

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.

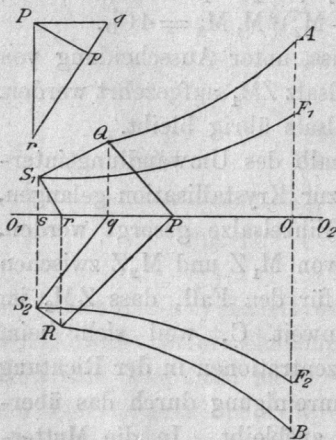


Fig. 15.

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:

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

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

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

wonach für  $M_1 = M_2$   $d(M_1 + M_2) = 0.$

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.

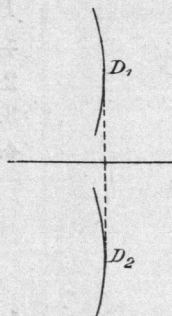


Fig. 16.