

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-

salzes und seiner Spaltungsprodukte erstreckten und so unsere Kenntnisse von diesen Vorgängen wesentlich erweiterten. Eine Hauptrolle muss hierbei selbstverständlich die Bestimmung der Löslichkeit und der Maximaltension spielen, da mit Hilfe dieser Daten die umfassende Frage in weitgehender Weise beantwortet werden kann: Was entsteht, falls bei gegebener Temperatur die Bestandteile eines innerhalb des Untersuchungsgebietes sich umwandelnden Doppelsalzes, in willkürlich gewählten Verhältnissen, mit einer bekannten Wassermenge zusammengebracht werden? Bildet sich unter diesen Umständen eine Lösung, so lässt sich deren Konzentration und Dampfdruck ermitteln, und das Untersuchungsgebiet schliesst dann einerseits mit der Eisbildung im kryohydratischen Felde und andererseits mit der Siedegrenze ab. Man kann natürlich diese Grenze auch überschreiten, doch haben diese etwas abseits liegenden Zustände für die untersuchten Doppelsalze kaum ein neues fundamentales Interesse. An zwei speziell zu behandelnden Salzen, dem Kupferkaliumchlorid und dem Schönit, sollen diese Verhältnisse näher erläutert werden.

Da die Löslichkeitsbestimmungen im allgemeinen ziemlich zeitraubend sind, ist es angemessen, deren Zahl unter Berücksichtigung der betonten Gesetzmässigkeiten möglichst einzuschränken. In erster Linie wird man von dem Satz Gebrauch machen, dass sich bei der Umwandlungstemperatur die Kurven der bereits mehrfach erwähnten drei gesättigten Lösungen, des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze einerseits und der beiden Einzelsalze andererseits, in einem Punkte schneiden, und dass daher eine bei dieser Temperatur ausgeführte Bestimmung einen dreifachen Wert hat (vergl. S. 52). Ferner liegt in Bezug auf den Kurvenverlauf bei der Umwandlungstemperatur ein nicht unwesentlicher Satz vor, der zum ersten Male in Meyerhoffers Abhandlung¹⁾ ausgesprochen wurde:

„Der Knick, d. h. die plötzliche Änderung in der Löslichkeitszunahme bei der Umwandlungstemperatur, zeigt sich nur an demjenigen Körper, der unter diesen Umständen zum Verschwinden kommt.“

Auf den bereits mehrfach zum Beispiel gewählten Zerfall des Doppelsalzes $(Z)_2M_1M_2$ angewendet, besagt dieser Satz, dass sich beim Übergang der Kurve für Doppelsalz und das Einzelsalz ZM_1 zu derjenigen der beiden Einzelsalze ZM_1 und ZM_2 der scharfe Knick im Gehalt an ZM_2 und nicht an ZM_1 zeigt, weil letzteres Salz auf dem Boden des Gefässes verbleibt. Dieses Verhalten ist insoweit selbstverständlich, als für ein

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 118.

Salz, welches keine sonstige Veränderung erfährt, ebensowenig ein direkter Grund vorliegt, bei einer Umwandlungstemperatur eine Abänderung in der Löslichkeitszunahme zu erleiden, wie für einen am Boden liegenden Fremdkörper. Experimentell hatte dieser Satz schon in den bereits vorliegenden Untersuchungen von van Deventer und Roozeboom (S. 52) über die Löslichkeit des Astrakanits seine Bestätigung erhalten. Geht man von der Kurve der an Magnesium- und Natriumsulfat gesättigten Lösung zu derjenigen des Astrakanits mit Natriumsulfat über, so steigt der Gehalt an Natriumsulfat mit der Temperatur ganz stetig an, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

Auf 100 Mol Wasser kommen:

| Temp. | Mol. Na_2SO_4 | Löslichkeitszunahme für 1° |
|-------|-------------------------------|----------------------------|
| 18.5° | 2.16 | |
| 22° | (2.89) | 0.21 |
| 22° | 2.95 | |
| 24.5° | 3.45 | 0.2 |

während der Gehalt an Magnesiumsulfat einen schroffen Knick zeigt:

| Temp. | Mol. MgSO_4 | Löslichkeitszunahme für 1° |
|-------|----------------------|----------------------------|
| 18.5° | 4.57 | |
| 22° | (4.63) | + 0.02 |
| 22° | 4.7 | |
| 25.5° | 3.62 | - 0.43 |

Geht man hingegen von der Einzelsalzkurve zu derjenigen für Astrakanit mit Magnesiumsulfat über, dann steigt die Löslichkeit des Magnesiumsulfats gleichmässig an:

| Temp. | Mol. MgSO_4 | Löslichkeitszunahme für 1° |
|-------|----------------------|----------------------------|
| 18.5° | 4.57 | |
| 22° | (4.63) | 0.02 |
| 22° | 4.63 | |
| 24.5° | 4.76 | 0.05 |

während sich jetzt beim Natriumsulfat der Knick zeigt:

| Temp. | Mol. Na_2SO_4 | Löslichkeitszunahme für 1° |
|-------|-------------------------------|----------------------------|
| 18.5° | 2.16 | |
| 22° | (2.89) | + 0.21 |
| 22° | 2.85 | |
| 24.5° | 2.68 | - 0.07 |

Dieser Satz, der aus Meyerhoffers Arbeit wieder hervorging, findet auch in den theoretischen Erörterungen (S. 23) seine Bestätigung, doch mit dem Unterschied, dass die Löslichkeit eines Salzes, wenn es auf dem Boden des Gefässes verbleibt, bei der Umwandlungstemperatur eine kleine Richtungsänderung erleiden kann, die jedoch in einem der Hauptänderung

entgegengesetzten Sinne verläuft, welche ihrerseits immer in einer Abnahme des Löslichkeitszuwachses besteht. Diese feine Differenz drückt sich in obigen Daten nicht aus, ist aber in den Angaben Meyerhoffers¹⁾ enthalten. In der späteren Arbeit von van der Heide²⁾ fällt sie wieder weg, sodass sie praktisch vorläufig kaum in Betracht kommt.

Die Beobachtungen Meyerhoffers seien hier angeführt:

Umwandlung: $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuKCl}_3 + \text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ (92°)

Richtungsänderung der Kurven für die gesättigten Lösungen von $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit KCl (System I) und CuKCl_3 mit KCl (System II).

| | Temp. | KCl | Zunahme pro 1° | CuCl_2 | Zunahme pro 1° |
|-----------|-------|------|----------------|-----------------|----------------|
| System I | 79.1° | 14.2 | 0.11 | 16.8 | 0.18 |
| | 90.5° | 15.4 | | 18.8 | |
| System II | 93.7° | 15.6 | 0.12 | 19.4 | 0.06 |
| | 98.8° | 16.2 | | 19.7 | |

Da KCl am Boden verbleibt, findet sich der Hauptknick im Kupferchloridgehalt, während der Chlorkaliumzuwachs eine kleine Zunahme zeigt. Die Mengen der betreffenden Salze sind in Prozenten des an Metall gebundenen Chlors auf das Gesamtgewicht der Lösung berechnet gegeben.

Umwandlung: $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuKCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (57°)

Richtungsänderung der Kurven für die gesättigten Lösungen von $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (System III) und CuCl_3K mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (System IV).

| | Temp. | KCl | Zunahme pro 1° | CuCl_2 | Zunahme pro 1° |
|------------|-------|-----|----------------|-----------------|----------------|
| System III | 39.6° | 4.9 | + 0.1 | 23.2 | 0.068 |
| | 52.9° | 6.2 | | 24.1 | |
| System IV | 60.2° | 6.6 | - 0.025 | 24.6 | 0.073 |
| | 72.6° | 6.3 | | 25.5 | |

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verbleibt am Boden. Der Hauptknick zeigt sich also im Kaliumchloridgehalt, während der Chlorkupferzuwachs eine kleine Zunahme erfährt.

Unter Berücksichtigung der eben besprochenen Gesetzmässigkeiten wollen wir uns nun ausführlich mit den Beobachtungen beschäftigen, die speziell am Kaliumkupferchlorid und Kaliumastrakanit resp. Schönit gemacht wurden.

1. Das Kaliumkupferchlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).³⁾

Die Umwandlung. Die schönen blauen Krystalle des Kaliumkupferchlorids färben sich beim Erwärmen auf 100° braun und gleichzeitig werden sie feucht. Dieser Versuch wird am zweckmässigsten in einem

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 119. ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 428.

³⁾ Meyerhoffer. Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 336; 5, 97. Vriens l. c. 7, 194.

zugeschmolzenen Rohre ausgeführt, um jedem Krystallwasserverlust vorzubeugen. Wird die Erscheinung in der auf S. 35 beschriebenen Weise unter dem Mikroskop beobachtet, so findet man, dass sich die ursprünglich gut ausgebildeten blaugrünen Tafeln (Fig. 41) in feine braune Nadeln verwandeln, denen bisweilen kleine Chlorkaliumwürfel beigemischt sind (Fig. 42). Beim Erkalten treten an mehreren Stellen wieder kleine Doppelsalzkrystalle auf, die auf Kosten der braunen Nadeln und Chlorkaliumwürfel schnell nach allen Richtungen hin wachsen.

Zunächst handelte es sich darum, die braunen Nadeln zu isolieren. Da der Zerfall des Doppelsalzes unter Wasserabscheidung vor sich geht, wurde die Anwendung wasserentziehender Mittel versucht, und zwar eignete sich für diesen Zweck der Eisessig am besten. Das Doppelsalz löst sich darin beim Erwärmen unter Braunfärbung auf, und beim Erkalten scheiden sich granatrote Nadeln ab, die heiss abfiltriert und zunächst im Dampftrichter und später im Luftbade bei 100° getrocknet wurden. Die Analyse ergab die Formel $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ und wurde diesem neuen Doppelsalz der Name Cuprikaliumchlorid im Gegensatz zum ursprünglichen Cupribikaliumchlorid beigelegt. Die Darstellungsweise dieses Salzes lässt sich übrigens bedeutend vereinfachen, wenn man Kupfer- und Kaliumchlorid im Verhältnis $\text{CuCl}_2 : \text{KCl}$ entweder in Eisessig löst oder auch beide Salze einfach zusammenschmilzt.

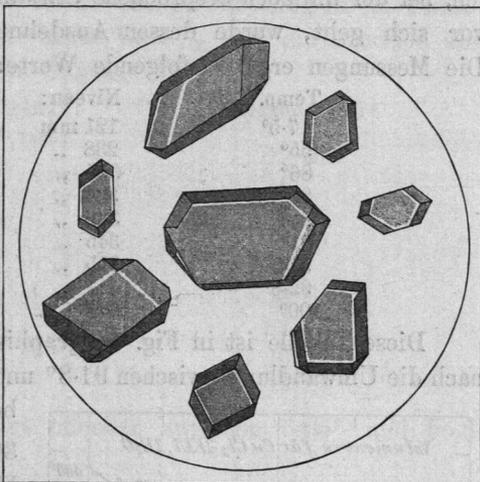


Fig. 41.

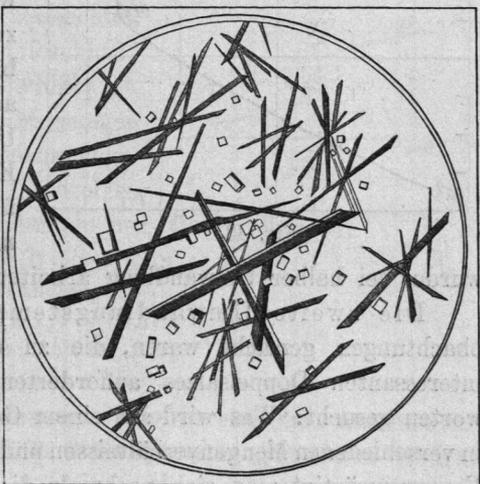
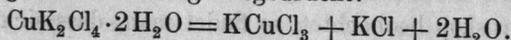


Fig. 42.

Diesen Beobachtungen entsprechend, wird die vorliegende Umwandlung durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Die Wahrscheinlichkeit dieser Auffassung wird noch dadurch erhöht, dass ein Gemisch von CuKCl_3 , KCl und $2\text{H}_2\text{O}$ zu einer festen blauen Masse erstarrt, aus deren Lösung bei 100° die beiden Salze CuKCl_3 und KCl nebeneinander auskristallisieren.

Die Umwandlungstemperatur. Um die Temperatur festzustellen, bei der die eben besprochene Umwandlung des Cupribikaliumchlorids vor sich geht, wurde dessen Ausdehnung im Dilatometer beobachtet. Die Messungen ergaben folgende Werte:

| Temp. | Niveau: | Steigerung pro 1° : |
|--------------|---------|----------------------------|
| 7.5° | 121 mm | |
| 55° | 238 " | 3 mm |
| 86° | 325 " | 3 " |
| 89° | 334 " | 3 " |
| 90° | 339 " | 5 " |
| 91° | 345 " | 6 " |
| 91.8° | 355 " | 13 " |
| 92.8° | 457 " | 102 " |
| 100° | 482 " | 4 " |

Diese Tabelle ist in Fig. 43 graphisch dargestellt, und findet demnach die Umwandlung zwischen 91.8° und 92.8° , rund bei 92° statt, d. h.

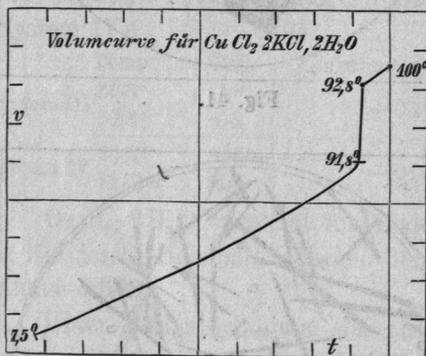


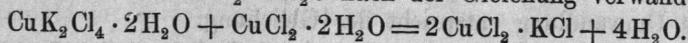
Fig. 43.

bei einer Temperatur, die mit einer ganz auffallenden Volumzunahme verbunden ist. Die sich bereits von 89° ab steigende Ausdehnung, welche etwas grösser als die normal zu erwartende ist (zwischen 89° bis 90° z. B. 5 statt 3 etc.), weist auf geringe Verunreinigungen des Untersuchungsobjektes hin. Der Einfluss solcher Fremdkörper tritt übrigens bedeutend zurück, wenn man, wie auf S. 38 beschrieben

wurde, bei halber Umwandlung arbeitet.

Die zweite Umwandlungstemperatur. Nachdem diese Beobachtungen gemacht waren, die zu einem weiteren Studium dieses interessanten Doppelsalzes aufforderten, wurde die Frage zu beantworten gesucht: Was wird aus einem Gemisch von KCl , CuCl_2 und H_2O in verschiedenen Mengenverhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen? Vergegenwärtigt man sich nochmals die oben erwähnten Erscheinungen, so liegt der Gedanke nahe, dass diese Umwandlung notwendiger Weise

noch eine zweite bedingt, da sie einer dem Schmelzen vergleichbaren teilweisen Verflüssigung entspricht, deren Temperatur, wie immer, durch Fremdkörper erniedrigt wird. Nun ist bei 93° von den hier in Betracht kommenden Verbindungen KCl , $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 2KCl vorhanden, während $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fehlt. Es kommt daher jetzt darauf an, die Temperatur zu bestimmen, bei der sich $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in CuKCl_3 bei Anwesenheit von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach der Gleichung verwandelt:



Zu diesem Zwecke wurde die entsprechende Mischung in ein Dilatometer gebracht unter Zusatz von etwas CuKCl_3 , um die Reaction einzuleiten. Die Messungen ergaben folgende Werte:

| Temp. | Niveau | Steigung pro 1° |
|--------------|--------|------------------------|
| $38,4^\circ$ | 40 mm | |
| 51,8 | 200 | 12 mm |
| 53,6 | 227 | 15 |
| 54,6 | 248 | 21 |
| 55,6 | 500 | 252 |
| 56,2 | 509 | 15 |
| 57,6 | 529 | 14 |
| 58,6 | 540 | 11 |
| 62,6 | 603 | 16 |
| 65,6 | 642 | 13 |

Die Umwandlungstemperatur liegt offenbar zwischen $54,6^\circ$ und $55,6^\circ$ also rund bei 55° .¹⁾

Sowohl die bei 92° vor sich gehende, wie auch die zuletzt beschriebene Umwandlung werden nach einander beobachtet, wenn das Dilatometer mit Kupferchlorid und Doppelsalz im Überschuss beschickt ist. Die auf diese Weise ausgeführten Messungen sind in Figur 44 graphisch zusammengestellt und zwar entsprechen die einzelnen

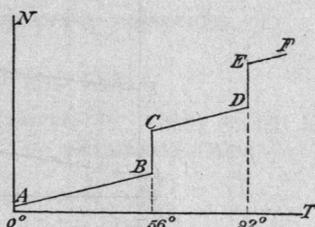


Fig. 44.

Kurvenabschnitte folgenden Mischungen bez. Umwandlungen:

- AB $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- BC Erste Umwandlung (56°)
- CD $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CuKCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- DE Zweite Umwandlung (92°)
- EF $2\text{CuKCl}_3 + \text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Die Löslichkeitsbestimmung. Wie bereits oben auseinandergesetzt wurde, ist es zweckmässig für diese Bestimmung zunächst die Um-

¹⁾ Bei einer späteren thermometrischen Bestimmung stellte sich die Temperatur 56° als richtiger heraus.

wandlungstemperatur zu wählen, weil bei dieser mehrere Löslichkeiten zusammenstossen.

Diese Bestimmung bei 56° ergab:

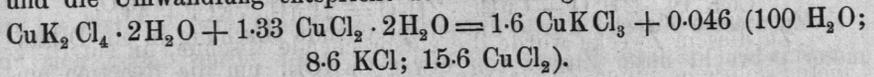
24.5 % der Lösung: Chlor an Kupfer gebunden,

6.7 % „ „ „ „ Kalium „

Die Lösung hat demnach dort die Zusammensetzung:

100 H₂O; 8.6 KCl; 15.6 CuCl₂,

und die Umwandlung entspricht der Gleichung:



Die Bestimmung bei 92° ergab:

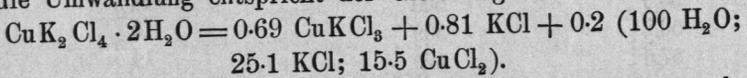
19.2 % der Lösung: Chlor an Kupfer gebunden,

15.5 % „ „ „ „ Kalium „

Die Lösung hat demnach dort die Zusammensetzung:

100 H₂O; 25.1 KCl; 15.5 CuCl₂.

und die Umwandlung entspricht der Gleichung:



Um ein anschauliches Bild von diesen Verhältnissen zu erhalten, wollen wir, nach den auf Seite 14 gemachten Angaben, das an Kalium

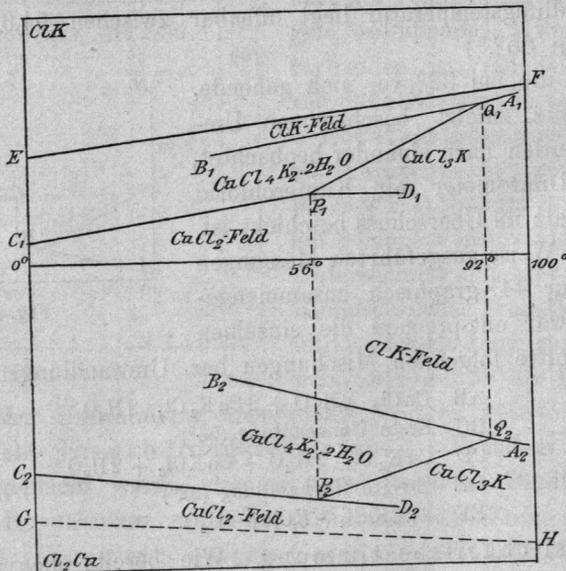


Fig. 45.

gebundene Chlor als vertikale Projektion in die Figur 45 oberhalb der Temperaturaxe eintragen, während die untere Hälfte für die an Kupfer

gebundene Chlormenge in horizontaler Projektion bestimmt ist. Die auf solche Weise für die Temperaturen 56° und 92° gefundenen Punkte P und Q werden in der Figur durch die Projektionen $P_1 P_2$ und $Q_1 Q_2$ dargestellt. Der räumlichen Lage dieser beiden Punkte entspricht dann die Zusammensetzung der bei 56° an $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CuKCl_3 resp. bei 92° an $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl und CuKCl_3 gesättigten Lösung. Ferner bilden diese beiden Punkte P und Q die Schnittpunkte je dreier Löslichkeitskurven, deren Richtung einzeln bestimmt werden muss.

Fangen wir mit Q an, so treffen hier einerseits die beiden Kurven für die an $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CuKCl_3 resp. KCl gesättigten Lösungen und andererseits diejenige für die gemeinschaftliche Lösung der Einzelsalze CuKCl_3 und KCl zusammen. Letztere Linie steigt mit zunehmender Temperatur an und ist durch eine bei $98,8^{\circ}$ ausgeführte Bestimmung (Punkt A in der Zeichnung) festgelegt, welche folgende Resultate ergab:

Löslichkeit von CuKCl_3 und KCl :

| Temperatur | Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor | Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor |
|----------------|--|---|
| $98,8^{\circ}$ | 19,7 | 16,7 |

Von der Kurve für die Salze $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und KCl wurden eine Anzahl Punkte bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, deren erster bei 39° gelegener Punkt B in der Zeichnung entspricht.

Löslichkeit von $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und KCl :

| Temperatur | Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor | Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor |
|----------------|--|---|
| $39,4^{\circ}$ | 12 | 10,7 |
| $49,9^{\circ}$ | 12,9 | 11,5 |
| $60,4^{\circ}$ | 14,2 | 12,5 |
| $79,1^{\circ}$ | 16,8 | 14,2 |

Wie schliesslich aus der Betrachtung der bei 56° gefundenen zweiten Umwandlung hervorgeht, haben wir von der dritten Kurve für die an $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CuKCl_3 gesättigte Lösung bereits ein zweites Datum im Punkte P, bei welchem die Lösung an $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CuKCl_3 gesättigt ist. Unterhalb 56° lässt sich für die beiden ersten der letztgenannten drei Salze eine Löslichkeitskurve aufstellen, die mit sinkender Temperatur beständig fällt und aus folgenden Beobachtungen erhalten wurde. Der bei 0° gefundene Wert entspricht dem Punkt C in der Zeichnung.

Löslichkeit von $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

| Temperatur | Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor | Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor |
|------------|--|---|
| 0° | 21.4 | 2.1 |
| 39.6° | 23.2 | 4.9 |
| 50.1° | 23.3 | 5.9 |
| 52.9° | 24.1 | 6.2 |

Bei höheren Temperaturen steigen von P aus zwei Kurven auf, die der Sättigung an CuKCl_3 mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Letztere verbindet, wie erwähnt, P mit Q, was andererseits von einer dazwischen bei 64.2° ausgeführten Bestimmung bestätigt wurde.

Löslichkeit von $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CuKCl_3 .

| Temperatur | Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor | Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor |
|------------|--|---|
| 64.2° | 22.6 | 8.8 |

Die zweite von P aus aufsteigende Kurve für die Salze CuKCl_3 und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde durch folgende Versuche erhalten, die bei 72.6° im Punkte D abgeschlossen:

Löslichkeit von CuKCl_3 und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

| Temperatur | Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor | Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor |
|------------|--|---|
| 60.2 | 24.6 | 6.6 |
| 72.6 | 25.5 | 6.3 |

Auf diese Weise erhält man das Kurvensystem CP, PD, PQ, BQ, QA, in dem jede Linie die Löslichkeit eines Salzpaares bezeichnet, während in den Schnittpunkten P und Q je drei Salze zusammentreffen. Ausserdem werden durch diese Kurven eine Anzahl Felder abgegrenzt, die der Sättigung an je einem Salze entsprechen, und zwar gilt das links liegende Feld CPQB für $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und das rechts liegende DPQA für CuKCl_3 . Die Verbindungslinie PQ ist also die Existenzgrenze der beiden untersuchten Salze in Berührung mit sämtlichen möglichen Lösungen.

Bei weiterer Überlegung kommen dann noch zwei andere Felder hinzu. Oberhalb BQA liegt das Gebiet für KCl, das unter beständiger Verminderung des Chlorkupfergehaltes die vertikale Projektionsebene in EF erreicht, wo nur noch eine an KCl gesättigte Lösung vorliegt. Ganz analog erstreckt sich unterhalb CPD das Feld für CuCl_2 , welches in der Linie GH die horizontale Projektionsebene trifft, und hier ist es der Gehalt an Kaliumchlorid, der beständig abnimmt¹⁾.

Da ein vollständiger Abschluss nach links und rechts bis zur

¹⁾ Diese Linie ist punktiert, weil die Löslichkeitsangaben zum Teil fehlen. (Siehe Reicher und van Deventer. Zeitschr. f. physik. Ch. 5, 561.)

Eis- resp. Kochgrenze nicht erreicht wurde, so stellt das von den eben erwähnten Sättigungsfeldern, Linien und Punkten begrenzte Gebilde nur ein Stück eines grösseren Ganzen dar. Innerhalb desselben liegen die ungesättigten Zustände, die in der Temperaturaxe in reines Wasser übergehen, während ausserhalb die übersättigten Lösungen auftreten.

Die Tensionen. Wie bereits auf Seite 25 entwickelt wurde, lässt sich eine der eben besprochenen Figur ganz ähnliche Zeichnung entwerfen, die sich auf die Maximaltension der betreffenden Lösungen bezieht und mit einer Rotationsfläche für die Maximaltension des Wassers abschliesst.

Damit man ein der Figur 45 ganz analoges Bild erhält, ist es wesentlich, die diesem Kurvensystem zu Grunde liegenden Lösungen auch hier zu benutzen. Die betreffenden Tensionen wurden daher gleichzeitig in dem in Figur 46 abgebildeten Apparat gemessen, dessen vier untere cylindrische Abteilungen zur Aufnahme der in geeigneter Weise zubereiteten und angefeuchteten Salzmischungen bestimmt sind.

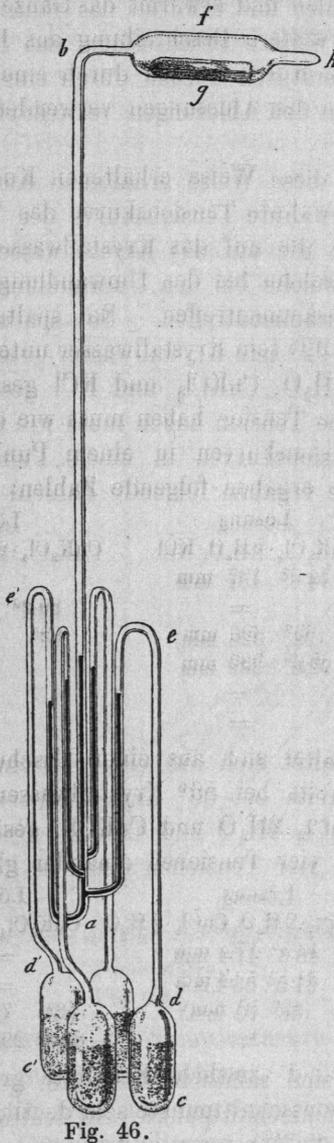


Fig. 46.

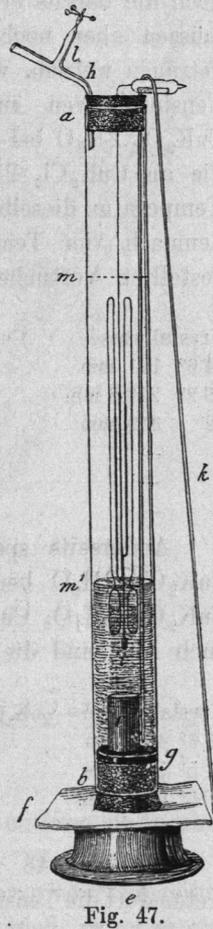


Fig. 47.

Das horizontale Glasrohr *f* enthält ein mit Zinkchlorid beschicktes Röhrchen *g* und zu Anfang des Versuches auch eine genügende Menge Quecksilber.

Zunächst verbindet man das Rohr h mit der Luftpumpe, macht den Apparat möglichst luftleer und schmilzt bei h ab. Dann lässt man durch eine passende Bewegung das in f befindliche Quecksilber in das Röhrensystem bei a einlaufen und erwärmt das Ganze in einem Apparat, dessen Einrichtung ohne weitere Beschreibung aus Figur 47 hervorgeht. Die betreffenden Temperaturen werden durch eine siedende Flüssigkeit hervorgebracht, und zu den Ablesungen verwendet man am zweckmässigsten das Kathetometer.

Zu dem auf diese Weise erhaltenen Kurvensystem kommt einmal noch die bereits erwähnte Tensionskurve des Wassers hinzu, ausserdem müssen aber noch die auf das Krystallwasser bezüglichen Linien eingetragen werden, welche bei den Umwandlungstemperaturen mit obigen Tensionskurven zusammentreffen. So spaltet z. B. das Doppelsalz $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 92° sein Krystallwasser unter Bildung einer Lösung ab, die an $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuKCl_3 und KCl gesättigt ist und bei dieser Temperatur dieselbe Tension haben muss wie das Doppelsalz. Es treffen demnach vier Tensionskurven in einem Punkte zusammen. Die angestellten Versuche ergaben folgende Zahlen:

| | Lösung | | Lösung | | Lösung | |
|-----------------------|--|---------|--|--------|---------------------------------|----------|
| Krystallwasser | $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl | | $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuKCl_3 | | CuKCl_3 , KCl | |
| 74.6° 131 mm | 74.6° | 187 mm | — | — | — | — |
| 89.2° 278.5 mm | — | — | 89.2° | 292 mm | — | — |
| 92° 319 mm | (92°) | 326 mm) | 92° | 322 mm | (92°) | 325 mm) |
| — | 92.6° | 332 mm | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | 95° | 369.7 mm |
| — | — | — | — | — | 97° | 402.6 mm |

Andererseits spaltet sich aus einer Mischung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bereits bei 56° Krystallwasser unter Bildung einer an $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CuKCl_3 gesättigten Lösung ab, und auch hier sind die vier Tensionen einander gleich:

| | Lösung | | Lösung | | Lösung | |
|-----------------------|---|---------|--|--------|--|---------|
| Krystallwasser | $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | | CuK_2Cl_4 , CuKCl_3 | | CuKCl_3 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | |
| 46.6° 42.2 mm | 46.6° | 47.4 mm | — | — | — | — |
| 51.5° 57.6 mm | 51.5° | 58.4 mm | — | — | — | — |
| (56° 75.9 mm) | (56°) | 70 mm) | 56° | 73 mm | 56° | 73.4 mm |
| — | — | — | 89.2° | 292 mm | 89.2° | 268 mm |

In Figur 48 sind sämtliche Resultate graphisch eingetragen, und treten dort die Tensionsschnittpunkte sehr deutlich hervor. Diese Zeichnung lässt sich, um auch die Tensionen anderer nur an einem Salze gesättigter oder ungesättigter Lösungen zum Ausdruck zu bringen, mit Figur 45 in der Weise kombinieren, dass durch einen Punkt, z. B. durch P, senkrecht zur Temperaturaxe eine Linie gezogen wird, deren Länge proportional

temperatur kaum 0.01° pro Atmosphäre ändert, so würden nur bei höchster Genauigkeit der Messungen die bei der Maximaltension bestimmten Löslichkeitskurven einen etwas abweichenden Schnittpunkt aufweisen, der dann streng mit dem Tensionsschnittpunkt zusammenfiel. Bakhuis Roozeboom¹⁾ hat deshalb vorgeschlagen, die der Maximaltension entsprechende Umwandlungstemperatur als Multipelpunkt zu bezeichnen, da hier ein Maximum von folgenden fünf neben einander bestehenden Stoffzuständen (Phasen nach Gibbs) vorliegt:

| | | | | |
|-------|---|---|---|---|
| bei P | $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuKCl_3 , Lösung und Dampf | | | |
| bei Q | KCl | " | " | " |

In den Linien vereinigen sich dann vier derartige Zustände, wie z. B. in PQ: $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuKCl_3 , Lösung und Dampf. Die Tensionskurven für das Krystallwasser entsprechen ebenfalls vier Phasen. So entsteht bei der Kurve für $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ neben dem gebildeten Dampf CuKCl_3 und KCl, während bei derjenigen des Gemisches von $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ neben dem Dampf noch CuKCl_3 auftritt.

Die Felder entsprechen dem gleichzeitigen Auftreten von drei Zuständen. In dem zwischen PQ, CP und BQ gelegenen Gebiete ist z. B. $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ neben Lösung und Dampf anwesend.

Für die Lösungen wird diese Betrachtung wesentlich vereinfacht, wenn man an Stelle der Stoffzustände (Phasen) von Bodenkörpern²⁾ spricht, d. h. solchen Körpern, an denen die Lösung gesättigt ist. Mit Rücksicht auf diese Ausdrucksweise haben wir:

| | |
|--------------------------------|-------------------|
| In den Punkten (P, Q) | drei Bodenkörper. |
| In den Linien (PQ u. s. w.) | zwei " |
| In den Feldern (CPQB u. s. w.) | einen " |
| In dem Körpergebilde | keinen " |

2. Der Schönit: $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.³⁾

Während die Versuche mit dem Kupferbikaliumchlorid nur soweit durchgeführt wurden, bis das Doppelsalz bei der oberen Existenzgrenze unter Chlorkaliumabspaltung zerfiel, hat die Untersuchung des Schönit insofern ein besonderes Interesse, als die Existenzfähigkeit dieses Salzes in Berührung mit Lösung durch zwei Umwandlungen nach höheren und niederen Temperaturen, also allseitig abgegrenzt wurde. Ferner

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 513.

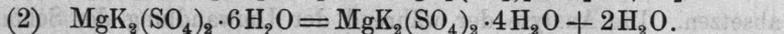
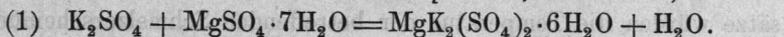
²⁾ Meyerhoffer, Sitzungsber. d. k. Akademie in Wien. Mathem. naturw. Classen, Bd. 12, Abt. 2, März 1893.

³⁾ van der Heide, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 416.

war es leicht, die Beobachtungen durch das Studium des kryohydratischen Feldes und der Kochgrenze zu vervollständigen.

Die zwei Umwandlungen des Schönits. Die beiden Umwandlungen, welche die Existenzfähigkeit des Schönits beiderseitig abschliessen, sind nicht von derselben Natur. Beim Abkühlen in Berührung mit Wasser zerfällt das Doppelsalz bei bestimmter Temperatur unter Wasseraufnahme in die Einzelsalze, während es in der Wärme bei ebenfalls bestimmter Temperatur Krystallwasser abgibt, und ohne weiteren Zerfall das wasserärmere Hydrat $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bildet. Da dieses Hydrat eine dem Astrakanit $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entsprechende Zusammensetzung hat, ist ihm auch der Name Kaliastrakanit beigelegt worden¹⁾. Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich in Bezug auf ihr Entstehen aus den Einzelsalzen dadurch, dass beim Natriumsalz die Astrakanitbildung sofort bei 22° nach der Gleichung vor sich geht:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 13\text{H}_2\text{O}$,
während beim Kaliumsalz noch ein Zwischenprodukt, der Schönit, auftritt:



Die erste Umwandlung beobachtete man, als sich eine Lösung beider Sulfate im Winter über Nacht in eine feste zum Teil aus Eis bestehende Masse verwandelt hatte; nach dem Auftauen lagen in der Lösung die beiden Salze zunächst ohne eine Spur von Schönit nebeneinander, während bei Zimmertemperatur dieses Salz unter Aufzehrung der Einzelsulfate gebildet wurde. Zur Ermittlung der betreffenden Temperaturgrenze benutzte man statt des Dilatometers die bei niederen Temperaturen bequemere thermometrische Methode. Etwa 80 g Schönit wurden mit 4 g Wasser gemischt und unter Umrühren mit einem Thermometer durch Eintauchen des Gefässes in ein Gemenge von Schnee und Kochsalz abgekühlt. Die pro Minute aufgezeichnete Temperaturabnahme (siehe S. 56) zeigte bei -3° ein Minimum. Man überliess dann die vollkommen fest gewordene Masse in Baumwolle eingehüllt sich selbst und beobachtete die Temperatursteigung. Bei -3° zeigte das Thermometer wiederum längere Zeit dieselbe Temperatur an, sodass die erste Umwandlung hauptsächlich bei -3° liegt.

Auf die zweite Umwandlung wurde man aufmerksam, als aus einer Lösung von Kalium- und Magnesiumsulfat in höherer Temperatur statt des sonst auftretenden Schönits $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ein wasserärmeres Salz $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Kaliastrakanit auskrystallisierte. Mit Hilfe des

¹⁾ van der Heide, Berl. Ber. 26, 414. A. Naupert u. W. Wense l. c. 26, 873.

Dilatometers wurde diese zweite Umwandlungstemperatur bei 92° liegend gefunden. In Berührung mit Wasser sind demnach die Temperaturen -3° und $+92^{\circ}$ die äussersten Existenzgrenzen des Schönits.

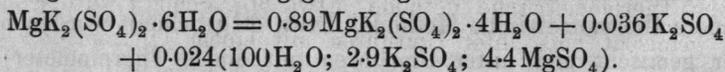
Einblick in das Gesamtverhalten von Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat und Wasser. Nachdem diese beiden Umwandlungstemperaturen bestimmt waren, trat wiederum die allgemeinere Frage in den Vordergrund: Was entsteht, falls die beiden Sulfate in wechselnden Verhältnissen mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen zusammengebracht werden? Es lässt sich dann noch eine weitere Umwandlungstemperatur voraussehen, wenn man die bei 92° vor sich gehende Spaltung einer genaueren Betrachtung unterwirft. War die bei 92° eintretende Spaltung einfach Wasserabgabe unter gleichzeitiger Lösung eines Teils des Doppelsalzes, so würden, falls man mit Kalium- und Magnesiumsulfat in wechselnden Verhältnissen arbeitete, noch ein paar neue Umwandlungstemperaturen hinzutreten, je nachdem das eine oder andere dieser Salze im Überschuss vorhanden ist. Mit anderen Worten, beide Zusätze würden die Temperatur der betreffenden Schmelzerscheinung herabsetzen. Die Analyse der während der Umwandlung des Schönits bei 92° auftretenden gesättigten Lösung ergab jedoch auf 100 Teile derselben berechnet:

17.6 Teile K_2SO_4 und 18.7 Teile $MgSO_4$,

was in molekularen Verhältnissen ausgedrückt für die Lösung die Zusammensetzung ergibt:

$100H_2O$; $2.9K_2SO_4$; $4.4MgSO_4$.

Die genaue Umwandlungsgleichung würde demnach sein:



Es findet also eine Kaliumsulfatausscheidung statt oder mit anderen Worten: das Doppelsalz befindet sich noch in seinem sogen. Umwandlungsintervall (S. 10), das sich der bei -3° liegenden Umwandlungstemperatur anschliesst.

Damit ist aber gleichzeitig angedeutet, dass der Schönit noch eine zweite Umwandlungstemperatur haben muss, bei der sich das Magnesiumsulfat im Überschuss befinden wird. Das mit beiden Salzen besetzte Dilatometer zeigte thatsächlich die gesuchte Umwandlung bei 72° an, und ausserdem wurde mit demselben Instrumente bereits bei 47.3° eine weitere Umwandlung beobachtet, die davon herrührte, dass sich das heptahydratische Sulfat $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ in das hexahydratische $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ verwandelte. Damit sind die wesentlichsten Umwandlungserscheinungen des Schönits klargestellt, und lassen sich seine Existenzbedingungen durch

ein Feld darstellen, das von den die vier Umwandlungspunkte verbindenden Linien abgegrenzt wird, und dessen genaue Form sich mit Hilfe einiger weiteren Löslichkeitsbestimmungen ermitteln lässt.

Löslichkeitsbestimmungen. Die Ergebnisse der bei den verschiedenen Temperaturen ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen sind in Fig. 49a derart graphisch dargestellt, dass der Gehalt an $MgSO_4$ als Vertikalprojektion oberhalb der Temperaturaxe und derjenige an K_2SO_4 als Horizontalprojektion unterhalb derselben aufgetragen wurde.

Die bei 92° gewonnenen Daten entsprechen dem Punkt H der Zeichnung. Es liegt hier gleichzeitig Sättigung an $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und K_2SO_4 vor.

Die bei 72° ausgeführte Messung, wobei die Umwandlung des Schönits bei Anwesenheit von $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ vor sich geht, wird durch Punkt J wiedergegeben. In diesem Falle ist die Lösung gleichzeitig an $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ gesättigt, und zwar kommen auf 100 Teile Lösung: 10.7 Teile K_2SO_4 und 29 Teile $MgSO_4$.

Bei der dritten Temperatur (Punkt K) von 47.3° , wo sich Magnesiumsulfatheptahydrat in das Hexahydrat in Gegenwart von Schönit verwandelt, enthalten 100 Teile der an $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ gesättigten Lösung:

9.9 Teile K_2SO_4 und 27.9 Teile $MgSO_4$

Der bei -3° stattfindende Zerfall des Schönits in seine Einzelsalze entspricht schliesslich dem Punkt L. Die gesättigte Lösung enthält in diesem Falle gleichzeitig: $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, K_2SO_4 und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, und zwar kommen auf 100 Teile der Lösung:

7.45 Teile K_2SO_4 und 8.5 Teile $MgSO_4$.

Die Bedingungen für die Existenz des Schönits oder kurz gesagt das Schönitfeld wird dann durch die Verbindungslinien der so gefundenen vier Punkte begrenzt und entspricht demnach der Fläche HJKL. Die Lösungen, welche den einzelnen Teilen dieser Figur entsprechen, sind in folgender Tabelle nochmals übersichtlich zusammengestellt:

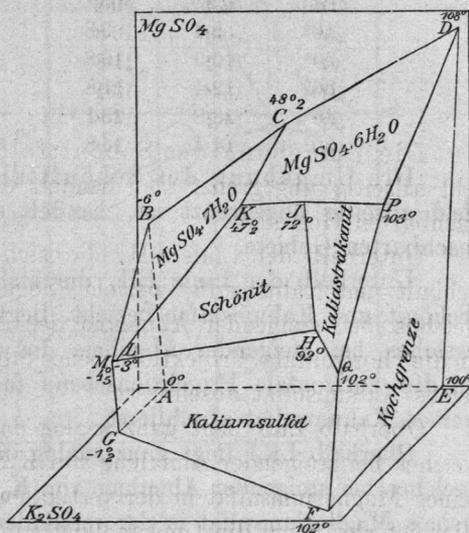


Fig. 49a.

| | | | | | |
|------|---|---|---|---|----------------------|
| H | entspricht Sättigung an $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, K_2SO_4 | | | | |
| HJ | " | " | " | " | " |
| J | " | " | " | " | $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| JK | " | " | " | " | " |
| K | " | " | " | " | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| KL | " | " | " | " | " |
| L | " | " | " | " | K_2SO_4 |
| LH | " | " | " | " | " |
| HJKL | " | " | " | " | " |

Die Begrenzungslinien der Figur HJKL verlaufen nach Étard¹⁾ im allgemeinen ziemlich gerade, falls die Löslichkeit, wie es hier geschehen ist, auf 100 Teile der Lösung bezogen wird. Für die Kurve LH, welche sich von — 3° bis 92° erstreckt und einer Sättigung an Schönit und Kaliumsulfat entspricht, haben Precht und Wittgen²⁾ folgende Daten (vergl. Fig. 49b) bestimmt:

| Temp. | K_2SO_4 | $MgSO_4$ | Temp. | K_2SO_4 | $MgSO_4$ |
|-------|-----------|----------|-------|-----------|----------|
| 10° | 9.4 | 9.8 | 60° | 15.2 | 16.3 |
| 20° | 10.9 | 10.8 | 70° | 15.6 | 16.8 |
| 30° | 12.4 | 11.8 | 80° | 16 | 17.1 |
| 40° | 13.8 | 13.1 | 80° | 16.6 | 18.1 |
| 50° | 14.7 | 14.8 | 90° | 17.2 | 18.2 |

Die Umgebung des Schönitfeldes. Nachdem nun das Schönitfeld allseitig abgegrenzt ist, handelt es sich um das Studium der benachbarten Gebiete.

Unterhalb der Linie LH, die sich auf die gesättigte Lösung von Schönit und Kaliumsulfat bezieht, liegt das Feld für das Kaliumsulfat, welches bei steigender Abnahme des Magnesiumsulfatgehalts mit der in die horizontale Projektionsebene fallenden Löslichkeitslinie GF für reines Kaliumsulfat abschliesst.

Oberhalb LKJ liegt ganz analog das Feld für das Magnesiumsulfat, welches bei steigender Abnahme von K_2SO_4 von der Löslichkeitslinie für reines Magnesiumsulfat in der vertikalen Projektionsebene begrenzt wird. Hier ist aber noch die Umwandlung von Heptahydrat in das Hexahydrat zu berücksichtigen, welche für das reine Salz bei 48.3° liegt und dem Punkte C entspricht. Die Verbindungslinie CK teilt das gesamte Magnesiumsulfatfeld in zwei Abschnitte, deren jeder einem dieser Hydrate entspricht, während in der Schnittlinie selbst die Lösung an beiden Salzen gesättigt ist.

Die graphische Darstellung erhält links ihren Abschluss im Eisfeld und rechts in der Kochgrenze.

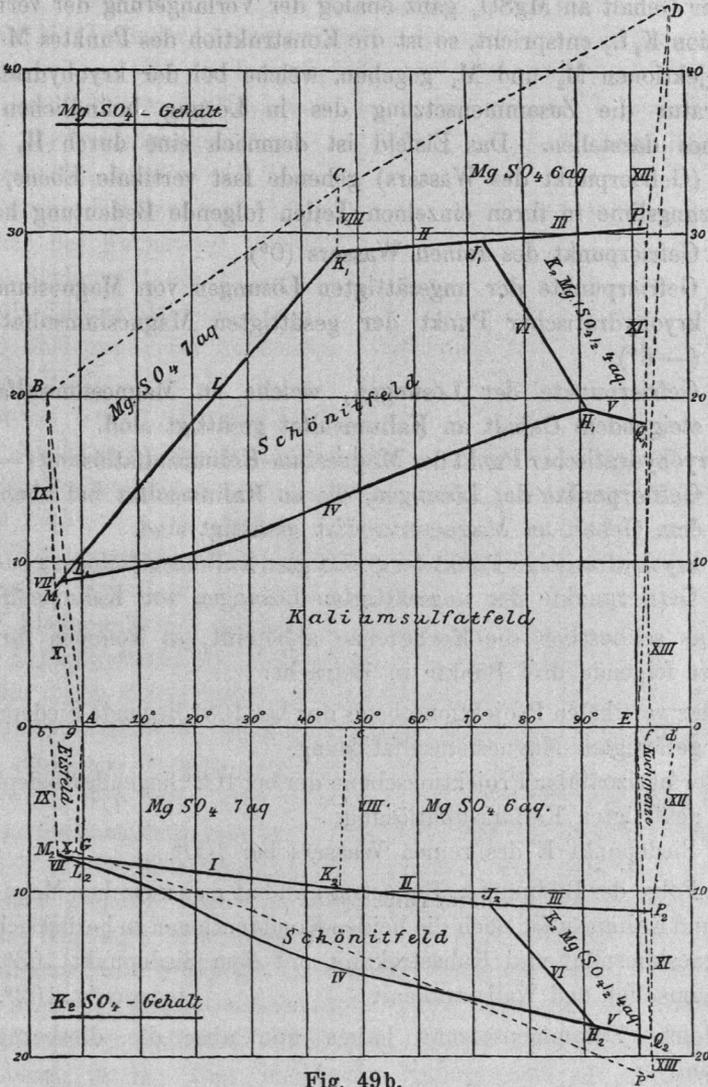
Das Eisfeld ist durch folgende drei Bestimmungen gegeben:

1. Kryohydratische Temperatur des Magnesiumsulfats bei — 6°, in der Figur Punkt B.

¹⁾ Compt. rend. 98, 993, 1276, 1432.

²⁾ Bericht. d. Deutsch. chem. Ges. XV, 1671.

2. Kryohydratische Temperatur des Kaliumsulfats bei -1.2° , in der Figur Punkt G.
3. Kryohydratische Temperatur der Mischung beider Sulfate bei -4.5° , in der Figur Punkt M.



Die Zusammensetzung der beiden Lösungen bei -4.5° ergibt sich aus Meyerhoffers Regel, dass bei einer Umwandlung die Löslichkeitskurve für das am Boden verbleibende Salz keine wesentliche Richtungsänderung

erleidet. Der Kaliumsulfatgehalt dieser Lösung bei -4.5° wird daher gefunden, wenn man die horizontale Projektion H_2L_2 , die sich auf den K_2SO_4 -Gehalt bei gleichzeitiger Sättigung an K_2SO_4 und $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ bezieht, nach links bis -4.5° durchzieht. Berücksichtigt man ferner, dass der Gehalt an $MgSO_4$ ganz analog der Verlängerung der vertikalen Projektion K_1L_1 entspricht, so ist die Konstruktion des Punktes M durch die Projektionen M_2 und M_1 gegeben, welche bei der kryohydratischen Temperatur die Zusammensetzung des in Lösung befindlichen Salzgemisches darstellen. Das Eisfeld ist demnach eine durch B, M, G und A (Gefrierpunkt des Wassers) gehende fast vertikale Ebene, deren Begrenzungslinie in ihren einzelnen Teilen folgende Bedeutung hat:

- A — Gefrierpunkt des reinen Wassers (0°).
- AB — Gefrierpunkte der ungesättigten Lösungen von Magnesiumsulfat.
- B — kryohydratischer Punkt der gesättigten Magnesiumsulfatlösung (-6°).
- BM — Gefrierpunkte der Lösungen, welche an Magnesiumsulfat bei steigendem Gehalt an Kaliumsulfat gesättigt sind.
- M — kryohydratischer Punkt der Magnesium-Kaliumsulfatlösung (-4.5°).
- MG — Gefrierpunkte der Lösungen, die an Kaliumsulfat bei abnehmendem Gehalt an Magnesiumsulfat gesättigt sind.
- G — kryohydratischer Punkt der gesättigten Kaliumsulfatlösung (-1.2°).
- GA — Gefrierpunkte der ungesättigten Lösungen von Kaliumsulfat.

Was schliesslich die Kochgrenze anbetrifft, so kommen für diese zunächst folgende drei Punkte in Betracht:

1. In der vertikalen Projektionsebene der bei 108° liegende Siedepunkt D der gesättigten Magnesiumsulfatlösung.
2. In der horizontalen Projektionsebene der bei 102° liegende Siedepunkt F der gesättigten Kaliumsulfatlösung.
3. Der Siedepunkt E des reinen Wassers bei 100° .

In Folge der Bildung von Kaliastrakanit hat man zwischen Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat noch die beiden Kombinationen zu berücksichtigen:

4. Magnesiumsulfat und Kaliastrakanit mit dem Siedepunkt 103° .
5. Kaliumsulfat und Kaliastrakanit „ „ Siedepunkt 102° .

Welche Zusammensetzung haben nun aber die diesbezüglichen Lösungen?

Zur Beantwortung dieser Frage müssen zwei Löslichkeitsbestimmungen herangezogen werden, aus denen einerseits der Verlauf der Kurve KJ und andererseits von LH rechts von der Grenzlinie HJ zwischen Schönit und Kaliastrakanit hervorgeht. Diese Verlängerungen beziehen sich nach

obigen Auseinandersetzungen auf die gesättigten Lösungen von Kaliastrakanit mit Magnesium- resp. Kaliumsulfat.

Auf 100 Teile der Lösung von Kaliumastrakanit mit Magnesiumsulfat kommen:

bei 85° 10.8 Teile K_2SO_4 , 20.4 Teile $MgSO_4$.

Auf 100 Teile der Lösung von Kaliumastrakanit mit Magnesiumsulfat bei 98° 18 Teile K_2SO_4 , 18.5 Teile $MgSO_4$.

Hierdurch war die Richtung der beiden Linien JP und HQ festgelegt, deren Endpunkte P und Q durch Verlängerung bis 103° resp. 102° erhalten wurden.

Damit sind uns nun folgende wesentliche Stücke für die Konstruktion der Kochgrenze gegeben:

E Siedepunkt des Wassers (100°).

ED Siedepunkte der ungesättigten Magnesiumsulfatlösungen.

D Siedepunkt der gesättigten Magnesiumsulfatlösung (108°).

DP Siedepunkte der an Magnesiumsulfat gesättigten Lösungen bei steigendem Gehalt an Kaliumsulfat.

P Siedepunkt von Magnesiumsulfat und Kaliastrakanit (103°).

PQ Siedepunkte der an Kaliastrakanit gesättigten Lösungen.

Q Siedepunkt von Kaliastrakanit und Kaliumsulfat (102°).

QF Siedepunkte der an Kaliumsulfat gesättigten Lösungen bei abnehmendem Gehalt an Magnesiumsulfat.

F Siedepunkt der gesättigten Kaliumsulfatlösung (102°).

FE Siedepunkte der ungesättigten Kaliumsulfatlösungen.

Die durch diese Punkte und Linien gehende Ebene bildet dann die Kochgrenze sämtlicher nicht gesättigten Lösungen und schliesst das ganze räumliche Gebilde nach rechts ab.

In Fig. 49b finden sich einige sehr hübsche Bestätigungen für den Meyerhofferschen Satz, dass bei der Umwandlung die Löslichkeitskurve für den sich am Boden verwandelnden Bestandteil den scharfen Knick zeigt und nicht diejenige des dort anwesend bleibenden Salzes. In K z. B. geht das Heptahydrat des Magnesiumsulfats in Hexahydrat über, während das Kaliumsulfat als Schönit unverändert bestehen bleibt. Dementsprechend zeigt die Magnesiumsulfatlinie $L_1K_1J_1$ den scharfen Knick, während man an der Kaliumsulfatlinie $L_2K_2J_2$ kaum etwas davon wahrnimmt.

Ebenso in H. Hier bleibt das Kaliumsulfat als solches liegen, während Magnesiumsulfat von Schönit in Astrakanit übergeht. Infolgedessen tritt der Knick an der Linie $L_1H_1Q_1$ und nicht an $L_2H_2Q_2$ auf.

Weniger auffallend liegen die Verhältnisse in J, wo das Kaliumsulfat von Schönit in Astrakanit übergeht. Der zu erwartende grössere

Knick liegt thatsächlich im Kaliumsulfatfeld, tritt aber nur wenig hervor, so dass sich erst aus einem Vergleich der Zahlenwerte der zu erwartende Thatbestand herausstellt:

| Temp. | K ₂ SO ₄ | Zunahme pro 1° | MgSO ₄ | Zunahme pro 1° |
|-------|--------------------------------|----------------|-------------------|----------------|
| 47.2° | 9.9 | | 27.9 | |
| 72° | 10.7 | 0.03 | 29 | 0.04 |
| 85° | 10.8 | 0.007 | 29.4 | 0.03 |

B. Umwandlungserscheinungen auf organischem Gebiet.

Obgleich zwischen Umwandlungen auf anorganischem und organischem Gebiet kein prinzipieller Unterschied nachzuweisen ist, begegneten wir doch bei den Untersuchungen organischer Körper einigen Eigentümlichkeiten, die auffallend genug sind, um diesen Erscheinungen einen spezifischen Charakter aufzuprägen und gleichzeitig deren Studium nicht unwesentlich erschweren. Zunächst fiel es schon bei der Umwandlung des Kupfercalciumacetats auf, dass besonders die Bildung des Doppelsalzes aus seinen Bestandteilen sehr langsam verlief. Zwar mögen von Fall zu Fall Differenzen in dieser Beziehung nachzuweisen sein, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass für sämtliche derartigen Erscheinungen auf organischem Gebiet im Grossen und Ganzen ein derartiger träger Verlauf charakteristisch ist.

Ferner verwickeln sich — und das wird sich auch an den nachfolgenden Beispielen zeigen — bei den Kohlenstoffverbindungen die Verhältnisse dadurch ganz wesentlich, dass sehr oft mehrere Umwandlungsmöglichkeiten vorliegen.

Aus diesen beiden Gründen scheiterten z. B. die Untersuchungen von zwei sehr interessanten und dabei ziemlich einfachen Umwandlungen zum Teil oder gänzlich: derjenigen von Cyamelid in Cyanursäure einerseits und von Sulfoharnstoff in Rhodanammonium andererseits. In ersterem Falle¹⁾ verlief der Vorgang zu träge, und im letzteren traten noch mehrere andere Verbindungen auf.

Die Durchführung der nachstehenden Untersuchungen nahm aus eben denselben Gründen mehrere Jahre in Anspruch, und zwar wurde die beim traubensauren Natriumammonium zu erwartende Spaltung in Links- und Rechtstartrat zum Ausgangspunkt gewählt. Daran schloss sich das Studium des entsprechenden Natriumkaliumsalzes, und damit wurde eine Spaltungserscheinung in den Seignettesalzen selbst aufgedeckt, die den Abschluss dieser Arbeiten gebildet hat.

¹⁾ Studien zur chemischen Dynamik von van't Hoff-Cohen. 1896. S. 178.