

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

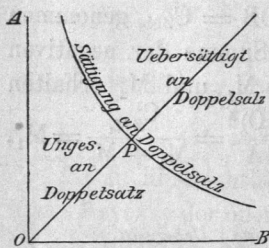
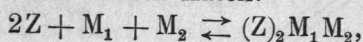


Fig. 8.

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.

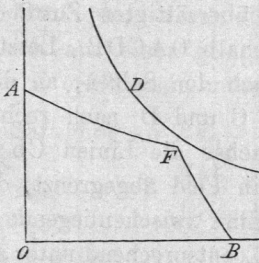


Fig. 9.

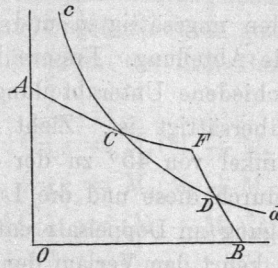


Fig. 10.

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 "

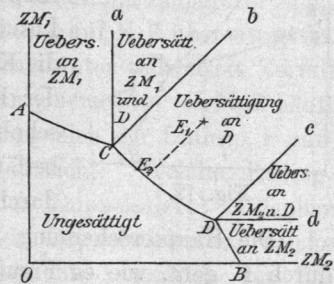


Fig. 11.

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° zu der Abscissenachse die Linien Cb und Dc, so wird durch diese und die Linie CD ein Feld abgegrenzt, das einer Übersättigung an Doppelsalz entspricht. Eine zwischenliegende Konzentration E_1 kehrt dem Verlauf der Linie E_1E_2 entsprechend unter alleiniger Ausscheidung von Doppelsalz zur normalen Sättigung zurück. Aus ebendenselben Gründen liegt rechts von BD zwischen BZM_2 und einer vom Punkt D aus parallel zu ihr gezogenen Linie Dd ein Feld, in dem die Lösung an ZM_2 übersättigt ist. Andererseits liegt oberhalb AC zwischen AZM_1 und einer von C nach oben gezogenen Parallelen Ca ein Gebiet der Übersättigung an ZM_1 . Schliesslich bleiben noch die beiden Zwischenstücke aCb und cDd übrig, welche einer gleichzeitigen Übersättigung an zwei Salzen entsprechen: Doppelsalz und ZM_1 resp. Doppelsalz und ZM_2 .

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

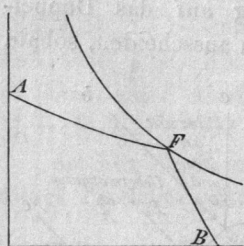


Fig. 12.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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.

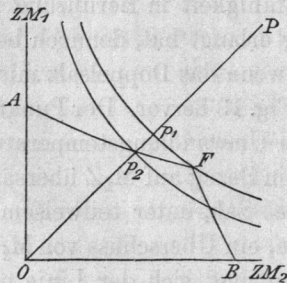


Fig. 13.

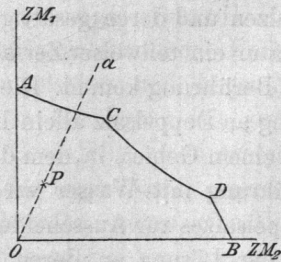


Fig. 14.

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 Begrenzungs-

¹⁾ Meyerhoffer, Zeitschr. f. physik. Ch. 5, 97.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

B. Einfluss der Temperatur.

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

Um wiederum die Hauptsächlichungen 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.

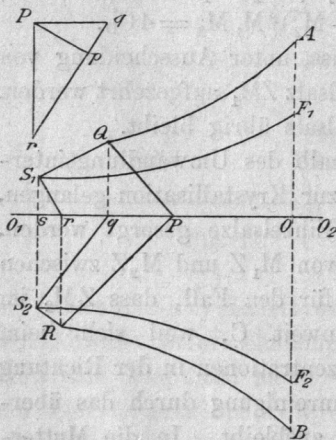


Fig. 15.

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