

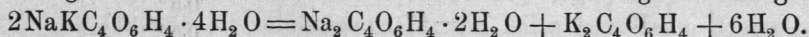
wesen ist, zieht man den Glasstab f heraus, und saugt mit der Luftpumpe schwach am Glasrohr e, sodass die Lösung durch den Baumwollenpfropf völlig klar in das Gefäß d filtriert. Nun hebt man die ganze Vorrichtung aus dem Thermostaten heraus, worauf der Behälter d abgenommen, mit einem aufgeschliffenen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

E. Bestätigungen und Schlussfolgerungen.

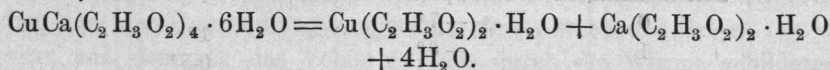
Thermometrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

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:



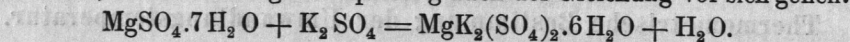
Die ursprünglich blaue Farbe der Krystalle verwandelt sich hier in das Grün der Mischung aus weissem Calcium- und grünem Kupfersalz. Nach der Abkühlung tritt die blaue Farbe wieder auf, doch ohne den Glanz und die Durchsichtigkeit, die den Krystallen vorher eigen war.

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

auftritt, lässt sich die Umwandlungstemperatur auch ganz wie ein Schmelzpunkt bestimmen, vorausgesetzt, dass die Umwandlung schnell genug vor sich geht. Schon mit der einfachsten Vorrichtung, aus Thermometer und Probierröhrchen bestehend, kommt man dann ziemlich weit, indem man das Glas nach dem Schmelzen des Inhalts gleichmässig abkühlt oder nach dem Erstarren in derselben Weise erwärmt.

Dieses Verfahren liess sich z. B. beim Schönit $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anwenden, dessen Bildung und Spaltung nach der Gleichung vor sich gehen:



Die Umwandlung findet unterhalb 0° , aber noch oberhalb der -4.5° betragenden kryohydratischen Temperatur statt.

Zum Versuch wurden 80 g Doppelsalz mit 4 g Wasser gemischt und unter Umrühren mit einem Thermometer in einem Gemenge von Schnee und Salz abgekühlt. Die Temperaturabnahme wurde pro Minute bestimmt.

Zeit in Minuten:	Temperatur:	Abnahme pro Minute:
0	+ 6°	
3	+ 1°	1.7°
7	- 2°	0.7°
11	- 2.5°	0.13°
17	- 3°	0.08°
19	- 4°	0.5°
24	- 6.5°	0.5°

Die Masse war jetzt vollkommen fest geworden. Das Gefäss wurde nun mit Baumwolle umwickelt und sich selbst überlassen. Die Temperatursteigerung betrug:

Zeit in Minuten:	Temperatur:	Zunahme pro Minute:
0	- 7°	
1	- 6°	1°
5	- 4°	0.5°
8	- 3°	0.33°
12	- 3°	0°
21	- 2.5°	0.05°
28	- 1.5°	0.14°

Die Masse war jetzt wiederum breiig wie am Anfang und offenbar hat sowohl bei der Abkühlung wie beim Erwärmen die Umwandlung bei -3° stattgefunden, wo das Thermometer stehen blieb. Bei anderen Beobachtungen zeigte es dort sogar eine Temperaturänderung im entgegengesetzten Sinne an. Dass hier keine Verwechslung mit dem kryohydratischen Punkt vorlag, wurde u. a. dadurch bewiesen, dass dieselbe Methode für ein Gemisch der beiden Sulfate nach Zusatz von Wasser den kryohydratischen Punkt -4.5° ergab.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass jeder zur Schmelzpunktsbestimmung dienende Apparat für den vorliegenden Zweck geeignet ist, wenn nur genügend gerührt wird, denn sonst geht die Umwandlung im allgemeinen zu langsam vor sich. Deshalb giebt die Beckmann'sche Vorrichtung noch bessere Resultate, als obiges primitive Verfahren, und ist auch schon mehrfach zu ähnlichen Zwecken benutzt worden.

Verschiebung der Umwandlungstemperatur durch Druck. Der oft betonte Vergleich von Umwandlungs- und Schmelzerscheinung führt ohne weiteres zu der Vermutung, dass der Druck die Spaltung der Doppelsalze in ähnlicher Weise beeinflussen werde, wie die Schmelzung. Auch thermodynamisch lässt sich eine solche Beziehung ableiten und eine Gleichung aufstellen, welche die Änderung der Umwandlungstemperatur durch Druck mit der damit verbundenen Änderung des Volums und der Wärmetönung verknüpft. Es ist die bekannte Beziehung:

$$\frac{dT}{dp} = 10333 \frac{T(\sigma - \tau)}{424r},$$

worin $\frac{dT}{dp}$ die Steigerung der Umwandlungstemperatur durch Atmosphärendruck, T die absolute Schmelz-(Umwandlungs-)Temperatur, $\sigma - \tau$ die Volumzunahme in Kubikmetern für ein Kilogramm beim Schmelzen resp. bei der mit steigender Temperatur vor sich gehenden Umwandlung, und r die latente Schmelz-(Umwandlungs-)Wärme pro Kilogramm bedeutet.

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass das Zeichen von $\frac{dT}{dp}$ mit demjenigen von $(\sigma - \tau)$ wechselt, oder dass mit andern Worten ganz wie beim Schmelzen die Umwandlungstemperatur steigt, wenn die Grösse $(\sigma - \tau)$ positiv und demnach das Volum (σ) des durch die Wärme gebildeten Umwandlungsproduktes grösser ist, als das des ursprünglichen Körpers. In den Fällen, in denen diese Gesetzmässigkeit qualitativ an Doppelsalzbildungen geprüft wurde, entsprach der Erfolg allen Erwartungen, und besonders wichtig musste in dieser Hinsicht die Untersuchung eines Doppelsalzes sein, dessen Umwandlung durch Wärme, ganz wie das Schmelzen des Eises, einen Ausnahmefall bildet, indem es sich bei der Umwandlung nicht ausdehnt, sondern zusammenzieht. Ein solches Salz ist das Kupfercalciumacetat, welches schon bei der Voruntersuchung eine an das Gefrieren des Wassers erinnernde Erscheinung zeigte. Es wurden nämlich jedesmal die Gefässe, in denen sich das Doppelsalz unter teilweiser Schmelzung oberhalb 77° umgewandelt hatte, bei der Rückverwandlung zertrümmert. Für meinen Collegen Spring in Lüttich lag hier ein

hübscher Fall vor, an dem er den von ihm aufgestellten Satz prüfen konnte, dass die durch Druck veranlassten Umwandlungen diejenigen sind, welche von einer Volumverkleinerung begleitet werden. Das Kupfercalciumacetat musste sich demnach durch Druck unterhalb 77° in seine Einzelsalze zerlegen lassen, gerade so wie unter diesen Umständen das Eis unterhalb 0° schmilzt. Diese Schlussfolgerung ist eingehend geprüft worden¹⁾.

Als der Versuch mit Hilfe einer Schraubenpresse²⁾ ausgeführt wurde, war das Ergebnis schon bei 40° unzweifelhaft: das Salz war zu drei Vierteln verflüssigt und entwich durch die Spalten des Kompressionsgefässes. Nach dem Öffnen des Apparates war die Masse zwar wieder fest geworden, besass aber ein besonders interessantes Aussehen. Zunächst hatte sich die ganze Oberfläche des Kompressionsgefässes, welche mit dem Salze in Berührung gekommen war, mit einer Kupferschicht bekleidet, und damit war unzweideutig bewiesen, dass sich die Masse verflüssigt hatte. Ferner besass das wieder fest gewordene Salz nicht mehr die schöne blaue Farbe des Doppelsalzes, und der zum Teil grüne Farbton mit vereinzelt weissen Punkten liess auf die Bildung von freiem Kupfer- und Calciumacetat schliessen. Erinnert man sich, dass selbst ein Druck von 6000 Atmosphären unter diesen Versuchsbedingungen höchstens eine Wärmeentwicklung bewirkt, die kaum ein Grad Temperatursteigung veranlasst, so muss man sich überzeugen, dass die beobachtete Zersetzung nur der erzwungenen Volumverminderung des Salzes zuzuschreiben ist. Eine andere Versuchsreihe mit Benutzung einer Hebelpresse ergab die überraschende Thatsache, dass sogar bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 6000 Atmosphären ein langsamer Zerfall des Doppelsalzes eintritt, der sich auf etwa 1% pro Stunde veranschlagen lässt.

Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate. Zur Beurteilung der Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate sind die am Astrakanit gemachten Beobachtungen in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Methode:	Gefundene Umwandlungstemperatur:	Beobachter:
Dilatometrisch	20.6° bis 21.6°	van't Hoff und van Deventer.
Tensimetrisch	20.4°	" " "
Löslichkeit	22°	Bakhuis Roozeboom.
Elektrisch	20.7° bis 20.9°	Cohen.
Thermometrisch	22.5° bis 22.6°	"

¹⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie 1, 227. ²⁾ Bull. de l'Acad. de Belgique 49, 344.

Dritte Abteilung.

III. Spezielles und Angewandtes.

Während in den beiden vorhergehenden Abteilungen die theoretischen Anschauungen und die Untersuchungsmethoden abgehandelt wurden, sollen in diesem Abschnitte die Resultate ausführlicher zusammengestellt werden, welche sich bei der Untersuchung einiger wegen ihrer Spaltungserscheinungen besonders wichtiger Doppelsalze ergaben. Um eine klare Übersicht zu gewinnen, ist es zweckmässig, das Beobachtungsmaterial in zwei Abschnitten zu betrachten, je nachdem die betreffenden Körper dem Gebiete der anorganischen oder organischen Chemie angehören. Einerseits entspricht diese Anordnung der grösseren Trägheit, mit der sich die Umwandlung an den organischen Verbindungen vollzieht, und andererseits der meistens grösseren Verschiedenartigkeit der Richtungen, nach welchen die Reaktion in diesem Falle verlaufen kann. Soweit die bisher untersuchten Fälle ein Urteil erlauben, scheinen im Bereich der anorganischen Chemie die Umwandlungen bedeutend schneller vor sich zu gehen, während das Studium der organischen Körper durch eine eigentümliche Trägheit oft ausserordentlich erschwert wurde. Ferner giebt es gewisse Umwandlungserscheinungen, die eben nur an den Kohlenstoffverbindungen beobachtet werden können, wie z. B. die Spaltung inaktiver racemischer Komplexe. Schliesslich passt sich diese Behandlungsweise auch ganz gut dem Entwicklungsgange an, den die auf physikalisch-chemischem Gebiete gewonnenen Anschauungen und Methoden durchlaufen. Während sich diese in der anorganischen Chemie bereits geltend gemacht haben und immer mehr an Bedeutung gewinnen, wird vielleicht auch die Zeit nicht mehr fern sein, in der das Studium der Umwandlungserscheinungen zur Erforschung der Kohlenstoffverbindungen etwas beitragen kann.

A. Umwandlungserscheinungen auf anorganischem Gebiet.

Es sollen hier diejenigen Untersuchungen ausführlicher besprochen werden, welche sich nach Feststellung der Umwandlungserscheinung auch noch auf das ganze Verhalten und die Existenzbedingungen des Doppel-