

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

verschwindet, zur Herstellung einer Konzentrationskette verwenden, deren Strom durch den Ausgleich dieser Differenz veranlasst wird. Die Einrichtung eines derartigen sogenannten Umwandlungselementes kann verschieden sein, je nachdem eine direkte Verbindung der beiden Lösungen einen Konzentrationsausgleich durch Überführung bewirkt oder nicht. Theoretisch ist letzterer Fall der einfachere und deshalb auch oben (S. 29) eingehender abgehandelt worden, während für die praktische Ausführung die andere Anordnung vorzuziehen ist und hier näher besprochen werden soll. Beide Formen stimmen übrigens darin überein, dass der Konzentrationsstrom bei der Umwandlungstemperatur gleich Null wird und darüber hinaus unter Zeichenwechsel wieder auftritt. In der in Fig. 25 abgebildeten und auf S. 29 beschriebenen Vorrichtung ändert sich die Konzentration, indem die beiden Ionen geeigneten Elektroden, dem betreffenden Metall einerseits und der Verbindung des negativen Ions mit Quecksilber andererseits, entnommen werden, während im anderen Gefäß in gleicher Weise Ionenabgabe an dieselben Elektroden stattfindet. Derselbe Konzentrationsausgleich kann auch zu Stande kommen, indem sich eins der beiden Ionen in der angegebenen Weise ausscheidet oder aufgenommen wird und das andere durch einen mit der betreffenden Lösung angefüllten Heber, der beide Abteilungen verbindet, wandert. Man hat dann die Wahl, ob das Metall- oder Säureion zur direkten Abscheidung kommen soll, und es ist bisher immer die letztere Form bei Doppelsalzuntersuchungen zur Anwendung gekommen. Eine solche Kette besteht dann aus zwei Gefäßen von der in Fig. 37 abgebildeten Form, deren jedes ausser der zu untersuchenden Lösung am Boden etwas Quecksilber mit dem darüber geschichteten Quecksilbersalz des betreffenden negativen Ions enthält (z. B. Hg_2SO_4 , wenn es sich um die Untersuchung eines Doppelsulfats wie Astrakanit handelt). Ein gemeinschaftlicher U-förmig gebogenen Heber, welcher die mit der betreffenden Lösung ge-
tränkte Baumwolle aufnimmt, vermittelt die Ionenwanderung.

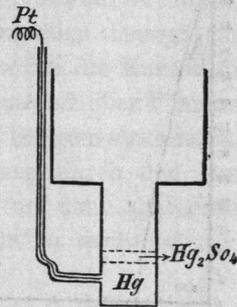


Fig. 37.

Die ganze Versuchsanordnung, bei der es sich nicht um die Messung der elektromotorischen Kräfte, sondern nur um den Nachweis eines Stromes und seiner Richtung und die Bestimmung der zugehörigen Temperatur handelt, ist in Fig. 38 abgebildet. Von der in dem Ostwaldschen Thermostaten T aufgestellten Konzentrationskette O führt eine Leitung nach dem Spiegelgalvanometer G, welches Richtung und Intensität des

Stromes zu messen gestattet. Ausserdem sind in die Leitung noch der Schlüssel S, mit dem man nur während einer Ablesung den Stromkreis

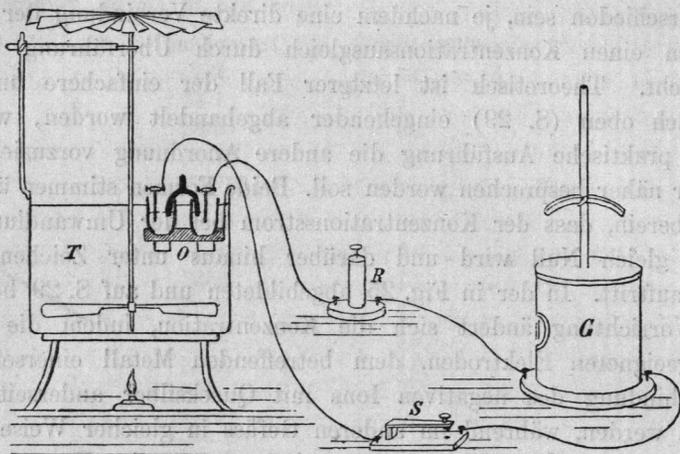


Fig. 38.

schliesst, und ein Kohlenrheostat R nach Engelmann eingeschaltet, um die Ablenkung des Spiegelbildes auf die Skala beschränken zu können.

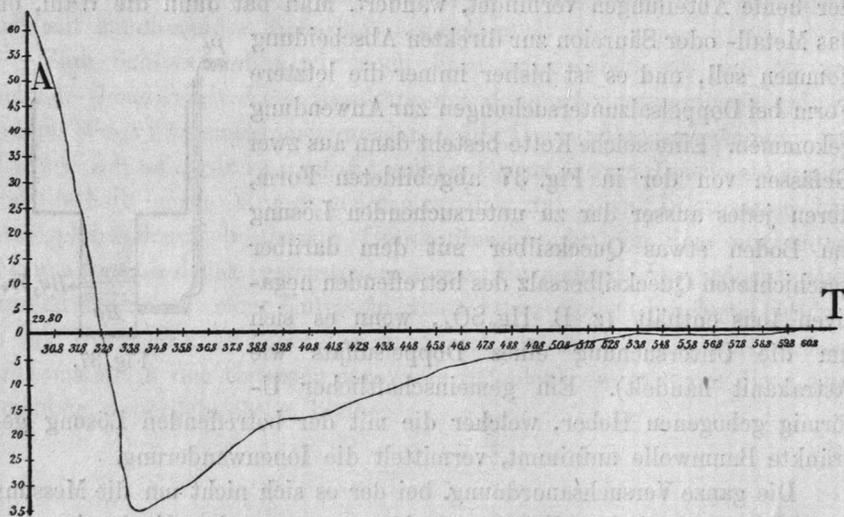


Fig. 39.

Um einen Überblick über die Leistungsfähigkeit dieser Methode zu geben, ist in Fig. 39 der Ausschlag der Nadel graphisch als Funktion der zugehörigen Temperatur dargestellt. Bei dem betreffenden Versuch

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