

Zweite Abteilung.

II. Methodik.

Das wesentlichste Interesse beim Studium eines Doppelsalzes in Bezug auf die oben entwickelten Gesichtspunkte knüpft sich an das Auftreten einer oder mehrerer Umwandlungen bei leicht zugänglichen Temperaturen. Doch ist auch die Art der Umwandlung entscheidend. Handelt es sich bei einer solchen z. B. nur um einen Wechsel in der Krystallform, oder um den Verlust von Krystallwasser unter Bildung eines anderen Hydrates, oder schliesslich um eine Schmelzung (eventuell ein sogenanntes Schmelzen im Krystallwasser), so fällt die betreffende Erscheinung ganz mit denjenigen Vorgängen zusammen, die man auch an einfachen Salzen, Hydraten etc. beobachten kann. Wesentlich ist also jedenfalls, dass der betreffenden Umwandlung eine Spaltung in einfache Salze zu Grunde liegt. In erster Linie handelt es sich demnach darum, derartige Fälle aufzufinden.

A. Dilatometrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Andeutung für die Existenz einer Umwandlungstemperatur. Ein sehr wertvolles Hilfsmittel gewährt hierbei in erster Linie die im theoretischen Teile (S. 10) ausführlich erörterte Thatsache, dass, bevor die eigentliche Spaltung des Doppelsalzes, bei dessen Umwandlungstemperatur also, eintritt, eine Andeutung dieses totalen Zerfalls wahrnehmbar ist. Es findet nämlich bei der Berührung mit Wasser eine teilweise Zerlegung unter Abscheidung eines der Einzelsalze statt. Das Doppelsalz befindet sich dann in seinem sogenannten Umwandlungsintervall, das mit der Umwandlungstemperatur abschliesst. Die beiden Doppelsalze Kupferkaliumchlorid $[K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O]$ und Alaun $[AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ z. B. stehen in dieser Beziehung einander gegenüber. Beim Berühren des ersteren Salzes mit Wasser, resp. beim Umkrystallisieren desselben fällt Chlorkalium aus, während beim Alaun unter diesen Umständen keine Ausscheidung von Kaliumsulfat stattfindet. Dem entsprechend erfährt auch Kaliumkupferchlorid im Gegensatz zum Alaun eine Um-

wandlung¹⁾ bei 92° unter Spaltung in Chlorkalium und ein anderes Doppelsalz KCuCl_3 . Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, wie auch im theoretischen Teile (S. 12) erörtert wurde, dass ein Umwandlungsintervall um so grösser ist, je weiter die Löslichkeiten der Einzelsalze auseinanderliegen, und dass man unter Umständen bei Beobachtung des teilweisen Zerfalls von der Umwandlungstemperatur noch sehr weit entfernt sein kann. Ein schlagendes Beispiel hierzu ist das Kaliumbleijodid²⁾ $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das bei Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur teilweise unter Abscheidung von Bleijodid zerfällt und dennoch erst bei 190° eine Umwandlungstemperatur zeigt, die übrigens noch auf einfacher Abgabe von Krystallwasser und nicht auf einer Abspaltung von Einzelsalz beruhen kann.

In zweiter Linie liegen in der Litteratur Andeutungen vor, wo beim Krystallisieren je nach der Temperatur das Doppelsalz oder seine Bestandteile zur Ausscheidung kommen. So führte die Beobachtung von Kopp³⁾, dass beim Umkrystallisieren von Kupfercalciumacetat $\text{CaCu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zuweilen das Doppelsalz, zuweilen die Einzelsalze auskrystallisieren, wobei die Temperatur einen Einfluss zu haben schien, zur Entdeckung einer sehr interessanten bei 77° liegenden Umwandlungstemperatur⁴⁾, welche einen Zerfall des Doppelsalzes in die Einzelsalze veranlasst. Ähnliche Beobachtungen von Scacchi⁵⁾ und Wyruboff⁶⁾ führten zur Auffindung der Umwandlungserscheinungen bei den Racematen⁷⁾.

Eine dritte Andeutung wird dadurch gegeben, dass, falls an einem bestimmten Salze Umwandlungserscheinungen nachgewiesen sind, ähnliche Verhältnisse bei verwandten Salzen angetroffen werden. So fand Meyerhoffer im Anschluss an das Studium der Spaltungserscheinungen beim Kupferkaliumchlorid eine ganze Gruppe entsprechender Verhältnisse, wenn er das Chlor durch Brom, Kalium durch Ammonium und organische Analoga ersetzte. Van Leeuwen beobachtete ferner die an den bereits erwähnten Racematen aufgefundenen Spaltungseigentümlichkeiten auch an den einfachen Kalium- und Ammoniumseignettesalzen.

Sicherstellung der Existenz einer Umwandlungstemperatur. Liegen die eben erwähnten Andeutungen der Umwandlung für

¹⁾ Meyerhoffer. Zeitschr. f. physikal. Chemie 3, 336.

²⁾ Schreinemakers. Zeitschr. f. physik. Chemie 10, 467.

³⁾ Berl. Berichte 17. 1116.

⁴⁾ Reicher. Zeitschrift f. physik. Chemie 1, 220.

⁵⁾ Rendiconti di Napoli 1865, 250.

⁶⁾ Annal. de chim. et de phys. (6) 9, 224; Bull. de la soc. chim. 45, 52.

⁷⁾ van't Hoff und van Deventer. Zeitschr. f. physikal. Chemie 1, 173, Goldschmidt, Jorissen l. c. 17, 49, Goldschmidt l. c. 17, 505.

irgend ein Doppelsalz vor, so geschieht die weitere Sicherstellung am bequemsten auf mikroskopischem Wege. Lehmann¹⁾ hat zu diesem Zweck am Mikroskop Vorrichtungen angebracht, die ganz Vorzügliches zu leisten vermögen, doch lässt sich die Aufgabe, um die es sich hier handelt, auch mit dem einfachsten Mikroskop und unter Benutzung der einfachsten Hilfsmittel erreichen.

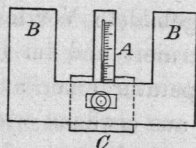


Fig. 28.

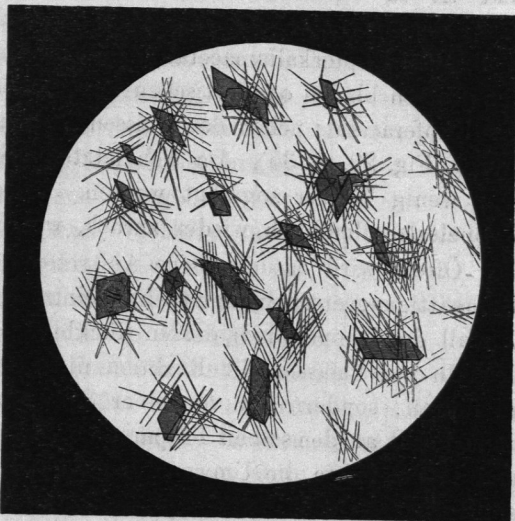


Fig. 29.

Man bringt das gewöhnlich gepulverte Doppelsalz auf einen gewöhnlichen Objektträger, deckt ein kleines, flaches Uhrglas (Satinetglas) als Deckglas darüber und feuchtet das Salz mit Wasser nur so schwach an, dass es sich bei dem nun folgenden Erhitzen nicht vollständig löst. Zum Erwärmen kann man ein einfaches in der Mitte durchlöchertes Stück Eisenblech benutzen, welches in der Weise auf den Objektisch gelegt wird, dass es seitlich etwas über den Rand des Tisches herausragt, um ein Erhitzen mit der Flamme zu ermöglichen. Sehr geeignet für den vorliegenden Zweck ist eine

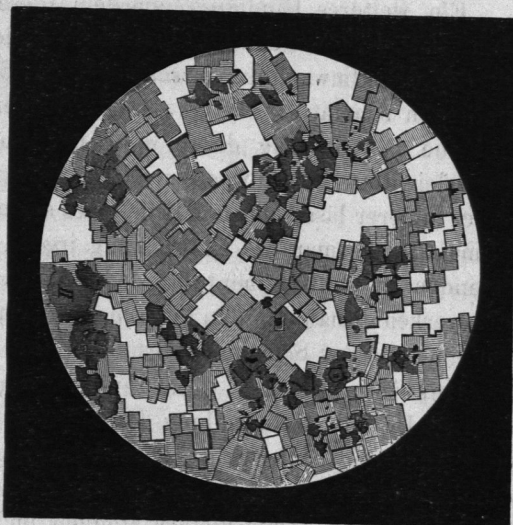


Fig. 30.

¹⁾ Lehmann, Molekularphysik. 1888.

in Fig. 28 abgebildete Vorrichtung, welche für mikroskopische Gährversuche konstruiert und im Handel zu haben ist. Das Thermometer A giebt die Temperatur einer auf dem Objektisch liegenden Metallplatte an, die von B aus erwärmt wird. Tritt eine Umwandlung ein, so lassen sich die beiden Spaltungsprodukte bisweilen sehr deutlich wahrnehmen und ist in einem solchen Falle die Wahrscheinlichkeit sehr gross, dass der gesuchte Doppelsalzerfall vorliegt. Sehr hübsch zeigt z. B. das Kupferkaliumacetat diese Erscheinung, wo beim Erwärmen der grossen blauen quadratischen Krystalle die kleinen grünen Rhomben des Kupferacetats neben den weissen Nadeln des Kaliumacetats entstehen (vergl. Fig. 29, S. 35). Da sich letzteres Salz sehr leicht löst, darf nur sehr wenig Wasser zugefügt werden. Beim Abkühlen bildet sich das Doppelsalz allmählich wieder zurück, wie Fig. 30, S. 35 zeigt

Öfters wird das deutliche Auftreten des Umwandlungsbildes durch Übersättigungserscheinungen sehr beeinträchtigt, welche z. B. nach völligem Zerfall des Doppelsalzes dessen Rückbildung verhindern können. Es ist deshalb zweckmässig, die Reaktion nicht an allen Punkten bis zu Ende zu führen, sondern nur von einer Seite aus zu erwärmen. Man kann dann leicht an demselben Präparat beide Phasen gleichzeitig beobachten und in der Mitte die Umwandlung vor sich schreiten sehen und zwar in entgegengesetzter Richtung, je nachdem die Temperatur in dem einen oder anderen Sinne wechselt.

Ein weiteres Hindernis, an dem diese Voruntersuchung scheitern kann, tritt schliesslich bisweilen infolge der grossen Langsamkeit auf, mit der die Umwandlung vor sich geht. Speziell bei organischen Verbindungen scheint dies öfters der Fall zu sein. Unter diesen Umständen wird die Beobachtung durch die Anwendung eines Okularmikrometers sehr erleichtert. Das Anwachsen der einen Form auf Kosten der anderen oder zweier anderer lässt sich mit Hilfe eines solchen Instrumentes besser wahrnehmen, indem man die Entwicklung irgend eines Paares der beieinander liegenden Krystallfragmente an den Teilstrichen des Mikrometers verfolgt. Öfters erkennt man dann an den scharfen Kanten des einen Krystalls dessen Zunahme und das Schwinden des anderen an der Abrundung der Konturen.

Bestimmung der genauen Lage der Umwandlungstemperatur. Da die Umwandlung fast immer von einer sehr bedeutenden Volumänderung begleitet ist, lässt sich die genaue Bestimmung der Umwandlungstemperatur am leichtesten auf dilatometrischem Wege ausführen. Um auch mit kleinen Mengen und schnell arbeiten zu können, bedient man sich am besten des in Fig. 31 abgebildeten Instrumentes. Es besteht aus dem Reservoir bc, welches 12 cm lang ist und einen

inneren Durchmesser von 1 cm hat, mit dem 4 mm weiten Ansatzrohr ab und der ca. 70 cm langen und noch nicht 1 mm weiten Kapillare cd. Das Ansatzrohr ab dient zur Füllung des Reservoirs mit der zu untersuchenden Substanz. Um zu verhüten, dass etwas von der Füllmasse in die Kapillare cd gelangt, ist bei c ein kleines Ventil in der Form einer mit Stiel versehenen Glaskugel angebracht. Soll die nöthige Flüssigkeit (meistens Petroleum) in das Dilatometer gebracht werden, schmilzt man zunächst bei a zu, kehrt das Instrument um und befestigt das Rohr bei d mittelst Gummistopfen in der Erweiterung f des Knierohrs e, welches vorher mit einer geringen Menge der betreffenden Flüssigkeit beschickt war. Verbindet man nun e mit einer Quecksilberluftpumpe, so entweicht, zumal bei vorsichtigem Erwärmen, die Luft des Apparates vollständig in Blasen durch die Flüssigkeit, und diese wird bei Lufteintritt das Reservoir und die Kapillare erfüllen. Da sich das Niveau der Flüssigkeit beim Beginn des Versuches in der Kapillare unweit c befinden muss, entfernt man die in f übrig gebliebene Flüssigkeit durch Pumpen mittels einer sehr dünnen Kapillare, die in d bis zu c hineingeschoben werden kann. Nachdem schliesslich das Rohr bei d zugeschmolzen worden ist, befestigt man am Apparat eine zur Ablesung dienende Millimeterskala.

In den Fällen, wo schon die mikroskopische Beobachtung mittels Thermometervorrichtung eine ungefähre Schätzung der Umwandlungstemperatur ermöglichte, lässt sich die exakte Bestimmung im Dilatometer sehr leicht ausführen, doch ist sie auch ohne dies nicht schwierig. Als Beispiel für einen solchen Versuch soll das Doppeltacetat von Natrium und Ammonium dienen, das bei $32\frac{1}{2}^{\circ}$ in die Einzelsalze zerfällt. Die Wahrscheinlichkeit einer Umwandlung war unter anderem durch die Analogie mit dem entsprechenden Natrium-Kaliumsalz angedeutet. Beim allmählichen Erwärmen des Dilatometers zeigt sich bei 38° ein deutliches Ansteigen: Niveau 167. Jetzt wird sofort zu allmählicher Abkühlung übergegangen; 37° : das Steigen hält an, Niveau 185; 36° : noch deutliches Steigen, Niveau 198; 35° : ebenfalls noch Steigen, Niveau 199; 34° : das Steigen wird zweifelhaft, Niveau 198. Man sieht hieraus, dass bei 35°

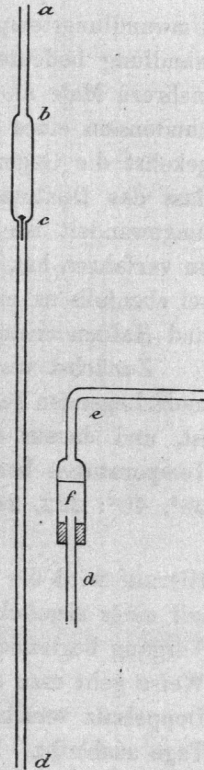


Fig. 31.

bei sinkender Temperatur dennoch Niveausteigerung als Folge der Umwandlung eintritt, erst bei 34° hört diese Erscheinung auf. Die genaue weiter unten näher ausgeführte Messung ergab die noch etwas unterhalb 34° liegende Temperatur von $32\frac{1}{2}^{\circ}$.

Zwei Hauptfaktoren sind es, welche jetzt diese genaue Bestimmung der Umwandlungstemperatur wesentlich erleichtern. Einerseits geht die Umwandlung bedeutend schneller vor sich, wenn sie sich schon ein oder mehrere Male an demselben Objekt vollzog, andererseits fördert das Vorhandensein eines Spaltungsproduktes dessen Neubildung, wie auch umgekehrt die Gegenwart von Doppelsalz dessen Entstehen begünstigt, so dass das Dilatometer am besten funktioniert, wenn sein Inhalt halb umgewandelt ist. Die Art und Weise, wie man am zweckmässigsten zu verfahren hat, um diese begünstigenden Bedingungen zu verwirklichen, sei ebenfalls an einem Beispiel und zwar am Doppelrycemat von Natrium und Kalium erläutert, das bei $41\frac{1}{2}^{\circ}$ in die Einzelrycemate zerfällt.

Zunächst wird der Niveaustand bei zwei oder drei etwas auseinanderliegenden Temperaturen ermittelt, ohne dass Umwandlung eingetreten ist, und daraus eine Formel für den Niveaustand N bei verschiedenen Temperaturen berechnet. In diesem Falle betrug das Niveau bei 36° , 38° , 40° : 222, 241, $260\frac{1}{2}$ und die daraus abgeleitete Formel lautete:

$$N = -124.5 + 9.625 t.$$

Hierauf wird die Umwandlung vollzogen, indem man das Rohr so lange auf einer ziemlich hohen Temperatur (hier etwa 60°) erhält, bis die den Vorgang begleitende Ausdehnung fast ihr Ende erreicht hat. Vorsichtiger Weise geht man dabei nicht ganz bis zur äussersten Grenze, da dann das Doppelsalz verschwunden ist und die Rückverwandlung zuweilen mehrere Tage ausbleibt. Jetzt stellt man wiederum den Niveaustand bei einigen Temperaturen fest und erhält so eine zweite Formel, die dem umgewandelten Inhalt entspricht. Für die Niveaustände 442, $421\frac{1}{2}$, 400 bei 46° , 44° , 42° wurde der Ausdruck: $-8.5 + 9.625 t$ gefunden. Diese Beobachtungen nehmen etwa einen Tag in Anspruch. Am nächsten Tage ist wieder Rückverwandlung eingetreten, und die eine Bedingung ist schon erfüllt, da die Masse bereits zweimal ihren Zustand geändert hat.

Nun wird das Verfahren ein drittes mal bei etwa halber Umwandlung wiederholt und der Niveaustand bei ziemlich hoher Temperatur auf etwa $66.5 + 9.625 t$ gebracht.

So vorbereitet kommt es jetzt darauf an festzustellen, ob bei gegebener Temperatur das Niveau steigt oder fällt. Falls man mehrere Grade vom Umwandlungspunkt entfernt ist, lässt sich diese Frage sehr schnell entscheiden, und zwar benutzt man am besten, um nicht

zu viel Zeit zu verlieren, da sich sonst die Umwandlung wieder vom Mittelzustande entfernt, einen nicht zu grossen, etwa 2 Liter fassenden Thermostaten (siehe Fig. 32), der aus einem cylindrischen Kupfergefäss besteht und mit einem Reichert'schen Thermoregulator (B) und einer Rührvorrichtung (A) versehen ist, die von einer Turbine nach Rabe oder einem Heissluftmotor nach Heinrici getrieben wird. Durch eine besondere Gaszuleitung D kann dieser Thermostat rasch angeheizt und dann längere Zeit auf konstanter Temperatur erhalten werden. Eine schnelle Abkühlung kann durch Absaugen des warmen Wassers mit dem Heber C und Nachgiessen von kaltem Wasser bewirkt werden. Es empfiehlt sich abwechselnd ober- und unterhalb der Umwandlungstemperatur zu arbeiten und so den Inhalt im Zustande der halben Umwandlung zu erhalten. In kurzer Zeit lässt sich dann der Umwandlungspunkt innerhalb weniger Grade abgrenzen, hierauf kommen die etwas länger dauernden Beobachtungen von Grad zu Grad, bis schliesslich bei einer bestimmten Temperatur das regelmässige Ansteigen und bei einer um einen Grad niedrigeren das regelmässige Sinken des Niveaus die gegenseitigen Umwandlungen erkennen lässt. An dem zum Beispiel gewählten Racemat wurden folgende Beobachtungen gemacht:

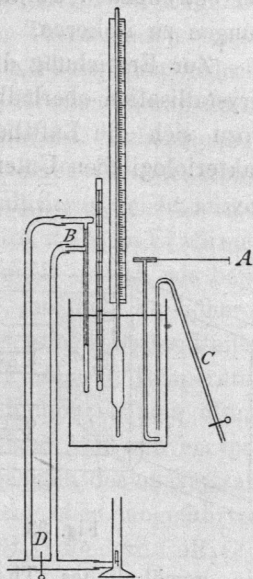


Fig. 32.

Temp.	Zeit	Dilatometerstand
42°	11.47	343.5
42°	2.15	361
41°	2.35	348
41°	3.15	333.75

Die gesuchte Temperatur liegt also zwischen 41° und 42°, etwa bei 41.5°. Indessen ist im vorliegenden Falle eine noch genauere Ermittlung möglich, da die Messungen bis auf Zehntelgrade ausgeführt werden können. Auch giebt eine Interpolation wahrscheinlich ziemlich zuverlässige Werte. Da bei

und bei 42° in 148 Minuten eine Steigung von 17.5 mm

41° in 40 Minuten eine Senkung von 14.25 mm

beobachtet wurde, so hätte dann

in 148 Minuten die Senkung 52.7 mm

betragen, woraus der Wert 41.75° für die Umwandlungstemperatur etwas genauer erscheint.

Bestimmung der Natur der Umwandlungserscheinung. Ist also eine Umwandlung durch die mikroskopische Beobachtung angedeutet, und hat man die zugehörige Temperatur ebenfalls mit dem Mikroskop möglichst genau ermittelt, so kommt es darauf an nachzuweisen, was bei der betreffenden Umwandlung vor sich geht, d. h. die gebildeten Verbindungen zu isolieren.

Zur Erreichung dieses Zieles ist es in erster Linie nötig, dass die Krystallisation oberhalb der Umwandlungstemperatur vorgenommen wird, wozu sich die Luftthermostaten ganz vorzüglich eignen, wie sie zu bakteriologischen Untersuchungen angewendet werden. Wie aus Fig. 33

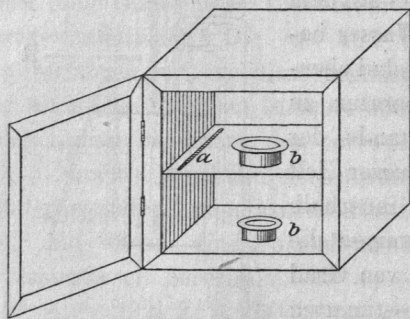


Fig. 33.

ersichtlich ist, handelt es sich hier um Kästen mit doppelten Wänden, deren Zwischenraum mit Wasser angefüllt ist, und einer äusseren Filzbekleidung. Auf eine sehr genaue Temperaturregulierung kommt es übrigens hierbei gar nicht an, es ist nur notwendig, dass oberhalb der Umwandlungstemperatur gearbeitet wird, und daher genügt auch eine einfache Flamme ohne Regulator und

ein gewöhnliches Thermometer im Krystallisationsraume. Wichtig ist vor allen Dingen die Ausbildung guter Krystallindividuen und eine geeignete Isolierung von der Mutterlauge.

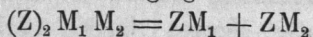
Eine gute Krystallisation lässt sich meistens auf die Weise erreichen, dass man von einer vorläufig erhaltenen Krystallmasse die am besten ausgebildeten Teilchen aussucht und in den Thermostaten auf Filtrierpapier legt, damit keine Rückverwandlung eintreten kann. Dann wird die Lösung auf dem Wasserbade so weit eingeeengt, dass sich bei der Abkühlung im Thermostaten eine Krystallmenge abscheidet, die weder zu klein noch zu gross ist. Durch Abwägen der Krystallisierschale unter abwechselndem Zusatz von Wasser oder Salz wird man bald die geeignete Konzentration erhalten, worauf unter Erwärmen wieder gelöst, das verdampfte Wasser ergänzt und im Thermostaten in eine angefeuchtete Schale filtriert wird, um einer Krustenbildung an den zuerst durchlaufenden Tropfen vorzubeugen. Schliesslich wirft man einen der anfangs erhaltenen Krystalle in die Lösung, deckt gut zu, damit sich an der Oberfläche keine Krystalldecke bilden kann und lässt ruhig stehen. Unter diesen Umständen kann die Temperatur auch unter die Umwandlungstemperatur sinken, ohne dass Rückverwandlung eintritt; ja man

kann diesen Umstand dazu benutzen, um eine gelungene aber zu geringe Krystallisation sich weiter entwickeln zu lassen.

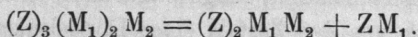
Zur Isolierung von der Mutterlauge ist eine gute Krystallisation Hauptbedingung, und dann muss auch das Herausheben der Krystalle aus der Flüssigkeit und deren Ausbreitung auf Filtrierpapier möglichst schnell oberhalb der Umwandlungstemperatur im Thermostaten vorgenommen werden. Während des Absaugens auf dem Fliesspapier bedeckt man das Salz am besten mit einer Schale, um eine Krustenbildung durch Eindampfen der anhängenden Mutterlauge zu verhindern. Scheiden sich unter diesen Umständen Einzelsalze aus, so ist deren Identifizierung, eventuell nach einem weiteren einfachen Umkrystallisieren, leicht auszuführen. Bilden sich aber andere resp. neue Doppelsalze, wie beim Erwärmen von $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wo CuKCl_3 entsteht, oder handelt es sich wie beim Astrakanit ($\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) um ein Doppelsalz, das nicht bei höherer Temperatur zerfällt, sondern sich dabei erst aus seinen Bestandteilen bildet, so muss das Umkrystallisieren offenbar bei höherer Temperatur vorgenommen werden. In diesem Falle wird die Reindarstellung öfters begünstigt, wenn der Mutterlauge eine aus vorläufigen Analysen hervorgehende Zusammensetzung gegeben wird, die derjenigen des auskrystallisierenden Körpers entspricht. So wird in dem eben angeführten Beispiel CuCl_3K in der Flüssigkeit nicht $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sondern $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu lösen sein.

Ist auf diese Weise der Mutterlauge eins der gebildeten Spaltungsprodukte entzogen worden, z. B. Natriumtartrat bei der Krystallisation einer Lösung von Seignettesalz oberhalb 50° , so scheidet sich das andere, hier Kaliumtartrat, bei einer weiteren Krystallisation meist leicht aus.

Ausscheidung von Krystallwasser bei der Umwandlung und Einfluss der Löslichkeit bei der Umwandlungerscheinung. Bisher setzten wir, zumal in dem theoretischen Abschnitt, stillschweigend voraus, dass die Bildung oder der Zerfall eines Doppelsalzes in der einfachsten Weise vor sich ginge also z. B. durch die Gleichung:



zum Ausdruck gebracht würde. Beim Zerfall des Kupferchlorkaliums $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden schon etwas verwickeltere Verhältnisse berührt, da hier die Spaltung zu einem neuen Doppelsalz führt, und die Gleichung dem entsprechend die Form annimmt:



Bis jetzt ist aber weder im ersten noch im zweiten Sinne ein Fall so einfacher Art aufgefunden worden, da bei dem Zerfall oder der Bildung eines Doppelsalzes regelmässig ein Austreten oder eine Aufnahme von

Krystallwasser als Begleiterscheinung beobachtet wurde und die Umwandlung regelmässig in der Weise stattfand, dass die durch Erhitzen eingeleitete Umwandlung mit einer Krystallwasserabspaltung verbunden war. Infolgedessen lässt sich die Frage nach einer etwa möglichen Bildung oder Spaltung eines Doppelsalzes beim Erwärmen dahin beantworten, dass, falls das Doppelsalz mehr Krystallwasser enthält als die Einzelsalze zusammen (z. B. beim Kupfercalciumacetat: Doppelsalz $\text{CuCa}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Einzelsalze: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) der Zerfall beim Erwärmen zu erwarten ist. Hingegen wird der umgekehrte Vorgang stattfinden, wenn das Doppelsalz krystallwasserärmer ist, als die Einzelsalze. Ein Beispiel hierfür bietet der Astrakanit: Doppelsalz: $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Einzelsalze: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Diese Wasserausscheidung kann natürlich infolge der damit verbundenen Lösungserscheinungen das oben entwickelte Bild mehr oder weniger verzerren.

In dem äussersten Falle, wo das ausgeschiedene Wasser zur völligen Lösung eines neu auftretenden Produktes hinreicht, führt die eigentümliche Erscheinung des Zerfalles oder der Bildung von Doppelsalz zu einem einfachen Schmelzprozess, der sich auch an einem Salze oder Salzgemisch zeigt und von dem kaum zu sagen ist, ob er auf Zerfall oder Doppelsalzbildung beruht. Sehr leicht ist aber zu entscheiden, ob ein solcher Vorgang stattgefunden hat, da bei einer Umwandlung eine klare Schmelze auftritt.

Findet keine totale Verflüssigung statt, so hat man die Doppelsalzbildung vom Doppelsalzerfall zu unterscheiden. Im ersteren Falle liegt die Sache einfach. Das abgespaltene Wasser zerlegt teilweise das gebildete Doppelsalz, welches sich nach obigen Auseinandersetzungen (S. 11) bei der Umwandlungstemperatur noch in seinem Umwandlungsintervall befindet, sodass eins von den beiden Salzen, welche das Doppelsalz bilden, immer zum Teil unverändert bleibt, während die gebildete Lösung das andere überschüssig enthält. So bleibt beim Erhitzen einer Mischung von äquivalenten Mengen $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bis auf oder wenig über die Temperatur der Astrakanitbildung, 22° , nach beendeter Umwandlung neben Astrakanit $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ noch etwas Natriumsulfat in fester Form ungeändert übrig, während die gebildete Lösung überschüssiges Magnesiumsulfat enthält.

Handelt es sich um den Zerfall eines Doppelsalzes in seine Einzelsalze, so liegen zwei Möglichkeiten vor: einmal kann das eine der Spaltprodukte vollkommen in Lösung gehen, das andere mal können beide teilweise ungelöst bleiben. Nur der letztere Fall ist als eine eigentliche

Umwandlung in obigem Sinne anzusehen, da ersterer ebensogut als eine Wasserabspaltung aufgefasst werden kann, bei der das gebildete Wasser eine zerlegende Wirkung auf einen Teil des Doppelsalzes ausübt. Ob der eine oder andere Fall vorliegt, lässt sich nicht durch die oben beschriebenen Hilfsmittel entscheiden, da z. B. beim Auskrystallisieren oberhalb der Umwandlungstemperatur nach Abscheidung des einen Salzes beim weiteren Einengen offenbar das zweite auskrystallisiert. Hingegen eignet sich das Dilatometer zur Lösung dieser Frage ganz gut. Wird nämlich ein Doppelsalz unter teilweiser Schmelzung in die beiden Einzelsalze zerlegt, so hat ein vorheriger Zusatz dieser beiden Einzelsalze auf die Umwandlungstemperatur keinen Einfluss, bildet sich aber nur eins der Einzelsalze oder gar ein anderer Körper, so wird ein Zusatz des andern Einzelsalzes oder im letzteren Falle von einem wie vom andern, die Schmelztemperatur erniedrigen, weil jede Schmelzerscheinung durch einen in der Schmelze gelösten Fremdkörper in dieser Weise beeinflusst wird. So zerfällt z. B. Seignettesalz bei 49° teilweise unter Schmelzung und aus der Lösung lässt sich oberhalb dieser Temperatur Natriumtartrat in langen Nadeln isolieren, während sich nachher aus der Mutterlauge Kaliumtartrat ausscheidet. Um zu entscheiden, ob hier beide Einzelsalze auftreten, beschickt man das Dilatometer mit Seignettesalz allein, während in das andere ausser dem Doppelsalz noch ein etwa äquivalentes Gemisch der Einzelsalze gebracht wird. Bei gleicher Handhabung zeigen beide Dilatometer in allen Stücken die gleichen Erscheinungen und die gleiche bei 49° liegende Umwandlungstemperatur. Der Zerfall des Seignettesalzes beruht also thatsächlich auf Bildung der beiden Einzelsalze.

B. Tensionsbestimmung. Das Bremer-Frowein'sche Differentialtensimeter.

Eine sehr wertvolle Bestätigung der bisher erhaltenen Resultate und öfters eine noch schärfere Temperaturmessung gewährt die Bestimmung einiger Maximaltensionen unter Berücksichtigung aller Begleiterscheinungen, die bei der Umwandlungstemperatur zu erwarten sind. Schon im theoretischen Teile (S. 26) ist wiederholt darauf hingewiesen worden, dass bei der Umwandlungstemperatur drei Lösungen gleiche Maximaltensionen haben. Es sind dies die beiden gesättigten Lösungen des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze und die an beiden Einzelsalzen gesättigte Lösung. Ausserhalb der Umwandlungstemperatur gehen die betreffenden Tensionskurven auseinander, und