

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

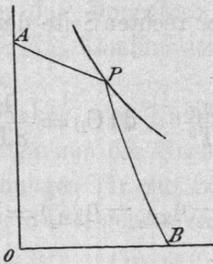


Fig. 17 a.

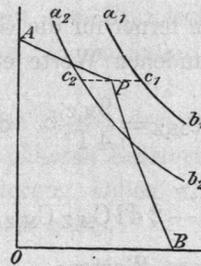


Fig. 17 b.

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.

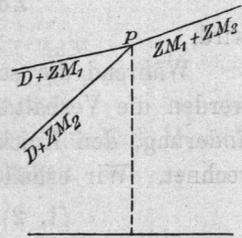


Fig. 18.

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:

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

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

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 Grenzfalle 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

bezieht, welche ZM_1 gemeinsam enthalten, und dass also die Löslichkeitsänderung für das am Boden verbleibende Salz ZM_1 die kleinere ist. Ist schliesslich Q positiv, entsprechend dem hier angenommenen Zerfall des Doppelsalzes bei steigender Temperatur, so ist der durch $-(Z + M_2)Q$ bedingte Hauptknick mit einer Abnahme des Löslichkeitszuwachses verbunden.

Wird die Rechnung für die Konzentration des zweiten Salzes ZM_2 durchgeführt, so erhält man folgendes Schema:

	ZdM_1	ZdM_2
ZM_1 und ZM_2 (1, 2)	$(Z + M_2)Q_1 - M_2 Q_2$	$(Z + M_1)Q_2 - M_1 Q_1$
ZM_1 und D (1, 3)	$(Z + 2M_2)Q_1 - 2M_2 Q_D$	$2(Z + M_1)Q_D - (Z + 2M_1)Q_1$
ZM_2 und D (2, 3)	$2(Z + M_2)Q_D - (Z + 2M_2)Q_2$	$(Z + 2M_1)Q_2 - 2M_1 Q_D$

Die Differenzen sind:

	$4T^2 Z dM_1$	$4T^2 Z dM_2$
(1, 2) - (1, 3)	$M_1 M_2 Q$	$-M_2 (Z + M_1) Q$
(1, 2) - (2, 3)	$-M_1 (M_2 + Z) Q$	$M_2 M_1 Q$

In Figur 19 sind diese Verhältnisse für den Mittelfall $M_1 = M_2$ graphisch dargestellt. In willkürlich gewählter Einheit ist:

	dM_1	dM_2
(1, 2) - (1, 3)	1	-3
(1, 2) - (2, 3)	-3	1

Aus der Zeichnung ergibt sich nun auch sofort die Notwendigkeit des Doppelsalzerfalles in Berührung mit der Lösung auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse. Verlängert man z. B. im ZM_1 -Feld oberhalb der Temperaturaxe die auf das Doppelsalz und ZM_2 bezügliche Linie, so verläuft sie oberhalb der Kurve für die Einzelsalze, also im Gebiet der Übersättigung an ZM_1 . Dieses Salz wird sich demnach unter Aufzehrung des Doppelsalzes ausscheiden.

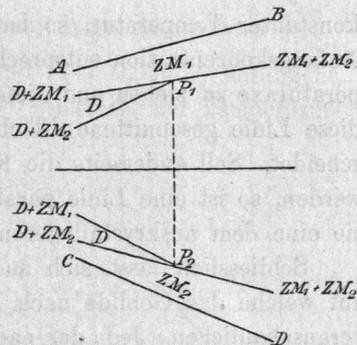


Fig. 19.

Der Vollständigkeit halber sei noch einiges über solche Lösungen hinzugefügt, die entweder nur in Bezug auf ein Salz oder überhaupt nicht gesättigt sind. Im Punkte P sind alle drei Salze in Berührung mit ihrer gesättigten Lösung beständig, auf den in diesem Punkte zusammenstossenden Kurven nur je zwei. Verbindet man diese Linien durch Flächen, so entsprechen diese einem jeweiligen Sättigungszustande in Bezug auf eins der drei Salze.

Die Fläche für das Doppelsalz ist durch die beiden Grenzlinien $D + ZM_1$ und $D + ZM_2$ gegeben, welche die an Doppelsalz und je einem

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.

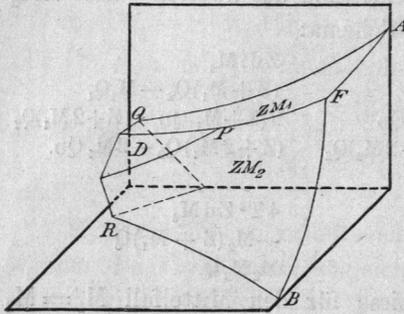


Fig. 20.

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

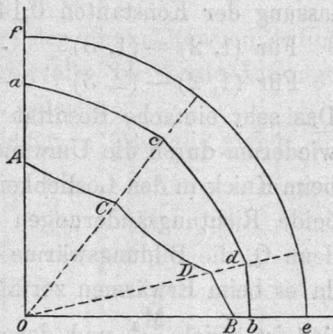


Fig. 21.