

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.

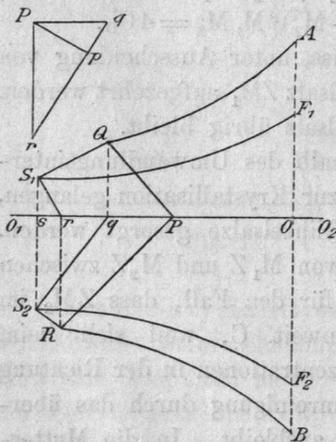


Fig. 15.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

indem:

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

wie aus folgenden beiden oben bereits erwähnten Gleichungen hervorgeht:

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

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

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

und

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

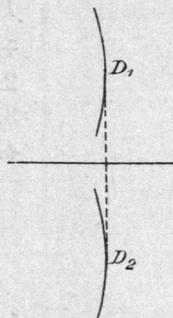


Fig. 16.

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

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

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

Diese Betrachtungen lassen sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

Stabile gesättigte Lösungen.

(Steigende Temperatur).

### I. Erstes Stadium.

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

### II. Zweites Stadium (Umwandlungsintervall).

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

Umwandlungstemperatur.

### III. Drittes Stadium.

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

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

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

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

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

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

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

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

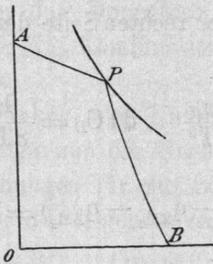


Fig. 17 a.

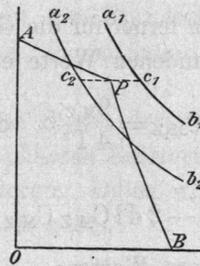


Fig. 17 b.

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

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

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

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

die Wärme, welche bei Bildung des Doppelsalzes entwickelt wird.

Für die Kurven der Einzelsalze gelten die Beziehungen:

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

Also ist:

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

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

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

Beim Doppelsalz ist:

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

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

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

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

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

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

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

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

so wird:

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

oder mit andern Worten:

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

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

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

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

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

und  $Z = M_1 + M_2$ .

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

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

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

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

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

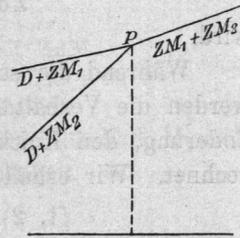


Fig. 18.

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

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

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

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

Für die Kurvenäste links hat man Gleichung (3):

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

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

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

im letzteren:

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

wird.

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

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

und

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

Beide Gleichungen werden noch vereinfacht, falls man berücksichtigt, dass

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

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

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

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

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



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

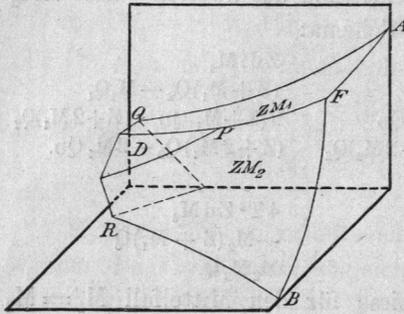


Fig. 20.

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

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

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

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

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

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

### C. Die Maximaltensionen und die Siedegrenze.

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

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

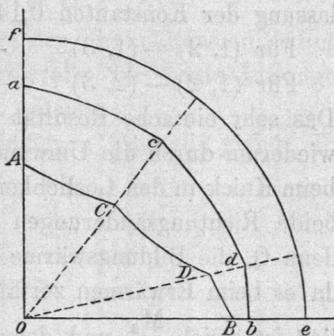


Fig. 21.