

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

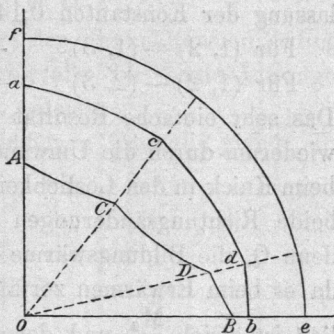


Fig. 21.

Folge hat. Will man auch die ungesättigten Lösungen bis zum Wasser mit aufzeichnen, so braucht man nur die Kurve  $ef$  für Wasser als Kreis mit dem Radius  $Oe = P$  einzutragen. Der Entfernung von  $ef$  bis  $bdca$  entspricht dann der Wert  $0,036 ZP$ .

Verfolgen wir nun das Tensionsbild bei der Umwandlungstemperatur, so haben wir wieder die drei dort zusammenfallenden Sättigungskurven für die drei Salzpaare zu unterscheiden:

die Einzelsalze  $ZM_1$  und  $ZM_2$  (1, 2)

und das Doppelsalz  $D$  mit je einem dieser Einzelsalze (1, 3 und 2, 3).

Berechnen wir zunächst, wie sich die Tensionskurven bei der Umwandlungstemperatur gestalten.

In diesen Kurven ist  $\frac{dP}{dT}$ , kurz  $dP$ , durch  $-dZ$  bestimmt. Der Knick in den Tensionskurven, welcher analog demjenigen in den Löslichkeitskurven zu erwarten ist, lässt sich also aus der auf Seite 23 entwickelten Tabelle ableiten.

Einzelsalzkurve (1, 2) und Kurve von Doppelsalz mit dem einen Einzelsalz (1, 3), also (1, 2) — (1, 3):

$$4 T^2 Z dM_1 = M_1 M_2 Q \qquad 4 T^2 Z dM_2 = -M_2 (Z + M_1) Q.$$

Einzelsalzkurve (1, 2) und Kurve von Doppelsalz mit dem andern Einzelsalze (2, 3), also (1, 2) — (2, 3):

$$4 T^2 Z dM_1 = -M_1 (M_2 + Z) Q \qquad 4 T^2 Z dM_2 = M_2 M_1 Q.$$

Der Knick in der Tensionskurve  $P(1 - 0,036 Z)$ , welche durch die Änderung von  $dZ = dM_1 + dM_2$  bedingt wird, entspricht unter Fortlassung der Konstanten  $0,144 T^2 P$ :

$$\text{Für (1, 2) — (1, 3)} \quad -1/Z \{M_1 M_2 Q - M_2 (Z + M_1) Q\} = M_2 Q,$$

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

Das sehr einfache Resultat zeigt einerseits, dass die Grösse des Knicks wiederum durch die Umwandlungswärme  $Q$  bedingt wird, wie dies schon beim Knick in den Löslichkeitskurven der Fall war. Hingegen haben hier beide Richtungsänderungen dasselbe Zeichen, und zwar ein positives, denn  $Q$ , die Bildungswärme des Doppelsalzes, ist in diesem Falle positiv, da es beim Erwärmen zerfällt. Das Verhältniss beider Grössen schliesslich ist gleich  $\frac{M_2}{M_1}$ , und demnach decken sich im Mittelfall, wo  $M_2 = M_1$  ist, die beiden Kurven für die Tension der an je einem Einzelsalz gesättigten Doppelsalzlösung.

Das Tensionsbild bei Beginn des Umwandlungsintervalls.

Wenn das Zusammenfallen der drei eben besprochenen Tensionen eine Methode zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur in sich

schliesst, so müssen wir uns fragen, ob auch der Anfang des Umwandlungsintervalls durch Tensionsmessung oder Tensionsvergleich nachzuweisen, resp. ob diese Temperatur dadurch scharf zu bestimmen ist. Offenbar werden auch in diesem Falle die Tensionen zweier Lösungen gleich werden, deren eine an Doppelsalz allein und deren andere an Doppelsalz und einem der Einzelsalze z. B.  $ZM_1$  gesättigt ist; die betreffende Temperatur bezieht sich ja auf die Konzentration  $C_D$  des reinen Doppelsalzes, welche gleichzeitig der Sättigung an  $M_1Z$  entspricht.

Wenden wir wiederum die Grundgleichung für die Löslichkeitsänderung an:

$$dlC_D = \frac{q_D}{8T^2} = Q_D, \quad dlC_{ZM_1} = \frac{q_{ZM_1}}{4T^2} = Q_1,$$

so ist für das Doppelsalz allein (entsprechend der Menge  $(Z)_2 M_1 M_2$  als Einheit):

$$C_D = M_1 = M_2 \quad dZ = dM_1 + dM_2 = 2dC_D = 2C_D Q_D = 2M_1 Q_D.$$

Für Doppelsalz und Einzelsalz  $ZM_1$  gelten die beiden Beziehungen:

$$M_1 M_2 (M_1 + M_2)^2 = 4C_D^4 \quad \text{und} \quad M_1 (M_1 + M_2) = C_{M_1 Z}^3,$$

deren erstere zur Bestimmung von  $dZ$  und damit auch zur Ermittlung der Tension ausreicht.

Danach ist:

$$dlM_1 + dlM_2 + 2dl(M_1 + M_2) = dl4C_D^4,$$

oder: 
$$\frac{dM_1}{M_1} + \frac{dM_2}{M_2} + \frac{2(dM_1 + dM_2)}{M_1 + M_2} = 4Q_D,$$

und wenn  $M_1 = M_2$ :

$$dM_1 + dM_2 = dZ = 2M_1 Q_D.$$

Die Änderung von  $dZ$ , welche diejenige der Maximaltension bedingt, ist also beim Anfang des Umwandlungsintervalls für beide Lösungen, Doppelsalz allein und Doppelsalz mit  $ZM_1$ , gleich.

In dem Punkte, in welchem beide Tensionen ebenfalls gleich sind,

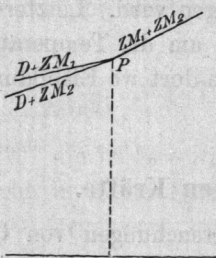


Fig. 22.

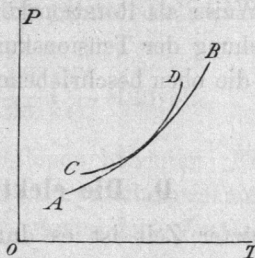


Fig. 23.

findet also eine tangentielle Berührung der Kurven statt, wie aus Fig. 23 hervorgeht. Dass dabei vor und nach der Berührung der Lösung, welche

in Bezug auf zwei Salze gesättigt ist, eine kleinere Tension zukommt, liegt auf der Hand. In Figur 23 bezieht sich die Kurve AB auf Doppelsalz mit  $M_1Z$  und Kurve CD auf das Doppelsalz allein. Es ist hiernach leicht ersichtlich, dass eine genaue Bestimmung der hier in Frage kommenden Temperatur durch Tensionsmessung kaum aussteht.

Die Siedegrenze. Die Entwicklung der Fig. 21 (Seite 25) führt unter Bezugnahme auf die Temperaturänderung zu einem Tensionsbilde, das bis zu Temperaturen über  $100^\circ$  durchgeführt werden kann. Dieses Tensionsbild entspricht ganz der Fig. 20 und verhält sich dazu wie in Fig. 21

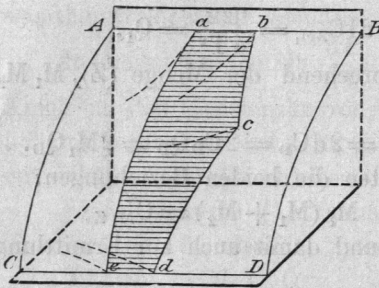


Fig. 24.

acdbef zu ACDBO. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Tension ebenfalls und infolgedessen entfernt sich das Tensionsgebilde allmählich von der Temperaturaxe, bis es schliesslich die Siedegrenze schneidet, die als eine cylindrische Fläche um die Temperaturaxe mit dem Radius 760 mm eingezeichnet werden kann. Diese Schnittfigur umfasst sämtliche Siedepunkte sowohl der gesättigten wie der unge-

gesättigten Lösungen bis zum reinen Wasser. Fig. 24 giebt ein Bild davon und zwar wird hier die cylindrische Grenzfläche ABCD in abcde geschnitten: ae entspricht der niedrigsten Temperatur, dem Siedepunkte des reinen Wassers, b und d denjenigen der an  $M_1Z$  bez.  $M_2Z$  gesättigten Lösungen und c schliesslich der höchsten Temperatur, dem Siedepunkte der an beiden Einzelsalzen gesättigten Lösung.

Der Vollständigkeit halber sei noch hinzugefügt, dass sich sämtliche Gefrier- und kryohydratische Punkte ebenfalls aus demselben Tensionsgebilde ergeben, falls die Fläche für die Maximaltension des Eises in analoger Weise als Rotationskörper eingetragen wird. Letzterer entsteht durch Drehung der Tensionskurve des Eises um die Temperaturaxe und schneidet die oben beschriebene Figur gerade dort wo Eisbildung auftritt.

### D. Die elektromotorischen Kräfte.

In letzter Zeit ist es durch die Untersuchungen von Cohen und Bredig<sup>1)</sup> möglich geworden, die Lage der Umwandlungstemperatur auch auf elektrischem Wege zu bestimmen. Da man in elektrischer Form

<sup>1)</sup> Siehe S. 1.