall der festen Lösungen, begleitet von Wärmeentwicklung bedingt, wie dies auch bei dem Systeme KCl + NaCl der Fall ist, was durch das äußerliche Aussehen der Schmelzen, die aus durchsichtigen trübe werden, bestätigt wird.

Die molekulare Schmelzpunktserniedrigung von Chlornatrium beträgt $3.8-3.7^{\circ}$; diejenige des Chlorlithiums -2.5° , also bedeutend geringer als bei den Systemen LiCl + KCl, LiCl + RbCl

(4.5—4.1°), bei denen keine festen Lösungen vorkommen und die Depression als normal angesehen werden kann.

Fig. 3.

IV. Schmelzen von RbCl + KCl.

Schmelzpunkt von RbCl 726°.

„ „ KCl 790°.

Das Schmelzdiagramm dieses Systems stellt eine kontinuierliche Linie dar, die bei der Ordinate des Schmelzpunktes von Chlorrubidium beginnt, zuerst fast horizontal verläuft und nachher langsam bis zu der entsprechenden Ordinate des Chlorkaliums steigt.

Auf den Abkühlungskurven sind keine eutektischen Haltepunkte

Tabelle 4.
Schmelztemperaturen RbCl + KCl.

Molekular- procente	Beginn der Krystallisation	Ende der Krystallisation	Bemerkung
RbCl	726		
3.09 KCl	726.5	726	
8.95	727	726	
15.55	728	726	
24.18	732	728	
32.94	736	730	
42.68	740	731	
50.75	744	735	
60.35	750	738	
70.00	755	743	
79.20	762	750	
90.25	776	767	
97.76	786.5	782	
KCl	790		

zu beobachten, die Schmelze erstarrt in einem gewissen Temperaturintervall. Ein derartiger Charakter der Abkühlungskurven weist auf

Fig. 4.

die Bildung fester Lösungen oder isomorpher Gemische in allen Verhältnissen hin und das Schmelzdiagramm kann dem Typus I der Roozeboomschen Klassifikation angehören.

Diese Schlusfolgerung wird durch die Struktur der Schmelzen bestätigt; dieselben sind vollkommen durchsichtig und ihrem Aussehen nach unterscheiden sie sich durchaus nicht von den reinen Substanzen im Gegensatz zu denjenigen Schmelzen, die solchen Systemen entsprechen, welche keine feste Lösungen geben, wie z. B. $\text{KCl} + \text{LiCl}$, $\text{RbCl} + \text{LiCl}$. Diese letzteren sind undurchsichtig und ihre einzelnen Strukturelemente lassen sich selbst mit bloßem Auge erkennen.

Im Gegensatz zu den festen Lösungen von $\text{KCl} + \text{NaCl}$, $\text{LiCl} + \text{NaCl}$ zerfallen die festen Lösungen des betrachteten Systems nicht, werden mit der Zeit nicht trübe und stellen somit den Übergang zu den eigentlichen isomorphen Gemischen dar.

Die Schmelztemperatur des Rubidiumchlorids ändert sich bei Zugabe von Chlorkalium sehr wenig; wie aus der Tabelle ersichtlich, verursacht ein Zusatz von etwa 9 Molekularprozenten KCl eine Temperaturerhöhung von 1° . Die molekulare Depression von Chlorrybodium ist also im betreffenden Falle eine negative und beträgt $(-)0.15$ bis 0.11° . Die molekulare Depression von Chlorkalium schwankt zwischen 1.4 — 1.3° . Dieser Wert ist bedeutend geringer als im Falle, wo sich keine feste Lösung bildet, wo also bei der Erstarrung der Schmelze das Chlorkalium rein auskrystallisiert, wie z. B. beim System $\text{KCl} + \text{LiCl}$, bei dem die Depression für Chlorkalium 4.9 — 4.8° beträgt.

V. Schmelzen von $\text{RbCl} + \text{NaCl}$.

Schmelzpunkt von RbCl		726° .
„ „ NaCl		819° .

Das Schmelzdiagramm besteht aus zwei Zweigen, die sich im eutektischen Punkt schneiden.

Die Abkühlungskurven haben je zwei Haltepunkte. Der eine bei variabler Temperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung entspricht der Krystallisation einer der Komponenten aus der flüssigen Phase, der zweite bei konstanter Temperatur entspricht der Krystallisation des Eutektikums. Dieser Haltepunkt tritt sofort beim Zusatz einer der Komponenten zur zweiten auf.

Tabelle 5.

Schmelztemperaturen RbCl + NaCl.

Molekular- prozent	Beginn der Krystallisation	Eutektische Haltepunkte	Bemerkung
RbCl	726		Molekulare Depression RbCl 4.4° — 4.0°
5.00 NaCl	703	541	
15.60	653	541	
22.85	630	541	
29.30	600	541	
34.68	580	541	
39.60	560	541	
43.16	548	541	
45.04	541	541	Eutektischer Haltepunkt
47.00	547	541	Molekulare Depression NaCl 4.3° — 4.1°
50.00	564	541	
54.15	583	541	
59.69	620	541	
65.00	641	541	
71.00	678	541	
76.05	709	541	
81.90	736	541	
88.20	758	540	
95.17	798	540	
98.30	811.5	540	
NaCl	819		

Die Dauer des eutektischen Haltens ändert sich mit der Zusammensetzung; sie wird Null bei den Ordinaten, die den Krystallisationstemperaturen der reinen Komponenten des Systems entsprechen, und erreicht ihren Maximalwert bei 54.96 Molekularprozenten RbCl und bei $t = 541^{\circ}$ im Punkte c ; dieser Punkt ist also der eutektische des Schmelzdiagrammes.

Die Struktur der Schmelzen unterscheidet sich von der des vorangehenden Systems: Die Schmelzen sind undurchsichtig, steinförmig, was durch die Anlagerung der beiden abgeschiedenen Komponenten bedingt ist. Es wurde ein Schliff von einer Schmelze mit 39 Molekularprozenten NaCl hergestellt. Die mikroskopische Untersuchung zeigte die Ausscheidungen von Chlorrybidium in Form abgerundeter Körner oder dendritartiger Bildungen, eingelagert in der Masse der charakteristischen eutektischen Struktur. Das Bild erinnert an die Mikrophotographien, welche an Schliffen der Schmelzen

KCl + AgCl, KCl + K_2CrO_4 gemacht worden und in der Abhandlung „Schmelzen von Chlorkalium“ wiedergegeben sind.¹

Die molekulare Depression von RbCl beträgt $4.4-4.0^\circ$ und die des NaCl = $4.3-4.1^\circ$.

Fig. 5.

VI. Schmelzen von RbCl + CsCl.

Schmelzpunkt von RbCl 726° .

„ „ CsCl 646° .

Die Schmelztemperatur von Cäsiumchlorid wurde von uns zu 646° ermittelt, was etwas von der Angabe von CARNELLEY² $t = 631^\circ$ abweicht. Die Untersuchung der Abkühlungskurve des Chlorcäsiums

¹ S. ŽEMČUŽNY, Schmelzen von Chlorkalium. *Ber. d. Polytechn. Inst.* 6 (1906), 443; *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 38 (1906), 1135; *Z. anorg. Chem.* 57 (1908), 267.

² CARNELLEY und CARLETON WILLIAMS, *Journ. Chem. Soc.* 37 (1880), 125.

Tabelle 6.
Schmelztemperatur von RbCl + CsCl.

Molekularprocente	Beginn der Krystallisation	Ende der Krystallisation	Polymorphe Umwandlung
CsCl	646		451
3.00 RbCl	641	638	446
5.71	637	636	440
11.5	635	635 (Minimum)	435
11.95	635	635	433
17.91	639	636	
23.97	641	637	
32.95	644	640	
46.92	652	647	
59.85	671	660	
74.86	689	678	
87.87	709	698	
94.11	716.5	710	
96.88	721	717	
RbCl	726		

deutet auf einen sekundären Haltepunkt in festem Zustande bei $t = 451^\circ$, was wohl auf die Existenz einer polymorphen Modifikation des Chlorcäsiums zurückzuführen ist; dieser Haltepunkt weist eine ziemlich große Dauer auf.

Zur Bestimmung des Verhältnisses der Schmelzwärme zu der Umwandlungswärme wurden vier Versuche gemacht und je zweimal die Abkühlungskurven von 20 und 25 g Chlorcäsium aufgenommen. Da sowohl die Schmelz- wie auch die Umwandlungswärme der Dauer des Haltens und der Abkühlungsgeschwindigkeit proportional ist, so ist gemäß der Formel von TAMMANN¹

$$Q = c \cdot l \cdot \frac{dT}{dz} \text{ für die Schmelzwärme,}$$

$$Q_1 = c \cdot l_1 \cdot \frac{dT_1}{dz_1} \text{ für die Umwandlungswärme,}$$

wo c ein Proportionalitätsfaktor,

l die Dauer des Haltens,

$\frac{dT}{dz}$ die Abkühlungsgeschwindigkeit ist.

¹ TAMMANN, Z. anorg. Chem. **43** (1905), 219.

Hieraus ergibt sich:

$$\frac{Q_1}{Q} = \frac{l_1 \frac{dT_1}{dz_1}}{l \frac{dT}{dz}}$$

In unserem Falle ist

$$\frac{Q_1}{Q} \text{ für } 25 \text{ g CsCl} = 0.36,$$

$$\frac{Q_1}{Q} \text{ für } 20 \text{ g CsCl} = 0.34,$$

$$\frac{Q_1}{Q} = 0.35.$$

Fig. 6.

Es entwickelt sich somit beim Übergang von α CsCl in die andere Modifikation β CsCl eine beträchtliche Wärmemenge, die nahezu ein Drittel der Schmelzwärme ausmacht.

Das Schmelzdiagramm stellt eine kontinuierliche Linie dar, die ein Minimum bei 11.5 Molekularprozenten RbCl bei 440° besitzt; seinem Charakter nach darf es dem Typus III der Roozeboom'schen Klassifikation angehören.

Der der polymorphen Umwandlung des Chlorcäsiums entsprechende Haltepunkt verschwindet auf den Abkühlungskurven bei einer verhältnismäßig kleinen Konzentration, nämlich bei etwa 12 Molekularprozenten RbCl.

Die molekulare Depression CsCl beträgt 1.6—1.5°; für RbCl ergibt sich derselbe Wert 1.6—1.5°.

VII. Schmelzen von CsCl + KCl.

Schmelzpunkt von CsCl 646°.
 „ „ KCl 790°.

Das Schmelzdiagramm stellt eine kontinuierliche Kurve dar, die bei 616° und bei der Konzentration von 34 Molekularprozenten KCl ein Minimum aufweist.

Die Abkühlungskurven der Schmelzen verschiedener Konzen-

Tabelle 7.

Schmelztemperatur von CsCl + KCl.

Molekular- prozente	Beginn der Krystallisation	Ende der Krystallisation	Polymorphe Umwandlung	Bemerkung
CsCl	646	—	451	
3.17 KCl	642.5	640	446	
6.00	639.5	635	441	
11.46	633	623	437	
18.08	625	618	—	
25.11	620	618	—	
33.96	616	616	—	Minimum
48.27	625	618	—	
59.93	655	637	—	
70.31	690	666	—	
83.97	729	712	—	
93.13	769.5	752	—	
96.59	780	770	—	
KCl	790	—	—	

trationen haben nirgends eutektische Haltepunkte; der Erstarrungsprozess erfolgt in einem gewissen Temperaturintervalle. Der Beginn der Erstarrung zeigt sich auf den Abkühlungskurven ziemlich deutlich, das Ende der Erstarrung dagegen läßt sich durch den Wendepunkt nur annähernd feststellen.

Fig. 7.

Ein solches Aussehen der Abkühlungskurven deutet hier auf die Existenz fester Lösungen von verschiedenen Konzentrationen, das Schmelzdiagramm dürfte seinem Charakter nach dem Typus III der Roozeboomschen Klassifikation angehören.

Chlorcäsium zeigt, wie schon erwähnt, eine polymorphe Umwandlung bei $t = 451^{\circ}$; ein Zusatz von Chlorkalium erniedrigt die Umwandlungstemperatur und gleichzeitig hiermit nimmt die Intensität

des Haltens auf der Abkühlungskurve sehr rasch ab; bei 11.5 Molekularprozenten KCl ist diese Umwandlung sehr undeutlich und bei weiterer Zugabe von KCl verschwindet sie vollständig.

Die molekulare Schmelzpunktserniedrigung des Chlorcäsiums beträgt 1.1°; für Chlorkalium schwankt dieser Wert zwischen 2.8 bis 2.9°.

VIII. Schmelzen von CsCl + NaCl.

Schmelzpunkt von CsCl 646°.

„ „ NaCl 819°.

Das Schmelzdiagramm besteht aus zwei Zweigen, die sich im eutektischen Punkte bei 493° schneiden; das Eutektikum entspricht der Zusammensetzung von 34.5 Molekularprozenten Chlornatrium.

Tabelle 8.

Schmelztemperatur von CsCl + NaCl.

Molekular- prozente	Beginn der Krystallisat.	Eutekt. Halten	Polymorphe Umwaudlung	Bemerkung
CsCl	646	—	451	Molekulare Depression 4.2°
3.21 NaCl	632	485	451	
6.01	619	487	451	
12.24	584	490	451	
18.15	560	493	451	
24.44	535	493	451	
28.00	516	493	451	
33.00	496	493	451	
34.50	493	493	451	Eutektischer Punkt
40.00	516	493	451	Molekulare Depression 4.2° — 4.1°
50.00	580	493	451	
60.00	638	493	451	
72.00	701	493	451	
88.00	772	493	451	
94.00	792.5	490	450	
97.16	806.5	490	447	
NaCl	819	—	—	

Die Abkühlungskurven von Schmelzen verschiedener Konzentrationen haben je drei Haltepunkte: der eine (bei veränderlicher Temperatur als Funktion der Zusammensetzung) entspricht dem Ausrystallisieren einer der Komponenten des Systems aus der flüssigen Phase; der zweite (der eutektische) bei 493°; der

dritte tritt in festem Zustande bei 450° auf und entspricht der polymorphen Umwandlung des Chlorcäsiums.

Da in diesem Systeme sich keine festen Lösungen bilden, so scheidet sich bei der Krystallisation das Chlorcäsium rein aus, die Temperatur seiner polymorphen Umwandlung bleibt konstant und

Fig. 8.

die Umwandlung selbst läßt sich bis zu der Ordinate verfolgen, die der Krystallisationstemperatur des reinen Chlornatriums entspricht.

Die molekulare Depression des Chlorcäsiums beträgt 4.2° ; die des Chlornatriums $4.3-4.1^{\circ}$.

Ersetzt man Natrium durch Lithium, so erhält man ein den Schmelzen des Chlorrubidiums analoges Schmelzdiagramm $\text{CsCl} + \text{LiCl}$, das durch Fehlen von festen Lösungen charakteristisch ist.

Der eutektische Punkt liegt bei etwa 316° bei einem Gehalt der Schmelze von 60 Molekularprozenten LiCl.

Die CsCl + LiCl-Schmelzen erleiden, zum Unterschied von den Natriumschmelzen, bei $355\text{--}360^{\circ}$ eine gewisse Umwandlung, die sich durch das Vorhandensein eines Übergangspunktes auf dem Schmelzdiagramme kennzeichnet. Diese Umwandlung ist dadurch bemerkenswert, daß sie von einer intensiven Farbenänderung begleitet ist.

Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen zuerst zu einer undurchsichtigen Masse; beim weiteren Abkühlen läßt sich das Auftreten eines dunklen Ringes beobachten, der von der Peripherie zum Mittelpunkt verläuft. Die Schmelzen werden dunkel und bei einem Gehalt von 25—30 Molekularprozenten CsCl — vollkommen schwarz. Da das Wesen dieser Übergänge noch nicht aufgeklärt ist, so erlauben wir uns vorläufig eine kurze Mitteilung zu machen; nächstens werden wir auf dieses System ausführlicher eingehen.

Die beim Studium der oben beschriebenen Systeme erhaltenen Resultate zeigen, daß die Chloride der untersuchten Alkalimetalle sich in zwei Gruppen einteilen lassen: einerseits die Chloride des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, die Gemische in allen Verhältnissen liefern, — andererseits Lithium- und Natriumchlorid, die bei hoher Temperatur eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen bilden, welche bei niedriger Temperatur zerfallen. Die Lithium- und Natriumsalze geben keine festen Lösungen mit den Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen; deren Schmelzdiagramm besteht aus zwei Zweigen, die sich im eutektischen Punkte schneiden. Eine Ausnahme hiervon machen die Chloride des Natriums und des Kaliums, allein die aus derselben gebildeten festen Lösungen zerfallen, sobald eine Temperaturerniedrigung eintritt.

Unsere Resultate stimmen mit den am Anfange unserer Abhandlung angeführten Schlüssen von GROTH über den Isomorphismus dieser Salze vollkommen überein.

Die molekularen Depressionen der Alkalichloride haben verschiedene Werte je nach dem Charakter ihrer binären Schmelzdiagramme.

Aus der angeführten Tabelle geht hervor, daß im Falle, wo die Depressionen als normal angesehen werden können, d. i. beim Fehlen fester Lösungen, die Werte dieser Depressionen für jedes einzelne Salz in ziemlich engen Grenzen schwanken und bei sämtlichen fünf untersuchten Salzen zwischen 4.2—4.8 liegen.

Tabelle 9.
Molekulare Depressionen.

Lösungs- mittel	Gelöste Substanz	Molekulare Depression	Bemerkung
LiCl 614°	KCl	4.5°—4.3°	Fehlen fester Lösungen
	RbCl	4.3°—4.1°	
	CsCl	4.4°—4.3°	
	NaCl	2.5°	
NaCl 819°	LiCl	3.8°—3.7°	Ununterbrochene feste Lösungen
	KCl	2.7°	
	RbCl	4.3°—4.1°	
	CsCl	4.2°—4.1°	
KCl 790°	AgCl	4.9°	Fehlen fester Lösungen
	K ₂ CrO ₄	4.7°	
	K ₂ Cr ₂ O ₇	4.9°	
	LiCl	4.9°—4.8°	
	NaCl	2.6°	Ununterbrochene feste Lösungen
	RbCl	1.4°	
	CsCl	2.9°—2.8°	
RbCl 726°	LiCl	4.6°—4.3°	Fehlen fester Lösungen
	NaCl	4.4°—4.0°	
	KCl	(—) 0.15°·0.11°	
	CsCl	1.6°—1.5°	
CsCl 646°	LiCl	4.3°—4.1°	Fehlen fester Lösungen
	NaCl	4.2°	
	KCl	1.1°	
	RbCl	1.6°—1.5°	

Auf Grund dieser Depressionen läßt sich nach der VAN'T HOFF-
schen Formel

$$K = 0.02 \frac{T^2}{M \cdot W} \text{ oder } W = 0.02 \frac{T^2}{K \cdot M}$$

die Schmelzwärme der Chloride berechnen. In dieser Formel
bedeutet:

- K die molekulare Depression,
- T die absolute Schmelztemperatur,
- W die Schmelzwärme von 1 g der Substanz,
- M das Molekulargewicht,
- MW die molekulare Schmelzwärme.

Setzt man in dieser Formel die entsprechenden Werte ein, so erhält man

	T	W	$M W$
NaCl ¹	1092°	97 cal	5674 cal
LiCl	887	86	3655
KCl	1063	63	4693
RbCl	999	38	4594
CsCl	919	24	4044

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß bei den Gruppen der miteinander isomorphen Chloride von Kalium, Rubidium und Cäsium, sowohl die Schmelztemperaturen, wie auch die Schmelzwärme mit zunehmendem Atomgewicht abnehmen.

Bildungswärme fester Lösungen.

Die Bestimmungen der Lösungswärme von Schmelzen der Haloidsalze des Kaliums und Natriums ergaben, daß die festen Lösungen dieser Salze unter einer erheblichen Wärmeabsorption entstehen.

Die von OSTWALD und nachher von BEKETOW gemachten Beobachtungen sind somit vollkommen bestätigt worden und fanden eine Erklärung in den Untersuchungen von N. KURNAKOW und S. ŻEMCZUŻNY.²

Unsere Aufgabe bestand darin, diese Untersuchungen auf die anderen Haloidsalze auszudehnen, um einen Begriff über die bei Bildung fester Lösungen absorbierte Wärmemenge zu erhalten.

Zu diesem Zwecke benutzten wir folgende Systeme:

Die letzten zwei Systeme sind neuerdings in unserem Laboratorium von J. WŻESNJEWSKI untersucht worden. Das Schmelzdiagramm deutet auf die Existenz einer ununterbrochenen Reihe fester

¹ W. PLATO gibt auf Grund des Studiums der Abkühlungskurven geschmolzener Salze für NaCl 123.5 cal, für KCl 88 cal an. *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 724.

² N. KURNAKOW u. S. ŻEMCZUŻNY, Isomorphismus von Kalium- und Natriumverbindung. *Ber. d. Polytechn. Inst.* 4 (1905), 227; *Journ. russ. chem. Ges.* 38 (1906), 1; *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 88.

Lösungen, gebildet nach dem Typus III der Roozeboomschen Klassifikation.

Außerdem unternahmen wir die Messungen der Lösungswärme von $\text{CsCl} + \text{KCl}$, $\text{CsCl} + \text{RbCl}$, mußten sie aber bald aufgeben: die Existenz einer zweiten Modifikation des Cäsiumchlorids verdunkelte die Sache, zumal diese Umwandlung nicht stets vollständig verläuft.

Die Schmelzen wurden in folgender Weise hergestellt. Da feste Lösungen von Kalium- und Natriumchlorid bei Temperaturerniedrigung rasch zerfallen, so mußte ein energisches Abschrecken vorgenommen werden, um die Zersetzung der festen Lösung zu verhindern. Zu diesem Zwecke wurden die geschmolzenen Salze in eine im Schnee stehende Platinschale gegossen und darauf eine andere mit einer Kältemischung gefüllte Schale sofort gestellt.

Indessen ist ein solches Abschrecken nur für Schmelzen von solchen Konzentrationen geeignet, die sehr nahe an das Minimum der Schmelzkurve liegen, wo die Zusammensetzung der flüssigen und festen Phase die gleiche ist und wo das Abschrecken keine wesentlichen Veränderungen in der Zusammensetzung der festen Lösungen hervorrufen kann.

Bei den Schmelzen von anderer Konzentration ist die Zusammensetzung der primär abgeschiedenen Krystalle häufig sehr verschieden von der flüssigen Phase; kühlt man die Schmelze schnell ab, so gleicht sich die Konzentration in der festen Lösung nicht aus, es wird eine inhomogene feste Lösung erhalten, deren Lösungswärme allgemein der Zusammensetzung nicht entsprechen wird. Es ist daher in solchen Fällen besser, die flüssige Masse in eine angewärmte Platinschale einzugießen, bei einer Temperatur etwas unterhalb des Erstarrungspunktes stehen lassen und erst dann schnell abschrecken, indem man die Platinschale in Eis eintaucht und gleichzeitig mit einer mit Eis gefüllten Schale bedeckt. Nach der Abkühlung dürfen die Salze nicht längere Zeit liegen bleiben, damit sie vor der calorimetrischen Messung die Zimmertemperatur annehmen sollen, denn sonst wird ein teilweiser Zerfall der festen Lösungen stattfinden. Damit aber das Salz dieselbe Temperatur wie das Calorimeter haben, wandten wir folgendes Verfahren an.

Das Salz wurde in einer großen Reibschale, die sich vorher im Calorimeterzimmer befand, zerrieben; bei dieser Operation nimmt das Salz fast die Temperatur der Reibschale an. Nach dem Zerreiben wird das Salz auf ein Uhrglas geschüttet, in den Exsiccator

gelegt und von Zeit zu Zeit mit einem Thermometer solange durchgerührt, bis es fast die Zimmertemperatur zeigte.

Die Schmelzen solcher festen Lösungen, deren Abkühlungskurven auf keinen Zerfall deuten, erfordern kein Abschrecken und wurden bei üblicher Abkühlung verwendet.

Salze, die rasch Wasser anziehen, wurden nach dem Erkalten in eine auf dem Sandbade bis zu 200° erhitzten Reibschale eingetragen und heiss zerrieben.

Die Wärmemessungen wurden in einem vergoldeten aus Messing hergestellten Calorimeter mit einem Schraubenrührer, der mit Hilfe eines Elektromotors in Bewegung gesetzt wird, ausgeführt. Das in 0.01° eingeteilte Thermometer wie auch das Calorimeter stammen von Golaz (Paris).

Das Calorimeter befand sich in einem geräumigen Schrank mit Glaswänden; die Beobachtungen wurden mit Hilfe eines Fernrohres gemacht. Fernrohr und Elektromotor befanden sich außerhalb des Schrankes, Reibschale, Uhrglas und Exsiccator im Inneren.

Bei jeder Bestimmung war im Calorimeter fast die gleiche Menge Wasser 1035—1045 ccm.

Von den Salzen wurde jedesmal soviel abgewogen, dass eine Konzentration von 1 Molekül Salz in 100 Molekülen Wasser erhalten wurde. So wurde z. B. 74.5 g KCl auf 1800 g Wasser ($100\text{H}_2\text{O}$). Von einer Schmelze mit 25 Molekularprozenten NaCl wurden $0.75 \cdot 74.5 \text{ KCl} + 0.25 \cdot 58.5 \text{ NaCl}$ auf $100\text{H}_2\text{O}$ angewandt.

Die calorimetrischen Daten wurden nach REGNAULT-PFAUNDLER korrigiert.

Die Wärmekapazität der Lösungen wurde mittels einer Quecksilbercalorifere bestimmt; der erhaltene Wert weicht von dem berechneten nicht erheblich ab.

Zuerst hatten wir außer der Lösungswärme von Schmelzen auch die Lösungswärme mechanischer Gemische von derselben Zusammensetzung bestimmt; es ergab sich, dass die erhaltenen Werte sehr wenig von den als arithmetische Mittel berechneten abweichen.

Die von uns erhaltenen Daten sind in Tabelle 10 zusammengefasst; jede Zahl ist das Mittel zweier Messungen. Die Bildungswärme Q ist erhalten als Differenz zwischen der Lösungswärme mechanischer Gemische und der Schmelze.

In der Tabelle ist die Lösungswärme der reinen Salze nicht angeführt. Wir erhielten folgende Werte:

NaCl — 1220 cal, KCl — 4433, RbCl — 4370
für je 1 Molekül auf 100 Moleküle Wasser.

Tabelle 10.
Bildungswärme fester Lösungen.

Molekular- prozente	Die bei der Bildung der festen Lösung aufgenommene Wärmemenge	Molekular- prozente	Die bei der Bildung der festen Lösung aufgenommene Wärmemenge
KCl + NaCl		KJ + NaJ	
12 KCl	458 cal	25 KJ	740 cal
25	590	50	628
40	920	75	457
50	1046	88	104
62	784	nach Liegen bei Zimmertemperatur, während 2 $\frac{1}{2}$ Monaten	
75	580	50 KJ	400 cal
88	391		
KBr + NaBr		KJ + KBr	
12 KBr	480 cal	25 KJ	460 cal
25	705	50	580
50	712	75	410
75	650	nach Liegen bei Zimmertemperatur, während 1 $\frac{1}{2}$ Monaten	
88	400	50 KJ	230 cal
nach Liegen bei Zimmertemperatur, während 2 $\frac{1}{2}$ Monaten			
50 KBr	250 cal		
KCl + RbCl		KCl + KBr	
25 KCl	190 cal	25 KCl	785 cal
53	60	50	820
75	70	75	565
		nach Liegen bei Zimmertemperatur, während 1 $\frac{1}{2}$ Monaten	
		50 KCl	610 cal

Wie aus den angeführten Zahlen ersichtlich, ist die Bildung fester Lösungen von einer bedeutenden Wärmeaufnahme begleitet. Wie alle Systeme, die unter großer Wärmeabsorption entstehen, erweisen sich die festen Lösungen unbeständig und zerfallen im Lauf der Zeit. So beginnt z. B. die feste Lösung von 50 Molekularprozenten KCl + 50 Molekularprozenten NaCl sich sofort nach der Erstarrung unter Wärmeentwicklung zu zersetzen, wie es aus den

Abkühlungskurven von $\text{KCl} + \text{NaCl}$ zu ersehen; der Zerfall ist nicht vollständig, er dauert eine lange Zeit, wobei sich allmählich soviel Wärme entwickelt, wie zur Bildung der festen Lösung verbraucht wurde, wie dies aus den Versuchen von BEKETOW¹ hervorgeht.

Die anderen festen Lösungen, wie $\text{KBr} + \text{NaBr}$, $\text{KJ} + \text{NaJ}$, $\text{KCl} + \text{KBr}$, $\text{KJ} + \text{KBr}$, die unter einer geringeren Wärmeaufnahme gebildet werden, sind auch beständiger; deren Zerfall läßt sich erst nach längerer Zeit durch das Trübwerden der durchsichtigen Schmelze und auf calorimetrischem Wege nachweisen, wie es unsere Bestimmungen gezeigt haben.

Im Systeme $\text{KBr} + \text{NaBr}$, $\text{KJ} + \text{KBr}$ entwickelte eine feste Lösung von 50 Molekularprozenten bei ihrem Zerfall während $2\frac{1}{2}$ ($1\frac{1}{2}$) Monaten etwa 60 % der gesamten bei ihrer Bildung absorbierten Wärme, feste Lösungen anderer Systeme entwickelten in derselben Zeit 30—35 % ihrer Wärme. Sowohl die ersten wie auch die letzten werden mit der Zeit vollständig zerfallen, wie klein auch die Zersetzungsgeschwindigkeit sein mag.

Abseits von den beschriebenen festen Lösungen liegen die festen Lösungen zweier isomorpher Salze $\text{KCl} + \text{RbCl}$. Dieselben absorbieren bei ihrer Bildung eine sehr geringe Wärmemenge und sind daher stabiler.

Wie schon erwähnt, zeigten die Chloride von Kalium und Rubidium nach $2\frac{1}{2}$ Jahren keine Spuren von Trübung. Das Trübwerden kann, wie die Erfahrung zeigte, als vorzügliches Merkmal des Zerfallens fester Lösungen gelten.

Dieses Kennzeichen ist so charakteristisch, daß es zum Studium der Zersetzungsgeschwindigkeit fester Salzlösungen auf photometrischem Wege benutzt werden kann, indem man die Intensität des Lichtes mißt, das durch eine planparallele zwischen zwei Objektivgläsern eingeklemmte Salzplatte geht.

¹ N. BEKETOW, Sammelbuch zum Andenken der 50 jährigen Tätigkeit von N. N. BEKETOW, S. 135. *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 885.

St. Petersburg, Polytechnisches Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie, Juli 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1909.

Berichtigung: In dem Autoren- und Sachregister zu den Bänden 61 bis 63, fehlt: „Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Jodide und des freien Jods“, Bd. 63, S. 184.