

Zweite Abteilung.

II. Methodik.

Das wesentlichste Interesse beim Studium eines Doppelsalzes in Bezug auf die oben entwickelten Gesichtspunkte knüpft sich an das Auftreten einer oder mehrerer Umwandlungen bei leicht zugänglichen Temperaturen. Doch ist auch die Art der Umwandlung entscheidend. Handelt es sich bei einer solchen z. B. nur um einen Wechsel in der Krystallform, oder um den Verlust von Krystallwasser unter Bildung eines anderen Hydrates, oder schliesslich um eine Schmelzung (eventuell ein sogenanntes Schmelzen im Krystallwasser), so fällt die betreffende Erscheinung ganz mit denjenigen Vorgängen zusammen, die man auch an einfachen Salzen, Hydraten etc. beobachten kann. Wesentlich ist also jedenfalls, dass der betreffenden Umwandlung eine Spaltung in einfache Salze zu Grunde liegt. In erster Linie handelt es sich demnach darum, derartige Fälle aufzufinden.

A. Dilatometrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Andeutung für die Existenz einer Umwandlungstemperatur. Ein sehr wertvolles Hilfsmittel gewährt hierbei in erster Linie die im theoretischen Teile (S. 10) ausführlich erörterte Thatsache, dass, bevor die eigentliche Spaltung des Doppelsalzes, bei dessen Umwandlungstemperatur also, eintritt, eine Andeutung dieses totalen Zerfalls wahrnehmbar ist. Es findet nämlich bei der Berührung mit Wasser eine teilweise Zerlegung unter Abscheidung eines der Einzelsalze statt. Das Doppelsalz befindet sich dann in seinem sogenannten Umwandlungsintervall, das mit der Umwandlungstemperatur abschliesst. Die beiden Doppelsalze Kupferkaliumchlorid $[K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O]$ und Alaun $[AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ z. B. stehen in dieser Beziehung einander gegenüber. Beim Berühren des ersteren Salzes mit Wasser, resp. beim Umkrystallisieren desselben fällt Chlorkalium aus, während beim Alaun unter diesen Umständen keine Ausscheidung von Kaliumsulfat stattfindet. Dem entsprechend erfährt auch Kaliumkupferchlorid im Gegensatz zum Alaun eine Um-

wandlung¹⁾ bei 92° unter Spaltung in Chlorkalium und ein anderes Doppelsalz KCuCl_3 . Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, wie auch im theoretischen Teile (S. 12) erörtert wurde, dass ein Umwandlungsintervall um so grösser ist, je weiter die Löslichkeiten der Einzelsalze auseinanderliegen, und dass man unter Umständen bei Beobachtung des teilweisen Zerfalls von der Umwandlungstemperatur noch sehr weit entfernt sein kann. Ein schlagendes Beispiel hierzu ist das Kaliumbleijodid²⁾ $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das bei Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur teilweise unter Abscheidung von Bleijodid zerfällt und dennoch erst bei 190° eine Umwandlungstemperatur zeigt, die übrigens noch auf einfacher Abgabe von Krystallwasser und nicht auf einer Abspaltung von Einzelsalz beruhen kann.

In zweiter Linie liegen in der Litteratur Andeutungen vor, wo beim Krystallisieren je nach der Temperatur das Doppelsalz oder seine Bestandteile zur Ausscheidung kommen. So führte die Beobachtung von Kopp³⁾, dass beim Umkrystallisieren von Kupfercalciumacetat $\text{CaCu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zuweilen das Doppelsalz, zuweilen die Einzelsalze auskrystallisieren, wobei die Temperatur einen Einfluss zu haben schien, zur Entdeckung einer sehr interessanten bei 77° liegenden Umwandlungstemperatur⁴⁾, welche einen Zerfall des Doppelsalzes in die Einzelsalze veranlasst. Ähnliche Beobachtungen von Scacchi⁵⁾ und Wyruboff⁶⁾ führten zur Auffindung der Umwandlungserscheinungen bei den Racematen⁷⁾.

Eine dritte Andeutung wird dadurch gegeben, dass, falls an einem bestimmten Salze Umwandlungserscheinungen nachgewiesen sind, ähnliche Verhältnisse bei verwandten Salzen angetroffen werden. So fand Meyerhoffer im Anschluss an das Studium der Spaltungserscheinungen beim Kupferkaliumchlorid eine ganze Gruppe entsprechender Verhältnisse, wenn er das Chlor durch Brom, Kalium durch Ammonium und organische Analoga ersetzte. Van Leeuwen beobachtete ferner die an den bereits erwähnten Racematen aufgefundenen Spaltungseigentümlichkeiten auch an den einfachen Kalium- und Ammoniumseignettesalzen.

Sicherstellung der Existenz einer Umwandlungstemperatur. Liegen die eben erwähnten Andeutungen der Umwandlung für

¹⁾ Meyerhoffer. Zeitschr. f. physikal. Chemie 3, 336.

²⁾ Schreinemakers. Zeitschr. f. physik. Chemie 10, 467.

³⁾ Berl. Berichte 17. 1116.

⁴⁾ Reicher. Zeitschrift f. physik. Chemie 1, 220.

⁵⁾ Rendiconti di Napoli 1865, 250.

⁶⁾ Annal. de chim. et de phys. (6) 9, 224; Bull. de la soc. chim. 45, 52.

⁷⁾ van't Hoff und van Deventer. Zeitschr. f. physikal. Chemie 1, 173, Goldschmidt, Jorissen l. c. 17, 49, Goldschmidt l. c. 17, 505.

irgend ein Doppelsalz vor, so geschieht die weitere Sicherstellung am bequemsten auf mikroskopischem Wege. Lehmann¹⁾ hat zu diesem Zweck am Mikroskop Vorrichtungen angebracht, die ganz Vorzügliches zu leisten vermögen, doch lässt sich die Aufgabe, um die es sich hier handelt, auch mit dem einfachsten Mikroskop und unter Benutzung der einfachsten Hilfsmittel erreichen.

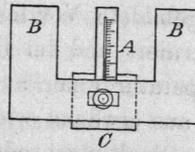


Fig. 28.

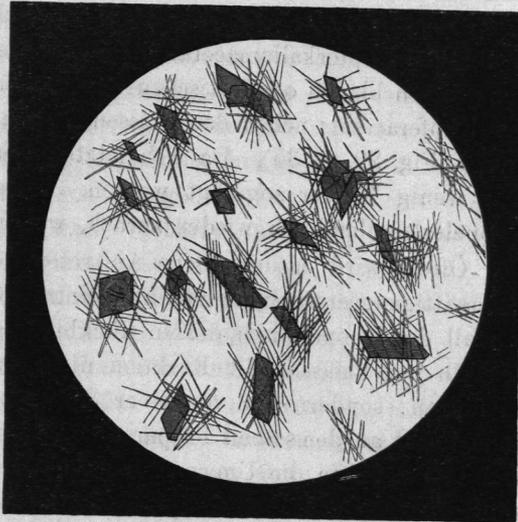


Fig. 29.

Man bringt das gewöhnlich gepulverte Doppelsalz auf einen gewöhnlichen Objektträger, deckt ein kleines, flaches Uhrglas (Satinetglas) als Deckglas darüber und feuchtet das Salz mit Wasser nur so schwach an, dass es sich bei dem nun folgenden Erhitzen nicht vollständig löst. Zum Erwärmen kann man ein einfaches in der Mitte durchlöchertes Stück Eisenblech benutzen, welches in der Weise auf den Objektisch gelegt wird, dass es seitlich etwas über den Rand des Tisches herausragt, um ein Erhitzen mit der Flamme zu ermöglichen. Sehr geeignet für den vorliegenden Zweck ist eine

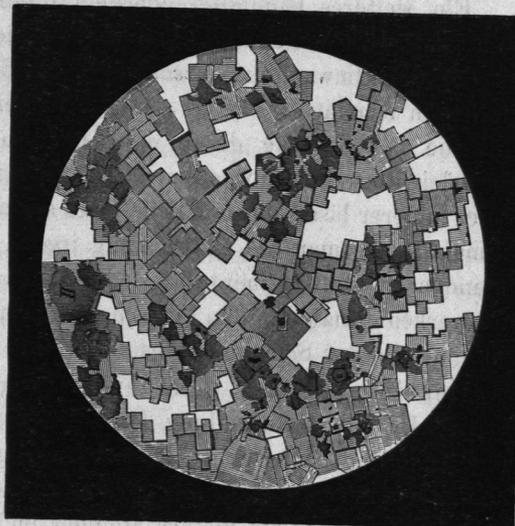


Fig. 30.

¹⁾ Lehmann, Molekularphysik. 1888.

in Fig. 28 abgebildete Vorrichtung, welche für mikroskopische Gährversuche konstruiert und im Handel zu haben ist. Das Thermometer A giebt die Temperatur einer auf dem Objektisch liegenden Metallplatte an, die von B aus erwärmt wird. Tritt eine Umwandlung ein, so lassen sich die beiden Spaltungsprodukte bisweilen sehr deutlich wahrnehmen und ist in einem solchen Falle die Wahrscheinlichkeit sehr gross, dass der gesuchte Doppelsalzerfall vorliegt. Sehr hübsch zeigt z. B. das Kupferkaliumacetat diese Erscheinung, wo beim Erwärmen der grossen blauen quadratischen Krystalle die kleinen grünen Rhomben des Kupferacetats neben den weissen Nadeln des Kaliumacetats entstehen (vergl. Fig. 29, S. 35). Da sich letzteres Salz sehr leicht löst, darf nur sehr wenig Wasser zugefügt werden. Beim Abkühlen bildet sich das Doppelsalz allmählich wieder zurück, wie Fig. 30, S. 35 zeigt

Öfters wird das deutliche Auftreten des Umwandlungsbildes durch Übersättigungserscheinungen sehr beeinträchtigt, welche z. B. nach völligem Zerfall des Doppelsalzes dessen Rückbildung verhindern können. Es ist deshalb zweckmässig, die Reaktion nicht an allen Punkten bis zu Ende zu führen, sondern nur von einer Seite aus zu erwärmen. Man kann dann leicht an demselben Präparat beide Phasen gleichzeitig beobachten und in der Mitte die Umwandlung vor sich schreiten sehen und zwar in entgegengesetzter Richtung, je nachdem die Temperatur in dem einen oder anderen Sinne wechselt.

Ein weiteres Hindernis, an dem diese Voruntersuchung scheitern kann, tritt schliesslich bisweilen infolge der grossen Langsamkeit auf, mit der die Umwandlung vor sich geht. Speziell bei organischen Verbindungen scheint dies öfters der Fall zu sein. Unter diesen Umständen wird die Beobachtung durch die Anwendung eines Okularmikrometers sehr erleichtert. Das Anwachsen der einen Form auf Kosten der anderen oder zweier anderer lässt sich mit Hilfe eines solchen Instrumentes besser wahrnehmen, indem man die Entwicklung irgend eines Paares der beieinander liegenden Krystallfragmente an den Teilstrichen des Mikrometers verfolgt. Öfters erkennt man dann an den scharfen Kanten des einen Krystalls dessen Zunahme und das Schwinden des anderen an der Abrundung der Konturen.

Bestimmung der genauen Lage der Umwandlungstemperatur. Da die Umwandlung fast immer von einer sehr bedeutenden Volumänderung begleitet ist, lässt sich die genaue Bestimmung der Umwandlungstemperatur am leichtesten auf dilatometrischem Wege ausführen. Um auch mit kleinen Mengen und schnell arbeiten zu können, bedient man sich am besten des in Fig. 31 abgebildeten Instrumentes. Es besteht aus dem Reservoir bc, welches 12 cm lang ist und einen

inneren Durchmesser von 1 cm hat, mit dem 4 mm weiten Ansatzrohr ab und der ca. 70 cm langen und noch nicht 1 mm weiten Kapillare cd. Das Ansatzrohr ab dient zur Füllung des Reservoirs mit der zu untersuchenden Substanz. Um zu verhüten, dass etwas von der Füllmasse in die Kapillare cd gelangt, ist bei c ein kleines Ventil in der Form einer mit Stiel versehenen Glas-kugel angebracht. Soll die nöthige Flüssigkeit (meistens Petroleum) in das Dilatometer gebracht werden, schmilzt man zunächst bei a zu, kehrt das Instrument um und befestigt das Rohr bei d mittelst Gummistopfen in der Erweiterung f des Knierohrs e, welches vorher mit einer geringen Menge der betreffenden Flüssigkeit beschickt war. Verbindet man nun e mit einer Quecksilberluftpumpe, so entweicht, zumal bei vorsichtigem Erwärmen, die Luft des Apparates vollständig in Blasen durch die Flüssigkeit, und diese wird bei Lufteintritt das Reservoir und die Kapillare erfüllen. Da sich das Niveau der Flüssigkeit beim Beginn des Versuches in der Kapillare unweit c befinden muss, entfernt man die in f übrig gebliebene Flüssigkeit durch Pumpen mittels einer sehr dünnen Kapillare, die in d bis zu c hineingeschoben werden kann. Nachdem schliesslich das Rohr bei d zugeschmolzen worden ist, befestigt man am Apparat eine zur Ablesung dienende Millimeterskala.

In den Fällen, wo schon die mikroskopische Beobachtung mittels Thermometervorrichtung eine ungefähre Schätzung der Umwandlungstemperatur ermöglichte, lässt sich die exakte Bestimmung im Dilatometer sehr leicht ausführen, doch ist sie auch ohne dies nicht schwierig. Als Beispiel für einen solchen Versuch soll das Doppeltacetat von Natrium und Ammonium dienen, das bei $32\frac{1}{2}^{\circ}$ in die Einzelsalze zerfällt. Die Wahrscheinlichkeit einer Umwandlung war unter anderem durch die Analogie mit dem entsprechenden Natrium-Kaliumsalz angedeutet. Beim allmählichen Erwärmen des Dilatometers zeigt sich bei 38° ein deutliches Ansteigen: Niveau 167. Jetzt wird sofort zu allmählicher Abkühlung übergegangen; 37° : das Steigen hält an, Niveau 185; 36° : noch deutliches Steigen, Niveau 198; 35° : ebenfalls noch Steigen, Niveau 199; 34° : das Steigen wird zweifelhaft, Niveau 198. Man sieht hieraus, dass bei 35°

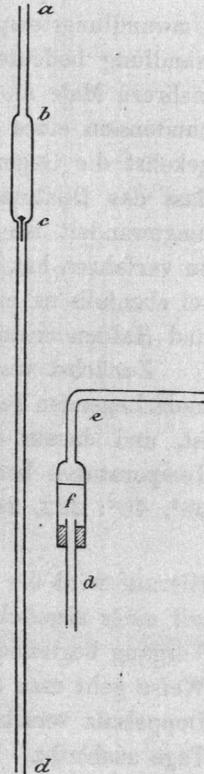


Fig. 31.

bei sinkender Temperatur dennoch Niveausteigerung als Folge der Umwandlung eintritt, erst bei 34° hört diese Erscheinung auf. Die genaue weiter unten näher ausgeführte Messung ergab die noch etwas unterhalb 34° liegende Temperatur von $32\frac{1}{2}^{\circ}$.

Zwei Hauptfaktoren sind es, welche jetzt diese genaue Bestimmung der Umwandlungstemperatur wesentlich erleichtern. Einerseits geht die Umwandlung bedeutend schneller vor sich, wenn sie sich schon ein oder mehrere Male an demselben Objekt vollzogen, andererseits fördert das Vorhandensein eines Spaltungsproduktes dessen Neubildung, wie auch umgekehrt die Gegenwart von Doppelsalz dessen Entstehen begünstigt, so dass das Dilatometer am besten funktioniert, wenn sein Inhalt halb umgewandelt ist. Die Art und Weise, wie man am zweckmässigsten zu verfahren hat, um diese begünstigenden Bedingungen zu verwirklichen, sei ebenfalls an einem Beispiel und zwar am Doppelsalz von Natrium und Kalium erläutert, das bei $41\frac{1}{2}^{\circ}$ in die Einzelracemate zerfällt.

Zunächst wird der Niveaustand bei zwei oder drei etwas auseinanderliegenden Temperaturen ermittelt, ohne dass Umwandlung eingetreten ist, und daraus eine Formel für den Niveaustand N bei verschiedenen Temperaturen berechnet. In diesem Falle betrug das Niveau bei 36° , 38° , 40° : 222, 241, $260\frac{1}{2}$ und die daraus abgeleitete Formel lautete:

$$N = -124.5 + 9.625 t.$$

Hierauf wird die Umwandlung vollzogen, indem man das Rohr so lange auf einer ziemlich hohen Temperatur (hier etwa 60°) erhält, bis die den Vorgang begleitende Ausdehnung fast ihr Ende erreicht hat. Vorsichtiger Weise geht man dabei nicht ganz bis zur äussersten Grenze, da dann das Doppelsalz verschwunden ist und die Rückverwandlung zuweilen mehrere Tage ausbleibt. Jetzt stellt man wiederum den Niveaustand bei einigen Temperaturen fest und erhält so eine zweite Formel, die dem umgewandelten Inhalt entspricht. Für die Niveaustände 442, $421\frac{1}{2}$, 400 bei 46° , 44° , 42° wurde der Ausdruck: $-8.5 + 9.625 t$ gefunden. Diese Beobachtungen nehmen etwa einen Tag in Anspruch. Am nächsten Tage ist wieder Rückverwandlung eingetreten, und die eine Bedingung ist schon erfüllt, da die Masse bereits zweimal ihren Zustand geändert hat.

Nun wird das Verfahren ein drittes mal bei etwa halber Umwandlung wiederholt und der Niveaustand bei ziemlich hoher Temperatur auf etwa $66.5 + 9.625 t$ gebracht.

So vorbereitet kommt es jetzt darauf an festzustellen, ob bei gegebener Temperatur das Niveau steigt oder fällt. Falls man mehrere Grade vom Umwandlungspunkt entfernt ist, lässt sich diese Frage sehr schnell entscheiden, und zwar benutzt man am besten, um nicht

zu viel Zeit zu verlieren, da sich sonst die Umwandlung wieder vom Mittelzustande entfernt, einen nicht zu grossen, etwa 2 Liter fassenden Thermostaten (siehe Fig. 32), der aus einem cylindrischen Kupfergefäss besteht und mit einem Reichert'schen Thermoregulator (B) und einer Rührvorrichtung (A) versehen ist, die von einer Turbine nach Rabe oder einem Heissluftmotor nach Heinrici getrieben wird. Durch eine besondere Gaszuleitung D kann dieser Thermostat rasch angeheizt und dann längere Zeit auf konstanter Temperatur erhalten werden. Eine schnelle Abkühlung kann durch Absaugen des warmen Wassers mit dem Heber C und Nachgiessen von kaltem Wasser bewirkt werden. Es empfiehlt sich abwechselnd ober- und unterhalb der Umwandlungstemperatur zu arbeiten und so den Inhalt im Zustande der halben Umwandlung zu erhalten. In kurzer Zeit lässt sich dann der Umwandlungspunkt innerhalb weniger Grade abgrenzen, hierauf kommen die etwas länger dauernden Beobachtungen von Grad zu Grad, bis schliesslich bei einer bestimmten Temperatur das regelmässige Ansteigen und bei einer um einen Grad niedrigeren das regelmässige Sinken des Niveaus die gegenseitigen Umwandlungen erkennen lässt. An dem zum Beispiel gewählten Racemat wurden folgende Beobachtungen gemacht:

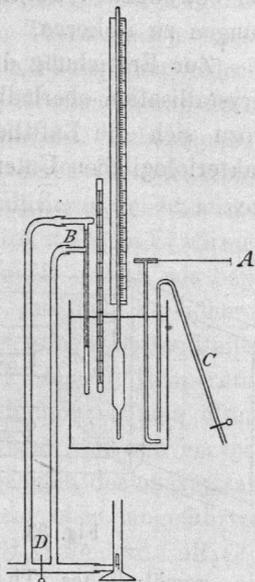


Fig. 32.

Temp.	Zeit	Dilatometerstand
42°	11.47	343.5
42°	2.15	361
41°	2.35	348
41°	3.15	333.75

Die gesuchte Temperatur liegt also zwischen 41° und 42°, etwa bei 41.5°. Indessen ist im vorliegenden Falle eine noch genauere Ermittlung möglich, da die Messungen bis auf Zehntelgrade ausgeführt werden können. Auch giebt eine Interpolation wahrscheinlich ziemlich zuverlässige Werte. Da bei

und bei 42° in 148 Minuten eine Steigung von 17.5 mm

41° in 40 Minuten eine Senkung von 14.25 mm

beobachtet wurde, so hätte dann

in 148 Minuten die Senkung 52.7 mm

betragen, woraus der Wert 41.75° für die Umwandlungstemperatur etwas genauer erscheint.

Bestimmung der Natur der Umwandlungserscheinung. Ist also eine Umwandlung durch die mikroskopische Beobachtung angedeutet, und hat man die zugehörige Temperatur ebenfalls mit dem Mikroskop möglichst genau ermittelt, so kommt es darauf an nachzuweisen, was bei der betreffenden Umwandlung vor sich geht, d. h. die gebildeten Verbindungen zu isolieren.

Zur Erreichung dieses Zieles ist es in erster Linie nötig, dass die Krystallisation oberhalb der Umwandlungstemperatur vorgenommen wird, wozu sich die Luftthermostaten ganz vorzüglich eignen, wie sie zu bakteriologischen Untersuchungen angewendet werden. Wie aus Fig. 33

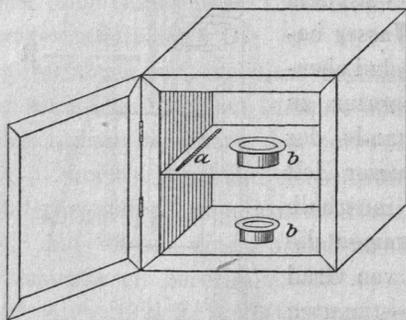


Fig. 33.

ersichtlich ist, handelt es sich hier um Kästen mit doppelten Wänden, deren Zwischenraum mit Wasser angefüllt ist, und einer äusseren Filzbekleidung. Auf eine sehr genaue Temperaturregulierung kommt es übrigens hierbei gar nicht an, es ist nur notwendig, dass oberhalb der Umwandlungstemperatur gearbeitet wird, und daher genügt auch eine einfache Flamme ohne Regulator und

ein gewöhnliches Thermometer im Krystallisationsraume. Wichtig ist vor allen Dingen die Ausbildung guter Krystallindividuen und eine geeignete Isolierung von der Mutterlauge.

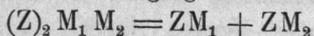
Eine gute Krystallisation lässt sich meistens auf die Weise erreichen, dass man von einer vorläufig erhaltenen Krystallmasse die am besten ausgebildeten Teilchen aussucht und in den Thermostaten auf Filtrierpapier legt, damit keine Rückverwandlung eintreten kann. Dann wird die Lösung auf dem Wasserbade so weit eingeeengt, dass sich bei der Abkühlung im Thermostaten eine Krystallmenge abscheidet, die weder zu klein noch zu gross ist. Durch Abwägen der Krystallisierschale unter abwechselndem Zusatz von Wasser oder Salz wird man bald die geeignete Konzentration erhalten, worauf unter Erwärmen wieder gelöst, das verdampfte Wasser ergänzt und im Thermostaten in eine angefeuchtete Schale filtriert wird, um einer Krustenbildung an den zuerst durchlaufenden Tropfen vorzubeugen. Schliesslich wirft man einen der anfangs erhaltenen Krystalle in die Lösung, deckt gut zu, damit sich an der Oberfläche keine Krystalldecke bilden kann und lässt ruhig stehen. Unter diesen Umständen kann die Temperatur auch unter die Umwandlungstemperatur sinken, ohne dass Rückverwandlung eintritt; ja man

kann diesen Umstand dazu benutzen, um eine gelungene aber zu geringe Krystallisation sich weiter entwickeln zu lassen.

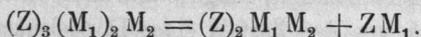
Zur Isolierung von der Mutterlauge ist eine gute Krystallisation Hauptbedingung, und dann muss auch das Herausheben der Krystalle aus der Flüssigkeit und deren Ausbreitung auf Filtrierpapier möglichst schnell oberhalb der Umwandlungstemperatur im Thermostaten vorgenommen werden. Während des Absaugens auf dem Fliesspapier bedeckt man das Salz am besten mit einer Schale, um eine Krustenbildung durch Eindampfen der anhängenden Mutterlauge zu verhindern. Scheiden sich unter diesen Umständen Einzelsalze aus, so ist deren Identifizierung, eventuell nach einem weiteren einfachen Umkrystallisieren, leicht auszuführen. Bilden sich aber andere resp. neue Doppelsalze, wie beim Erwärmen von $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wo CuKCl_3 entsteht, oder handelt es sich wie beim Astrakanit ($\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) um ein Doppelsalz, das nicht bei höherer Temperatur zerfällt, sondern sich dabei erst aus seinen Bestandteilen bildet, so muss das Umkrystallisieren offenbar bei höherer Temperatur vorgenommen werden. In diesem Falle wird die Reindarstellung öfters begünstigt, wenn der Mutterlauge eine aus vorläufigen Analysen hervorgehende Zusammensetzung gegeben wird, die derjenigen des auskrystallisierenden Körpers entspricht. So wird in dem eben angeführten Beispiel CuCl_3K in der Flüssigkeit nicht $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sondern $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu lösen sein.

Ist auf diese Weise der Mutterlauge eins der gebildeten Spaltungsprodukte entzogen worden, z.B. Natriumtartrat bei der Krystallisation einer Lösung von Seignettesalz oberhalb 50° , so scheidet sich das andere, hier Kaliumtartrat, bei einer weiteren Krystallisation meist leicht aus.

Ausscheidung von Krystallwasser bei der Umwandlung und Einfluss der Löslichkeit bei der Umwandlungerscheinung. Bisher setzten wir, zumal in dem theoretischen Abschnitt, stillschweigend voraus, dass die Bildung oder der Zerfall eines Doppelsalzes in der einfachsten Weise vor sich ginge also z. B. durch die Gleichung:



zum Ausdruck gebracht würde. Beim Zerfall des Kupferchlorkaliums $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden schon etwas verwickeltere Verhältnisse berührt, da hier die Spaltung zu einem neuen Doppelsalz führt, und die Gleichung dem entsprechend die Form annimmt:



Bis jetzt ist aber weder im ersten noch im zweiten Sinne ein Fall so einfacher Art aufgefunden worden, da bei dem Zerfall oder der Bildung eines Doppelsalzes regelmässig ein Austreten oder eine Aufnahme von

Krystallwasser als Begleiterscheinung beobachtet wurde und die Umwandlung regelmässig in der Weise stattfand, dass die durch Erhitzen eingeleitete Umwandlung mit einer Krystallwasserabspaltung verbunden war. Infolgedessen lässt sich die Frage nach einer etwa möglichen Bildung oder Spaltung eines Doppelsalzes beim Erwärmen dahin beantworten, dass, falls das Doppelsalz mehr Krystallwasser enthält als die Einzelsalze zusammen (z. B. beim Kupfercalciumacetat: Doppelsalz $\text{CuCa}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Einzelsalze: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) der Zerfall beim Erwärmen zu erwarten ist. Hingegen wird der umgekehrte Vorgang stattfinden, wenn das Doppelsalz krystallwasserärmer ist, als die Einzelsalze. Ein Beispiel hierfür bietet der Astrakanit: Doppelsalz: $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Einzelsalze: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Diese Wasserausscheidung kann natürlich infolge der damit verbundenen Lösungserscheinungen das oben entwickelte Bild mehr oder weniger verzerren.

In dem äussersten Falle, wo das ausgeschiedene Wasser zur völligen Lösung eines neu auftretenden Produktes hinreicht, führt die eigentümliche Erscheinung des Zerfalles oder der Bildung von Doppelsalz zu einem einfachen Schmelzprozess, der sich auch an einem Salze oder Salzgemisch zeigt und von dem kaum zu sagen ist, ob er auf Zerfall oder Doppelsalzbildung beruht. Sehr leicht ist aber zu entscheiden, ob ein solcher Vorgang stattgefunden hat, da bei einer Umwandlung eine klare Schmelze auftritt.

Findet keine totale Verflüssigung statt, so hat man die Doppelsalzbildung vom Doppelsalzerfall zu unterscheiden. Im ersteren Falle liegt die Sache einfach. Das abgespaltene Wasser zerlegt teilweise das gebildete Doppelsalz, welches sich nach obigen Auseinandersetzungen (S. 11) bei der Umwandlungstemperatur noch in seinem Umwandlungsintervall befindet, sodass eins von den beiden Salzen, welche das Doppelsalz bilden, immer zum Teil unverändert bleibt, während die gebildete Lösung das andere überschüssig enthält. So bleibt beim Erhitzen einer Mischung von äquivalenten Mengen $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bis auf oder wenig über die Temperatur der Astrakanitbildung, 22° , nach beendeter Umwandlung neben Astrakanit $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ noch etwas Natriumsulfat in fester Form ungeändert übrig, während die gebildete Lösung überschüssiges Magnesiumsulfat enthält.

Handelt es sich um den Zerfall eines Doppelsalzes in seine Einzelsalze, so liegen zwei Möglichkeiten vor: einmal kann das eine der Spaltprodukte vollkommen in Lösung gehen, das andere mal können beide teilweise ungelöst bleiben. Nur der letztere Fall ist als eine eigentliche

Umwandlung in obigem Sinne anzusehen, da ersterer ebensogut als eine Wasserabspaltung aufgefasst werden kann, bei der das gebildete Wasser eine zerlegende Wirkung auf einen Teil des Doppelsalzes ausübt. Ob der eine oder andere Fall vorliegt, lässt sich nicht durch die oben beschriebenen Hilfsmittel entscheiden, da z. B. beim Auskrystallisieren oberhalb der Umwandlungstemperatur nach Abscheidung des einen Salzes beim weiteren Einengen offenbar das zweite auskrystallisiert. Hingegen eignet sich das Dilatometer zur Lösung dieser Frage ganz gut. Wird nämlich ein Doppelsalz unter teilweiser Schmelzung in die beiden Einzelsalze zerlegt, so hat ein vorheriger Zusatz dieser beiden Einzelsalze auf die Umwandlungstemperatur keinen Einfluss, bildet sich aber nur eins der Einzelsalze oder gar ein anderer Körper, so wird ein Zusatz des andern Einzelsalzes oder im letzteren Falle von einem wie vom andern, die Schmelztemperatur erniedrigen, weil jede Schmelzerscheinung durch einen in der Schmelze gelösten Fremdkörper in dieser Weise beeinflusst wird. So zerfällt z. B. Seignettesalz bei 49° teilweise unter Schmelzung und aus der Lösung lässt sich oberhalb dieser Temperatur Natriumtartrat in langen Nadeln isolieren, während sich nachher aus der Mutterlauge Kaliumtartrat ausscheidet. Um zu entscheiden, ob hier beide Einzelsalze auftreten, beschickt man das Dilatometer mit Seignettesalz allein, während in das andere ausser dem Doppelsalz noch ein etwa äquivalentes Gemisch der Einzelsalze gebracht wird. Bei gleicher Handhabung zeigen beide Dilatometer in allen Stücken die gleichen Erscheinungen und die gleiche bei 49° liegende Umwandlungstemperatur. Der Zerfall des Seignettesalzes beruht also thatsächlich auf Bildung der beiden Einzelsalze.

B. Tensionsbestimmung. Das Bremer-Frowein'sche Differentialtensimeter.

Eine sehr wertvolle Bestätigung der bisher erhaltenen Resultate und öfters eine noch schärfere Temperaturmessung gewährt die Bestimmung einiger Maximaltensionen unter Berücksichtigung aller Begleiterscheinungen, die bei der Umwandlungstemperatur zu erwarten sind. Schon im theoretischen Teile (S. 26) ist wiederholt darauf hingewiesen worden, dass bei der Umwandlungstemperatur drei Lösungen gleiche Maximaltensionen haben. Es sind dies die beiden gesättigten Lösungen des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze und die an beiden Einzelsalzen gesättigte Lösung. Ausserhalb der Umwandlungstemperatur gehen die betreffenden Tensionskurven auseinander, und

demnach ist die Umwandlungstemperatur durch den Schnittpunkt je zweier dieser Tensionskurven bestimmt. Dieser Methode im Prinzip entsprechend, aber in Bezug auf die Ausführung weit überlegen ist eine vierte, die sich aus folgender Überlegung ergibt.

Der Doppelsalzerfall resp. die Doppelsalzbildung wurde in den bisher untersuchten Fällen stets von einer Krystallwasserausscheidung begleitet, und deshalb muss bei der Umwandlungstemperatur auch eine Bedingung erfüllt sein, die die Maximaltension des austretenden Krystallwassers mit derjenigen der sich bildenden gesättigten Lösung verknüpft. Bei Beginn der Umwandlung wird erstere selbstverständlich grösser sein wie die letztere, und bei der Rückverwandlung werden die Verhältnisse umgekehrt liegen, während das bei der Umwandlungstemperatur selbst eintretende

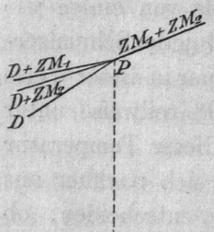
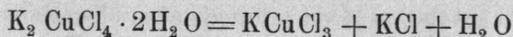


Fig. 34.

Gleichgewicht beiderseitige Gleichheit verlangt. Zu den drei Kurven in Figur 22 tritt also noch eine vierte, die Tensionskurve des Krystallwassers, hinzu, welche ebenfalls durch den Punkt P geht und links unterhalb der beiden Linien für die an Doppelsalz und je einem der Einzelsalze gesättigten Lösungen verlaufen muss, da die Tension des Krystallwassers die kleinere ist (siehe Kurve D in Figur 34). Rechts vom Punkte P, wo sich die Kurve auf einen instabilen Zustand bezieht, muss sie oberhalb der Kurve für die an beiden Einzelsalzen gesättigte Lösung liegen.

Diese Angaben finden einen zahlenmässigen Ausdruck in den Messungen, welche bei der Spaltung des Kupferbikaliumchlorids in Chlorkalium und Kupfermonokaliumchlorid angestellt wurden. Diese Umwandlung geht nach der Gleichung:



bei 93° vor sich, wo die drei Tensionen, diejenige des Krystallwassers und die der beiden gesättigten Lösungen von $K_2 CuCl_4 \cdot 2H_2O$ mit $KCuCl_3$ resp. KCl , den gleichen Wert von etwa 333 mm haben. Oberhalb 93° entsteht dann eine Lösung, welche in Bezug auf $KCuCl_3$ und KCl gesättigt ist. Werden die Tensionsbefunde¹⁾ zusammengestellt:

Temp.	Krystallwasser	Lösung mit KCl	Lösung mit $KCuCl_3$
74.6°	131 mm	187 mm	172 mm
Temp.		gesättigte Lösung von $KCuCl_3$. KCl	
100°		448 mm	

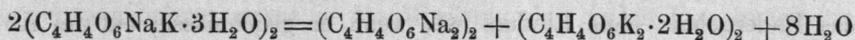
so erhält man ein der Figur 34 entsprechendes Bild.

¹⁾ Zeitschrift f. physikal. Chemie. 7, 202.

Aus dieser Figur geht gleichzeitig hervor, welches Tensionspaar von den sechs möglichen Kombinationen sich zur Bestimmung des Tensionschnittpunktes am besten eignet. Es ist dasjenige, welches unter dem grössten Winkel zusammenstösst, also die Kurve (D) für das Krystallwasser einerseits und eine der Kurven für die Lösungen des Doppelsalzes mit einem der Einzelsalze andererseits. Nach der auf Seite 26 angestellten Überlegung ist die Kombination mit dem weniger löslichen Einzelsalze, auf äquivalente Mengen berechnet, zu bevorzugen.

Zur Bestimmung des betreffenden Schnittpunktes, der Temperatur also, bei der die Tension des Krystallwassers derjenigen einer gesättigten Lösung von Doppel- und Einzelsalz gleichkommt, dient wohl am besten das Bremer-Frowein'sche Tensimeter oder Differentialtensimeter in der etwas abgeänderten Form, wie es in Figur 35 abgebildet ist.

In die beiden Abteilungen d und e des Apparates werden die in Bezug auf ihre Tension zu vergleichenden Substanzen gebracht, nachdem sie vorher in geeigneter Weise zubereitet worden sind. Hat man z. B. einerseits eine gesättigte Lösung und andererseits Doppelsalzkristalle, so muss eine möglichst grosse Menge — etwa 3 Gramm — fein zerrieben und innig gemischt werden, um eine schnelle Einstellung des Maximalwertes zu erhalten. Da vom Doppelsalz die Krystallwassertension zu bestimmen ist und bei Anwesenheit einer auch nur sehr geringen Feuchtigkeitsmenge statt dessen die Tension der gesättigten Lösung gemessen würde, so empfiehlt es sich, einen Teil des Krystallwassers zu entfernen. Damit man in dieser Beziehung nicht zu weit geht, lässt man im Trockenschrank etwa die Hälfte des bei der Umwandlung sich abspaltenden Wassers verdampfen. Hat man z. B. die Tension des Kaliumnatriumracemats zu bestimmen, welches nach der Gleichung zerfällt:



und wo demnach von 12 Wassermolekeln 8 austreten, so werden deren etwa 4, also ein Drittel, entfernt und das erhaltene inhomogene Präparat innig verrieben. Zu demselben Produkt gelangt man übrigens auch auf einem andern allerdings nicht so einfachen Wege, wenn man das Doppelracemat mit den beiden Einzelracematen verreibt. Die an Doppelsalz und einem der Einzelsalze gesättigte Lösung, welche in die andere Tensimeterabteilung

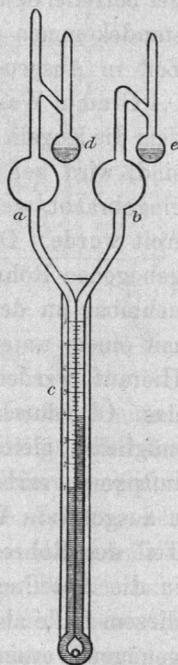


Fig. 35.

gebracht werden soll, stellt man durch Anfeuchten des Doppelsalzes allein her, da durch den Einfluss des Wassers eine teilweise Spaltung herbeigeführt und eins der Einzelsalze, und zwar das weniger lösliche, ohne weiteres Zuthun frei wird. Da jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass infolge einer hartnäckigen Übersättigung dieses Einzelsalz nicht abgeschieden wird, thut man besser, dem Doppelsalz von Anfang an eins der Einzelsalze, und zwar das weniger lösliche, zuzusetzen und mit diesem unter Hinzufügen einer geringen gewogenen Wassermenge innig zu verreiben. Nimmt man zu viel Wasser, dann geht die Einstellung bei der betreffenden Temperatur nur äusserst langsam vor sich, da das Zustandekommen der gesättigten Lösung unter diesen Umständen längere Zeit in Anspruch nimmt. Eine Mischung von etwa 3 Gramm Salz mit 0,4 Gramm Wasser ist für den vorliegenden Zweck sehr geeignet. Nachdem die Kugeln d und e des vorher völlig getrockneten Tensimeters beschickt sind, wird bei a mittelst eines langen Trichterrohres Öl (z. B. Olivenöl) eingebracht, welches durch vorheriges Erhitzen von Luft und Wasser befreit wurde. Das Niveau des Öls soll in beiden Schenkeln der U-förmig gebogenen Röhre etwa in der Mitte einer Milchglasskala stehen, die abnehmbar an der Hinterseite dieser U-Röhre mit Draht befestigt ist und mit einem unten angebrachten Zapfen auf der Biegung des Rohres ruht. Hierauf werden die beiden Röhren oberhalb d und e zugeschmolzen, das Öl durch Neigen des Apparates auf die beiden Schenkel möglichst gleich verteilt, das Rohr oberhalb a mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden und gut evacuirt. Hierbei spielt der von d und e ausgehende Wasserdampfstrom eine wesentliche Rolle, und damit der Teil des Rohres von a bis b ordentlich durchgespült wird, bringt man in die Abteilung e denjenigen Körper, der die grössere Tension hat, in diesem Falle also das angefeuchtete Salzgemisch. Nachdem das Tensimeter genügend evacuirt ist, schmilzt man das Rohr über der Kugel a zu. Ehe man zur Druckmessung selbst übergeht, hat man noch einen Punkt zu berücksichtigen, der nicht unwesentlich ist: die Luftcorrectur.

Wenn das Auspumpen auch ziemlich lange fortgesetzt wird, so bleibt doch leicht ein kleiner Luftrest zurück, welcher nur dann auf das Endergebnis ohne Einfluss ist, wenn er gleichmässig auf die Abteilungen a und b verteilt ist. Im allgemeinen ist aber dieser Luftrest infolge der Strömungsrichtung beim Auspumpen ungleich verteilt, und kann man sich davon sehr leicht überzeugen, wenn man die beiden Abteilungen a und b in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther eintaucht und dadurch die Dampftension auf Null herabbringt. Erfahrungsgemäss lässt sich erst dann eine völlig gleiche Verteilung

herbeiführen, wenn man das Öl gleichmässig auf die Kugeln a und b verteilt und das Tensimeter eine Stunde lang in horizontaler Lage liegen lässt, so dass ein offener Verbindungskanal zwischen den beiden Abteilungen hergestellt ist.

Das Erwärmen des Tensimeters geschieht am bequemsten in einem Wasserbade nach Herwig, welches in Figur 36 abgebildet ist und das gleichzeitige Einstellen von zwei Tensimetern

(AA) gestattet. Dieser Apparat ist beiderseits von dem Erwärmungsmantel BB umgeben und vorn und hinten mit Glasscheiben abgeschlossen, deren vordere am besten aus Spiegelglas besteht. Eine Rabesche Turbine C treibt mittelst Schnurlauf einen unter Wasser befindlichen Rührer, wie die Figur zeigt. Man erwärmt nun bis nahe auf die Umwandlungstemperatur, ohne diese vorläufig zu überschreiten; denn ist einmal die Umwandlung in der trockenen Mischung eingetreten, so hält sich die dadurch hervorgebrachte Tensionsgleichheit oft tagelang. Bei ganz allmählichem Ansteigen der Temperatur wird die Tensionsdifferenz in der Nähe des Umwandlungspunktes immer kleiner,

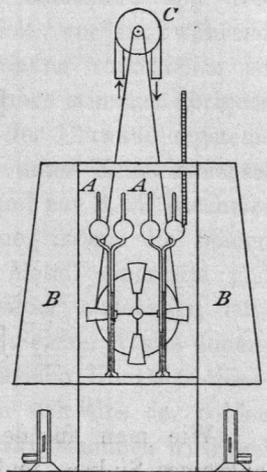


Fig. 36.

vergrössert sich aber anfangs wieder, wenn man etwas abkühlt. Bei der Umwandlungstemperatur wird schliesslich die Tensionsdifferenz gleich Null, um darnach, und darauf gründet sich gerade die Schärfe der Methode, mit umgekehrtem Vorzeichen wieder anzusteigen, da oberhalb der Umwandlungstemperatur, falls es sich nur um geringe Temperaturdifferenzen handelt, die Umwandlung oft ausbleibt und so die Kurven D und $D + ZM_1$ (Figur 34, Seite 44) auch rechts vom Punkte P verfolgt werden können.

Diese Angaben sollen durch zwei Beispiele erläutert werden und zwar findet in dem einen Falle die Umwandlung statt, während sie im andern nicht eintritt. Ersteres zeigt sich bei der Umwandlung von Natriumammoniumracemat in die Mischung der beiden Einzelracemate:

Temperatur	Tensionsdifferenz
19.6°	27 mm Öl
29.6°	14.5 „ „
33.65°	5.5 „ „
34.45°	0 „ „
35.05°	0 „ „
35.9°	0 „ „

Die Tensiongleichheit stellt sich also zwischen 33.65° und 34.45° ein, während ein Zeichenwechsel nicht auftritt. Dieser Zeichenwechsel konnte aber bei einem anderen Salze derselben Säure, dem Natriumkaliumracemat, beobachtet werden.

Temperatur	Tensionsdifferenz
35.2	+ 3.3 mm Öl
34.7	+ 2 " "
34.5	+ 0.5 " "
34.35	+ 0.1 " "
34.25	0 " "
34.05	- 0.6 " "
33.8	- 0.6 " "
33.65	- 1.3 " "
33.35	- 2.7 " "
32.9	- 3.7 " "
33.15	- 4.5 " "
33.55	- 3.4 " "
34.25	0 " "
34.65	+ 1 " "
34.85	+ 2.7 " "

Wie man aus der Tabelle ersieht, kann man durch wiederholtes langsames Sinken- und Steigenlassen der Temperatur in unmittelbarer Nähe des Umwandlungspunktes dessen Lage mehrmals hintereinander und mit zunehmender Sicherheit feststellen.

Zum Schluss wollen wir noch kurz untersuchen, ob und bis zu welcher Genauigkeit diese Resultate mit den auf dilatometrisch gefundenem Wege übereinstimmen werden. Die Umwandlungserscheinung ist wie der Schmelzprozess nach denselben Gesetzen vom Druck abhängig, und deshalb muss streng genommen der mit dem Dilatometer bei Atmosphärendruck bestimmte Umwandlungspunkt von dem nur unter Maximaltensionsdruck gemessenen etwas abweichen. Da jedoch diese Druckdifferenz nur einen Unterschied von kaum einigen hundertel Graden in der Umwandlungstemperatur veranlasst und sich eine solche Grösse vollkommen in den Grenzen der Versuchsfehler bewegt, kann diese Abweichung unberücksichtigt bleiben.

C. Die elektrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Wie schon im theoretischen Teile (S. 29) auseinandergesetzt wurde, lässt sich die Konzentrationsdifferenz der in Frage kommenden gesättigten Lösungen, welche nur bei der Umwandlungstemperatur

verschwindet, zur Herstellung einer Konzentrationskette verwenden, deren Strom durch den Ausgleich dieser Differenz veranlasst wird. Die Einrichtung eines derartigen sogenannten Umwandlungselementes kann verschieden sein, je nachdem eine direkte Verbindung der beiden Lösungen einen Konzentrationsausgleich durch Überführung bewirkt oder nicht. Theoretisch ist letzterer Fall der einfachere und deshalb auch oben (S. 29) eingehender abgehandelt worden, während für die praktische Ausführung die andere Anordnung vorzuziehen ist und hier näher besprochen werden soll. Beide Formen stimmen übrigens darin überein, dass der Konzentrationsstrom bei der Umwandlungstemperatur gleich Null wird und darüber hinaus unter Zeichenwechsel wieder auftritt. In der in Fig. 25 abgebildeten und auf S. 29 beschriebenen Vorrichtung ändert sich die Konzentration, indem die beiden Ionen geeigneten Elektroden, dem betreffenden Metall einerseits und der Verbindung des negativen Ions mit Quecksilber andererseits, entnommen werden, während im anderen Gefäß in gleicher Weise Ionenabgabe an dieselben Elektroden stattfindet. Derselbe Konzentrationsausgleich kann auch zu Stande kommen, indem sich eins der beiden Ionen in der angegebenen Weise ausscheidet oder aufgenommen wird und das andere durch einen mit der betreffenden Lösung angefüllten Heber, der beide Abteilungen verbindet, wandert. Man hat dann die Wahl, ob das Metall- oder Säureion zur direkten Abscheidung kommen soll, und es ist bisher immer die letztere Form bei Doppelsalzuntersuchungen zur Anwendung gekommen. Eine solche Kette besteht dann aus zwei Gefäßen von der in Fig. 37 abgebildeten Form, deren jedes ausser der zu untersuchenden Lösung am Boden etwas Quecksilber mit dem darüber geschichteten Quecksilbersalz des betreffenden negativen Ions enthält (z. B. Hg_2SO_4 , wenn es sich um die Untersuchung eines Doppelsulfats wie Astrakanit handelt). Ein gemeinschaftlicher U-förmig gebogenen Heber, welcher die mit der betreffenden Lösung ge-
tränkte Baumwolle aufnimmt, vermittelt die Ionenwanderung.

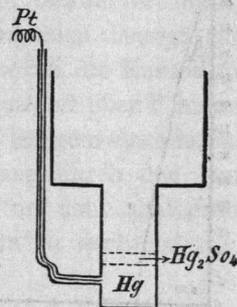


Fig. 37.

Die ganze Versuchsanordnung, bei der es sich nicht um die Messung der elektromotorischen Kräfte, sondern nur um den Nachweis eines Stromes und seiner Richtung und die Bestimmung der zugehörigen Temperatur handelt, ist in Fig. 38 abgebildet. Von der in dem Ostwaldschen Thermostaten T aufgestellten Konzentrationskette O führt eine Leitung nach dem Spiegelgalvanometer G, welches Richtung und Intensität des

Stromes zu messen gestattet. Ausserdem sind in die Leitung noch der Schlüssel S, mit dem man nur während einer Ablesung den Stromkreis

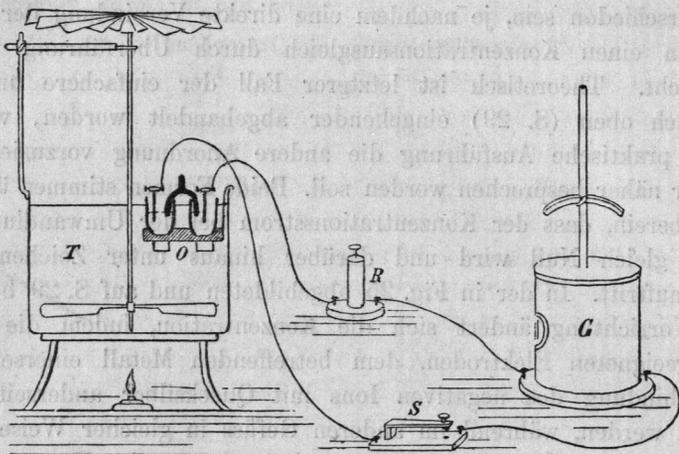


Fig. 38.

schliesst, und ein Kohlenrheostat R nach Engelmann eingeschaltet, um die Ablenkung des Spiegelbildes auf die Skala beschränken zu können.

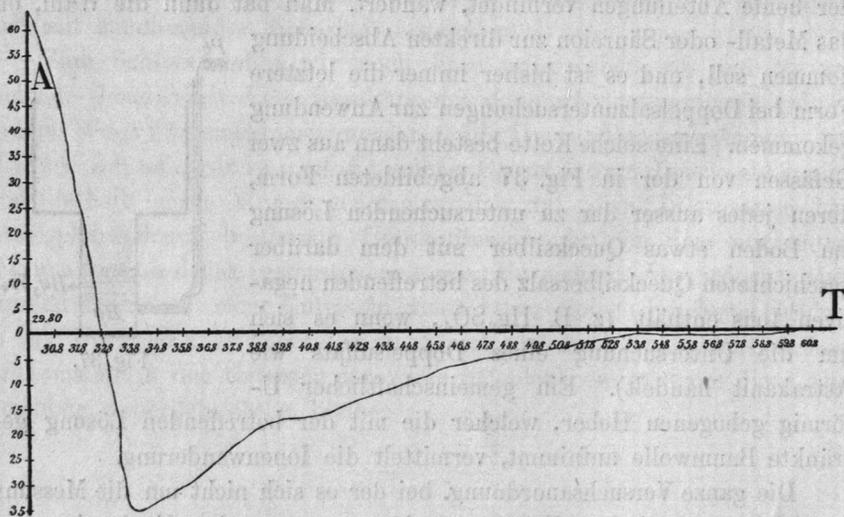


Fig. 39.

Um einen Überblick über die Leistungsfähigkeit dieser Methode zu geben, ist in Fig. 39 der Ausschlag der Nadel graphisch als Funktion der zugehörigen Temperatur dargestellt. Bei dem betreffenden Versuch

trat der Zeichenwechsel bei $32,8^\circ$ ein. Dass oberhalb 34° die Intensität des Stromes allmählich wieder abnimmt, ist die Folge einer in der einen Zelle eingetretenen Verwandlung, welche die Konzentrationsdifferenz beider Zellen ausgleicht. Wie aus folgenden Erörterungen hervorgeht, ist es für das Arbeiten mit dem Umwandlungselement wesentlich, dass sich der Inhalt der einen Zelle immer in einem instabilen resp. übersättigten Zustande befindet.

Die Handhabung des ganzen Apparates ist kurz folgende. Soll z. B. die Temperatur bestimmt werden, bei der sich der Astrakanit aus der Mischung von Natrium- und Magnesiumsulfat bildet, so bringt man in jedes Element eine äquimolekulare Menge der genannten Salze mit etwas Doppelsalz, feuchtet schwach an und tränkt die Baumwolle des die Zellen verbindenden Hebers mit einer gesättigten Lösung von Magnesium- und Natriumsulfat. Dann stellt man die Kette in den Thermostaten, dessen Temperatur etwas unter dem Umwandlungspunkte liegt, vollzieht in einer der Zellen die Umwandlung durch Erwärmen mit einer darum gelegten und von Dampf durchströmten Metallspirale und hält das Wasser des Thermostaten auf einer der Umwandlung naheliegenden Temperatur. In der einen Zelle befindet sich jetzt die gesättigte Lösung der beiden Sulfate und in der anderen die des Doppelsalzes mit Natriumsulfat. Beim Steigen und Fallen der Temperatur bleibt, falls man nicht zu weit geht, der betreffende Zustand beiderseits bestehen, obwohl er infolge der Übersättigung nicht stabil ist, und die Konzentration bewegt sich dem Liniensystem in Fig. 19 (S. 23) entsprechend, wobei die Kurven für $ZM_1 + ZM_2$ und $D + ZM_2$ für den Übersättigungszustand über P hinaus zu verlängern sind. Lässt man jetzt die Temperatur langsam abwechselnd steigen und sinken, so nimmt bei jedem Durchgang durch den Umwandlungspunkt die Stromstärke den Wert Null an, um dann analog der Dampfspannungsdifferenz im Tensimeter das Zeichen zu wechseln.

So wurden z. B. folgende Werte erhalten:

1. Bestimmung	20.3
2. „	20.7—20.9
3. „	20.8
4. „	20.9

D. Löslichkeitsbestimmung.

Aus den theoretischen Betrachtungen über die Umwandlungstemperatur der Doppelsalze und sämtliche andere in dieses Gebiet fallende Erscheinungen geht hervor, dass sich alle diesbezüglichen Fragen auch

auf dem Wege der Löslichkeitsbestimmung beantworten lassen. Wie schon oben mehrfach auseinandergesetzt wurde, stossen ja bei dieser Temperatur folgende drei Löslichkeitskurven in einem Punkte zusammen: diejenigen des Doppelsalzes mit je einem Einzelsalze und die der beiden Einzelsalze.

Um diese Verhältnisse auch experimentell sicher zu stellen, sind besonders am Astrakanit eingehende Messungen ausgeführt worden und haben nach den Arbeiten der Herren van Deventer¹⁾ und Roozeboom²⁾ folgendes Resultat ergeben:

Molekel der Salze auf 100 Molekel Wasser in der Lösung:

Temperatur	Natriumsulfat			Magnesiumsulfat		
	Na, Mg	Astr., Na	Astr., Mg	Na, Mg	Astr., Na	Astr., Mg
18.5°	2.16	(2.25)*	3.41*	4.57	(6.21)*	4.27*
22°	(2.89)	= 2.95 =	2.85	(4.63)	= 4.7 =	4.63
24.5°	3.43*	3.45	2.68	4.68*	3.62	4.76

Bei 22°, der Umwandlungstemperatur, haben also die drei Lösungen: Natrium- mit Magnesiumsulfat (Na, Mg), Astrakanit mit Natriumsulfat (Astr., Na) und Astrakanit mit Magnesiumsulfat (Astr., Mg) thatsächlich die gleiche Konzentration.

Wir wollen nun diese Löslichkeitsverhältnisse noch etwas eingehender betrachten, um einen Weg zu finden, wie obige Bestimmungen zur Feststellung der Umwandlungstemperatur am vorteilhaftesten zu benutzen sind. Nach den theoretischen Erörterungen auf S. 22 stossen die Löslichkeitskurven (vergl. Fig. 19) nicht mit gleichem Knick zusammen, schneiden sich also auch nicht unter gleich grossem Winkel, wenn sie den übersättigten Zuständen entsprechend über P hinaus verlängert werden. Für den vorliegenden Zweck, wo es sich um die Bestimmung dieses Schnittpunktes P handelt, werden daher diejenigen Kurven speziell heranzuziehen sein, welche sich unter dem grössten Winkel schneiden. Der Grösse nach ordnen sich die betreffenden Winkel in nachstehender Reihenfolge an:

1) Zwischen den beiden Lösungen vom Doppelsalz mit je einem der Einzelsalze.

2a) Zwischen den Lösungen, die ZM_2 gemeinsam haben, in Bezug auf den Gehalt an ZM_1 .

2b) Zwischen den Lösungen, die ZM_1 gemeinsam haben, in Bezug auf den Gehalt an ZM_2 .

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chemie 1, 165.

²⁾ Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas 1887, 342 (Zeitschr. f. physikal. Chemie 2, 513).

* Die mit Sternchen bezeichneten Lösungen sind übersättigt; die zwischen Klammern befindlichen Angaben sind aus Versuchen interpoliert, die bei anderen Temperaturen angestellt wurden und hier nicht erwähnt sind.

3a) Zwischen den Lösungen, die ZM_2 gemeinsam haben, in Bezug auf den Gehalt an ZM_2 .

3b) Zwischen den Lösungen, die ZM_1 gemeinsam haben, in Bezug auf ZM_1 .

Diese Beziehungen treten auch sehr klar bei den obigen Bestimmungen hervor. Wenig, fast unbrauchbar, sind die unter 3 aufgeführten Daten, welche sich auf den Gehalt der Lösungen Na, Mg und Astr., Na an Natriumsulfat beziehen, und dasselbe gilt für die Lösungen Na, Mg und Astr., Mg mit Rücksicht auf den Gehalt an Magnesiumsulfat. So würde z. B. der Schnittpunkt unter Benutzung der direkt gewonnenen, nicht in Klammern stehenden Daten:

a) Natriumsulfat			b) Magnesiumsulfat	
18.5°	2.16	(2.25)*	4.57	4.27
22°	(2.89)	2.95	(4.63)	4.63
24.5°	3.43*	3.45	4.68	4.76

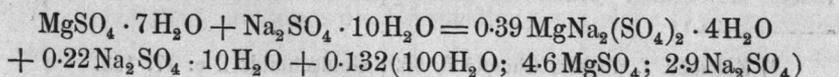
im ersten Falle bei 27.5° und im zweiten bei 23.3° liegen. Ganz anders verhalten sich in dieser Beziehung die beiden Lösungen, welche an Astrakanit mit je einem Einzelsalze gesättigt sind:

Temperatur	Natriumsulfatgehalt		Magnesiumsulfatgehalt	
22°	2.95	2.85	4.7	4.63
24.5°	3.45	2.68	3.62	4.76

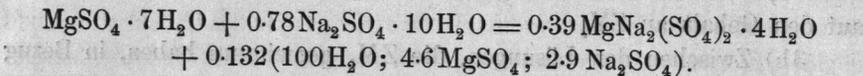
Der Schnittpunkt liegt in ersterem Fall bei 21.3°, in letzterem bei 22.2°. Die Übereinstimmung und demnach auch die Zuverlässigkeit des Resultates ist hier eine sehr gute, und schliesslich haben diese Messungen noch den Vorteil, dass keine übersättigten Lösungen untersucht werden müssen. Die Bestimmung der Umwandlungstemperatur lässt sich also am besten an den Lösungen des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze ausführen.

Da jedoch die andern oben beschriebenen Methoden wie z. B. die dilatometrische zur Ermittlung der Umwandlungstemperatur viel schärfer und zum Teil auch einfacher sind, so ist es praktischer zunächst auf diese Weise die fragliche Temperatur festzustellen und dann bei dieser eine Löslichkeitsbestimmung auszuführen. Man gewinnt auf diese Weise einmal eine Angabe zur Festlegung der drei Löslichkeitskurven, und andererseits lässt sich eine Gleichung wie z. B.:

$MgSO_4 \cdot 7H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = MgNa_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O + 13H_2O$,
welche bisher die Umwandlung zum Ausdruck brachte, auf Grund der angegebenen Löslichkeiten in folgender Weise erweitern:



oder



Was die Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen anbelangt, so sei hier die letzte Form beschrieben, die in meinem Laboratorium zur Anwendung kam und auf einer Kombination der Versuchsanordnung von Reicher und van Deventer¹⁾ mit dem Wittschen Rührer beruht. Der in Fig. 40 abgebildete Apparat besteht aus einem unten verjüngten Glasmantel a, dessen oberer cylindrischer Teil 16 cm lang ist und einen Durchmesser von 3 cm hat.

In das untere Ende dieses Mantels ist mit einem Kautschukstopfen der von c an erweiterte Schenkel des mehrfach gebogenen Rohres b eingefügt, welches andererseits mit dem Wägegläschen d in Verbindung steht. Durch ein zweites Rohr e kommuniziert dieses Gefäß mit der äusseren Atmosphäre. Ferner befindet sich oberhalb c im Rohr b beim Übergang in den erweiterten Schenkel ein Baumwollpfropfen, und ausserdem kann die Verbindung des Mantels a mit dem Rohr b durch den verschiebbaren und mit einem kleinen Kautschukschlauch versehenen Glasstab f verschlossen werden. Ist der Apparat in dieser Weise zusammengestellt, so beschickt man den Mantel a mit Wasser und dem zu untersuchenden Salz und hängt die ganze Vorrichtung in einen Thermostaten, dessen Temperatur an einem in $\frac{1}{10}$ Grade geteilten Thermometer abgelesen wird. Nun schiebt man einen oben offenen und mit einer Holzscheibe zur Aufnahme der Transmissionsschnur versehenen Wittschen Rührer g über den Glasstab f, sodass letzterer noch ein Stück hervorragt, und befestigt das den Rührer tragende Glassrohr h in dieser Stellung. Ein kleiner Motor, welcher das Rührwerk des Thermostaten treibt, versetzt gleichzeitig den Rührer g mittelst Umsetzung in rasche Bewegung. Nachdem der Apparat drei Stunden im Gange ge-

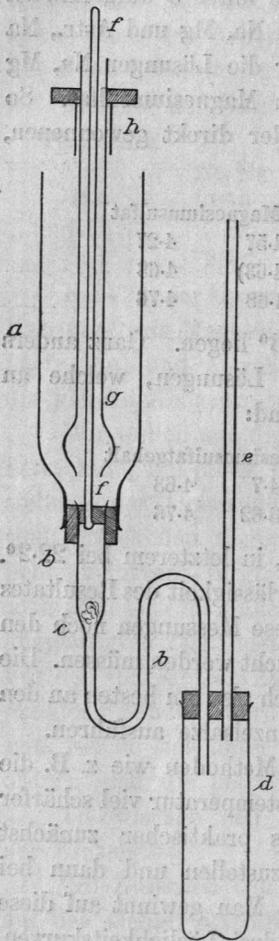


Fig. 40.

Stück hervorragt, und befestigt das den Rührer tragende Glassrohr h in dieser Stellung. Ein kleiner Motor, welcher das Rührwerk des Thermostaten treibt, versetzt gleichzeitig den Rührer g mittelst Umsetzung in rasche Bewegung. Nachdem der Apparat drei Stunden im Gange ge-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 559; Goldschmidt l. c. 17, 153.

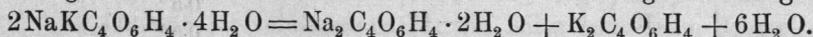
wesen ist, zieht man den Glasstab f heraus, und saugt mit der Luftpumpe schwach am Glasrohr e, sodass die Lösung durch den Baumwollenpfropf völlig klar in das Gefäß d filtriert. Nun hebt man die ganze Vorrichtung aus dem Thermostaten heraus, worauf der Behälter d abgenommen, mit einem aufgeschliffenen Stopfen bedeckt, sauber abgetrocknet und gewogen wird.

E. Bestätigungen und Schlussfolgerungen.

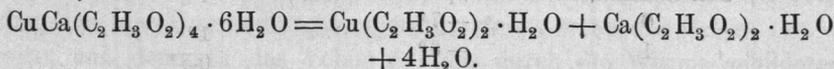
Thermometrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Nachdem wir einmal einen Einblick in die Verhältnisse bei der Umwandlung der Doppelsalze gewonnen haben, lässt sich eine ganze Gruppe von auffallenden Erscheinungen erklären, deren jede eine neue Bestätigung der Grundanschauungen abgibt.

So stellt z. B. die Umwandlung, falls sie von einer Farbenänderung ohne Schmelzen begleitet ist, eine sehr merkwürdige Pseudomorphosebildung dar. Verliert nämlich das Doppelsalz bei der Umwandlung so viel Wasser, dass dadurch der grössere Teil des Salzes gelöst wird, dann beobachtet man eine Art Schmelzerscheinung, von welcher weiter unten noch die Rede sein wird. In dieser Weise verläuft unter anderem die Umwandlung des Seignettesalzes, welche bei 40° nach der Gleichung vor sich geht:



Ist dagegen der Wasserverlust und die Löslichkeit der Salze nur gering, so bleibt bei schön ausgebildeten Krystallen die Form nach dem Zerfall noch bestehen. Es treten Pseudomorphosen auf, die eventuell anders gefärbt sein können, wie dies beim Calciumkupferacetat der Fall ist, das bei 80° zerfällt:



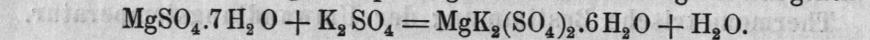
Die ursprünglich blaue Farbe der Krystalle verwandelt sich hier in das Grün der Mischung aus weissem Calcium- und grünem Kupfersalz. Nach der Abkühlung tritt die blaue Farbe wieder auf, doch ohne den Glanz und die Durchsichtigkeit, die den Krystallen vorher eigen war.

Eine weitere ebenfalls auffallende Erscheinung tritt bei der Bildung oder dem Zerfall eines Doppelsalzes dann auf, wenn mit diesem Vorgange eine bedeutende Wasseraufnahme verbunden ist. Verreibt man z. B. Astrakanit mit Wasser in dem der Formel $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 13\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Verhältnis, so entsteht ein dünnflüssiger Brei, der nach kurzer Zeit zu einer festen Masse, einer Mischung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, erstarrt.

In den Fällen, in denen die Umwandlung von einer so bedeutenden Wasserabspaltung begleitet ist, dass eine deutliche Schmelzerscheinung

auftritt, lässt sich die Umwandlungstemperatur auch ganz wie ein Schmelzpunkt bestimmen, vorausgesetzt, dass die Umwandlung schnell genug vor sich geht. Schon mit der einfachsten Vorrichtung, aus Thermometer und Probierröhrchen bestehend, kommt man dann ziemlich weit, indem man das Glas nach dem Schmelzen des Inhalts gleichmässig abkühlt oder nach dem Erstarren in derselben Weise erwärmt.

Dieses Verfahren liess sich z. B. beim Schönit $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anwenden, dessen Bildung und Spaltung nach der Gleichung vor sich gehen:



Die Umwandlung findet unterhalb 0° , aber noch oberhalb der -4.5° betragenden kryohydratischen Temperatur statt.

Zum Versuch wurden 80 g Doppelsalz mit 4 g Wasser gemischt und unter Umrühren mit einem Thermometer in einem Gemenge von Schnee und Salz abgekühlt. Die Temperaturabnahme wurde pro Minute bestimmt.

Zeit in Minuten:	Temperatur:	Abnahme pro Minute:
0	+ 6°	
3	+ 1°	1.7°
7	- 2°	0.7°
11	- 2.5°	0.13°
17	- 3°	0.08°
19	- 4°	0.5°
24	- 6.5°	0.5°

Die Masse war jetzt vollkommen fest geworden. Das Gefäss wurde nun mit Baumwolle umwickelt und sich selbst überlassen. Die Temperatursteigerung betrug:

Zeit in Minuten:	Temperatur:	Zunahme pro Minute:
0	- 7°	
1	- 6°	1°
5	- 4°	0.5°
8	- 3°	0.33°
12	- 3°	0°
21	- 2.5°	0.05°
28	- 1.5°	0.14°

Die Masse war jetzt wiederum breiig wie am Anfang und offenbar hat sowohl bei der Abkühlung wie beim Erwärmen die Umwandlung bei -3° stattgefunden, wo das Thermometer stehen blieb. Bei anderen Beobachtungen zeigte es dort sogar eine Temperaturänderung im entgegengesetzten Sinne an. Dass hier keine Verwechslung mit dem kryohydratischen Punkt vorlag, wurde u. a. dadurch bewiesen, dass dieselbe Methode für ein Gemisch der beiden Sulfate nach Zusatz von Wasser den kryohydratischen Punkt -4.5° ergab.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass jeder zur Schmelzpunktsbestimmung dienende Apparat für den vorliegenden Zweck geeignet ist, wenn nur genügend gerührt wird, denn sonst geht die Umwandlung im allgemeinen zu langsam vor sich. Deshalb giebt die Beckmann'sche Vorrichtung noch bessere Resultate, als obiges primitive Verfahren, und ist auch schon mehrfach zu ähnlichen Zwecken benutzt worden.

Verschiebung der Umwandlungstemperatur durch Druck. Der oft betonte Vergleich von Umwandlungs- und Schmelzerscheinung führt ohne weiteres zu der Vermutung, dass der Druck die Spaltung der Doppelsalze in ähnlicher Weise beeinflussen werde, wie die Schmelzung. Auch thermodynamisch lässt sich eine solche Beziehung ableiten und eine Gleichung aufstellen, welche die Änderung der Umwandlungstemperatur durch Druck mit der damit verbundenen Änderung des Volums und der Wärmetönung verknüpft. Es ist die bekannte Beziehung:

$$\frac{dT}{dp} = 10333 \frac{T(\sigma - \tau)}{424r},$$

worin $\frac{dT}{dp}$ die Steigerung der Umwandlungstemperatur durch Atmosphärendruck, T die absolute Schmelz-(Umwandlungs-)Temperatur, $\sigma - \tau$ die Volumzunahme in Kubikmetern für ein Kilogramm beim Schmelzen resp. bei der mit steigender Temperatur vor sich gehenden Umwandlung, und r die latente Schmelz-(Umwandlungs-)Wärme pro Kilogramm bedeutet.

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass das Zeichen von $\frac{dT}{dp}$ mit demjenigen von $(\sigma - \tau)$ wechselt, oder dass mit andern Worten ganz wie beim Schmelzen die Umwandlungstemperatur steigt, wenn die Grösse $(\sigma - \tau)$ positiv und demnach das Volum (σ) des durch die Wärme gebildeten Umwandlungsproduktes grösser ist, als das des ursprünglichen Körpers. In den Fällen, in denen diese Gesetzmässigkeit qualitativ an Doppelsalzbildungen geprüft wurde, entsprach der Erfolg allen Erwartungen, und besonders wichtig musste in dieser Hinsicht die Untersuchung eines Doppelsalzes sein, dessen Umwandlung durch Wärme, ganz wie das Schmelzen des Eises, einen Ausnahmefall bildet, indem es sich bei der Umwandlung nicht ausdehnt, sondern zusammenzieht. Ein solches Salz ist das Kupfercalciumacetat, welches schon bei der Voruntersuchung eine an das Gefrieren des Wassers erinnernde Erscheinung zeigte. Es wurden nämlich jedesmal die Gefässe, in denen sich das Doppelsalz unter teilweiser Schmelzung oberhalb 77° umgewandelt hatte, bei der Rückverwandlung zertrümmert. Für meinen Collegen Spring in Lüttich lag hier ein

hübscher Fall vor, an dem er den von ihm aufgestellten Satz prüfen konnte, dass die durch Druck veranlassten Umwandlungen diejenigen sind, welche von einer Volumverkleinerung begleitet werden. Das Kupfercalciumacetat musste sich demnach durch Druck unterhalb 77° in seine Einzelsalze zerlegen lassen, gerade so wie unter diesen Umständen das Eis unterhalb 0° schmilzt. Diese Schlussfolgerung ist eingehend geprüft worden¹⁾.

Als der Versuch mit Hilfe einer Schraubenpresse²⁾ ausgeführt wurde, war das Ergebnis schon bei 40° unzweifelhaft: das Salz war zu drei Vierteln verflüssigt und entwich durch die Spalten des Kompressionsgefässes. Nach dem Öffnen des Apparates war die Masse zwar wieder fest geworden, besass aber ein besonders interessantes Aussehen. Zunächst hatte sich die ganze Oberfläche des Kompressionsgefässes, welche mit dem Salze in Berührung gekommen war, mit einer Kupferschicht bekleidet, und damit war unzweideutig bewiesen, dass sich die Masse verflüssigt hatte. Ferner besass das wieder fest gewordene Salz nicht mehr die schöne blaue Farbe des Doppelsalzes, und der zum Teil grüne Farbton mit vereinzelt weissen Punkten liess auf die Bildung von freiem Kupfer- und Calciumacetat schliessen. Erinnert man sich, dass selbst ein Druck von 6000 Atmosphären unter diesen Versuchsbedingungen höchstens eine Wärmeentwicklung bewirkt, die kaum ein Grad Temperatursteigung veranlasst, so muss man sich überzeugen, dass die beobachtete Zersetzung nur der erzwungenen Volumverminderung des Salzes zuzuschreiben ist. Eine andere Versuchsreihe mit Benutzung einer Hebelpresse ergab die überraschende Thatsache, dass sogar bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 6000 Atmosphären ein langsamer Zerfall des Doppelsalzes eintritt, der sich auf etwa 1% pro Stunde veranschlagen lässt.

Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate. Zur Beurteilung der Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate sind die am Astrakanit gemachten Beobachtungen in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Methode:	Gefundene Umwandlungstemperatur:	Beobachter:
Dilatometrisch	20.6° bis 21.6°	van't Hoff und van Deventer.
Tensimetrisch	20.4°	" " "
Löslichkeit	22°	Bakhuis Roozeboom.
Elektrisch	20.7° bis 20.9°	Cohen.
Thermometrisch	22.5° bis 22.6°	"

¹⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie 1, 227. ²⁾ Bull. de l'Acad. de Belgique 49, 344.