

trat der Zeichenwechsel bei $32,8^\circ$ ein. Dass oberhalb 34° die Intensität des Stromes allmählich wieder abnimmt, ist die Folge einer in der einen Zelle eingetretenen Verwandlung, welche die Konzentrationsdifferenz beider Zellen ausgleicht. Wie aus folgenden Erörterungen hervorgeht, ist es für das Arbeiten mit dem Umwandlungselement wesentlich, dass sich der Inhalt der einen Zelle immer in einem instabilen resp. übersättigten Zustande befindet.

Die Handhabung des ganzen Apparates ist kurz folgende. Soll z. B. die Temperatur bestimmt werden, bei der sich der Astrakanit aus der Mischung von Natrium- und Magnesiumsulfat bildet, so bringt man in jedes Element eine äquimolekulare Menge der genannten Salze mit etwas Doppelsalz, feuchtet schwach an und tränkt die Baumwolle des die Zellen verbindenden Hebers mit einer gesättigten Lösung von Magnesium- und Natriumsulfat. Dann stellt man die Kette in den Thermostaten, dessen Temperatur etwas unter dem Umwandlungspunkte liegt, vollzieht in einer der Zellen die Umwandlung durch Erwärmen mit einer darum gelegten und von Dampf durchströmten Metallspirale und hält das Wasser des Thermostaten auf einer der Umwandlung naheliegenden Temperatur. In der einen Zelle befindet sich jetzt die gesättigte Lösung der beiden Sulfate und in der anderen die des Doppelsalzes mit Natriumsulfat. Beim Steigen und Fallen der Temperatur bleibt, falls man nicht zu weit geht, der betreffende Zustand beiderseits bestehen, obwohl er infolge der Übersättigung nicht stabil ist, und die Konzentration bewegt sich dem Liniensystem in Fig. 19 (S. 23) entsprechend, wobei die Kurven für $ZM_1 + ZM_2$ und $D + ZM_2$ für den Übersättigungszustand über P hinaus zu verlängern sind. Lässt man jetzt die Temperatur langsam abwechselnd steigen und sinken, so nimmt bei jedem Durchgang durch den Umwandlungspunkt die Stromstärke den Wert Null an, um dann analog der Dampfspannungsdifferenz im Tensimeter das Zeichen zu wechseln.

So wurden z. B. folgende Werte erhalten:

1. Bestimmung	20.3
2. „	20.7—20.9
3. „	20.8
4. „	20.9

D. Löslichkeitsbestimmung.

Aus den theoretischen Betrachtungen über die Umwandlungstemperatur der Doppelsalze und sämtliche andere in dieses Gebiet fallende Erscheinungen geht hervor, dass sich alle diesbezüglichen Fragen auch

auf dem Wege der Löslichkeitsbestimmung beantworten lassen. Wie schon oben mehrfach auseinandergesetzt wurde, stossen ja bei dieser Temperatur folgende drei Löslichkeitskurven in einem Punkte zusammen: diejenigen des Doppelsalzes mit je einem Einzelsalze und die der beiden Einzelsalze.

Um diese Verhältnisse auch experimentell sicher zu stellen, sind besonders am Astrakanit eingehende Messungen ausgeführt worden und haben nach den Arbeiten der Herren van Deventer¹⁾ und Roozeboom²⁾ folgendes Resultat ergeben:

Molekel der Salze auf 100 Molekel Wasser in der Lösung:

Temperatur	Natriumsulfat			Magnesiumsulfat		
	Na, Mg	Astr., Na	Astr., Mg	Na, Mg	Astr., Na	Astr., Mg
18.5°	2.16	(2.25)*	3.41*	4.57	(6.21)*	4.27*
22°	(2.89)	= 2.95 =	2.85	(4.63)	= 4.7 =	4.63
24.5°	3.43*	3.45	2.68	4.68*	3.62	4.76

Bei 22°, der Umwandlungstemperatur, haben also die drei Lösungen: Natrium- mit Magnesiumsulfat (Na, Mg), Astrakanit mit Natriumsulfat (Astr., Na) und Astrakanit mit Magnesiumsulfat (Astr., Mg) thatsächlich die gleiche Konzentration.

Wir wollen nun diese Löslichkeitsverhältnisse noch etwas eingehender betrachten, um einen Weg zu finden, wie obige Bestimmungen zur Feststellung der Umwandlungstemperatur am vorteilhaftesten zu benutzen sind. Nach den theoretischen Erörterungen auf S. 22 stossen die Löslichkeitskurven (vergl. Fig. 19) nicht mit gleichem Knick zusammen, schneiden sich also auch nicht unter gleich grossem Winkel, wenn sie den übersättigten Zuständen entsprechend über P hinaus verlängert werden. Für den vorliegenden Zweck, wo es sich um die Bestimmung dieses Schnittpunktes P handelt, werden daher diejenigen Kurven speziell heranzuziehen sein, welche sich unter dem grössten Winkel schneiden. Der Grösse nach ordnen sich die betreffenden Winkel in nachstehender Reihenfolge an:

1) Zwischen den beiden Lösungen vom Doppelsalz mit je einem der Einzelsalze.

2a) Zwischen den Lösungen, die ZM_2 gemeinsam haben, in Bezug auf den Gehalt an ZM_1 .

2b) Zwischen den Lösungen, die ZM_1 gemeinsam haben, in Bezug auf den Gehalt an ZM_2 .

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chemie 1, 165.

²⁾ Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas 1887, 342 (Zeitschr. f. physikal. Chemie 2, 513).

* Die mit Sternchen bezeichneten Lösungen sind übersättigt; die zwischen Klammern befindlichen Angaben sind aus Versuchen interpoliert, die bei anderen Temperaturen angestellt wurden und hier nicht erwähnt sind.

3a) Zwischen den Lösungen, die ZM_2 gemeinsam haben, in Bezug auf den Gehalt an ZM_2 .

3b) Zwischen den Lösungen, die ZM_1 gemeinsam haben, in Bezug auf ZM_1 .

Diese Beziehungen treten auch sehr klar bei den obigen Bestimmungen hervor. Wenig, fast unbrauchbar, sind die unter 3 aufgeführten Daten, welche sich auf den Gehalt der Lösungen Na, Mg und Astr., Na an Natriumsulfat beziehen, und dasselbe gilt für die Lösungen Na, Mg und Astr., Mg mit Rücksicht auf den Gehalt an Magnesiumsulfat. So würde z. B. der Schnittpunkt unter Benutzung der direkt gewonnenen, nicht in Klammern stehenden Daten:

a) Natriumsulfat			b) Magnesiumsulfat	
18.5°	2.16	(2.25)*	4.57	4.27
22°	(2.89)	2.95	(4.63)	4.63
24.5°	3.43*	3.45	4.68	4.76

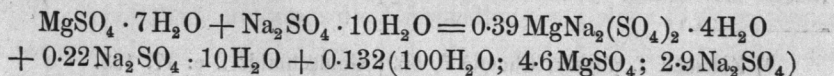
im ersten Falle bei 27.5° und im zweiten bei 23.3° liegen. Ganz anders verhalten sich in dieser Beziehung die beiden Lösungen, welche an Astrakanit mit je einem Einzelsalze gesättigt sind:

Temperatur	Natriumsulfatgehalt		Magnesiumsulfatgehalt	
22°	2.95	2.85	4.7	4.63
24.5°	3.45	2.68	3.62	4.76

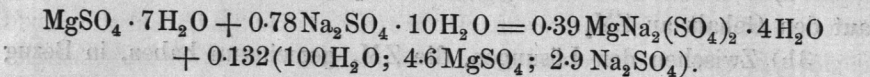
Der Schnittpunkt liegt in ersterem Fall bei 21.3°, in letzterem bei 22.2°. Die Übereinstimmung und demnach auch die Zuverlässigkeit des Resultates ist hier eine sehr gute, und schliesslich haben diese Messungen noch den Vorteil, dass keine übersättigten Lösungen untersucht werden müssen. Die Bestimmung der Umwandlungstemperatur lässt sich also am besten an den Lösungen des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze ausführen.

Da jedoch die andern oben beschriebenen Methoden wie z. B. die dilatometrische zur Ermittlung der Umwandlungstemperatur viel schärfer und zum Teil auch einfacher sind, so ist es praktischer zunächst auf diese Weise die fragliche Temperatur festzustellen und dann bei dieser eine Löslichkeitsbestimmung auszuführen. Man gewinnt auf diese Weise einmal eine Angabe zur Festlegung der drei Löslichkeitskurven, und andererseits lässt sich eine Gleichung wie z. B.:

$MgSO_4 \cdot 7H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = MgNa_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O + 13H_2O$,
welche bisher die Umwandlung zum Ausdruck brachte, auf Grund der angegebenen Löslichkeiten in folgender Weise erweitern:



oder



Was die Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen anbelangt, so sei hier die letzte Form beschrieben, die in meinem Laboratorium zur Anwendung kam und auf einer Kombination der Versuchsanordnung von Reicher und van Deventer¹⁾ mit dem Wittschen Rührer beruht. Der in Fig. 40 abgebildete Apparat besteht aus einem unten verjüngten Glasmantel a, dessen oberer cylindrischer Teil 16 cm lang ist und einen Durchmesser von 3 cm hat.

In das untere Ende dieses Mantels ist mit einem Kautschukstopfen der von c an erweiterte Schenkel des mehrfach gebogenen Rohres b eingefügt, welches andererseits mit dem Wägegläschen d in Verbindung steht. Durch ein zweites Rohr e kommuniziert dieses Gefäß mit der äusseren Atmosphäre. Ferner befindet sich oberhalb c im Rohr b beim Übergang in den erweiterten Schenkel ein Baumwollpfropfen, und ausserdem kann die Verbindung des Mantels a mit dem Rohr b durch den verschiebbaren und mit einem kleinen Kautschukschlauch versehenen Glasstab f verschlossen werden. Ist der Apparat in dieser Weise zusammengestellt, so beschickt man den Mantel a mit Wasser und dem zu untersuchenden Salz und hängt die ganze Vorrichtung in einen Thermostaten, dessen Temperatur an einem in $\frac{1}{10}$ Grade geteilten Thermometer abgelesen wird. Nun schiebt man einen oben offenen und mit einer Holzscheibe zur Aufnahme der Transmissionsschnur versehenen Wittschen Rührer g über den Glasstab f, sodass letzterer noch ein Stück hervorragt, und befestigt das den Rührer tragende Glassrohr h in dieser Stellung. Ein kleiner Motor, welcher das Rührwerk des Thermostaten treibt, versetzt gleichzeitig den Rührer g mittelst Umsetzung in rasche Bewegung. Nachdem der Apparat drei Stunden im Gange ge-

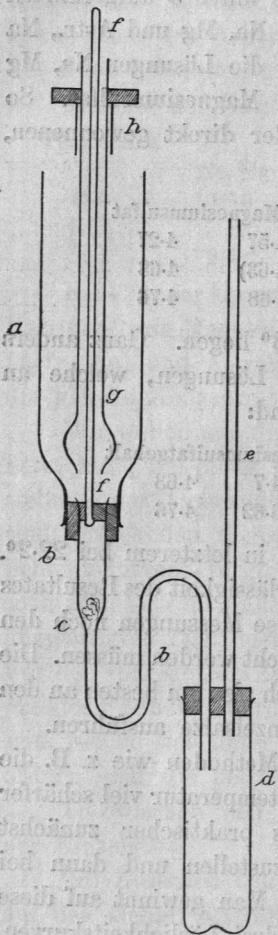


Fig. 40.

Stück hervorragt, und befestigt das den Rührer tragende Glassrohr h in dieser Stellung. Ein kleiner Motor, welcher das Rührwerk des Thermostaten treibt, versetzt gleichzeitig den Rührer g mittelst Umsetzung in rasche Bewegung. Nachdem der Apparat drei Stunden im Gange ge-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 559; Goldschmidt l. c. 17, 153.

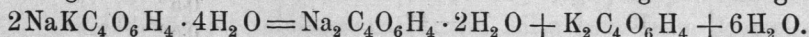
wesen ist, zieht man den Glasstab f heraus, und saugt mit der Luftpumpe schwach am Glasrohr e, sodass die Lösung durch den Baumwollenpfropf völlig klar in das Gefäß d filtriert. Nun hebt man die ganze Vorrichtung aus dem Thermostaten heraus, worauf der Behälter d abgenommen, mit einem aufgeschliffenen Stopfen bedeckt, sauber abgetrocknet und gewogen wird.

E. Bestätigungen und Schlussfolgerungen.

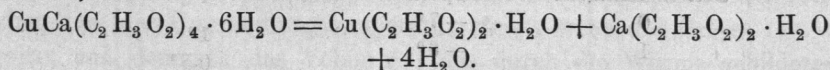
Thermometrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Nachdem wir einmal einen Einblick in die Verhältnisse bei der Umwandlung der Doppelsalze gewonnen haben, lässt sich eine ganze Gruppe von auffallenden Erscheinungen erklären, deren jede eine neue Bestätigung der Grundanschauungen abgibt.

So stellt z. B. die Umwandlung, falls sie von einer Farbenänderung ohne Schmelzen begleitet ist, eine sehr merkwürdige Pseudomorphosebildung dar. Verliert nämlich das Doppelsalz bei der Umwandlung so viel Wasser, dass dadurch der grössere Teil des Salzes gelöst wird, dann beobachtet man eine Art Schmelzerscheinung, von welcher weiter unten noch die Rede sein wird. In dieser Weise verläuft unter anderem die Umwandlung des Seignettesalzes, welche bei 40° nach der Gleichung vor sich geht:



Ist dagegen der Wasserverlust und die Löslichkeit der Salze nur gering, so bleibt bei schön ausgebildeten Krystallen die Form nach dem Zerfall noch bestehen. Es treten Pseudomorphosen auf, die eventuell anders gefärbt sein können, wie dies beim Calciumkupferacetat der Fall ist, das bei 80° zerfällt:



Die ursprünglich blaue Farbe der Krystalle verwandelt sich hier in das Grün der Mischung aus weissem Calcium- und grünem Kupfersalz. Nach der Abkühlung tritt die blaue Farbe wieder auf, doch ohne den Glanz und die Durchsichtigkeit, die den Krystallen vorher eigen war.

Eine weitere ebenfalls auffallende Erscheinung tritt bei der Bildung oder dem Zerfall eines Doppelsalzes dann auf, wenn mit diesem Vorgange eine bedeutende Wasseraufnahme verbunden ist. Verreibt man z. B. Astrakanit mit Wasser in dem der Formel $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 13\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Verhältnis, so entsteht ein dünnflüssiger Brei, der nach kurzer Zeit zu einer festen Masse, einer Mischung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, erstarrt.

In den Fällen, in denen die Umwandlung von einer so bedeutenden Wasserabspaltung begleitet ist, dass eine deutliche Schmelzerscheinung