

Wir wollen den meist allgemein vorkommenden Fall zum Ausgang wählen, wo zwei Salze derselben Säure ein Doppelsalz bilden können, wie zum Beispiel den Alaun. Für unsere Betrachtungen sollen die allgemeinen Formeln ZM_1 und ZM_2 (M_1 und M_2 für das Metallion und Z für das gemeinsame Säureion) die Einzelsalze bezeichnen, während das Doppelsalz als die Summe beider die Bezeichnung $(Z)_2M_1M_2$ tragen soll. Unsere Voraussetzungen sind also zunächst die denkbar einfachsten:

Zweiionige Salze, vierionige Doppelsalze und Abwesenheit von Krystallwasser.

Wir gehen schrittweise vor und wählen nacheinander die Fälle, wo erst nur die Einzelsalze, dann nur Doppelsalz und schliesslich beide anwesend sind.

1. Zwei gleichionige Salze ohne Doppelsalzbildung.

Drückt man die Konzentration d. h. die in der Volumeinheit, z. B. im Liter, vorhandene Menge eines Stoffes in Grammmolekülen als Einheit aus, so kann die Zusammensetzung einer Lösung, resp. ihr Gehalt an zwei gleichionigen Salzen ZM_1 und ZM_2 immer durch eine der Fig. 1 entsprechende Zeichnung graphisch dargestellt werden, in der Z die Konzentration der negativen Ionen, M_1 und M_2 diejenige der positiven Ionen bedeutet. Eine vollkommene Dissociation ist hierbei vorausgesetzt.

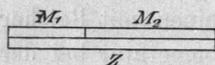
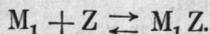


Fig. 1.

Auf eine solche Lösung lässt sich die Lehre von der Löslichkeitsbeeinflussung anwenden, wie sie von Nernst¹⁾ und Noyes²⁾ entwickelt wurde und auch schon in meinen oben citirten mit Reicher ausgeführten Untersuchungen enthalten war³⁾. Von diesen Anschauungen ausgehend wollen wir folgende Betrachtungen anstellen:

In einer Lösung des Salzes M_1Z befinden sich die Ionen M_1 und Z im Gleichgewicht mit dem sehr kleinen nicht dissociierten Anteil M_1Z :



Ist die Lösung gesättigt, so muss die Konzentration dieses nicht-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 372.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 241.

³⁾ Sollte die immerhin noch nicht vollkommen sichergestellte Grundlage dieser Lehre zu einer anderen Beziehung zwischen Zusatz von Fremdkörpern und Löslichkeit führen, so wäre damit der Inhalt der folgenden Betrachtungen nur insoweit abzuändern, als eine andere Grundgleichung einzuführen wäre.

dissociierten Anteils und also auch das Produkt der Konzentrationen der Ionen M_1 und Z konstant sein. Sei C_{M_1Z} die Konzentration des Salzes M_1Z in gesättigter Lösung, so ist die Konzentration der Ionen M_1 und Z praktisch gleich C_{M_1Z} und das Produkt dieser beiden Konzentrationen gleich $C_{M_1Z}^2$; da wir in unseren Betrachtungen von einem fast vollständig dissociierten Salze ausgingen, ist ja der nicht dissocierte Anteil als sehr klein und die Totalkonzentration der Ionen infolgedessen gleich derjenigen des Salzes anzunehmen. Setzen wir nun zu dieser Lösung ein gleichioniges Salz M_2Z , so wird eine Verschiebung des obigen Gleichgewichtszustandes stattfinden, da die Konzentration des gemeinsamen Säureions vergrößert worden ist und der Summe der Metallionen M_1 und M_2 entspricht. Die verlangte Konstanz des Ionenprodukts kommt also zum Ausdruck durch die Gleichung:

$$C_{M_1Z}^2 = M_1 (M_1 + M_2).$$

Ein brauchbares Beispiel für die Prüfung dieser theoretischen Betrachtungen ergeben die Untersuchungen über die Löslichkeit des Silberacetats. Bei 16° werden von diesem Salz pro Liter 10,2 g gelöst, welche 0,06 Grammolekül entsprechen. Es ist also:

$$C_{M_1Z} = 0,06 \quad (M_1 = \text{Ag}, Z = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2).$$

Sind im Liter des zur Lösung verwendeten Wassers von vornherein schon 0,061 Grammolekül Natriumacetat vorhanden ($M_2 = \text{Na}$), so ist:

$$M_2 = 0,061$$

und die bei der Sättigung vorhandene Silber- resp. Silberacetatmenge M_1 ist durch die Gleichung gegeben:

$$0,06^2 = M_1 (M_1 + 0,061),$$

aus der sich $M_1 = 0,037$ berechnet.

In rein wässriger Lösung, Fig. 2 oben, beträgt also die Konzentration von beiden Ionen

$$Z(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) = M_1 (\text{Ag}) = 0,06$$

und in der zweiten Lösung nach Zusatz von Natriumacetat, Fig. 2 unten, ist:

$$M_1(\text{Ag}) = 0,037; M_2(\text{Na}) = 0,061; Z(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) = M_1 + M_2 = 0,097.$$

Wie wir hiermit gesehen haben, lassen sich diese Gleichgewichtsverhältnisse mit Hilfe einer einfachen Gleichung zweiten Grades berechnen. Die Aufgabe lässt sich aber auch graphisch in einfacher Weise lösen, wie aus Fig. 3 hervorgeht. Errichtet man nämlich im Punkte O einer graden Linie OB das Lot $OC_{M_1Z} = 0,06$, stellt ferner diese Strecke

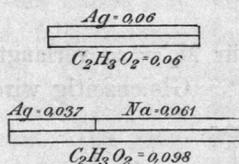


Fig. 2.

OB den Zusatz des Salzes $M_2Z = 0,061$ dar, und schlägt man von deren Mittelpunkt A einen Kreis mit dem Radius AC_{M_1Z} , so entspricht die Strecke OF der Grösse $M_1 = 0,037$.

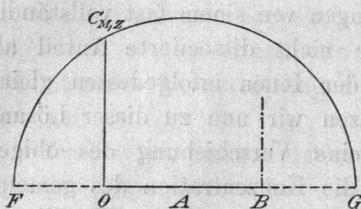


Fig. 3.

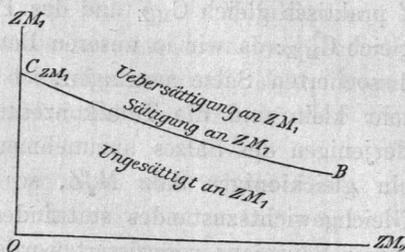


Fig. 4.

Es ist ja $\frac{FO}{OC_{M_1Z}} = \frac{OC_{M_1Z}}{OG}$ und demnach $OC_{M_1Z}^2 = OF \cdot OG$,

worin $OG = OB + BG = OB + OF = M_2 + M_1$.

Noch übersichtlicher gestalten sich die Verhältnisse, wenn man, wie es Noyes in der oben citierten Abhandlung that, in ein Koordinatensystem M_1 als Funktion von M_2 einträgt.

In Fig. 4 entspricht die Ordinatenaxe der Grösse M_1 und die Abscisse M_2 . Die zu M_2 gehörigen Werte von M_1 , welche man aus obiger Konstruktion erhält, bilden dann die Kurve $C_{ZM_1}B$, und diese stellt den Gehalt an M_1 resp. M_1Z einer gesättigten Lösung dieses Salzes bei steigendem Zusatz des Salzes M_2Z dar. Diese Kurve verläuft asymptotisch zur Abscissenaxe, d. h. bei steigendem Zusatz vom Salz M_2Z würde schliesslich alles ursprünglich in Lösung befindliche Salz M_1Z ausfallen, wie es auch die Gleichung

$$C_{M_1Z}^2 = M_1 (M_1 + M_2)$$

für $M_2 = \infty$ verlangt, wobei $M_1 = 0$ wird.

Gleichzeitig wird die Zeichenebene durch die Linie $C_{ZM_1}B$ in zwei Abschnitte geteilt, welche den Gebieten der in Bezug auf das Salz M_1Z übersättigten bez. ungesättigten Lösungen entsprechen.

Zur Vervollständigung dieses Bildes soll schliesslich noch der Fall in Betracht gezogen werden, in welchem die Lösung auch an ZM_2 gesättigt ist.

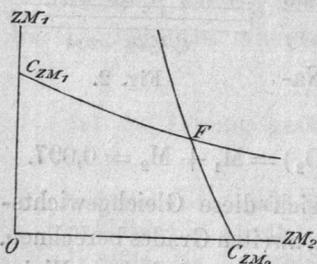


Fig. 5.

Zu diesem Zwecke ist in obige Figur eine zweite Grenzlinie einzutragen (vergl. Fig. 5). Sie beginnt bei Sättigung an reinem ZM_2 in einem Punkte

C_{ZM_2} der Abscissenaxe und schneidet die Linie $C_{ZM_1} B$ in F. Diesem Punkte F entspricht dann offenbar eine Sättigung in Bezug auf beide Salze ZM_1 und ZM_2 , wobei die Bedingungen für folgende Gleichungen erfüllt sein müssen:

$$M_1(M_1 + M_2) = C_{ZM_1}^2, \quad M_2(M_1 + M_2) = C_{ZM_2}^2.$$

Sind uns die Grössen C_{ZM_1} und C_{ZM_2} , also die Löslichkeit beider Salze, gegeben, so können wir die zum Punkt F gehörigen Werthe für M_1 und M_2 wiederum durch Konstruktion finden. Addiert man nämlich die beiden Gleichungen und setzt $Z = M_1 + M_2$, so ist:

$$Z^2 = C_{ZM_1}^2 + C_{ZM_2}^2.$$

In Fig. 6 entspricht also, falls $OA = C_{ZM_1}$ und $OB = C_{ZM_2}$ genommen wird, die Linie AB dem Wert von Z, d. h. der Summe der negativen Ionen, während durch das Lot OP die Bruchteile M_1 und M_2 erhalten werden. Da $AP:AO = AO:AB$, ist $AP = \frac{(AO)^2}{BA} = \frac{C_{ZM_1}^2}{M_1 + M_2} = M_1^*$, und demnach $BP = M_2$.

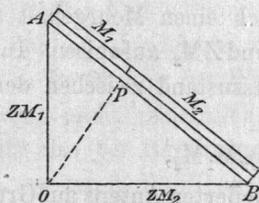


Fig. 6.

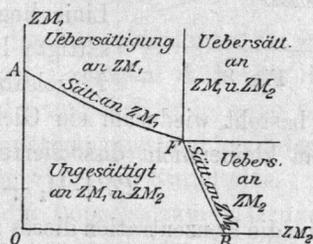


Fig. 7.

Berücksichtigen wir nun, dass die Verlängerungen der Linien $C_{ZM_1}F$ und $C_{ZM_2}F$ über F hinaus im Übersättigungsgebiete des Salzes ZM_2 beziehentlich ZM_1 liegen, so wird die ganze Sachlage, falls instabile Zustände ausgeschlossen sind, durch Fig. 7 wiedergegeben. Die Bezeichnung ist dieselbe geblieben wie in Fig. 5, nur ist an Stelle von C_{ZM_1} der Buchstabe A und für C_{ZM_2} der Buchstabe B getreten. Das ganze von den Ordinaten begrenzte Zeichenfeld wird dann durch die Linie AFB in zwei Teile zerlegt, von denen AFBO den ungesättigten und der andere den übersättigten Zuständen entspricht. Letzterer zerfällt ferner durch eine horizontale und eine vertikale Linie, welche in F zusammenreffen, in drei Unterabteilungen, welche die Übersättigungsgebiete für das Salz ZM_1 resp. ZM_2 und beide zugleich umfassen, wie aus der Zeichnung leicht ersichtlich ist.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass obige Betrachtungen auch dann zum gleichen Resultate führen, wenn nur teilweise elektro-

lytische Dissociation anzunehmen ist. In diesem Falle ändern die Kurven AF und BF ihre Richtung und laufen der Ordinate resp. Abscisse immer mehr und mehr parallel.

2. Verhältnisse bei konstanter Temperatur. Auftreten eines Doppelsalzes.

In ganz ähnlicher Weise lässt sich auch die Zusammensetzung einer an Doppelsalz gesättigten Lösung graphisch darstellen. Ist dieselbe nur an Doppelsalz ohne überschüssiges Einzelsalz gesättigt, so sind, entsprechend der Zusammensetzung $(Z)_2M_1M_2$ die Mengen von ZM_1 und ZM_2 äquivalent, d. h. als gleiche Stücke auf OA und OB in Figur 8 aufzutragen. Die Sättigung an Doppelsalz wird dann durch irgend einen Punkt P dargestellt, der auf einer mitten durch den Winkel AOB gehenden Linie liegt. Ferner kann die an Doppelsalz gesättigte Lösung auch einen Mehrgehalt an den Einzelsalzen ZM_1 und ZM_2 aufweisen. In beiden

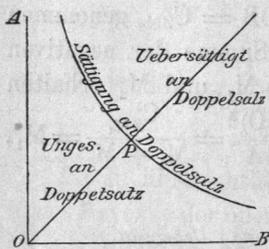
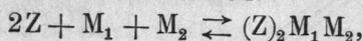


Fig. 8.

Fällen besteht wiederum ein Gleichgewichtszustand zwischen den Ionen und dem kleinennicht dissociierten Anteil:



und wenn die Konzentration dieses nicht dissociierten Anteils auf Grund der Sättigung an Doppelsalz eine Konstante ist, muss es auch das Produkt der Ionenkonzentrationen $Z^2M_1M_2$ sein. Wird nun als Einheit der Konzentration, bei alleiniger Anwesenheit von Doppelsalz, die Menge $(Z)_2M_1M_2$ in Gramm, also das Grammmolekül, pro Liter angenommen, und wird diese Konzentration bei der Sättigung durch C_D vorgestellt, so sind unter diesen Umständen die Ionenkonzentrationen: $Z = 2C_D$, $M_1 = M_2 = C_D$ und demnach das Ionenprodukt $Z^2M_1M_2 = 4C_D^4$.

Ist nun ein Einzelsalz im Überschuss vorhanden, so gilt der Konstanz dieses Produkts entsprechend die Gleichung:

$$4C_D^4 = Z^2M_1M_2 = (M_1 + M_2)^2M_1M_2$$

oder:
$$M_1M_2 = \left(\frac{2C_D^2}{M_1 + M_2} \right)^2.$$

Dieser Gleichung entspricht eine Kurve, die symmetrisch in Bezug auf OP in zwei Abschnitte zerfällt, je nachdem ein Mehrgehalt an ZM_1 oder ZM_2 vorhanden ist. Die Form der Kurve ist von der einer gleichschenkeligen Hyperbel nicht weit entfernt; sie würde damit