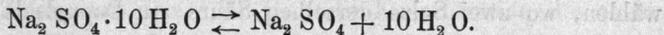
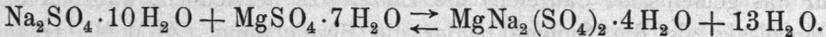


und beim Glaubersalz, das bei 33° s. g. schmilzt:



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.

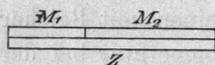
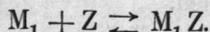


Fig. 1.

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

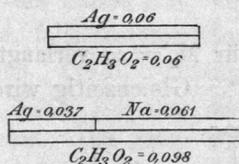


Fig. 2.

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  $M_1 = 0,037$ .

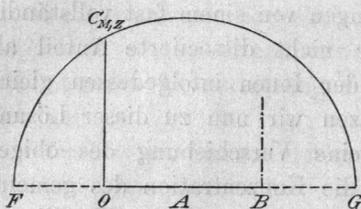


Fig. 3.

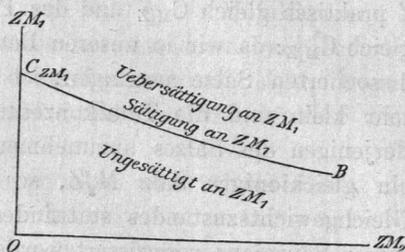


Fig. 4.

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.

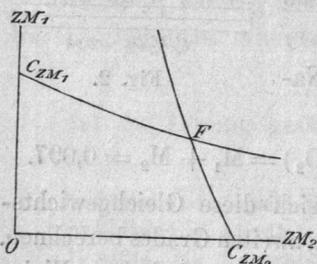


Fig. 5.

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  $BP = M_2$ .

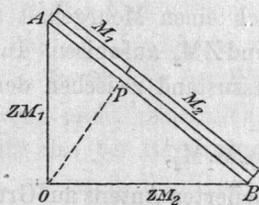


Fig. 6.

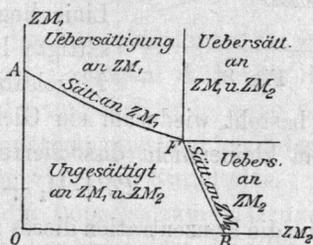


Fig. 7.

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

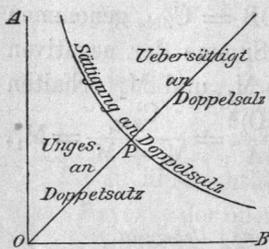
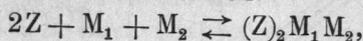


Fig. 8.

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.

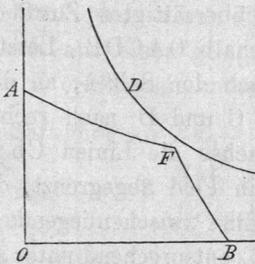


Fig. 9.

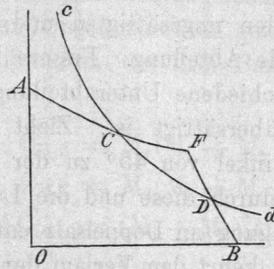


Fig. 10.

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 " " "  $ZM_2$  "

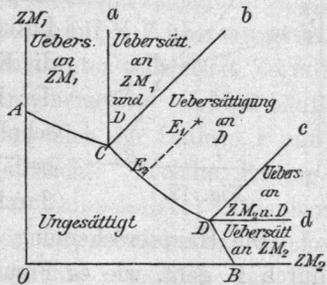


Fig. 11.

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.

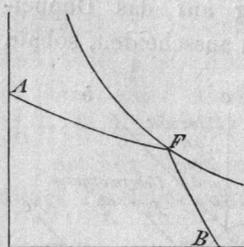


Fig. 12.

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:

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

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

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.

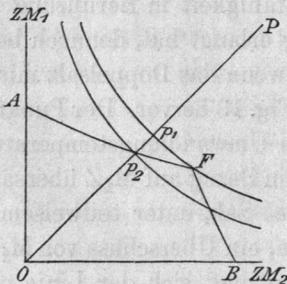


Fig. 13.

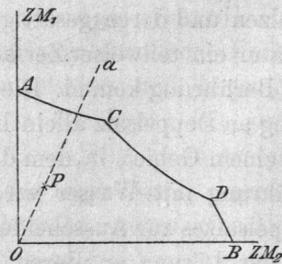


Fig. 14.

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 eingeeengt, 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.

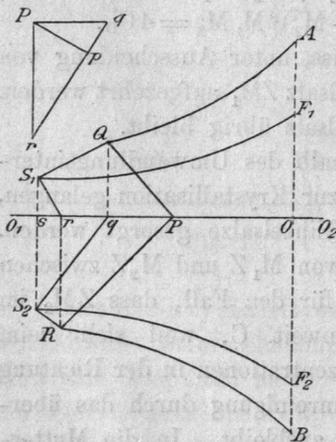


Fig. 15.

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