Über das Auftreten eines Tripelsalzes aus wässrigen Lösungen ohne gleichzeitiger Bildung eines binären Doppelsalzes.

Von

ROBERT KREMANN und HANS RODEMUND.¹

Mit 2 Figuren im Text.

Gelegentlich von Versuchen betreffend die Umsetzung des als Nebenprodukt des LE BLANCschen Sodaprozesses erhaltenen Calciumthiosulfats, haben wir auch das reziproke Salzpaar

bei 9 und 25° untersucht.

Über die gesamten Untersuchungen haben wir an anderer Stelle bereits berichtet und die gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse obigen Salzpaares nach der MEYERHOFFER-VAN'T HOFFschen Methode zur graphischen Darstellung gebracht.

Es war festgestellt worden, daß außer den vier Salzen bei beiden Temperaturen, und zwar als

keine binären Doppelsalze auftreten. Wohl aber grenzt sich im Gebiet der ternären Salzlösungen ein Existenzfeld eines ternären Doppelsalzes $\text{NaNO}_3 \cdot \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{aq}$ ab, das mit steigender Temperatur kleiner wird und nur eine derartige Verschiebung erfährt, daß es bei bestimmter Temperatur in die Einzelsalze zerfällt. Dieser nonvariante Umwandlungspunkt ergab sich aus Löslichkeitsverhältnissen zu 29°, auf thermischem Wege zu 29.2°.

Es sei uns nun gestattet, die Löslichkeitsverhältnisse obigen reziproken Salzpaares an dieser Stelle nach der schöneren und übersichtlicheren JÄNNECKESchen Methode der Darstellung wiederzugeben.

¹ Sitzungsber. der Wiener Akad. 1914. Sitzung v. 5. März 1914.

JÄNNECKE drückt bekanntlich die Löslichkeit reziproker Salzpaare statt in Gramm oder Molen Salz in einer besonderen Menge Lösung oder Wasser in folgender Weise aus. Es werden also die Mole Wasser angegeben, die notwendig sind, um je 100 Mol reinen Salzes oder je 100 Mol zweier oder dreier Salze zu lösen. Man kann dann für eine bestimmte Temperatur das Verhältnis der vier Salze der reziproken Salzpaare in Lösung durch ein Quadrat, dessen Seiten 100 Mol entsprechen, veranschaulichen. Man trägt hierbei nicht die Löslichkeit der Salze als solche auf, sondern die der Ionen, wobei im betrachteten Falle, der Äquivalenz halber, die Natriumionen als Na_2^{++} und die Nitrationen als $(\text{NO}_3^-)_2$ zur Auftragung kommen. Ist allgemein der Gehalt an Calciumionen a , an Thiosulfationen b , so tragen wir auf der Quadratseite DC von D aus (Fig. 1 u. 2) den Wert a , auf der Quadratseite AD den Wert b von A aus auf. Dann sind, da wir ja stets 100 Mol Salz oder Salzgemisch betrachten, infolge der Äquivalenz der positiven und negativen Ionen die Gehalte an Na_2^{++} implizite durch $100 - a$, an $(\text{NO}_3^-)_2$ durch $100 - b$ gegeben. In den Quadraten entsprechen die Eckpunkte:

A	einer reinen Lösung von NaNO_3
B	„ „ „ „ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
C	„ „ „ „ $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$
D	„ „ „ „ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

In den Quadratseiten liegen die Lösungen, die je zwei Salze enthalten.

AB	. . .	CaNO_3 und NaNO_3
BC	. . .	CaNO_3 „ $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$
CD	. . .	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ „ $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$
DA	. . .	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ „ NaNO_3

während im Innern des Quadrates sämtliche Lösungen mit drei Salzen zu liegen kommen. Die zugehörige Zahl M , die Mol Wasser, die nötig sind, um je 100 Mol Salz oder Salzgemisch zu lösen, werden den entsprechenden Punkten beigeschrieben. Die folgenden beiden Tabellen geben die einzelnen Fixpunkte bei 9° und bei 25°, wie sie zur Abgrenzung der Existenzfelder der einzelnen Bodenkörper von Bedeutung sind, in der auseinandergesetzten Berechnungsart wieder. In Fig. 1 sind die Löslichkeitsverhältnisse des reziproken Salzpaars bei 9°, in Fig. 2 bei 25° nach der JÄNNECKESCHEN Methode zur Darstellung gebracht.

I. Löslichkeitsverhältnisse des reziproken Salzpaars. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3 + \text{CaS}_2\text{O}_3$ bei 9°.

Punkt i. Fig.	körper Boden-	Teile in 100 Teilen Lösung				Mole in 100 Teilen Lösung				Mol O^{H} des Salzes in Mol	100 Mol Salze brauchen Mol H^{O}	$\frac{v}{v'}$ $\frac{v}{v'}$	$\frac{q}{q'}$ $\frac{q}{q'}$
		NaNO_3	CaNO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	CaS_2O_3	H_2O	$\text{Na}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	CaS_2O_3			
A	NaNO_3	44.60	—	—	—	55.40	0.2623	—	—	3.075	0.2623	117	0
B	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	—	51.53	—	—	48.47	—	0.3140	—	2.689	0.3140	86	0
D	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	—	—	37.89	—	61.11	—	—	0.2396	3.442	0.2396	143	0
C	CaS_2O_3	—	—	—	29.34	70.66	—	—	—	0.1928	0.1928	203	100
E	NaNO_3 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	12.56	46.08	—	—	41.36	0.0739	0.2808	—	2.328	0.3547	66	0
F	NaNO_3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	22.58	—	23.41	—	54.01	0.1328	—	0.1480	2.997	0.2808	106	0
H	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ CaS_2O_3	—	45.68	—	6.81	47.51	—	0.2784	—	2.637	0.3139	84	100
G	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ CaS_2O_3	—	—	25.21	15.84	58.95	—	—	0.1594	3.272	0.2635	124	100
P	NaNO_3 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ CaS_2O_3	11.73	40.72	—	7.79	39.75	0.0691	0.2481	—	2.206	0.3634	60	14
R_1	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tern. Salz	5.49	—	21.55	16.70	56.26	0.0323	—	0.1427	3.123	0.2847	109	39
R_2	NaNO_3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tern. Salz	23.36	—	18.57	6.62	51.45	0.1374	—	0.1174	2.356	0.2983	96	146
R_3-R_4	tern. Salz CaS_2O_3	10.16	—	12.98	16.78	60.1	0.060	—	0.0825	3.35	0.252	132	43.5
$P R_5$	NaNO_3 CaS_2O_3	19.64	18.16	—	14.04	48.16	0.1155	0.1107	—	2.673	0.3184	84	64
$P R_3$	NaNO_3 CaS_2O_3	23.02	14.10	—	15.95	46.93	0.1354	0.0859	—	2.605	0.3261	80	58.5
$\infty R_3 R_2$	NaNO_3 tern. Salz	27.19	—	8.48	13.04	51.29	0.1600	—	0.0536	2.847	0.2993	95	28.5
$R_2 R_1$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tern. Salz	19.71	—	17.29	12.28	50.72	0.1159	—	0.1093	2.815	0.3059	92	26.5
R_3	NaNO_3 tern. Salz CaS_2O_3	27.90	8.59	—	15.48	48.03	0.1641	0.0523	—	2.666	0.3181	84	48.5

II. Löslichkeitsverhältnisse des reziproken Salzpaars: $\text{Ca(NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3 + \text{CaS}_2\text{O}_3$ bei 25° C.

Bezeichnung	In 100 Teilen Lösung sind g von				In 100 Teilen Lösung sind Mol. von				100 Mol. Salz bin. $\frac{\text{NaNO}_3}{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	Ca^{++}	$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$
	NaNO_3	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	CaS_2O_3	H_2O	NaNO_3	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$			
A	47.90	—	—	—	52.10	0.2817	—	—	0.2817	0	0
B	—	58.64	—	—	41.36	—	0.3573	—	0.3573	100	0
D	—	—	43.51	—	56.49	—	—	0.2751	0.2751	0	100
E	12.08	52.73	—	—	35.19	0.0710	0.3213	—	1.953	82	0
F	20.40	—	31.95	—	47.65	0.1201	0.2799	0.2020	0.3221	0	63
H	—	45.92	—	—	41.08	—	—	—	0.0854	100	23.5
C	—	—	—	34.68	65.32	—	—	—	0.2278	100	100
G	—	—	30.19	20.33	49.48	—	0.2460	0.1909	0.1336	40.5	100
auf E	14.98	40.37	—	11.08	33.57	0.0881	0.2088	—	0.0728	45	18
P	14.21	34.62	—	13.12	38.05	0.0836	0.2784	—	0.0864	55.5	23
auf E	12.73	45.83	—	4.83	36.61	0.0749	0.2393	—	0.0317	52.5	8
auf P	8.80	39.26	—	13.00	38.94	0.0518	—	—	0.0854	57.5	22.5
$F R_2$	17.44	—	37.38	9.43	45.75	0.1026	—	0.1731	0.0620	75.0	69.5
$R_1 R_2$	15.03	—	24.31	18.61	42.05	0.0884	—	0.1588	0.1223	64.0	75.5
$R_1 R_3$	9.55	—	25.19	23.09	42.17	0.0562	—	0.1593	0.1517	63.5	85
R_2	16.22	—	25.79	13.30	44.69	0.0932	—	0.1631	0.0874	72	70
R_1	7.05	—	26.74	21.18	45.03	0.0415	—	0.1691	0.1391	76.5	88
R_3	22.64	—	11.93	21.05	44.38	0.1331	—	0.0755	0.1382	71.0	61.5

Die Punktbezeichnung ist in beiden Figuren eine ganz analoge. Es haben die Punkte der Reihe nach folgende Bedeutung:

<i>A</i>	entspr. Sättigung an	. . .	NaNO_3
<i>B</i>	„ „ „	. . .	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{aq}$
<i>C</i>	„ „ „	. . .	$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{aq}$
<i>D</i>	„ „ „	. . .	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{aq}$
<i>E</i>	gleichzeit. Sättigung an		$\text{CaNO}_3 \cdot 4 \text{aq}$ u. NaNO_3
<i>F</i>	„ „ „	„	$\text{NaNO}_3 \cdot 5 \text{aq}$ u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{aq}$
<i>G</i>	„ „ „	„	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{aq}$ u. $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{aq}$
<i>H</i>	„ „ „	„	$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{aq}$ u. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{aq}$
<i>R</i> ₁	„ „ „	„	$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{aq}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. Tripelsalz
<i>R</i> ₂	„ „ „	„	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{aq}$, NaNO_3 u. „
<i>R</i> ₃	„ „ „	„	NaNO_3 , $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{aq}$ u. „
<i>P</i>	„ „ „	„	$\text{CaNO}_3 \cdot 4 \text{aq}$, NaNO_3 u. $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{aq}$

Die Kurven in den beiden Figuren haben die folgende Bedeutung:

<i>HP</i>	gleichzeitige Sättigung an	. .	$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{aq}$ u. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{aq}$
<i>EP</i>	„ „ „	. .	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{aq}$ u. NaNO_3
<i>PR</i> ₃	„ „ „	. .	$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{aq}$ u. NaNO_3
<i>R</i> ₃ <i>R</i> ₁	„ „ „	. .	$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{aq}$ u. Tripelsalz
<i>R</i> ₃ <i>R</i> ₂	„ „ „	. .	NaNO_3 u. „
<i>R</i> ₂ <i>R</i> ₁	„ „ „	. .	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{aq}$ u. „
<i>R</i> ₂ <i>F</i>	„ „ „	. .	NaNO_3 u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{aq}$
<i>R</i> ₁ <i>G</i>	„ „ „	. .	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{aq}$ u. $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{aq}$

Die durch die Kurven abgegrenzten Existenzfelder der einzelnen Salze sind die folgenden:

<i>BHPE</i> entspricht dem Existenzfeld von				$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{aq}$
<i>AFR</i> ₂ <i>R</i> ₃ <i>PE</i>	;;	„	„	NaNO_3
<i>CHPR</i> ₃ <i>R</i> ₁ <i>G</i>	„	„	„	$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{aq}$
<i>DGR</i> ₁ <i>R</i> ₂ <i>F</i>	„	„	„	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{aq}$
<i>R</i> ₁ <i>R</i> ₂ <i>R</i> ₃	„	„	„	Tripelsalz

Aus dem Vergleich der Existenzfelder von Tripelsalz bei 9 und 25° sieht man deutlich, daß mit steigender Temperatur das Existenzfeld des Tripelsalzes kleiner wird. Diese Verkleinerung erfolgt durch eine relativ geringe Verschiebung des Punktes *R*₁ und der relativ größeren Verschiebung des Punktes *R*₂ und in starkem Maße von Punkt *R*₃. Man sieht aus dieser Verschiebung, daß bei

hoher Temperatur das Existenzfeld zusammenschrumpfen muß und keine derartige Verschiebung erfahren kann, daß etwa bei hoher

Fig. 1.

Fig. 2.

Temperatur es zu einem Schnitt mit der Quadratseite kommen kann, d. h. es wandelt sich das Tripelsalz nicht primär in ein binäres Doppelsalz um, sondern es zerfällt direkt in die einzelnen Salze.

Wie bereits eingangs erwähnt, wurde diese Umwandlungstemperatur thermisch zu 29.2° festgelegt, während die Löslichkeitsbestimmung aus reinem Doppelsalz den wenig verschiedenen Wert von ca. 29° ergab.

Graz, Chemisches Laboratorium der Universität, 21. Februar 1914.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1914.