

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

demnach ist die Umwandlungstemperatur durch den Schnittpunkt je zweier dieser Tensionskurven bestimmt. Dieser Methode im Prinzip entsprechend, aber in Bezug auf die Ausführung weit überlegen ist eine vierte, die sich aus folgender Überlegung ergibt.

Der Doppelsalzerfall resp. die Doppelsalzbildung wurde in den bisher untersuchten Fällen stets von einer Krystallwasserausscheidung begleitet, und deshalb muss bei der Umwandlungstemperatur auch eine Bedingung erfüllt sein, die die Maximaltension des austretenden Krystallwassers mit derjenigen der sich bildenden gesättigten Lösung verknüpft. Bei Beginn der Umwandlung wird erstere selbstverständlich grösser sein wie die letztere, und bei der Rückverwandlung werden die Verhältnisse umgekehrt liegen, während das bei der Umwandlungstemperatur selbst eintretende

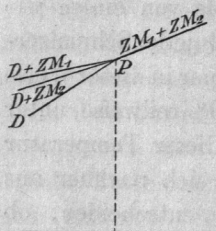


Fig. 34.

Gleichgewicht beiderseitige Gleichheit verlangt. Zu den drei Kurven in Figur 22 tritt also noch eine vierte, die Tensionskurve des Krystallwassers, hinzu, welche ebenfalls durch den Punkt P geht und links unterhalb der beiden Linien für die an Doppelsalz und je einem der Einzelsalze gesättigten Lösungen verlaufen muss, da die Tension des Krystallwassers die kleinere ist (siehe Kurve D in Figur 34). Rechts vom Punkte P, wo sich die Kurve auf einen instabilen Zustand bezieht, muss sie oberhalb der Kurve für die an beiden Einzelsalzen gesättigte Lösung liegen.

Diese Angaben finden einen zahlenmässigen Ausdruck in den Messungen, welche bei der Spaltung des Kupferbikaliumchlorids in Chlorkalium und Kupfermonokaliumchlorid angestellt wurden. Diese Umwandlung geht nach der Gleichung:



bei 93° vor sich, wo die drei Tensionen, diejenige des Krystallwassers und die der beiden gesättigten Lösungen von $\text{K}_2 \text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit KCuCl_3 resp. KCl , den gleichen Wert von etwa 333 mm haben. Oberhalb 93° entsteht dann eine Lösung, welche in Bezug auf KCuCl_3 und KCl gesättigt ist. Werden die Tensionsbefunde¹⁾ zusammengestellt:

Temp.	Krystallwasser	Lösung mit KCl	Lösung mit KCuCl_3
74.6°	131 mm	187 mm	172 mm
Temp.		gesättigte Lösung von KCuCl_3 . KCl	
100°		448 mm	

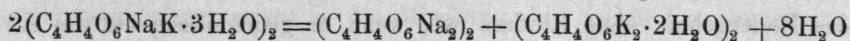
so erhält man ein der Figur 34 entsprechendes Bild.

¹⁾ Zeitschrift f. physikal. Chemie. 7, 202.

Aus dieser Figur geht gleichzeitig hervor, welches Tensionspaar von den sechs möglichen Kombinationen sich zur Bestimmung des Tensionschnittpunktes am besten eignet. Es ist dasjenige, welches unter dem grössten Winkel zusammenstösst, also die Kurve (D) für das Krystallwasser einerseits und eine der Kurven für die Lösungen des Doppelsalzes mit einem der Einzelsalze andererseits. Nach der auf Seite 26 angestellten Überlegung ist die Kombination mit dem weniger löslichen Einzelsalze, auf äquivalente Mengen berechnet, zu bevorzugen.

Zur Bestimmung des betreffenden Schnittpunktes, der Temperatur also, bei der die Tension des Krystallwassers derjenigen einer gesättigten Lösung von Doppel- und Einzelsalz gleichkommt, dient wohl am besten das Bremer-Frowein'sche Tensimeter oder Differentialtensimeter in der etwas abgeänderten Form, wie es in Figur 35 abgebildet ist.

In die beiden Abteilungen d und e des Apparates werden die in Bezug auf ihre Tension zu vergleichenden Substanzen gebracht, nachdem sie vorher in geeigneter Weise zubereitet worden sind. Hat man z. B. einerseits eine gesättigte Lösung und andererseits Doppelsalzkristalle, so muss eine möglichst grosse Menge — etwa 3 Gramm — fein zerrieben und innig gemischt werden, um eine schnelle Einstellung des Maximalwertes zu erhalten. Da vom Doppelsalz die Krystallwassertension zu bestimmen ist und bei Anwesenheit einer auch nur sehr geringen Feuchtigkeitsmenge statt dessen die Tension der gesättigten Lösung gemessen würde, so empfiehlt es sich, einen Teil des Krystallwassers zu entfernen. Damit man in dieser Beziehung nicht zu weit geht, lässt man im Trockenschrank etwa die Hälfte des bei der Umwandlung sich abspaltenden Wassers verdampfen. Hat man z. B. die Tension des Kaliumnatriumracemats zu bestimmen, welches nach der Gleichung zerfällt:



und wo demnach von 12 Wassermolekeln 8 austreten, so werden deren etwa 4, also ein Drittel, entfernt und das erhaltene inhomogene Präparat innig verrieben. Zu demselben Produkt gelangt man übrigens auch auf einem andern allerdings nicht so einfachen Wege, wenn man das Doppelracemat mit den beiden Einzelracematen verreibt. Die an Doppelsalz und einem der Einzelsalze gesättigte Lösung, welche in die andere Tensimeterabteilung

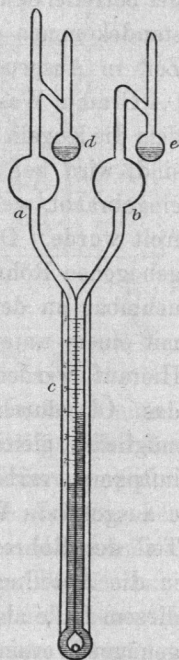


Fig. 35.

gebracht werden soll, stellt man durch Anfeuchten des Doppelsalzes allein her, da durch den Einfluss des Wassers eine teilweise Spaltung herbeigeführt und eins der Einzelsalze, und zwar das weniger lösliche, ohne weiteres Zuthun frei wird. Da jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass infolge einer hartnäckigen Übersättigung dieses Einzelsalz nicht abgeschieden wird, thut man besser, dem Doppelsalz von Anfang an eins der Einzelsalze, und zwar das weniger lösliche, zuzusetzen und mit diesem unter Hinzufügen einer geringen gewogenen Wassermenge innig zu verreiben. Nimmt man zu viel Wasser, dann geht die Einstellung bei der betreffenden Temperatur nur äusserst langsam vor sich, da das Zustandekommen der gesättigten Lösung unter diesen Umständen längere Zeit in Anspruch nimmt. Eine Mischung von etwa 3 Gramm Salz mit 0,4 Gramm Wasser ist für den vorliegenden Zweck sehr geeignet. Nachdem die Kugeln d und e des vorher völlig getrockneten Tensimeters beschickt sind, wird bei a mittelst eines langen Trichterrohres Öl (z. B. Olivenöl) eingebracht, welches durch vorheriges Erhitzen von Luft und Wasser befreit wurde. Das Niveau des Öls soll in beiden Schenkeln der U-förmig gebogenen Röhre etwa in der Mitte einer Milchglasskala stehen, die abnehmbar an der Hinterseite dieser U-Röhre mit Draht befestigt ist und mit einem unten angebrachten Zapfen auf der Biegung des Rohres ruht. Hierauf werden die beiden Röhren oberhalb d und e zugeschmolzen, das Öl durch Neigen des Apparates auf die beiden Schenkel möglichst gleich verteilt, das Rohr oberhalb a mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden und gut evacuirt. Hierbei spielt der von d und e ausgehende Wasserdampfstrom eine wesentliche Rolle, und damit der Teil des Rohres von a bis b ordentlich durchgespült wird, bringt man in die Abteilung e denjenigen Körper, der die grössere Tension hat, in diesem Falle also das angefeuchtete Salzgemisch. Nachdem das Tensimeter genügend evacuirt ist, schmilzt man das Rohr über der Kugel a zu. Ehe man zur Druckmessung selbst übergeht, hat man noch einen Punkt zu berücksichtigen, der nicht unwesentlich ist: die Luftcorrectur.

Wenn das Auspumpen auch ziemlich lange fortgesetzt wird, so bleibt doch leicht ein kleiner Luftrest zurück, welcher nur dann auf das Endergebnis ohne Einfluss ist, wenn er gleichmässig auf die Abteilungen a und b verteilt ist. Im allgemeinen ist aber dieser Luftrest infolge der Strömungsrichtung beim Auspumpen ungleich verteilt, und kann man sich davon sehr leicht überzeugen, wenn man die beiden Abteilungen a und b in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther eintaucht und dadurch die Dampftension auf Null herabbringt. Erfahrungsgemäss lässt sich erst dann eine völlig gleiche Verteilung

herbeiführen, wenn man das Öl gleichmässig auf die Kugeln a und b verteilt und das Tensimeter eine Stunde lang in horizontaler Lage liegen lässt, so dass ein offener Verbindungskanal zwischen den beiden Abteilungen hergestellt ist.

Das Erwärmen des Tensimeters geschieht am bequemsten in einem Wasserbade nach Herwig, welches in Figur 36 abgebildet ist und das gleichzeitige Einstellen von zwei Tensimetern

(AA) gestattet. Dieser Apparat ist beiderseits von dem Erwärmungsmantel BB umgeben und vorn und hinten mit Glasscheiben abgeschlossen, deren vordere am besten aus Spiegelglas besteht. Eine Rabesche Turbine C treibt mittelst Schnurlauf einen unter Wasser befindlichen Rührer, wie die Figur zeigt. Man erwärmt nun bis nahe auf die Umwandlungstemperatur, ohne diese vorläufig zu überschreiten; denn ist einmal die Umwandlung in der trockenen Mischung eingetreten, so hält sich die dadurch hervorgebrachte Tensionsgleichheit oft tagelang. Bei ganz allmählichem Ansteigen der Temperatur wird die Tensionsdifferenz in der Nähe des Umwandlungspunktes immer kleiner,

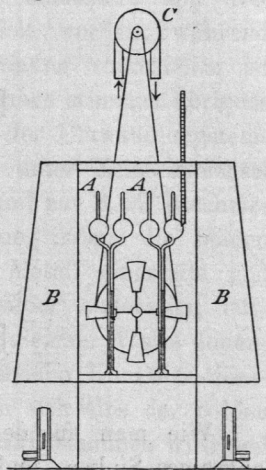


Fig. 36.

vergrössert sich aber anfangs wieder, wenn man etwas abkühlt. Bei der Umwandlungstemperatur wird schliesslich die Tensionsdifferenz gleich Null, um darnach, und darauf gründet sich gerade die Schärfe der Methode, mit umgekehrtem Vorzeichen wieder anzusteigen, da oberhalb der Umwandlungstemperatur, falls es sich nur um geringe Temperaturdifferenzen handelt, die Umwandlung oft ausbleibt und so die Kurven D und $D + ZM_1$ (Figur 34, Seite 44) auch rechts vom Punkte P verfolgt werden können.

Diese Angaben sollen durch zwei Beispiele erläutert werden und zwar findet in dem einen Falle die Umwandlung statt, während sie im andern nicht eintritt. Ersteres zeigt sich bei der Umwandlung von Natriumammoniumracemat in die Mischung der beiden Einzelracemate:

Temperatur	Tensionsdifferenz
19.6°	27 mm Öl
29.6°	14.5 „ „
33.65°	5.5 „ „
34.45°	0 „ „
35.05°	0 „ „
35.9°	0 „ „

Die Tensiongleichheit stellt sich also zwischen 33.65° und 34.45° ein, während ein Zeichenwechsel nicht auftritt. Dieser Zeichenwechsel konnte aber bei einem anderen Salze derselben Säure, dem Natriumkaliumracemat, beobachtet werden.

Temperatur	Tensionsdifferenz
35.2	+ 3.3 mm Öl
34.7	+ 2 " "
34.5	+ 0.5 " "
34.35	+ 0.1 " "
34.25	0 " "
34.05	- 0.6 " "
33.8	- 0.6 " "
33.65	- 1.3 " "
33.35	- 2.7 " "
32.9	- 3.7 " "
33.15	- 4.5 " "
33.55	- 3.4 " "
34.25	0 " "
34.65	+ 1 " "
34.85	+ 2.7 " "

Wie man aus der Tabelle ersieht, kann man durch wiederholtes langsames Sinken- und Steigenlassen der Temperatur in unmittelbarer Nähe des Umwandlungspunktes dessen Lage mehrmals hintereinander und mit zunehmender Sicherheit feststellen.

Zum Schluss wollen wir noch kurz untersuchen, ob und bis zu welcher Genauigkeit diese Resultate mit den auf dilatometrisch gefundenem Wege übereinstimmen werden. Die Umwandlungserscheinung ist wie der Schmelzprozess nach denselben Gesetzen vom Druck abhängig, und deshalb muss streng genommen der mit dem Dilatometer bei Atmosphärendruck bestimmte Umwandlungspunkt von dem nur unter Maximaltensionsdruck gemessenen etwas abweichen. Da jedoch diese Druckdifferenz nur einen Unterschied von kaum einigen hundertel Graden in der Umwandlungstemperatur veranlasst und sich eine solche Grösse vollkommen in den Grenzen der Versuchsfehler bewegt, kann diese Abweichung unberücksichtigt bleiben.

C. Die elektrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Wie schon im theoretischen Teile (S. 29) auseinandergesetzt wurde, lässt sich die Konzentrationsdifferenz der in Frage kommenden gesättigten Lösungen, welche nur bei der Umwandlungstemperatur