

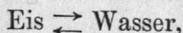
## Erste Abteilung.

### I. Allgemeines und Theoretisches.

Bei Untersuchung der Spaltung und Bildung, kurz der Gleichgewichtsverhältnisse von Doppelsalzen verfolgten wir besonders das Studium der sogenannten kondensierten Systeme<sup>1)</sup> mit den eigentümlichen Umwandlungerscheinungen, die denjenigen des Schmelzens und Erstarrens an die Seite zu stellen sind.

Die Ähnlichkeit einer derartigen Umwandlung mit dem Schmelz- resp. Erstarrungsprozess liegt bekanntlich darin, dass oberhalb resp. unterhalb einer bestimmten Temperatur eine totale Umwandlung in dem einen oder andern Sinne vor sich geht. In einfachster Gestalt tritt dieses Phänomen bei der gegenseitigen Umwandlung verschiedener Krystallformen auf, wie z. B. beim Schwefel: oberhalb 96° entsteht die monosymmetrische Form aus der rhombischen, während unterhalb dieser Temperatur der umgekehrte Vorgang stattfindet. Auch die Spaltung und das teilweise Schmelzen der Hydrate gehört hierher; für sie ist ebenfalls die scharfe Temperaturgrenze das gemeinschaftliche Charakteristikum. Diesen letzten Erscheinungen schliesst sich dann die jetzt zu behandelnde Bildung und Spaltung von Doppelsalzen insofern an, als in den bis dahin untersuchten Fällen die betreffende Umwandlung ebenfalls mit einer Aufnahme oder Abgabe von Hydratwasser begleitet ist, die bei bestimmter Temperatur vor sich geht.

Einige Beispiele mögen diese Betrachtungen veranschaulichen. Wenn wir für den Gleichgewichtszustand das Symbol  $\rightleftharpoons$  wählen, so gilt beim einfachen Schmelzen des Eises der Ausdruck:

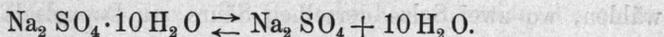


d. h. wir haben eine Gleichgewichtserscheinung vor uns zwischen zwei Körpern, die jedoch nur bei bestimmter Temperatur nebeneinander existieren können, während oberhalb und unterhalb derselben der eine Körper sich auf Kosten des andern bis zu dessen völligem Verschwinden bildet. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Schwefel bei 96°:

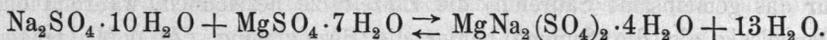


<sup>1)</sup> Cohen, Studien zur chemischen Dynamik nach J. H. van't Hoff's Études de dynamique chimique. 1896. S. 168, 215.

und beim Glaubersalz, das bei 33° s. g. schmilzt:



Wählen wir schliesslich für die Doppelsalzbildung den Astrakanit (Magnesiumnatriumsulfat), so erhalten wir folgenden Ausdruck:



Das Magnesiumnatriumsulfat bildet sich oberhalb 22° aus den Einzelsalzen und zerfällt durch Wasseraufnahme unterhalb dieser Temperatur.

Die Umwandlungserscheinungen, die man an den Doppelsalzen beobachtet, sind aber nicht nur wegen der scharfen Temperaturgrenze von Interesse, sondern sie regen auch zum Studium der gesättigten Lösungen an. Wie später gezeigt werden soll, entspricht nämlich die hier in Frage kommende Umwandlungstemperatur dem Schnittpunkt mehrerer Löslichkeitskurven.

In diesem Sinne können die nachstehenden Untersuchungen dazu beitragen, unsere Kenntnis der Lösungen zu ergänzen, wie auch umgekehrt die Theorie der verdünnten Lösungen eine Grundlage für das jetzige Studium bilden kann. Besonders gilt dies für den Fall, wo es sich um Salze und Doppelsalze handelt, die nur eine geringe Löslichkeit haben und in deren gesättigten Lösungen eine vollständige elektrolitische Spaltung angenommen wird.

Von einem solchen Idealfall ging ich auch bei meinen mit Reicher ausgeführten Untersuchungen über die Umwandlungstemperatur bei der doppelten Zersetzung<sup>1)</sup> aus. Ich hob hervor, dass die aus der Theorie der verdünnten Lösungen abgeleiteten Anschauungen die Grundlage für unsere damalige Voraussagung bildeten, und dass wir diese Anschauungen thatsächlich bestätigt fanden. Jetzt wollen wir dieselben Grundsätze auf die Doppelsalze anwenden und die folgenden Hauptgesichtspunkte wählen:

- A. Verhältnisse bei konstanter Temperatur.
- B. Einfluss der Temperatur.
- C. Die Maximaltensionen.
- D. Die elektromotorischen Kräfte.

### A. Verhältnisse bei konstanter Temperatur.

Es sollen hier die Löslichkeitserscheinungen abgehandelt werden, welche durch die gleichzeitige Anwesenheit von Einzelsalzen und Doppelsalz bedingt werden.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 484.

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.

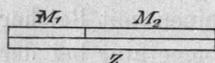
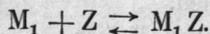


Fig. 1.

Auf eine solche Lösung lässt sich die Lehre von der Löslichkeitsbeeinflussung anwenden, wie sie von Nernst<sup>1)</sup> und Noyes<sup>2)</sup> entwickelt wurde und auch schon in meinen oben citirten mit Reicher ausgeführten Untersuchungen enthalten war<sup>3)</sup>. 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-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 372.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 241.

<sup>3)</sup> 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  $16^\circ$  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

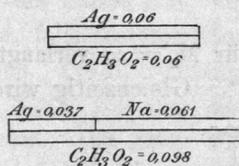


Fig. 2.

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  $M_1 = 0,037$ .

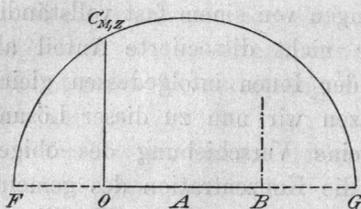


Fig. 3.

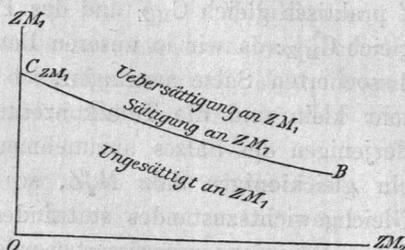


Fig. 4.

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.

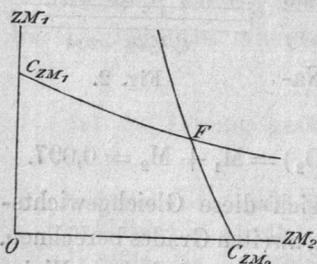


Fig. 5.

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  $BP = M_2$ .

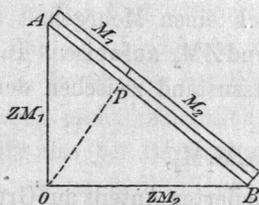


Fig. 6.

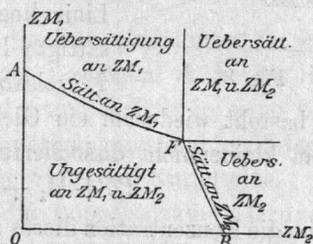


Fig. 7.

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

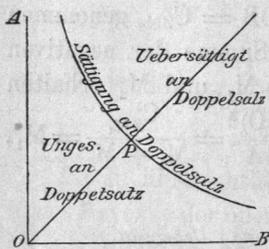
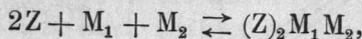


Fig. 8.

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

zusammenfallen, falls  $M_1 + M_2$  konstant wäre. Diese Kurve zerlegt, wie aus Figur 8 ersichtlich ist, die Zeichenebene wiederum in zwei Abteilungen, die einer Über- resp. Untersättigung an Doppelsalz entsprechen.

Kombiniert man jetzt das für die beiden Einzelsalze erhaltene Kurvensystem mit der eben für das Doppelsalz erhaltenen Kurve, so sind zwei Hauptfälle zu unterscheiden, die durch die Figuren 9 und 10 wiedergegeben sind.

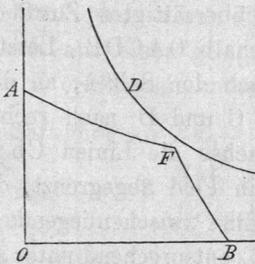


Fig. 9.

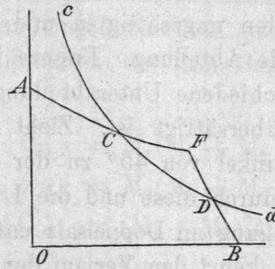


Fig. 10.

Im ersten Fall (Figur 9) liegt die Doppelsalzkurve D ganz im Gebiet der an Einzelsalz übersättigten Lösungen, d. h. das Doppelsalz ist in Berührung mit Wasser instabil und zerfällt in seine Bestandteile, wenn nicht absichtlich ein Übersättigungszustand befördert wird, jedenfalls also bei Berührung mit einer Spur der Einzelsalze.

Im zweiten Fall (Figur 10) geht die Doppelsalzkurve D durch das Liniensystem AFB der Einzelsalze und durchschneidet dasselbe in zwei Punkten C und D.

Wir haben es dann im Punkte F, wo gleichzeitig Sättigung an beiden Einzelsalzen vorliegt, mit einem in Bezug auf das Doppelsalz übersättigten Zustande zu thun. Dieses wird sich ausscheiden, sobald man durch Berühren mit kleinen Mengen des festen Salzes Anlass dazu giebt; die Einzelsalze sind dem Doppelsalze gegenüber instabil resp. wandeln sich in dieses um.

Werden in Figur 10 die in den Übersättigungsgebieten liegenden Kurvenstücke fortgelassen, also:

- CFD wo Übersättigung an Doppelsalz vorliegt,
- Cc " " "  $ZM_1$  "
- Dd " " "  $ZM_2$  "

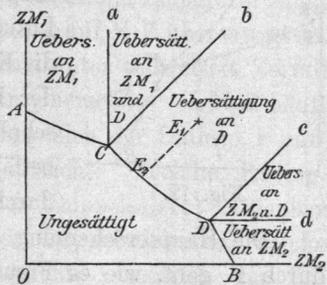


Fig. 11.

so bleibt die Grenzkurve ACDB (Figur 11) übrig, welcher folgende Zustände entsprechen:

- A Sättigung an  $ZM_1$  allein  
 AC „ „  $ZM_1$  bei steigender Anwesenheit von  $ZM_2$   
 C „ „  $ZM_1$  und Doppelsalz  
 CD „ „ Doppelsalz bei steigender Anwesenheit von  $ZM_2$   
 D „ „ Doppelsalz und  $ZM_2$   
 DB „ „  $ZM_2$  bei abnehmender Anwesenheit von  $ZM_1$   
 B „ „  $ZM_2$  allein.

Die ganze Zeichenebene zerfällt wiederum durch die Grenze ACDB in eine den ungesättigten und eine den übersättigten Zuständen entsprechende Abteilung. Erstere liegt innerhalb OACDB. Letztere enthält verschiedene Unterabteilungen, je nach den Salzen, an denen die Lösung übersättigt ist. Zieht man von C und D nach rechts unter einem Winkel von  $45^\circ$  zu der Abscissenachse die Linien Cb und Dc, so wird durch diese und die Linie CD ein Feld abgegrenzt, das einer Übersättigung an Doppelsalz entspricht. Eine zwischenliegende Konzentration  $E_1$  kehrt dem Verlauf der Linie  $E_1E_2$  entsprechend unter alleiniger Ausscheidung von Doppelsalz zur normalen Sättigung zurück. Aus ebendenselben Gründen liegt rechts von BD zwischen  $BZM_2$  und einer vom Punkt D aus parallel zu ihr gezogenen Linie Dd ein Feld, in dem die Lösung an  $ZM_2$  übersättigt ist. Andererseits liegt oberhalb AC zwischen  $AZM_1$  und einer von C nach oben gezogenen Parallelen Ca ein Gebiet der Übersättigung an  $ZM_1$ . Schliesslich bleiben noch die beiden Zwischenstücke aCb und cDd übrig, welche einer gleichzeitigen Übersättigung an zwei Salzen entsprechen: Doppelsalz und  $ZM_1$  resp. Doppelsalz und  $ZM_2$ .

Umwandlungstemperatur. Umwandlungsintervall. Zwischen den eben beschriebenen extremen Fällen, der Instabilität des Doppelsalzes und derjenigen der Einzelsalzmischung in Berührung mit gesättigter Lösung, liegen zwei Grenzfälle, die eintreten, wenn die Kurvensysteme, des Doppelsalzes einerseits und der Einzelsalze andererseits, gegen einander verschoben werden. Eine solche Verschiebung kann, beiläufig bemerkt, in einem und demselben Falle durch Temperaturänderung bewirkt werden.

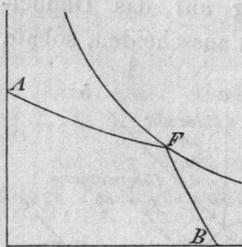


Fig. 12.

Die Haupterscheinung tritt auf, wenn die Doppelsalzkurve gerade durch F geht, wie es Figur 12 zeigt. Aus einem solchen Zusammenreffen folgt, dass in der durch den Punkt F dargestellten Lösung das Doppelsalz und seine Komponenten gleichzeitig in fester Form nebeneinander vorhanden sein können. Selbstverständlich ist ein derartiger

Zustand an eine bestimmte Temperatur gebunden, da diese die Löslichkeit von Doppel- und Einzelsalz ungleich beeinflusst und sich infolgedessen die Kurven dieser Salze bei Temperaturwechsel im allgemeinen in verschiedener Weise verschieben, sodass wiederum einer von den in Figur 9 und 10 dargestellten Zuständen auftritt, d. h. Instabilität des Doppelsalzes oder Instabilität der Salzmischung. Beim Überschreiten dieser Temperatur in dem einen oder anderen Sinne findet also eine Umwandlung statt; daher die Bezeichnung: Umwandlungstemperatur.

Die Bedingung, woran diese Umwandlungstemperatur geknüpft ist, ergibt sich aus einer geeigneten Kombination der drei Beziehungen, welche in F erfüllt sein müssen:

$$\begin{aligned} \text{Die Sättigung an } ZM_1 \quad & \text{verlangt: } C_{M_1Z}^2 = M_1(M_1 + M_2) \\ \text{„ „ „ } ZM_2 \quad & \text{„ } C_{M_2Z}^2 = M_2(M_1 + M_2) \\ \text{„ „ „ Doppelsalz „} \quad & 4 C_D^2 = (M_1 + M_2)^2 M_1 M_2. \end{aligned}$$

$$\text{Demnach ist: } 2 C_D^2 = C_{M_1Z} C_{M_2Z}.$$

Die gleichzeitige Existenzfähigkeit von Doppel- und Einzelsalzen ist also an eine Beziehung der Löslichkeiten dieser Salze gebunden. Enthält z. B. bei 20° die gesättigte Lösung von  $M_1Z$  10 Mol., von  $M_2Z$  5 Mol. und die des Doppelsalzes ebenfalls 5 Mol. pro Liter, so liegt in diesem Falle die Umwandlungstemperatur eben bei 20°, da die Gleichung erfüllt ist:

$$2 \times 5^2 = 10 \times 5.$$

Die zweite Erscheinung besteht darin, dass, nachdem das Doppelsalz bei der Umwandlungstemperatur Existenzfähigkeit in Berührung mit den Einzelsalzen und deren gesättigter Lösung erlangt hat, dennoch bei dieser Temperatur ein teilweiser Zerfall eintritt, wenn das Doppelsalz mit Wasser allein in Berührung kommt. Dies geht aus Fig. 13 hervor. Der Punkt für die Sättigung an Doppelsalz allein liegt bei der Umwandlungstemperatur in  $p_1$ , d. h. in einem Gebiet, in dem die Lösung in Bezug auf  $M_1Z$  übersättigt ist. In Berührung mit Wasser wird also dieses Salz unter teilweisem Zerfall des Doppelsalzes zur Ausscheidung kommen, ein Überschuss von  $M_2Z$  häuft sich in der Lösung an, deren Zusammensetzung sich der Linie  $p_1F$  entlang ändert, und der Endzustand ist in F erreicht. Welche Bedingungen sichern also die völlige Stabilität des Doppelsalzes? Offenbar muss dazu der auf OP gelegene Punkt der Doppelsalzkurve, welche der einfachen Sättigung an Doppelsalz entspricht, innerhalb der Begrenzungslinie AFB fallen. Dem Grenzstand, wo dies eben stattzufinden anfängt, entspricht demnach die durch den Punkt  $p_2$  gehende Doppelsalzkurve. In einem bestimmten Falle werden diese Bedingungen

wiederum nur bei einer einzigen Temperatur erfüllt sein. Von dieser Temperatur an beginnt in einer Richtung verlaufend der Zerfall des Doppelsalzes in Berührung mit Wasser, und zwar geschieht dieser teilweise Zerfall nur unter Ausscheidung eines seiner Bestandteile; weitergehend wird endlich die Umwandlungstemperatur erreicht, wo die völlige Spaltung eintritt. Das zwischen diesen beiden Stufen liegende Intervall ist sehr zweckmässig als „Umwandlungsintervall“ bezeichnet worden<sup>1)</sup>.

Es sei noch hinzugefügt, dass die beginnende völlige Stabilität durch folgende Bedingungen festgelegt ist:

Sättigung an  $M_2Z$  verlangt  $(M_1 + M_2)M_2 = C_{M_2Z}^2$ ,

„ „ Doppelsalz „  $(M_1 + M_2)^2 M_1 M_2 = 4C_D^4$   
und dazu  $M_1 = M_2$ ,

also:  $2C_D^2 = C_{M_2Z}^2$ .

Da die Umwandlungstemperatur durch die Gleichung bedingt ist:

$$2C_D^2 = C_{M_1Z}C_{M_2Z},$$

wird die Grösse des Umwandlungsintervalls durch die Differenz von  $C_{M_2Z}^2$  und  $C_{M_1Z}C_{M_2Z}$ , also durch diejenige von  $C_{M_2Z}$  und  $C_{M_1Z}$ , d. h. durch die Differenz der Löslichkeiten der Einzelsalze bestimmt. Dies geht auch unmittelbar aus der Fig. 13 hervor. Falls nämlich die Differenz von OB und OA eine bedeutende ist, liegt F weit von der Mittellinie OP entfernt, d. h. das Umwandlungsintervall ist sehr gross.

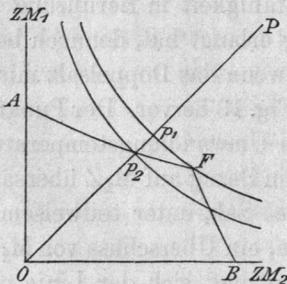


Fig. 13.

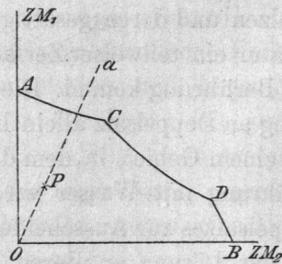


Fig. 14.

Das Auskrystallisieren bei konstanter Temperatur. Welche Verhältnisse beim Eindampfen einer ungesättigten Lösung eintreten, lässt sich graphisch leicht veranschaulichen, wenn wir in Figur 14 von der Lösung ausgehen, die einem Punkt P innerhalb der Begrenzung-

<sup>1)</sup> Meyerhoffer, Zeitschr. f. physik. Ch. 5, 97.

linie OACDB entspricht. Wird diese Lösung durch Eindampfen eingengt, so steigern sich zunächst die Konzentrationen von  $ZM_1$  und  $ZM_2$  entsprechend der Linie  $P\alpha$ , welche von O aus durch P geht, ohne dass an ihrem gegenseitigen Verhältnis etwas geändert wird. Welches Salz schliesslich auskrystallisiert, entspricht dem Kurvenstück, das durch  $P\alpha$  geschnitten wird. Die Konzentration ändert sich dann der Kurve entlang in einer Richtung, die von dem Salze bedingt wird, welches sich ausscheidet.

Ist Doppelsalzbildung ausgeschlossen, fehlt also das Stück CD, und schneiden sich die Kurven AC und BD in F (Fig. 7 S. 7), so kommt zunächst eins der Salze zur Ausscheidung, die Konzentration ändert sich der Kurve entlang nach F zu, wo schliesslich beide Salze bei gleichbleibender Konzentration (die ja wie oben bemerkt durch die Anwesenheit dieser beiden Salze bedingt ist, vergl. S. 7) bis zum gänzlichen Eintrocknen auskrystallisieren.

Ist das Doppelsalz existenzfähig, und arbeitet man z. B. mit dessen reiner Lösung, so hängt das Resultat wesentlich davon ab, ob man sich im Umwandlungsintervall befindet oder nicht. Ausserhalb des Umwandlungsintervalls krystallisiert einfach Doppelsalz ganz rein bis zum Schluss aus.

Innerhalb des Umwandlungsintervalls scheidet sich zunächst das eine der Einzelsalze z. B. in Fig. 14  $ZM_1$  aus, und die Zusammensetzung der Lösung ändert sich der Kurve entlang bis dahin, wo neben  $ZM_1$  das Doppelsalz auftritt. Von nun an bleibt die Konzentration konstant, und zwar ist sie durch folgende Bedingungen festgelegt:

$$\text{Anwesenheit von } ZM_1 \text{ erfordert } (M_1 + M_2) M_1 = C_{ZM_1}^2,$$

$$\text{„ „ Doppelsalz „ } (M_1 + M_2)^2 M_1 M_2 = 4C_D^4.$$

Um diese Konzentration inne zu halten, muss, unter Ausscheidung von Doppelsalz, das anfangs ausgeschiedene Einzelsalz  $ZM_1$  aufgezehrt werden, bis beim gänzlichen Eintrocknen nur Doppelsalz übrig bleibt.

Soll schliesslich das Doppelsalz innerhalb des Umwandlungsintervalls ohne Beimischung von Einzelsalz rein zur Krystallisation gelangen, so muss für einen Überschuss eines der Einzelsalze gesorgt werden, und zwar derart, dass die relativen Mengen von  $M_1Z$  und  $M_2Z$  zwischen C und D liegen. Am vorteilhaftesten ist für den Fall, dass  $ZM_2$  im Überschuss ist, eine Zusammensetzung unweit C, weil sich beim Auskrystallisieren des Doppelsalzes die Konzentrationen in der Richtung nach D hin ändern und demnach eine Verunreinigung durch das überschüssig zugesetzte Salz  $ZM_2$  am längsten ausbleibt. In die Mutterlauge kann eventuell von neuem und zwar beliebig oft ein Gemisch der

Einzelsalze von der Zusammensetzung des Doppelsalzes eingetragen werden, um ununterbrochen reines Doppelsalz zu gewinnen.

## B. Einfluss der Temperatur.

Zieht man auch die Änderung der Temperatur mit in Betracht, so wird die graphische Darstellung am besten in der Weise abgeändert, dass senkrecht zu den bisher für  $ZM_1$  und  $ZM_2$  benutzten Axen eine dritte als Temperaturaxe beigelegt wird. Die Konzentrationen von  $ZM_1$  und  $ZM_2$  werden dann in vertikaler und horizontaler Projektion aufgetragen und die bisherige Darstellungsweise ändert sich dahin, dass dasjenige, was damals als Punkt in Zeichnung kam, jetzt zur Linie wird, während das, was früher durch eine Linie vorgestellt wurde, sich jetzt zu einer Fläche entwickelt.

Um wiederum die HAUPTerscheinungen von Anfang bis zu Ende übersehen zu können, wollen wir nacheinander Gefrierpunkt und kryohydratische Temperatur, Umwandlungstemperatur und Umwandlungsintervall betrachten.

### 1. Gefrierpunkt und kryohydratische Temperatur.

Zunächst soll wiederum das Auftreten des Doppelsalzes ausgeschlossen sein und nur die Anwesenheit der Einzelsalze berücksichtigt werden. In Figur 15 ist oberhalb  $O_1O_2$  die Konzentration von  $ZM_1$ , unterhalb diejenige von  $ZM_2$  aufgetragen.

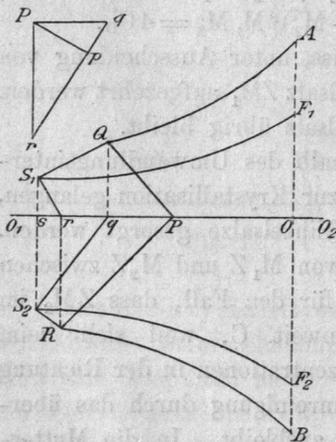


Fig. 15.

Analog der oben benutzten Fig. 7 bezeichnet auch hier Punkt A die an  $ZM_1$  gesättigte Lösung und die Strecke OA entspricht der betreffenden Konzentration; in gleicher Weise stellt B die gesättigte Lösung von  $ZM_2$  vor und OB deren Konzentration. Die Löslichkeitskurven der Einzelsalze gehen dann bei abnehmender Temperatur den Linien AQ und BR entlang und endigen in den beiden kryohydratischen Punkten Q und R. Die verdünnten Lösungen, die nur eines der beiden Salze  $ZM_1$  und  $ZM_2$  enthalten, kommen dann durch die zwischen

$O_1O_2$  und AQ bez. BR liegenden Ebenen zum Ausdruck und schliessen links in zwei Linien mit den Gefrierpunkten ab. Von diesen Linien sind die kryohydratische Punkte Q und R bereits gegeben, ein dritter auf  $O_1O_2$  liegender Punkt P entspricht dem Gefrierpunkt des reinen Wassers, sodass die durch Eisbildung bedingten Grenzlinien durch QP und RP wiedergegeben werden. Zur weiteren Erklärung sei noch hinzugefügt, dass molekulare Mengen von  $ZM_1$  und  $ZM_2$  den Gefrierpunkt um gleichviel herabdrücken und die von PQ und PR mit der Temperaturaxe  $O_1O_2$  gebildeten Winkel  $O_1PQ$  und  $O_1PR$  infolge dessen einander gleich sein müssen, oder was dasselbe besagt, die Temperaturaxe den Winkel QPR halbiert.

Ferner kommen noch die Lösungen hinzu, welche beide Salze gleichzeitig enthalten und deren Sättigungsgrenzen durch die gegenseitige Beeinflussung bestimmt sind. Einer jeden Temperatur entspricht ein Punkt, der durch die folgenden Gleichungen bedingt ist:

$$(M_1 + M_2)M_1 = C_{ZM_1}^3 \quad \text{und} \quad (M_1 + M_2)M_2 = C_{ZM_2}^3.$$

Ein solcher Punkt, welcher der Temperatur 0 entsprechen soll, liegt in Fig 7 bei F und ist demnach hier in Fig. 15 durch die beiden Projektionen  $F_1$  und  $F_2$  derart dargestellt, dass  $OF_1$  den Gehalt an  $ZM_1$  und  $OF_2$  denjenigen an  $ZM_2$  in der an beiden Salzen gesättigten Lösung zum Ausdruck bringt. Von diesem Punkte aus entwickelt sich bei abnehmender Temperatur eine Linie FS, die mit dem kryohydratischen Punkte S abschliesst und deren Lage jetzt bestimmt werden soll.

Sind bei  $0^\circ$  die Konzentrationen der an Einzelsalz gesättigten Lösungen  $C_{ZM_1}$  und  $C_{ZM_2}$  und berücksichtigt man, dass diese Werte hier nur klein sind und infolge dessen die kryohydratischen Punkte nur wenig unter  $0^\circ$  liegen, so findet man die Gefrierpunkte der gesättigten Lösung, d. h. also die kryohydratischen Temperaturen:

$$\text{für } ZM_1 \text{ gleich } -1,89 \times 2 \times C_{ZM_1}$$

$$\text{und „ } ZM_2 \text{ „ } -1,89 \times 2 \times C_{ZM_2}.$$

Da ein Mol. in 100 Teilen Wasser eine Depression von  $18,9^\circ$  veranlasst, wird diese Grösse für ein Grammmolekül im Liter  $1,89^\circ$  betragen; der Ionenspaltung wegen ist für die hier in Frage kommenden Salze noch der Faktor 2 zuzufügen.

Für eine Lösung, die gleichzeitig in Bezug auf beide Salze gesättigt ist, liegt die kryohydratische Temperatur bei:

$$-1,89 \times 2 (M_1 + M_2) \text{ Grad}$$

indem:

$$M_1 + M_2 = \sqrt{C_{ZM_1}^3 + C_{ZM_2}^3},$$

wie aus folgenden beiden oben bereits erwähnten Gleichungen hervorgeht:

$$(M_1 + M_2)M_1 = C_{ZM_1}^3 \quad \text{und} \quad (M_1 + M_2)M_2 = C_{ZM_2}^3.$$

Auf Grund dieser Bedingungen lässt sich die Lage der kryohydratischen Temperatur der Salzmischung graphisch einfach ermitteln. In der Figur 15 ist durch  $q$  und  $r$  die kryohydratische Temperatur der Einzelsalze, resp.  $ZM_1$  und  $ZM_2$ , gegeben, also:

$$Pq = -1,89 \times 2 \times C_{ZM_1}$$

und

$$Pr = -1,89 \times 2 \times C_{ZM_2}.$$

Da nun auf Seite 15 ermittelt wurde, dass die kryohydratische Temperatur  $s$  der Salzmischung dem Wert  $-1,89 \times 2 \sqrt{C_{ZM_1}^2 + C_{ZM_2}^2}$  entspricht, haben wir die Beziehung:

$$Ps = \sqrt{Pq^2 + Pr^2}$$

Dieselbe lässt sich zur graphischen Ermittlung der gesuchten Temperatur verwenden, wie es Fig. 15 S. 15 links oben zeigt, indem dort  $Pq$  und  $Pr$  aufeinander senkrecht aufgetragen sind und also  $qr$  dem verlangten Wert entspricht; diese Grösse ist in der genannten Figur von  $P$  aus nach links als  $Ps$  aufgetragen. Schliesslich ist  $sS_1 = pq = M_1$  vertikal nach oben und  $sS_2 = pr = M_2$  in gleicher Weise nach unten einzuzeichnen.

Ist so der kryohydratische Punkt für die Lösung beider Salze in Zeichnung gebracht, lässt sich das ganze Eisfeld entwickeln, auf welches sämtliche Lösungen nach links stossen. Wird  $S$  mit  $Q$  verbunden, so entspricht diese Linie einer Reihe von Gefrierpunkten, die solchen Lösungen zukommen, welche stets an  $ZM_1$  gesättigt allmählich weniger von  $ZM_2$  enthalten, bis dieses zweite Salz in  $Q$  vollständig fehlt. Ebenso wird durch Verbindung von  $S$  mit  $R$  eine Linie erhalten, die den Gefrierpunkten solcher Lösungen entspricht, welche bei Sättigung an  $ZM_2$  allmählich weniger von  $ZM_1$  enthalten, bis auch dieses, jetzt in  $R$ , gänzlich verschwindet.

Aus diesen Betrachtungen geht demnach hervor, dass das von  $SRPQ$  begrenzte Feld die Eisgrenze aller ungesättigten Lösungen darstellt, vom reinen Wasser bei  $P$  bis zur Sättigung an beiden Salzen in  $S$ .

#### Gefrierpunkt und kryohydratische Temperatur. Fortsetzung. Auftreten eines Doppelsalzes.

Tritt in der Umgebung des soeben beschriebenen Eisfeldes Doppelsalzbildung ein, so sind zwei Fälle möglich: entweder bildet sich das Doppelsalz aus den Einzelsalzen bei Abkühlung oder beim Erwärmen. Beide Fälle sind, wie beiläufig bemerkt werden soll, durch den Versuch verwirklicht worden. Im ersten Fall wird  $S$  aus der Fig. 15 verschwin-

den, im zweiten bleibt S zwar bestehen, doch fehlt dann ein Stück rechts in der Zeichnung; beides geschieht, wenn das Feld SRPQ von einer etwa senkrecht zur Temperaturaxe verlaufenden Fläche durchschnitten wird, welche dem Auftreten des Doppelsalzes entspricht. Es handelt sich nun darum, die Lage dieser Fläche genau zu bestimmen.

Ist  $C_D$  die Konzentration der bei  $0^\circ$  gesättigten Doppelsalzlösung und berücksichtigt man wiederum, dass diese Konzentration  $C_D$  für sämtliche kryohydratische Temperaturen und Gefrierpunkte, der vorausgesetzten kleinen Konzentration der gesättigten Lösungen entsprechend, im ganzen Gefriergebiet beibehalten werden kann, so gilt für alle an Doppelsalz gesättigten Lösungen, soweit sie innerhalb dieser Grenzen fallen, folgende Gleichung:

$$(M_1 + M_2)^2 M_1 M_2 = 4 C_D^4.$$

Nehmen wir jetzt den ersten Fall, wo das Doppelsalz bei Abkühlung unter  $0^\circ$  noch oberhalb der kryohydratischen Temperatur des Salzgemisches entsteht, so bildet sich bei Sättigung an Doppelsalz eine Eisfläche mit den sämtlichen Gefrierpunkten:

$$-1,89 \times 2 (M_1 + M_2) = t.$$

Die Form dieser Eisfläche wird der Hauptsache nach ersichtlich, wenn man in erster Linie berücksichtigt, dass beim Vorhandensein des reinen Doppelsalzes (also  $M_1 = M_2$ ) der Gefrierpunkt am höchsten liegt, während durch Zusatz eines der Einzelsalze, wie ganz allgemein durch Zusatz einer zweiten Substanz, diese Temperatur erniedrigt wird. Zweitens hat diese Fläche bei dem eben besprochenen höchsten Gefrierpunkt eine vertikale Ebene als Tangente, da dort  $d(M_1 + M_2)$  und also auch  $dt = 0$  ist, wie folgende Rechnung lehrt:

$$(M_1 + M_2)^2 M_1 M_2 = 4 C_D^4,$$

$$2 \log (M_1 + M_2) + \log M_1 + \log M_2 = \log 4 C_D^4,$$

$$\text{also: } \frac{2 d(M_1 + M_2)}{M_1 + M_2} + \frac{dM_1}{M_1} + \frac{dM_2}{M_2} = 0,$$

$$\text{wonach für } M_1 = M_2 \quad d(M_1 + M_2) = 0.$$

Die gesuchte Grenze, wo Doppelsalz und Eis zusammen auftreten, ist also eine nach rechts konvex gekrümmte Fläche, deren Krümmung, wie aus Figur 16 ersichtlich ist, nach rechts in einem Punkte gipfelt, der sich nur auf das Doppelsalz bezieht.

Die Art und Weise, in der sich diese Fläche der Figur 15 anschliesst, kann erst aus folgenden Betrachtungen des Kurvenverlaufs bei der Umwandlungstemperatur entwickelt werden.

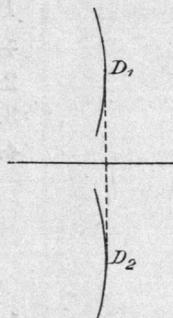


Fig. 16.

## 2. Umwandlungstemperatur und Umwandlungsintervall. Grundbedingung für den Doppelsalzerfall.

Wie bereits oben in Fig. 12 (S. 10) gezeigt wurde, kann bei einer bestimmten Temperatur die Doppelsalzkurve durch den Schnittpunkt der Sättigungskurven der beiden Einzelsalze gehen. Bei dieser Temperatur sind Doppelsalz und Einzelsalze nebeneinander auch in Berührung mit deren gesättigter Lösung existenzfähig. Oberhalb dieser Temperatur z. B. kann jedoch die gesättigte Lösung des Doppelsalzes in Bezug auf die beiden Einzelsalze übersättigt sein, so dass dann nur die an den Einzelsalzen gesättigte Lösung stabil ist. Diese Verhältnisse lassen sich durch eine Kurve darstellen, die man erhält, wenn Punkt F in Figur 9 (S. 9) für verschiedene Temperaturen eingezeichnet wird. Andererseits verzweigt sich unterhalb der obengenannten Temperatur diese F-Kurve in zwei Äste, welche die Lage der Punkte C und D in Figur 10 (S. 9) für verschiedene Temperaturen angeben.

Schliesslich kommt unterhalb des Umwandlungsintervalls die auf das Doppelsalz allein bezügliche Kurve als stabil hinzu.

Diese Betrachtungen lassen sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

Stabile gesättigte Lösungen.

(Steigende Temperatur).

I. Erstes Stadium.

1. Doppelsalz allein.
2. Doppelsalz mit dem einen Einzelsalze.
3. Doppelsalz mit dem anderen Einzelsalze.
- ~~4. Zwei Einzelsalze.~~

II. Zweites Stadium (Umwandlungsintervall).

- ~~1. Doppelsalz allein.~~
2. Doppelsalz mit dem einen Einzelsalze.
3. Doppelsalz mit dem anderen Einzelsalze.
- ~~4. Zwei Einzelsalze.~~

Umwandlungstemperatur.

III. Drittes Stadium.

- ~~1. Doppelsalz allein.~~
- ~~2. Doppelsalz mit dem einen Einzelsalze.~~
- ~~3. Doppelsalz mit dem anderen Einzelsalze.~~
4. Zwei Einzelsalze.

Liegen die Verhältnisse umgekehrt, so dass sich das Doppelsalz bei Temperatursteigerung bildet, so treten offenbar die drei Stadien in entgegengesetzter Reihenfolge auf.

Weiterhin handelt es sich um die Frage, auf welche Ursachen der Umstand zurückzuführen ist, dass einmal das Doppelsalz beim Erwärmen zerfällt, während es sich andererseits dabei bildet. Beide Fälle sind tatsächlich beobachtet worden. So spaltet sich z. B. das Calciumkupferacetat durch Erwärmen, der Astrakanit (Natriummagnesiumsulfat) hingegen entsteht dabei aus seinen Einzelsalzen.

Die Beantwortung der Frage: welcher dieser beiden Vorgänge wird in einem gegebenen Falle stattfinden? hängt wesentlich mit der Wärmetönung zusammen, die das Entstehen des Doppelsalzes begleitet. Ein allgemeiner Satz besagt, dass die bei steigender Temperatur erfolgende Umwandlung immer von Wärmeabsorption begleitet ist, und dass sich dabei also das Doppelsalz bilden wird, falls es unter Wärmeabsorption aus den Einzelsalzen entsteht, und umgekehrt.

Diese Beziehungen lassen sich aber auch aus dem Vorhergehenden unter genauer Beobachtung des Löslichkeitsverlaufes ableiten.

Dazu soll zunächst die Grundgleichung für die Löslichkeitsänderung in verdünnter Lösung angewandt werden:

$$\frac{dC}{dT} = \frac{q}{2nT^2} \quad \text{oder kürzer} \quad dC = \frac{q}{2nT^2},$$

worin  $C$  die Konzentration,  $q$  die bei Ausscheidung einer Kilogrammolekel aus der Lösung entwickelte Wärmemenge, und  $n$  die Ionenzahl bedeutet, in welche die betreffende Salz-molekel zerfällt. Mit Hilfe dieser Grundgleichung lässt sich die Frage beantworten, welche von den beiden

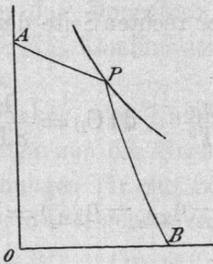


Fig. 17 a.

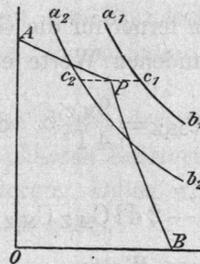


Fig. 17 b.

in Fig. 17 b durch die Kurven  $a_1 b_1$  und  $a_2 b_2$  dargestellten Möglichkeiten eintritt, wenn in Fig. 17 a die Temperatur gesteigert wird. Die Kurve  $a_1 b_1$  entspricht dem oben angenommenen Falle, wo bei steigender Temperatur das Doppelsalz zerfällt (Calciumkupferacetat) und  $a_2 b_2$  dem entgegen-

gesetzten Vorgange (Astrakanit). Was eintreten wird, hängt davon ab, ob bei gleicher Änderung von  $M_1$  ( $dM_1$ ) die Änderung von  $M_2$  ( $dM_2$ ) bei steigender Temperatur positiv ( $Pc_1$ ) oder negativ ( $Pc_2$ ) ist.

Nennen wir die bei Ausscheidung einer Kilogrammolekel der Einzelsalze resp. des Doppelsalzes entwickelte Wärme  $q_{ZM_1}$ ,  $q_{ZM_2}$  und  $q_D$ , so ist:

$$q_D - q_{ZM_1} - q_{ZM_2} = Q$$

die Wärme, welche bei Bildung des Doppelsalzes entwickelt wird.

Für die Kurven der Einzelsalze gelten die Beziehungen:

$$M_1 \cdot Z = C_{M_1Z}^2 \text{ und } M_2 \cdot Z = C_{M_2Z}^2, \text{ wo } Z = M_1 + M_2.$$

Also ist:

$$M_1 \cdot M_2 \cdot Z^2 = C_{M_1Z}^2 C_{M_2Z}^2$$

oder  $\log M_1 + \log M_2 + 2 \log (M_1 + M_2) = 2 \log C_{M_1Z} C_{M_2Z}$

und  $\frac{dM_1}{M_1} + \frac{dM_2}{M_2} + \frac{2d(M_1 + M_2)}{M_1 + M_2} = 2d \log C_{M_1Z} C_{M_2Z}$ . (1)

Beim Doppelsalz ist:

$$M_1 \cdot M_2 \cdot Z^2 = 4 C_D^4 \text{ oder } \log M_1 + \log M_2 + 2 \log (M_1 + M_2) = \log 4 C_D^4$$

und  $\frac{dM_1}{M_1} + \frac{(dM_2)_D}{M_2} + \frac{2dM_1 + 2(dM_2)_D}{M_1 + M_2} = 4d \log C_D$ . (2)

In Gleichung (1) und (2) ist demnach bei gleicher Änderung von  $M_1$  ( $dM_1$ ) die Differenz in der Änderung von  $M_2$  durch die verschiedene Bezeichnung  $dM_2$  und  $(dM_2)_D$  ausgedrückt.

Die Grösse, auf die es hier ankommt, ist die Differenz  $(dM_2)_D - dM_2$ : ist sie positiv, so entspricht sie  $Pc_1$  in Fig. 17 b, im andern Falle  $Pc_2$ .

Bildet man die Differenz der Gleichungen (2) und (1), so erhält man:

$$\{(dM_2)_D - dM_2\} \left( \frac{1}{M_2} + \frac{2}{M_1 + M_2} \right) = 4d \log C_D - 2d \log C_{M_1Z} C_{M_2Z}.$$

Setzt man ferner für die Glieder auf der rechten Seite der Gleichung die oben gefundenen Werte ein, also:

$$d \log C_{M_1Z} = \frac{q_{M_1Z}}{4T^2} \quad d \log C_{M_2Z} = \frac{q_{M_2Z}}{4T^2} \quad d \log C_D = \frac{q_D}{8T^2},$$

so wird:

$$4d \log C_D - 2d \log C_{M_1Z} C_{M_2Z} = \frac{1}{2T^2} (q_D - q_{ZM_1} - q_{ZM_2}) = \frac{Q}{2T^2},$$

oder mit andern Worten:

Der Wert von  $(dM_2)_D - dM_2$  wird positiv (entsprechend  $Pc_1$  in Fig. 17 b), falls bei der Bildung des Doppelsalzes Wärme entwickelt wird, und das Doppelsalz zerfällt beim Erwärmen (Calciumkupferacetat). Wird dagegen bei der Einzelsalzbildung Wärme entwickelt, so bildet sich das Doppelsalz durch Temperatursteigerung (Astrakanit).

**Umwandlungstemperatur und Umwandlungsintervall. Fortsetzung.**  
**Kurvenverlauf bei der Umwandlungstemperatur.**

Tritt bei einem einfachen Körper irgend eine Umwandlung, z. B. der Krystallform ein, so hat dies notwendigerweise eine Eigentümlichkeit der Löslichkeitskurve zur Folge, die sich gerade bei der Umwandlungstemperatur zeigen wird. Diese Eigentümlichkeit besteht nicht darin, dass dort eine plötzliche Löslichkeitsänderung zu erwarten ist, im Gegenteil: das stabile Nebeneinanderbestehen der beiden Formen bei der betreffenden Temperatur verlangt, dass eben da die Lösungen beider Formen identisch sind. Was sich aber an der Löslichkeitskurve zeigen wird, ist eine Richtungsänderung, ein Knick, als notwendige Folge der Änderung in der Präzipitationswärme ( $q$ ), welche durch die Anwesenheit eines andern sogen. Bodenkörpers bedingt ist. Es handelt sich jetzt also darum, diese Verhältnisse beim Zerfall des Doppelsalzes klar zu legen.

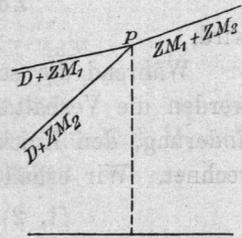


Fig. 18.

Betrachten wir zunächst in Fig. 15 (S. 14) die oberhalb  $O_1 O_2$  aufgetragene Konzentration des Salzes  $ZM_1$ , und nehmen wir ferner an, dass in Fig. 18 der Punkt P diesem Gehalt bei der Umwandlungstemperatur entspreche. Es sind folgende drei Bedingungen dort erfüllt:

$$Z.M_1 = C_{ZM_1}^2 \quad (1), \quad Z.M_2 = C_{ZM_2}^2 \quad (2), \quad Z^2.M_1.M_2 = 4 C_D^4 \quad (3)$$

und  $Z = M_1 + M_2$ .

Die nach rechts gehende Kurve für die Einzelsalze ist durch die Gleichungen (1) und (2) festgelegt; nach links verzweigen sich die beiden Kurven für das Doppelsalz mit je einem der Einzelsalze, in einem Falle durch die Kombination von (3) und (1), im andern von (3) und (2) bedingt.

Die Winkel oder Knicke, welche von diesen drei Linien gebildet werden, sollen nun der Gegenstand einer näheren Erörterung sein. Den Grundgleichungen für die Löslichkeitsänderung wollen wir durch Weglassung von  $dT$  folgende vereinfachte Form geben:

$$dC_{M_1Z} = \frac{q_{M_1Z}}{4T^2} = Q_1 \quad dC_{M_2Z} = \frac{q_{M_2Z}}{4T^2} = Q_2$$

$$dC_D = \frac{q_D}{8T^2} = Q_D.$$

Die Änderung von  $M_1$  auf der Kurve für die Einzelsalze rechts von P wird durch Kombination der Gleichungen (1) und (2) erhalten:

$$ZdM_1 + M_1 dZ = 2 C_{ZM_1} dC_{ZM_1} = 2 Q_1 C_{ZM_1}^2 = 2 Q_1 \cdot Z \cdot M_1$$

$$ZdM_2 + M_2 dZ = 2 C_{ZM_2} dC_{ZM_2} = 2 Q_2 C_{ZM_2}^2 = 2 Q_2 \cdot Z \cdot M_2.$$

Werden, unter Benutzung von  $dM_1 + dM_2 = dZ$ , aus diesen Gleichungen  $dM_2$  und  $dZ$  eliminiert, so ist:

$$ZdM_1 = (Z + M_2) Q_1 - M_2 Q_2. \quad (1, 2)$$

Für die Kurvenäste links hat man Gleichung (3):

$$Z^2 M_1 dM_2 + Z^2 M_2 dM_1 + 2 Z M_1 M_2 dZ = 16 C_D^3 dC_D = 4 Q_D Z^2 M_1 M_2$$

mit (1) resp. mit (2) zu kombinieren, wobei im ersteren Falle:

$$ZdM_1 = (Z + 2M_2) Q_1 - 2M_2 Q_D, \quad (1, 3)$$

im letzteren:

$$ZdM_1 = 2Q_D(Z + M_2) - Q_2(Z + 2M_2) \quad (2, 3)$$

wird.

Während die so erhaltenen Gleichungen wenig durchsichtig sind, werden die Verhältnisse sogleich viel klarer, falls man die Richtungsänderung, den Knick, also die Differenz zweier Zunahmen von  $M_1$  berechnet. Wir erhalten dann zunächst für:

$$(1, 2) - (1, 3) = M_2 (2Q_D - Q_1 - Q_2)$$

und

$$(1, 2) - (2, 3) = -(Z + M_2)(2Q_D - Q_1 - Q_2).$$

Beide Gleichungen werden noch vereinfacht, falls man berücksichtigt, dass

$$2Q_D - Q_1 - Q_2 = \frac{T^2}{4} (q_D - q_1 - q_2) = \frac{T^2}{4} Q,$$

worin die eingeklammerte Grösse  $q_D - q_1 - q_2$  der Wärme entspricht, welche bei der Bildung des Doppelsalzes aus den Einzelsalzen entwickelt wird und mit dem Buchstaben  $Q$  bezeichnet werden kann.

Dadurch wird die mit einer Konstanten  $4T^2Z$  multiplizierte Änderung von  $dM_1$ , also diejenige von  $4T^2ZdM_1$ :

$$(1, 2) - (1, 3) = M_1 M_2 Q \quad \text{und} \quad (1, 2) - (2, 3) = -M_1 (Z + M_2) Q.$$

Hieraus geht in erster Linie hervor, dass die Grösse des Knicks von  $Q$ , der Umwandlungswärme, abhängt und zweitens, dass die beiden Knicke in entgegengesetztem Sinne verlaufen. Ferner ist der eine dieser Knicke, hier der positive, immer kleiner als der andere und zwar muss, da das Verhältnis  $\frac{Z + M_2}{M_2} = 2 + \frac{M_1}{M_2}$  grösser als zwei ist, der eine zum mindesten doppelt so gross als der andere sein, und im Grenzfalle kann der kleinere sogar zum Verschwinden gebracht werden, wenn  $M_1$  bedeutend grösser als  $M_2$  ist. Im Mittel, d. h. wenn  $M_1 = M_2$  ist, beträgt der kleine Knick nur ein Drittel des andern. Ferner wollen wir noch bemerken, dass dieser kleine Knick sich auf die Kurvenstücke



der Einzelsalze gesättigten Lösungen darstellen. Das Feld für die Sättigung des Einzelsalzes  $ZM_1$  ist einerseits durch die gebrochene Linie  $D + ZM_1$ ,  $ZM_1 + ZM_2$  begrenzt und andererseits durch die Linie  $AB$ , welche sich auf die nur an  $ZM_1$  gesättigte Lösung bezieht. In gleicher Weise ist das Feld für die Sättigung an  $ZM_2$  einerseits durch  $D + ZM_2$ ,  $ZM_1 + ZM_2$  und andererseits durch die dem Einzelsalz entsprechende Sättigungskurve  $CD$  gegeben.

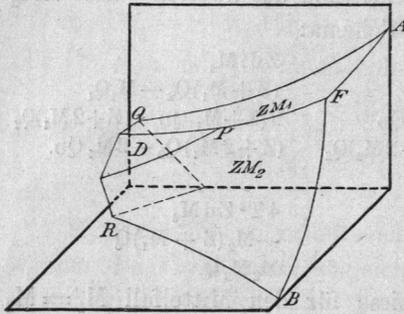


Fig. 20.

Perspektivisch kommen diese Verhältnisse in Fig. 20 zum Ausdruck, und die Anschaulichkeit wird noch vermehrt, wenn man sich ein Modell aus Papier anfertigt. Der Raum zwischen dem Flächengebilde für das Doppelsalz und die Einzelsalze und der Vertikalbez. Horizontalebene entspricht dann den ungesättigten Zuständen, während ausserhalb desselben Übersättigungserscheinungen auftreten.

Dieses Modell giebt uns ferner sofort über die Frage Auskunft, welches Salz in einem gegebenen Falle auskristallisiert. Handelt es sich um das Einengen einer Lösung bei konstanter Temperatur, so hat man wie früher eine Linie von dem der Anfangskonzentration entsprechenden Punkte aus senkrecht auf die Temperaturaxe zu ziehen und dieses Lot rückwärts zu verlängern. Die durch diese Linie geschnittene Fläche entspricht dem Salz, welches sich ausscheidet. Soll andererseits die Konzentration unter Abkühlung beibehalten werden, so ist eine Linie parallel zur Temperaturaxe zu ziehen, bis auch sie eine dem auskristallisierenden Salz entsprechende Fläche trifft.

Schliesslich lässt sich auch die Eisgrenze mit den fünf Punkten, auf welche das Gebilde nach links bei abnehmender Temperatur stösst, veranschaulichen. Jede der nach links gehenden Linien schliesst in einem Punkte unter Eisbildung ab:

- auf der Temperaturaxe Gefrieren des reinen Wassers;
- in der vertikalen und horizontalen Ebene Gefrieren der an  $ZM_1$  resp.  $ZM_2$  gesättigten Lösung;
- links im Felde  $D$  Gefrieren der an Doppelsalz und  $ZM_1$  resp.  $ZM_2$  gesättigten Lösung.

Diese fünf Punkte sind durch Linien zu verbinden, welche zusammen das Eisfeld abgrenzen. Die Linien in den Projektionsebenen sind nach früher Gesagtem (S. 15) Gerade, die mit der Temperaturaxe einen gleichen Winkel bilden; die Grenzlinie im Felde  $D$  ist nach rechts

konkav gekrümmt und entsteht durch das Zusammentreffen des Doppelsalzfeldes D mit der oben in Fig. 16 (S. 17) betrachteten nach rechts konkav gekrümmten Fläche, welche der gleichzeitigen Existenz von Doppelsalz und Eis entspricht.

### C. Die Maximaltensionen und die Siedegrenze.

Die Maximaltensionen der oben betrachteten Lösungen haben insofern Interesse, als sie das Bild der bei Berührung von Salz und Wasser vor sich gehenden Vorgänge vervollständigen, da nicht nur in der Lösung allein, sondern auch in deren Dampfdruck eine Änderung stattfindet. Infolgedessen gewähren die Tensionsbeziehungen bei der Umwandlungstemperatur ein Hilfsmittel zur Bestimmung dieser Temperatur und schliesslich bildet die an diese Tension geknüpfte Siedeerscheinung bei steigender Temperatur eine gewisse Grenze, wie es das Ausfrieren bei abnehmender Temperatur thut.

Das oben beschriebene Konzentrationsbild lässt sich sofort zur Entwicklung eines entsprechenden Tensionsbildes verwenden, wenn man berücksichtigt, dass jede zweiionige Grammolekel Salz pro Liter, also pro  $\frac{1000}{18}$  Wassermolekel, eine relative Tensionserniedrigung von  $2 \times \frac{18}{1000}$  veranlasst und demnach die Tension P auf  $P(1 - 0,036 Z)$  herabgeht, wobei  $Z = M_1 + M_2$ . Werden also in Figur 20 senkrecht zur Temperaturaxe Linien gezogen, welche je in einem Punkte das Flächengebilde für die gesättigten Lösungen schneiden, und wird auf diesen Linien der Wert  $P(1 - 0,036 Z)$  aufgetragen, wobei sich Z auf den betreffenden Punkt bezieht, so stellen die Endpunkte dieser Linien die Tensionsfläche vor, die sämtliche Verhältnisse klarlegt. In Figur 21 wird diese Konstruktion an einem senkrecht zur Temperaturaxe O geführten Durchschnitt erläutert. ACDB giebt wie früher die Konzentration wieder: AC Sättigung an  $ZM_1$ , CD an Doppelsalz, und DB an  $ZM_2$ . Die Tensionskurve zeigt dann eine entsprechende Form mit charakteristischem Richtungswechsel in den C und D entsprechenden Punkten c und d; nur ist alles, was in der einen Kurve konkav ist, in der andern konvex, da eine Konzentrationszunahme eine entsprechende Tensionsabnahme zur

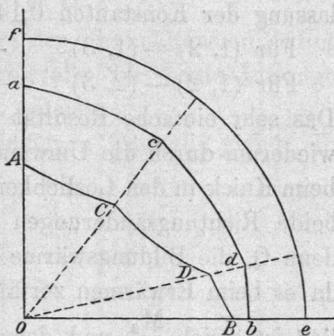


Fig. 21.

Folge hat. Will man auch die ungesättigten Lösungen bis zum Wasser mit aufzeichnen, so braucht man nur die Kurve  $ef$  für Wasser als Kreis mit dem Radius  $Oe = P$  einzutragen. Der Entfernung von  $ef$  bis  $bdca$  entspricht dann der Wert  $0,036 ZP$ .

Verfolgen wir nun das Tensionsbild bei der Umwandlungstemperatur, so haben wir wieder die drei dort zusammenfallenden Sättigungskurven für die drei Salzpaare zu unterscheiden:

$$\text{die Einzelsalze } ZM_1 \text{ und } ZM_2 \quad (1, 2)$$

und das Doppelsalz  $D$  mit je einem dieser Einzelsalze (1, 3 und 2, 3).

Berechnen wir zunächst, wie sich die Tensionskurven bei der Umwandlungstemperatur gestalten.

In diesen Kurven ist  $\frac{dP}{dT}$ , kurz  $dP$ , durch  $-dZ$  bestimmt. Der Knick in den Tensionskurven, welcher analog demjenigen in den Löslichkeitskurven zu erwarten ist, lässt sich also aus der auf Seite 23 entwickelten Tabelle ableiten.

Einzelsalzkurve (1, 2) und Kurve von Doppelsalz mit dem einen Einzelsalz (1, 3), also (1, 2) — (1, 3):

$$4 T^2 Z dM_1 = M_1 M_2 Q \quad 4 T^2 Z dM_2 = -M_2 (Z + M_1) Q.$$

Einzelsalzkurve (1, 2) und Kurve von Doppelsalz mit dem andern Einzelsalze (2, 3), also (1, 2) — (2, 3):

$$4 T^2 Z dM_1 = -M_1 (M_2 + Z) Q \quad 4 T^2 Z dM_2 = M_2 M_1 Q.$$

Der Knick in der Tensionskurve  $P(1 - 0,036 Z)$ , welche durch die Änderung von  $dZ = dM_1 + dM_2$  bedingt wird, entspricht unter Fortlassung der Konstanten  $0,144 T^2 P$ :

$$\text{Für (1, 2) — (1, 3)} \quad -1/Z \{M_1 M_2 Q - M_2 (Z + M_1) Q\} = M_2 Q,$$

$$\text{Für (1, 2) — (2, 3)} \quad -1/Z \{-M_1 (M_2 + Z) Q + M_2 M_1 Q\} = M_1 Q.$$

Das sehr einfache Resultat zeigt einerseits, dass die Grösse des Knicks wiederum durch die Umwandlungswärme  $Q$  bedingt wird, wie dies schon beim Knick in den Löslichkeitskurven der Fall war. Hingegen haben hier beide Richtungsänderungen dasselbe Zeichen, und zwar ein positives, denn  $Q$ , die Bildungswärme des Doppelsalzes, ist in diesem Falle positiv, da es beim Erwärmen zerfällt. Das Verhältniss beider Grössen schliesslich ist gleich  $\frac{M_2}{M_1}$ , und demnach decken sich im Mittelfall, wo  $M_2 = M_1$  ist, die beiden Kurven für die Tension der an je einem Einzelsalz gesättigten Doppelsalzlösung.

Das Tensionsbild bei Beginn des Umwandlungsintervalls.

Wenn das Zusammenfallen der drei eben besprochenen Tensionen eine Methode zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur in sich

schliesst, so müssen wir uns fragen, ob auch der Anfang des Umwandlungsintervalls durch Tensionsmessung oder Tensionsvergleich nachzuweisen, resp. ob diese Temperatur dadurch scharf zu bestimmen ist. Offenbar werden auch in diesem Falle die Tensionen zweier Lösungen gleich werden, deren eine an Doppelsalz allein und deren andere an Doppelsalz und einem der Einzelsalze z. B.  $ZM_1$  gesättigt ist; die betreffende Temperatur bezieht sich ja auf die Konzentration  $C_D$  des reinen Doppelsalzes, welche gleichzeitig der Sättigung an  $M_1Z$  entspricht.

Wenden wir wiederum die Grundgleichung für die Löslichkeitsänderung an:

$$dC_D = \frac{Q_D}{8T^2} = Q_D, \quad dC_{ZM_1} = \frac{Q_{ZM_1}}{4T^2} = Q_1,$$

so ist für das Doppelsalz allein (entsprechend der Menge  $(Z)_2 M_1 M_2$  als Einheit):

$$C_D = M_1 = M_2 \quad dZ = dM_1 + dM_2 = 2dC_D = 2C_D Q_D = 2M_1 Q_D.$$

Für Doppelsalz und Einzelsalz  $ZM_1$  gelten die beiden Beziehungen:

$$M_1 M_2 (M_1 + M_2)^2 = 4C_D^4 \quad \text{und} \quad M_1 (M_1 + M_2) = C_{M_1 Z}^3,$$

deren erstere zur Bestimmung von  $dZ$  und damit auch zur Ermittlung der Tension ausreicht.

Danach ist:

$$dM_1 + dM_2 + 2d(M_1 + M_2) = d4C_D^4,$$

oder: 
$$\frac{dM_1}{M_1} + \frac{dM_2}{M_2} + \frac{2(dM_1 + dM_2)}{M_1 + M_2} = 4Q_D,$$

und wenn  $M_1 = M_2$ :

$$dM_1 + dM_2 = dZ = 2M_1 Q_D.$$

Die Änderung von  $dZ$ , welche diejenige der Maximaltension bedingt, ist also beim Anfang des Umwandlungsintervalls für beide Lösungen, Doppelsalz allein und Doppelsalz mit  $ZM_1$ , gleich.

In dem Punkte, in welchem beide Tensionen ebenfalls gleich sind,

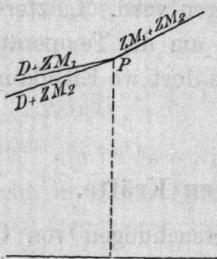


Fig. 22.

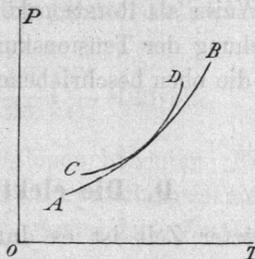


Fig. 23.

findet also eine tangentielle Berührung der Kurven statt, wie aus Fig. 23 hervorgeht. Dass dabei vor und nach der Berührung der Lösung, welche

in Bezug auf zwei Salze gesättigt ist, eine kleinere Tension zukommt, liegt auf der Hand. In Figur 23 bezieht sich die Kurve AB auf Doppelsalz mit  $M_1Z$  und Kurve CD auf das Doppelsalz allein. Es ist hiernach leicht ersichtlich, dass eine genaue Bestimmung der hier in Frage kommenden Temperatur durch Tensionsmessung kaum aussteht.

Die Siedegrenze. Die Entwicklung der Fig. 21 (Seite 25) führt unter Bezugnahme auf die Temperaturänderung zu einem Tensionsbilde, das bis zu Temperaturen über  $100^\circ$  durchgeführt werden kann. Dieses Tensionsbild entspricht ganz der Fig. 20 und verhält sich dazu wie in Fig. 21

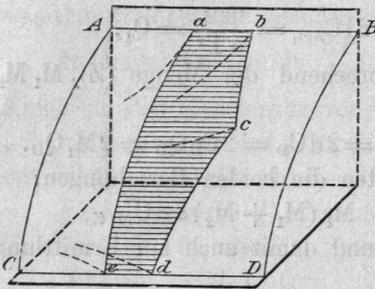


Fig. 24.

acdbef zu ACDBO. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Tension ebenfalls und infolgedessen entfernt sich das Tensionsgebilde allmählich von der Temperaturaxe, bis es schliesslich die Siedegrenze schneidet, die als eine cylindrische Fläche um die Temperaturaxe mit dem Radius 760 mm eingezeichnet werden kann. Diese Schnittfigur umfasst sämtliche Siedepunkte sowohl der gesättigten wie der unge-

gesättigten Lösungen bis zum reinen Wasser. Fig. 24 giebt ein Bild davon und zwar wird hier die cylindrische Grenzfläche ABCD in abcde geschnitten: ae entspricht der niedrigsten Temperatur, dem Siedepunkte des reinen Wassers, b und d denjenigen der an  $M_1Z$  bez.  $M_2Z$  gesättigten Lösungen und c schliesslich der höchsten Temperatur, dem Siedepunkte der an beiden Einzelsalzen gesättigten Lösung.

Der Vollständigkeit halber sei noch hinzugefügt, dass sich sämtliche Gefrier- und kryohydratische Punkte ebenfalls aus demselben Tensionsgebilde ergeben, falls die Fläche für die Maximaltension des Eises in analoger Weise als Rotationskörper eingetragen wird. Letzterer entsteht durch Drehung der Tensionskurve des Eises um die Temperaturaxe und schneidet die oben beschriebene Figur gerade dort wo Eisbildung auftritt.

### D. Die elektromotorischen Kräfte.

In letzter Zeit ist es durch die Untersuchungen von Cohen und Bredig<sup>1)</sup> möglich geworden, die Lage der Umwandlungstemperatur auch auf elektrischem Wege zu bestimmen. Da man in elektrischer Form

<sup>1)</sup> Siehe S. 1.

die Arbeit zu messen vermag, welche die Umwandlung leistet, führt man ober- und unterhalb der Umwandlungstemperatur diese Messungen aus und findet bei dieser Temperatur selbst die Arbeit gleich Null, da Gleichgewicht vorliegt.

**Einfache Umwandlung.** Wir wollen mit dem einfachen Fall beginnen, wo Doppelsalzbildung ausgeschlossen ist und nur die Umwandlung der Krystallform oder des Krystallwassergehaltes eines Salzes vorliegt. Ein solches Beispiel ist z. B. das Zinksulfat, welches bei  $38^{\circ}$  eins seiner sieben Wassermoleküle verliert. Denken wir uns, um die einfachste Form zu wählen, ein derartiges Salz  $ZM$ , welches wenig löslich ist und bei bestimmter Temperatur seine Krystallform ändert, so läuft die elektrische Methode wesentlich darauf hinaus, die Verschiedenheit der Konzentrationen der an beiden Formen von  $ZM$  gesättigten Lösungen zur Bildung einer Konzentrationskette zu verwenden. Bei der Umwandlungstemperatur liegt keine Konzentrationsverschiedenheit vor, da bei dieser die Lösungen identisch sind.

Theoretisch sehr einfach ist die in Fig. 25 dargestellte Versuchsanordnung. In zwei cylindrischen Gefässen stehen die beiden Lösungen des Salzes  $MZ$  mit je zwei Elektroden in Berührung, deren eine aus dem Metall  $M$  besteht, während die andere durch Quecksilber und darüber geschichtetes (unlösliches) Quecksilbersalz  $HgZ$  gebildet wird. Bei dieser Versuchsanordnung verdünnt sich nun die konzentriertere Lösung (links in Fig. 25), indem an der Metallelektrode  $M$  die entsprechenden  $M$ -Ionen abgeschieden werden und diese positiv laden, während die  $Z$ -Ionen sich mit dem Quecksilber verbinden und diesem negative Elektrizität erteilen. In der verdünnteren Lösung findet gerade der umgekehrte Vorgang statt und die Richtung des Stromes ist somit im Sinne der eingezeichneten Pfeile gegeben. Die elektromotorische Kraft ergibt sich nach bekannten Prinzipien zu:

$$\frac{1}{23090} \cdot 2 \cdot 2 \cdot T \cdot 1 \frac{C'}{C''} \text{ Volt} = \frac{4T}{23} \cdot 1 \frac{C'}{C''} \text{ Millivolt,}$$

wo  $C'$  und  $C''$  die beiderseitigen Konzentrationen bedeuten. Eine solche Kette, welche in dieser Form den Namen „Umwandlungselement“ führt, ist auch bei Gegenwart von instabilen (metastabilen) Zuständen noch brauchbar. Dieser Umstand wurde bis dahin ausser Acht gelassen und es muss unter Rücksichtnahme auf Fig. 19 (S. 23) betont werden, dass die drei bei der Umwandlungstemperatur zusammentreffenden Linien als Teile eines Systems zu betrachten sind, welches beim Durchziehen durch

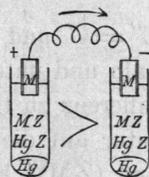


Fig. 25.

Punkt P aus den drei Kurven erhalten wird. Teile dieses Systems beziehen sich dann aber auf übersättigte, also nicht stabile Zustände, welche jedoch bekanntlich unter Innehaltung besonderer Vorsichtsmassregeln verwirklicht werden können, und eben darauf beruht die Wirkung des Umwandlungselementes. Man führt durch Erwärmen der einen Abtheilung bis oberhalb der Umwandlungstemperatur die Umwandlung des Inhaltes bis ganz zu Ende (was für das Innehalten der nachher auftretenden Übersättigung wesentlich ist) und arbeitet dann mit dem Element etwas — aber ganz wenig — oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur, wobei der in jeder Zelle vorhandene Zustand bestehen bleibt. Die beiderseitigen Konzentrationen gehen dabei, je nachdem man oberhalb oder unterhalb der Umwandlungstemperatur arbeitet, im entgegengesetzten Sinne auseinander und bei dieser Temperatur tritt Identität ein.

Durch diese Überlegung wird es möglich, in obigem Ausdruck:

$$E = \frac{4T}{23} l \frac{C'}{C''}$$

den Werth für  $l \frac{C'}{C''}$  zu bestimmen. Bei der Umwandlungstemperatur ist  $C'' = C'$  und demnach die elektromotorische Kraft gleich Null. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur hat man es mit der Konzentrationsdifferenz zu thun, welche durch die verschiedene Wirkung dieser Temperatur auf die Löslichkeit des Salzes ZM in den beiden Formen (ZM)' und (ZM)'' hervorgebracht und wiederum durch die Grundgleichung für die Löslichkeitsänderung bedingt wird:

$$d l C' = \frac{q'}{4T^2} \quad \text{und} \quad d l C'' = \frac{q''}{4T^2},$$

Also ist:

$$d l \frac{C'}{C''} = \frac{q' - q''}{4T^2} = \frac{Q}{4T^2},$$

worin  $q'$  und  $q''$  die Wärmemenge darstellt, welche bei der Ausscheidung einer Kilogrammolekel von (ZM)' resp. (ZM)'' aus der Lösung entwickelt wird. Gleichzeitig ist  $q' - q'' = Q$ , d. h. die Umwandlungswärme einer Kilogrammolekel von (ZM)'' in (ZM)'.

Bezeichnen wir nun die durch eine Temperaturdifferenz  $dT$  erregte elektromotorische Kraft mit  $\frac{dE}{dT}$ , so ist

$$\frac{dE}{dT} = \frac{Q}{23P},$$

wobei P die absolute Umwandlungstemperatur bedeutet.

Graphisch werden diese Verhältnisse in Fig. 26 dargestellt, in welcher vom Punkte O aus, dem absoluten Nullpunkte,

der Wert  $\frac{Q}{23}$  vertikal bis zum Punkte q und nach rechts die absolute Umwandlungstemperatur als OP aufgetragen ist. Die Linie qP giebt die Änderung der elektromotorischen Kraft wieder, welche bei P unter Zeichenwechsel des Stromes durch den Nullpunkt geht.

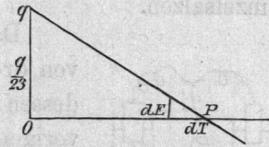


Fig. 26.

Ferner besteht die verlangte Beziehung:  $\frac{dE}{dT} = \frac{Oq}{OP} = \frac{Q}{23} : P$ .

### Die elektromotorische Kraft bei der Doppelsalzbildung.

Wir wollen nun die vorstehenden Betrachtungen auch auf die oben ausführlich abgehandelte Doppelsalzbildung ausdehnen und haben uns wiederum mit drei gesättigten Lösungen zu befassen: der gemeinschaftlichen Lösung der Einzelsalze einerseits und der vom Doppelsalz mit je einem der beiden Einzelsalze andererseits. Werden die oben besprochenen aus zwei Zellen bestehenden Ketten angewendet, sind demnach drei Kombinationen denkbar, denen allen das gemeinschaftliche Prinzip zukäme, dass bei der Umwandlungstemperatur die elektromotorische Kraft gleich Null ist und unterhalb oder oberhalb dieser Temperatur ein Strom in entgegengesetzter Richtung auftritt. Ferner ist noch zu berücksichtigen, dass der Metallpol der Elemente sowohl aus  $M_1$  als auch aus  $M_2$  angefertigt werden kann, da beide Formen zu demselben Hauptresultat führen. Kommt z. B. Metall  $M_1$  zur Anwendung, beträgt die elektromotorische Kraft:

$$\frac{4T}{23} \ln \left( \frac{C'}{C} \right)_{M_1 Z.}$$

Auch hier ermöglicht uns die Tabelle auf Seite 23 einen klaren Einblick in die vorliegenden Verhältnisse und eine sehr einfache Schlussfolgerung. Damals ergab sich:

$$\begin{aligned} \text{für } ZM_1 \text{ und } ZM_2 (1, 2) \quad ZdlM_1 &= (Z + M_2)Q_1 - M_2Q_2 \\ \text{„ } ZM_1 \text{ und } D(1, 3) \quad \text{„} &= (Z + 2M_2)Q_1 - 2M_2Q_D \\ \text{„ } ZM_2 \text{ und } D(2, 3) \quad \text{„} &= 2(Z + M_2)Q_D - (Z + 2M_2)Q_2, \end{aligned}$$

wo  $Q_1$ ,  $Q_2$  und  $Q_D$  die durch  $4T^2$  geteilten Präzipitationswärmen der beiden Salze und des Doppelsalzes bedeuten.

$$\text{Für } (1, 2) - (1, 3) \text{ ist } 4T^2 Zdl \left( \frac{C'}{C''} \right)_{M_1} = M_2Q$$

$$\text{„ } (1, 2) - (2, 3) \text{ „ „ } \left( \frac{C'}{C''} \right)_{M_1} = -(Z + M_2)Q.$$

$Q$  bezeichnet hier die Bildungswärme des Doppelsalzes aus den Einzelsalzen.

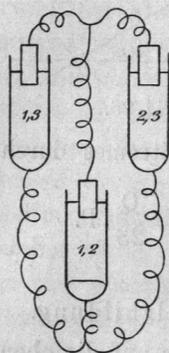


Fig. 27.

Daraus folgt, dass durch eine einfache Kombination von drei Zellen (vgl. Fig. 27) ein Strom erhalten wird, dessen elektromotorische Kraft ganz derjenigen im vorigen einfachen Falle entspricht. Einerseits haben wir die Zelle mit der Lösung der beiden Einzelsalze (1, 2) und andererseits zwei Zellen, welche die beiden Kombinationen des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze enthalten (1, 3 und 2, 3).

Die elektromotorische Kraft des Gesamtstromes:

$$\frac{4T}{23} dl \left( \frac{C''}{C'} \right)_{M_1Z}$$

wird mit Rücksicht darauf, dass

$$dl \left( \frac{C''}{C'} \right)_{M_1Z} = \frac{-1}{4T^2 Z} \left\{ M_2 Q - (Z + M_2) Q \right\} = \frac{Q}{4T^2}$$

ist, zu

$$\frac{4T}{23} \cdot \frac{Q}{4T^2} = \frac{Q}{23T}$$

Da  $T$  der Umwandlungstemperatur  $P$  entspricht, kommt dieser Wert ganz auf das bereits oben gefundene Resultat

$$\frac{dE}{dT} = \frac{Q}{23P}$$

hinaus und die Fig. 26 bringt auch die hier vorliegenden Verhältnisse zum Ausdruck.