

Über einige  
doppelte Umsetzungen des als Nebenprodukt  
des Leblanc'schen Sodaverfahrens abfallenden  
Calciumthiosulfates vom Standpunkte des  
Massenwirkungsgesetzes und der Phasenlehre

von

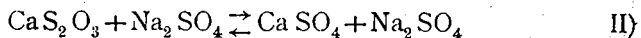
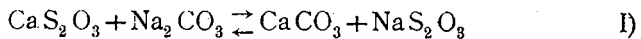
Robert Kremann und Hans Rodemund.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

Bei dem Leblanc-Sodaverfahren wird als Rückstand der Soda-  
laugerei Calciumsulfid erhalten. Die technische Verwertung  
desselben erfolgt in der Weise, daß das Calciumsulfid nach dem  
Mond'schen Verfahren in Calciumthiosulfat übergeführt wird.  
Dieses wird dann mit Natriumcarbonat oder Natriumsulfat nach:

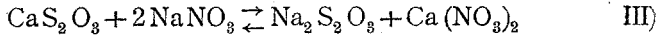


zu doppelter Umsetzung gebracht, um das technisch wichtige  
Natriumthiosulfat zu gewinnen.

Wir haben es uns zur Aufgabe gestellt, einmal unter An-  
wendung des Massenwirkungsgesetzes zu untersuchen, welche  
der beiden oben formulierten Umsetzungen I und II technisch  
vorteilhafter verläuft, sowie die günstigsten Konzentrations-  
und Temperaturbedingungen dieser Reaktion aufzusuchen.

Zum zweiten haben wir die doppelte Umsetzung von  
Calciumthiosulfat mit Natriumnitrat theoretisch untersucht.

Wir ließen uns hiebei von folgendem Gesichtspunkte aus leiten. Während man bei obenerwähnter Umsetzung mit Natriumcarbonat, beziehungsweise Natriumsulfat eine Lösung von Natriumthiosulfat bestimmter Konzentration erhält und als ziemlich wertlose Nebenprodukte Kalk, beziehungsweise Gips, würde bei einer Umsetzung nach

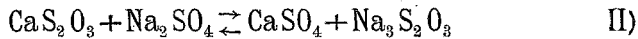
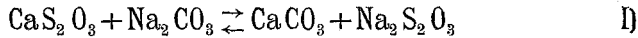


neben dem primär gewünschten Natriumthiosulfat als Nebenprodukt der für die Landwirtschaft bedeutsame Kalksalpeter abfallen.

Während bei den Reaktionen I und II infolge der Schwerlöslichkeit von  $\text{CaCO}_3$  und auch  $\text{CaSO}_4$  praktisch nur die Reaktion in der Lösung zu studieren war, weil ja hier unter allen praktisch realisierbaren Umständen das Calciumsalz ausfällt und Natriumthiosulfat in Lösung verbleibt, steht es bei der Reaktion III der doppelten Umsetzung von vornherein nicht fest, in welchem Sinne die doppelte Umsetzung bei Anwendung äquivalenter Mengen verläuft und welche Bodenkörper auf treten. Beim Studium der Reaktion III wird es sich darum handeln, das reziproke Salzpaar der Reaktion III vom Standpunkte der Phasenlehre zu studieren, die Existenzgebiete der einzelnen hiebei auftretenden Bodenkörper in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur festzulegen und unter Kenntnis derselben allenfalls die technisch günstigsten Versuchsbedingungen der Reaktion III zu diskutieren. Es sei jedoch vorweggenommen, daß eine Umsetzung von Calciumthiosulfat mit Natriumnitrat bei allen in Betracht kommenden Temperaturen nicht durchführbar ist, weil das Löslichkeitsprodukt dieser beiden Salze bei allen Temperaturen stets größer ist als das der beiden anderen Salze des reziproken Salzpaares. Es erscheint daher eine Umsetzung in gedachtem Sinne technisch aussichtslos. Gleichwohl hat das Studium der reziproken Salzpaare theoretisch ein besonderes Interesse gezeitigt, weil hier ein Fall vorliegt, wo aus wässerigen Lösungen es zur Abscheidung eines Tripelsalzes kommt, ohne daß je zwei Komponenten desselben ein binäres Doppelsalz liefern.

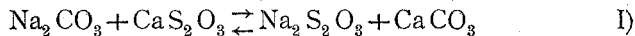
**Experimenteller Teil.**

## I. Die Reaktionen:



vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes.

Betrachten wir zunächst die Reaktion:



Wenn wir festes  $\text{Ca}_2\text{SO}_3$  mit Natriumcarbonatlösung umsetzen, so können wir von vorneherein, unabhängig davon, ob im weiteren Verlaufe  $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sich löst, neben dem ausfallenden  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$  als Bodenkörper annehmen; dann ist die Gleichgewichtsbedingung gegeben durch:

$$K_1 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3'']}{[\text{CO}_3'']}$$

Diese Konstante läßt sich auch theoretisch aus dem Löslichkeitsprodukt bei den entsprechenden Temperaturen berechnen:

$$\text{Es ist } K_1 = \frac{K_1}{K_2}, \text{ wenn } K_1 = [\text{Ca}^{\cdot\cdot}] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3'']$$

$$\text{und } K_2 = [\text{Ca}^{\cdot\cdot}] \cdot [\text{CO}_3''],$$

wo  $K_1$  und  $K_2$  Löslichkeitsprodukte bedeuten.

Ist die Löslichkeit der Calciumverbindungen

$$L_{\text{CaS}_2\text{O}_3} \text{ und } L_{\text{CaCO}_3}$$

so berechnen sich die molekularen Löslichkeiten folgendermaßen:

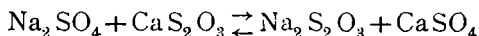
$$[\text{Ca}^{\cdot\cdot}] = [\text{S}_2\text{O}_3''] = L_{\text{CaS}_2\text{O}_3}$$

$$[\text{Ca}^{\cdot\cdot}] = [\text{CO}_3''] = L_{\text{CaCO}_3}$$

und es ist

$$K_1 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{L^2_{\text{CaS}_2\text{O}_3}}{L^2_{\text{CaCO}_3}}$$

In ganz analoger Weise läßt sich für die Reaktion II



die Gleichgewichtsbedingung durch

$$K_{II} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3'']}{[\text{SO}_4'']}$$

darstellen,

Ist  $k_3 = [\text{Ca}^{++}][\text{SO}_4'']$  das Löslichkeitsprodukt von Calciumsulfat und die Löslichkeit von  $\text{CaSO}_4 = L_{\text{CaSO}_4}$ , so gilt analoger Weise:

$$K_{II} = \frac{k_1}{k_3} = \frac{L_{\text{CaS}_2\text{O}_3}^2}{L_{\text{CaSO}_4}^2}$$

Aus den Formeln für  $K_I$  und  $K_{II}$  sehen wir schon, daß die Umsetzung von dem Verdünnungsgrad unabhängig ist, im Gegensatz beispielsweise zu den Kaustizierungsverfahren (ausgenommen den Scheele'schen Ätznatronprozeß).

Wenn wir zur rechnerischen Auswertung von  $K_I$  und  $K_{II}$  übergehen, benötigen wir der Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse von Calciumcarbonat, Calciumsulfat und Calciumthiosulfat bei denjenigen Temperaturen, welche wir für unsere Versuche verwenden. Wir haben die Temperaturen 9° und 25° gewählt: Eine höhere Temperatur zu verwenden, ging nicht an, weil schon bei diesen Temperaturen die Zersetzung des Calciumthiosulfats bei nicht genügend raschem Arbeiten sich bemerkbar zu machen begann. Die Löslichkeitsdaten von Gips und Kalk sind nach Versuchen von Herold<sup>1</sup> einerseits und Leblanc und Novotny<sup>2</sup> anderseits bekannt.

| Temperatur | Löslichkeit in Gramm pro 1 Liter |                     |
|------------|----------------------------------|---------------------|
|            | von $\text{CaSO}_4$ <sup>3</sup> | von $\text{CaCO}_3$ |
| 0°         | 1.76                             | —                   |
| 18         | —                                | 0.0128              |
| 20         | 2.04                             | —                   |
| 70         | 1.89                             | —                   |
| 97         | —                                | 0.0207              |

<sup>1</sup> Herold, Zts. f. Elektr., 11, 417 (1905).

<sup>2</sup> Leblanc u. Novotny, Zts. f. anorg. Chem., 51, 185.

<sup>3</sup> Als Hydrat mit  $2\text{H}_2\text{O}$  als Bodenkörper.

Aus diesen Zahlen lassen sich für die von uns verwendeten Temperaturen folgende Werte extrapolieren, beziehungsweise interpolieren:

| Temperatur | Löslichkeit in Gramm pro 1 Liter |                     |
|------------|----------------------------------|---------------------|
|            | von $\text{CaSO}_4$              | von $\text{CaCO}_3$ |
| 9°         | 1.85                             | 0.013               |
| 25         | 2.0                              | 0.014               |

Die Löslichkeit von Calciumthiosulfat haben wir bestimmt durch Schütteln des früher umkrystallisierten Salzes mit einer bestimmten Menge  $\text{H}_2\text{O}$  bei der bestimmten Temperatur bis zur Sättigung, Fällung des Calciums mit oxalsaurem Ammonium und titrimetrische Bestimmung des oxalsauren Calciums mit Kaliumpermanganat, beziehungsweise direkte Titration mit Jodlösung in einem aliquoten Teil der gesättigten Lösungen. Wir erhielten hiebei die folgenden Resultate:

| Temperatur | Es sind in 100 Teilen Lösung  |
|------------|-------------------------------|
| 9°         | 29.4 $\text{CaS}_2\text{O}_3$ |
| 25         | 34.7                          |

Während wir für  $\text{CaCO}_3$  infolge der geringen Löslichkeit ohne weiters die Ionenkonzentrationen direkt der Löslichkeit gleichsetzen können, muß bei  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  der Dissoziationsgrad des betreffenden Salzes berücksichtigt werden. Für 0° beträgt der Dissoziationsgrad von Gips nach Boyer und Hullet<sup>1</sup> 0.6 in gesättigten Lösungen.

Für Calciumthiosulfat haben wir nach der Methode der Gefrierpunktsdepression den Dissoziationsgrad einer Reihe von Calciumthiosulfatlösungen bestimmt. Beifolgende Tabelle gibt

<sup>1</sup> Z. physik. Chem., 37, 385, und 42, 577; siehe auch van 't Hoff, Ibid. 45, 257.

die Werte der Gefrierpunktsdepressionen in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung, sowie die hieraus berechneten isotonischen Koeffizienten (vorletzte Spalte der Tabelle).

| Konzentration der Lösung<br>Mol Salz im<br>Liter | Gefrierpunkts-<br>depression<br>beobachtet | Depression<br>berechnet bei<br>$\alpha = 0$ | Depression<br>berechnet bei<br>$\alpha = 1$ | $i$  | $\alpha$ |
|--|--|---|---|------|----------|
| 0.5  | 1.075 } i. M.<br>1.065 } 1.070             | 0.93  | 1.86  | 1.72 | 0.72     |
| 0.8  | 1.705 } i. M.<br>1.715 } 1.713             | 1.49  | 2.98  | 1.64 | 0.64     |
| 1.3  | 3.135 } i. M.<br>3.140 } 3.138             | 2.42  | 4.84  | 1.54 | 0.54     |
| 1  | 2  | 3   | 4   | 5    | 6        |

Wir sehen also, daß der Dissoziationsgrad  $\alpha$  in den verwendeten Lösungen bei den betreffenden Gefriertemperaturen rund 0.6 beträgt, also annähernd gleich ist dem Dissoziationsgrad von Gips.

Wenn wir diesen Dissoziationsgrad annähernd auch als für höhere Temperaturen als gültig annehmen, ein Vorgang, der auch von Le blanc und Novotny loc. cit. eingeschlagen wurde, sind alle Daten gegeben, um bei den von uns betrachteten Reaktionen die Gleichgewichtskonstanten und damit die Ausbeute festzulegen.

Aus den oben angegebenen Werten ergab sich die Löslichkeit der drei in Frage kommenden Stoffe, ausgedrückt in 100 Teilen Lösung:

| Temperatur | Löslichkeit in 100 Teilen Lösung von |       |                   |           |               |       |
|------------|--------------------------------------|-------|-------------------|-----------|---------------|-------|
|            | Gips                                 |       | CaCO <sub>3</sub> |           | Ca-Thiosulfat |       |
|            | $L$                                  | $L^2$ | $L$               | $L^2$     | $L$           | $L^2$ |
| 8°         | 0.185                                | 0.034 | 0.0013            | 0.0000017 | 29.34         | 860   |
| 25         | 0.20                                 | 0.040 | 0.0014            | 0.000002  | 34.68         | 1200  |

Infolge der praktischen Gleichheit der Dissöziationsgrade von Calciumsulfat und Calciumthiosulfat fällt der Dissoziationsgrad in Zähler und Nenner heraus und wir erhalten für die Reaktion II:

$$K_{II}^9 = \frac{860 \cdot 136^2}{0 \cdot 034 \cdot 152^2} = 25200 \times 0 \cdot 816 = 20600$$

$$K_{II}^{25} = \frac{1200 \cdot 136^2}{0 \cdot 040 \cdot 152^2} = 38900 \times 0 \cdot 816 = 31700.$$

Für die Reaktion I, die Umsetzung von Calciumthiosulfat mit Natriumcarbonat, ergibt sich:

$$K_I^9 = \frac{0 \cdot 36 \cdot 860 \cdot 100^2}{0 \cdot 0000017 \times 152^2} = 182000000 \times 0 \cdot 439 = 79400000.$$

$$K_I^{25} = \frac{0 \cdot 36 \cdot 1200 \times 100^2}{0 \cdot 000002 \times 152^2} = 216000000 \times 0 \cdot 439 = 94750000.$$

Wir sehen aus diesen Werten, daß theoretisch die Umsetzung mit Calciumcarbonat bezüglich der Ausbeute an Natriumthiosulfat eine weitaus günstigere sein muß. Bezeichnen wir nämlich die Ausbeute als den Quotienten:

$$\frac{100 \times \text{gebildete Natriumthiosulfat}}{\text{gesamtes vorhandenes Natriumsalz}},$$

so ist sie also gegeben durch:

$$\frac{100 [S_2O_3]}{[Na_2]}.$$

Nehmen wir an, es seien von 100 Teilen vorhandenen Natriumsalzes  $x$  Teile zu Thiosulfat umgesetzt worden, so sind die Gleichgewichtskonstanten  $K$  allgemein gegeben durch:

$$\frac{x}{100-x} = K.$$

$K$  wird also immer größer sein, je größer  $x$  ist, und umgekehrt: je größer  $x$  ist, desto größer muß  $K$  werden. Aus dem Vergleich der Werte von  $K_I$  und  $K_{II}$  läßt sich ersehen:

1. daß beim Umsatz von Calciumthiosulfat mit Natriumsulfat  $K$  und damit die Ausbeute kleiner sein muß als beim Umsatz mit Carbonat,

2. sieht man, daß mit steigender Temperatur die Ausbeuten zunehmen müssen.

Bei der quantitativen Ausbeutebereicherung zeigt sich aber, daß bereits beim Umsatz nach der weniger günstigen Reaktion, also mit Natriumsulfat schon praktisch eine 100%ige Ausbeute erreicht werden muß.

Da  $K$  durch  $K = \frac{x}{100-x}$  gegeben ist, so ergibt sich für  $x$ , das ja nach Obigem die Bedeutung der Ausbeute hat, da  $100K = x + Kx$  ist,  $x = \frac{100K}{1+K}$ .

Da 1 gegen  $K$  im Hinblick auf die oben gegebenen Werte von  $K$  im Sinne der Rechnung mit kleinen Größen eine kleine Größe darstellt, können wir  $1 + K = K$  setzen, womit  $x = 100$  wird. Wir kommen also zum Resultat, daß es für die Technik vom Standpunkt der Ausbeute einerlei sein muß, ob wir Calciumsulfat mit Natriumsulfat oder -carbonat umsetzen. Für die Wahl des Verfahrens kommen lediglich ökonomische Gründe in Frage.

Wir haben nun den quantitativen Verlauf der Umsetzungen von Calciumthiosulfat mit Natriumsulfat und Natriumkarbonatlösung mit 0·5, 0·8, beziehungsweise 0·5, 0·8 und 1·3 Mol Salz im Liter studiert, um zu sehen, ob und inwieweit die theoretisch geforderten Ausbeuten sich in der Tat realisieren lassen. Denn es ist eine bekannte Tatsache, daß bei derartigen Umsetzungen nur selten die theoretischen Ausbeuten zu erreichen sind, weil die Krystallkörner des ausfallenden Salzes die Krystallkörner des umzusetzenden Salzes zu umhüllen pflegen. Infolge solcher Umhüllungserscheinungen bleiben die Ausbeuten unter den theoretisch geforderten Werten.<sup>1</sup> Die Methode war folgende: Bestimmte

<sup>1</sup> Vgl. die Erfahrungen von Berl und Austerweil über die Scheel'sche Ätznatronprozesse (Zts. f. Elektr. 13, 165, 107).



Mengen der Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumsulfat bestimmter Konzentration wurden mit der gerade äquivalenten Menge Calciumthiosulfat geschüttelt.<sup>1</sup> Nach zirka 4 Stunden Schütteldauer und dann nach 24 Stunden wurden Proben entnommen und der Thiosulfatgehalt durch Titration mit Jodlösung ermittelt. Die Entnahme zu zwei Zeiten hatte nur den Zweck, festzustellen, inwieweit die Umsetzung mit steigender Schütteldauer weiter zunimmt. Eine längere Schütteldauer schien uns wegen der allfälligen Zersetzung des Thiosulfats untunlich. Im übrigen ergab sich, daß der Umsatz beim längeren Schütteln durch 24 Stunden gegenüber zirka 2- oder 4stündigem Schütteln nur mehr unwesentlich zunimmt. Was die Probenentnahme anlangt, so haben wir zunächst aus den Lösungen nach Absitzen der Bodenkörper von der überstehenden Reaktionsflüssigkeit je  $5\text{ cm}^3$  rasch abpipetiert.

Diesen Vorgang hielten wir jedoch als ungenau nur bei wenigen Versuchen aufrecht und die Probeentnahme eines bestimmten Volumens der Lösung wurde in der Weise vorgenommen, daß ein bestimmtes Volumen der klaren Lösung in einem Pyknometer abgemessen wurde, dessen Inhalt durch Wägung ermittelt worden war und die Pyknometerflüssigkeit zur Titration verwendet wurde. Diese Schüttelproben mit den obenerwähnten Lösungen wurden bei zwei Temperaturen vorgenommen. Andererseits haben wir versucht, auch von der andern Seite her das Gleichgewicht zu erreichen, indem  $0\cdot5$ ,  $0\cdot8$  und  $1\cdot3$  molekuläre Thiosulfatlösungen mit äquivalenten Mengen  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCO}_3$  geschüttelt wurden. In diesem Falle konnten Umhüllungserscheinungen sich nicht bemerkbar machen und es war zu erwarten, daß die  $100\%$ ige Ausbeute an Thiosulfat gut zum Ausdruck kommen würde, d. h., daß also praktisch kein Umsatz zu konstatieren sein würde.

Innerhalb der Versuchsfehler ist dies in der Tat realisiert, indem die Ausbeute von  $99\cdot8$  bis  $100\cdot1\%$  schwankt.

Wir lassen nun unsere Versuche in tabellarischer Übersicht folgen.

---

<sup>1</sup> Ein Überschuß scheint wegen der relativ großen Löslichkeit von Calciumthiosulfat untunlich.

Bevor wir auf die Besprechung der Versuchsergebnisse übergehen, sei nur noch die Ausbeutebestimmung näher diskutiert.

Würde keine Änderung des Krystallwassergehaltes der in Betracht kommenden Stoffe eintreten, würden bei dem von der Theorie geforderten, vollständigen Umsatz für  $5\text{ cm}^3$  der umgesetzten Lösung einer  $0.5$  molekularen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung  $25\text{ cm}^3$   $1/10$ normalen Jodlösung verbraucht. Ebenso für eine  $0.8$  molekulare Lösung  $40\text{ cm}^3$ , für eine  $1.3$  molekulare Lösung  $65\text{ cm}^3$  einer  $1/10$ normalen Jodlösung. Beim Umsatz von Calciumthiosulfat mit Natriumcarbonat wandelt sich ein Bodenkörper mit  $6$  Mol Wasser in einen solchen mit  $0$  Mol Wasser, bei Umsatz mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , da sich statt  $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Gips mit  $2$  Mol Wasser bildet, ein Bodenkörper mit  $6\text{H}_2\text{O}$  in einem solchen mit  $2$  Mol Wasser um.

Im ersten Fall tritt für jedes umgesetzte Mol eine Verdünnung um die  $6$ , im zweiten Fall um die  $4$  Mol Wasser entsprechende Menge Wasser ein. Wenn wir im Hinblick auf die relativ doch geringen Konzentrationsverschiebungen annehmen, daß die weitere Verdünnung der  $0.5$ -,  $0.8$ -,  $1.3$  molekularen Lösungen um diese geringen Beträge von keiner so großen Kontraktion oder Dilatation begleitet ist, als daß wir diese Volumänderungen nicht vernachlässigen könnten, können wir sagen: Bei einem Umsatz der  $1/10$  molaren Lösung entsprechenden Menge treten

bei Umsatz mit Carbonat  $0.0108\text{ cm}^3$  Wasser auf  $1\text{ cm}^3$  Lösung dazu,

bei Umsatz mit Sulfat  $0.0072\text{ cm}^3$  Wasser auf  $1\text{ cm}^3$  Lösung dazu.

Da  $50\text{ cm}^3$  zum Umsatz gebracht wurden, vermehrt sich das Volumen von  $50\text{ cm}^3$

$$\text{in } 0.5\text{ molarer Lösung um } 0.0108 \times 5.50 = 2.70\text{ cm}^3$$

$$\text{» } 0.8 \text{ » » » } 0.0108 \times 8.50 = 4.32$$

$$\text{» } 1.3 \text{ » » » } 0.0108 \times 13.50 = 7.02$$

beim Umsatz mit Natriumcarbonat,

$$\text{in } 0.5\text{ molarer Lösung um } 0.0072 \times 5.50 = 1.80$$

$$\text{» } 0.8 \text{ » » » } 0.0072 \times 8.50 = 2.88$$

$$\text{» } 1.3 \text{ » » » } 0.0072 \times 13.50 = 4.68$$

beim Umsatz mit Natriumsulfat.

Im Verhältnis dieser Verdünnung werden auch statt der erwarteten 25, 40 und  $65 \text{ cm}^3$  je nach den obigen Verhältnissen geringere Werte zu erwarten sein. Es ergibt sich folgende maximale Ausbeute bei vollständigem Umsatz in einer  $\frac{1}{10}$ normalen Lösung, wenn je  $5 \text{ cm}^3$  zur Analyse entnommen werden:

|  | In 0.5 normale<br>Lösung<br>statt $a = 25 \text{ cm}^3$ | In 0.8 normale<br>Lösung<br>statt $a = 40 \text{ cm}^3$ | In 1.3 normale<br>Lösung<br>statt $a = 65 \text{ cm}^3$ |
|--|---|---|---|
| Bei Umsatz<br>mit $\text{NaCO}_3$          | $b = 23.7$  | $b = 36.35$   | $b = 57.0$  |
| Bei Umsatz<br>mit $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | $b = 24.15$   | $b = 37.9$  | $b = 59.5$  |

Bei den Versuchen, das Gleichgewicht von der andern Seite her zu erreichen, können wir allfällige Konzentrationsveränderungen der oben besprochenen Art vernachlässigen, da ja einmal der Umsatz überhaupt praktisch gleich Null ist, und wir können als theoretische Werte des maximalen Umsatzes 25, 40,  $65 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$ normaler Lösung ansprechen. Kommen statt  $5 \text{ cm}^3$ , wie bei den meisten Versuchen  $4.644 \text{ cm}^3$  zur Analyse, so ändern sich die oben angegebenen Zahlen im Verhältnisse  $\frac{4.644}{5}$ .

5

|  | In 0.5 normale<br>Lösung<br>statt $a = 23.2 \text{ cm}^3$ | In 0.8 normale<br>Lösung<br>statt $a = 37.2 \text{ cm}^3$ | In 1.3 normale<br>Lösung<br>statt $a = 60.4 \text{ cm}^3$ |
|--|---|---|---|
| Bei Umsatz<br>mit $\text{NaCO}_3$          | $b = 22.0$  | $b = 34.2$  | $b = 52.8$  |
| Bei Umsatz<br>mit $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | $b = 22.4$  | $b = 35.2$  | $b = 55.2$  |

Die Ausbeuten an Natriumthiosulfat ergeben sich also nach dieser Darlegung aus dem Quotienten  $= 100 \frac{b}{a}$ , wo  $a$  und  $b$  den in obigen Tabellen angegebenen Zahlenwerten in Kubikzentimeter einer  $\frac{1}{10}$ normalen Lösung entsprechen.

## I. Versuche mit 0·5molaren Lösungen.

a) Schütteltemperatur 9° C. Zur Analyse entnommen je 5 cm<sup>3</sup> der Reaktionsflüssigkeit.

| 50 cm <sup>3</sup> einer 0·5molaren Lösung von | Wurden geschüttelt mit Gramm von                  | 5 cm <sup>3</sup> Reaktionsflüssigkeit entnommen nach Stunden | Entsprachen cm <sup>3</sup> $\frac{n}{10}$ J: | Ausbeute in Prozent |
|--|---|---|---|---------------------|
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                | 6·505 g<br>CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6 aq. | 4   | 22·99   | 97·0                |
|  |   | 24  | 22·90   | 96·7                |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                |   | 4   | 23·47   | 97·0                |
|  |   | 24  | 23·56   | 97·2                |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2·500 g<br>CaCO <sub>3</sub>                      | 4   | 24·50   | 98·0                |
|  |   | 24  | 24·60   | 98·5                |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 4·300 g<br>CaSO <sub>4</sub> 2 aq.                | 4   | 24·50   | 98·0                |
|  |   | 24  | 24·50   | 98·0                |

b) Schütteltemperatur 9° C. Zur Analyse entnommen je 4·644 cm<sup>3</sup> der Reaktionsflüssigkeit.

| 50 cm <sup>3</sup> einer 0·5molaren Lösung von | Wurden geschüttelt mit Gramm von                 | 5 cm <sup>3</sup> Reaktionsflüssigkeit entnommen nach Stunden | Entsprachen cm <sup>3</sup> $\frac{n}{10}$ J: | Ausbeute in Prozent |
|--|--|---|---|---------------------|
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                | 6·505 g<br>CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq. | 24  | 21·20   | 96·5                |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                |  | 24  | 21·91   | 97·5                |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2·500 g<br>CaCO <sub>3</sub>                     | 24  | 23·06   | 99·5                |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>                | 4·300 g<br>CaSO <sub>4</sub> 2 aq.               | 24  | 23·10   | 99·6                |

c) Schütteltemperatur 25° C. Zur Analyse entnommen je 4·644  $cm^3$  Reaktionsflüssigkeit.

| 40 $cm^3$ einer 0·5molaren Lösung von | Wurden geschüttelt mit Gramm von | 4·644 $cm^3$ Reaktionsflüssigkeit entnommen nach Stunden | Entsprachen $cm^3 \frac{n}{10} J$ : | Ausbeute in Prozent |
|---------------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------|
| $Na_2CO_3$                            | 5·204 g                          | 2  | 21·72                               | 98·5                |
|                                       | $CaS_2O_3$ 6 aq.                 | 22   | 21·72                               |                     |
| $Na_2SO_4$                            | 5·204 g                          | 2  | 22·19                               | 99·0                |
|                                       | $CaS_2O_3$ 6 aq.                 | 22   | 22·18                               |                     |
| $Na_2S_2O_3$                          | 2·00 g                           | 2  | 23·21                               | 100·0               |
|                                       | $CaCO_3$                         | 22   | 23·21                               |                     |
| $Na_2S_2O_3$                          | 3·44 g                           | 2  | 23·14                               | 97·7                |
|                                       | $CaSO_4$ 2 aq.                   | 22   | 23·14                               |                     |

## II. Versuche mit 0·8molaren Lösungen.

a) Schütteltemperatur 9° C. Zur Analyse entnommen je 4·644  $cm^3$  der Reaktionsflüssigkeit.

| 50 $cm^3$ einer 0·8molaren Lösung von | Wurden geschüttelt mit Gramm von | 4·644 $cm^3$ Reaktionsflüssigkeit entnommen nach Stunden | Entsprachen $cm^3 \frac{n}{10} J$ : | Ausbeute in Prozent |
|---------------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------|
| $Na_2CO_3$                            | 10·408 g                         | 4  | 33·60                               | 98·2                |
|                                       | $CaS_2O_3$ 6 aq.                 | 24   | 33·99                               | 99·4                |
| $Na_2SO_4$                            | 10·408 g                         | 4  | 34·61                               | 98·5                |
|                                       | $CaS_2O_3$ 6 aq.                 | 24   | 34·77                               | 98·5                |
| $Na_2S_2O_3$                          | 4·00 g                           | 4  | 37·06                               | 99·7                |
|                                       | $CaCO_3$                         | 24   | 37·12                               | 99·8                |
| $Na_2S_2O_3$                          | 6·884 g                          | 4  | 37·00                               | 99·5                |
|                                       | $CaSO_4$ 2 aq.                   | 24   | 37·10                               | 99·8                |

b) Schütteltemperatur 25° C. Zur Analyse entnommen je 4·644  $cm^3$  der Reaktionsflüssigkeit.

| 50 $cm^3$ einer 0·8molaren Lösung von | Wurden geschüttelt mit Gramm von | 4·644 $cm^3$ Reaktionsflüssigkeit entnommen nach Stunden | Entsprachen $cm^3 \frac{n}{10} J$ : | Ausbeute in Prozent |
|---------------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------|
| $Na_2CO_3$                            | 10·408 g                         | 2  | 33·73                               | 98·6                |
|                                       | $CaS_2O_3$ 6 aq.                 | 22   | 33·97                               | 99·5                |
| $Na_2SO_4$                            | 10·408 g                         | 2  | 34·81                               | 98·8                |
|                                       | $CaS_2O_3$ 6 aq.                 | 22   | 34·84                               |                     |
| $Na_2S_2O_3$                          | 4·00 g                           | 2  | 37·25                               | 100·1               |
|                                       | $CaCO_3$                         | 22   | 37·25                               | 100·1               |
| $Na_2S_2O_3$                          | 6·884 g                          | 2  | 37·21                               | 100·1               |
|                                       | $CaSO_4$ 2 aq.                   | 22   | 37·20                               | 100·0               |

### III. Versuche mit 1·3molaren Lösungen.<sup>1</sup>

a) Schütteltemperatur 9° C. Zur Analyse entnommen je 4·644  $cm^3$  der Reaktionsflüssigkeit.

| 50 $cm^3$ einer 1·3molaren Lösung von | Wurden geschüttelt mit Gramm von | 4·644 $cm^3$ Reaktionsflüssigkeit entnommen nach Stunden | Entsprachen $cm^3 \frac{n}{10} J$ : | Ausbeute in Prozent |
|---------------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------|
| $Na_2CO_3$                            | 16·913 g                         | 4  | 51·55                               | 97·8                |
|                                       | $CaS_2O_3$ 6 aq.                 | 22   | 51·61                               | 98·0                |
| $Na_2S_2O_3$                          | 6·5 g                            | 4  | 60·31                               | 99·9                |
|                                       | $CaCO_3$                         | 22   | 60·31                               | 99·9                |
| $Na_2S_2O_3$                          | 11·187 g                         | 4  | 60·20                               | } 99·8              |
|                                       | $CaSO_4$ 2 aq.                   | 22   | 60·20                               |                     |

<sup>1</sup> Hier mußte die  $Na_2SO_4$ -Lösung ausgeschieden werden, weil sich eine bei der verwendeten Temperatur stabile  $Na_2SO_4$ -Lösung nicht herstellen ließ, sondern Bodenkörper sich ausschied.

b) Schütteltemperatur 25° C. Zur Analyse entnommen je 4·644 cm<sup>3</sup> der Reaktionsflüssigkeit.

| 40 cm <sup>3</sup> einer 1·3molaren Lösung von | Wurden geschüttelt mit Gramm von                 | 4·644 cm <sup>3</sup> Reaktionsflüssigkeit entnommen nach Stunden | Entsprachen cm <sup>3</sup> $\frac{n}{10}$ J. | Ausbeute in Prozent |
|--|--|---|---|---------------------|
| NaCO <sub>3</sub>                              | 13·53 g<br>CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq. | 4   | 51·59   | 98·0                |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 5·20 g<br>CaCO <sub>3</sub>                      | 4   | 60·20   | 99·8                |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 8·95 g<br>CaSO <sub>4</sub> 2 aq.                | 4   | 60·20   | 99·8                |

Überblicken wir das in den Tabellen niedergelegte Zahlenmaterial, so sehen wir folgendes:

1. Bei der Umsetzung von Calciumthiosulfat mit Natriumcarbonat sowohl als mit Natriumsulfat blieben die beobachteten Ausbeuten um 2 bis 3% hinter den theoretisch gefundenen zurück, wofür wir vor allem die oberwähnten Umhüllungserscheinungen verantwortlich machen möchten.

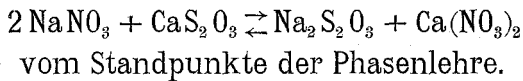
2. Bei der entgegengesetzten zum Gleichgewicht führenden Reaktion wird die theoretische Ausbeute von 100% in einzelnen Fällen vollkommen, in anderen bis auf  $\frac{3}{10}$  bis  $\frac{1}{10}$  % erreicht. Im letzteren Falle dürfte es sich teils um experimentelle Fehler, teils möglicherweise um Adsorptionserscheinungen des gelösten Salzes durch den Bodenkörper handeln.

3. Im allgemeinen scheinen bei Umsetzen von Calciumthiosulfat mit NaCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Ausbeuten bei hoher Temperatur etwas besser. Wenngleich dies eine Forderung der Theorie ist, so kann in unseren Beobachtungen dies nicht als Folge aus der Theorie angesehen werden, da ja die Ausbeute infolge Umhüllungserscheinung überhaupt die theoretische Ausbeute nicht erreicht, sondern zurückgeführt wird auf die Tatsache, daß bei höherer Temperatur infolge größerer

Löslichkeit der ausfallende Bodenkörper und Lösungsgeschwindigkeit des Calciumthiosulfat die Umhüllungserscheinungen weniger ins Gewicht fallen.

4. Auf ähnliche Gründe ist auch der Umstand zurückzuführen, daß bei einigen Versuchen die Umsetzung mit  $\text{NaSO}_4$  günstigere Ausbeuten gibt als die Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## II. Die Umsetzung



Zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse des vorliegenden Systems  $2\text{NaNO}_3 + \text{CaS}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  wählten wir die Temperaturen von  $9^\circ$  und  $25^\circ$ . Wir ermittelten zunächst die Löslichkeitsverhältnisse bei den reinen Salzen, sofern sie nicht schon aus Literaturangaben zu entnehmen sind, sodann die Löslichkeitsverhältnisse je zweier gleichioniger Salze und schließlich die Löslichkeit der möglichen Kombinationen dreier Salze.

Die experimentelle Anordnung war die folgende: Von den betreffenden Salzen, beziehungsweise den Salzkombinationen wurden solche Mengen abgewogen und mit solchen Mengen Wasser geschüttelt, daß stets ein, zwei, oder auch drei Salze als Bodenkörper vorlagen.

Was die Bestimmung der Löslichkeit anlangt, so wurden, nachdem durch 24 stündiges Schütteln Sättigung an dem betreffenden Bodenkörper eingetreten war, bei der Versuchstemperatur das Reaktionsgemisch absitzen gelassen und durch ein weites Glasrohr eine bestimmte Menge der klaren Lösung aufgesaugt. Das Glasrohr trug an dem in die Lösung eingetauchten Ende unterhalb einer Einschnürung ein Wattefilter, um beim Aufsaugen der Lösung eventuell mitgerissene Bodenkörperkrystalle zurückzuhalten. Die klare abgesaugte Lösung wurde nun rasch in ein gewogenes, geschlossenes Wägegöläschen übergossen und das Gewicht der so abgessenen Lösung bestimmt. Dieser Anteil der Lösung wurde nun analysiert. In einzelnen Fällen, wo der Bodensatz sehr stark breiig war, konnte jedoch nur durch Abnutschen bei der bestimmten



Temperatur genügend Lösung zur Analyse entnommen werden. Dies war jedoch nur bei einigen Versuchen mit drei Salzen bei 9° nötig. Was die Analyse anlangt, so wurde in aliquoten Teilen einzelner Lösungen

der Calciumgehalt durch Fällen mit oxalsaurem Ammon und Titration der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat,

der Thiosulfatgehalt durch Titration mit Jodlösung,

der Natriumgehalt nach Ausfällung des allenfalls vorhandenen Calciums und Abrauchen der Lösung mit Schwefelsäure und Wägen des Rückstandes als  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ermittelt.

Der Nitratgehalt ergibt sich implizite aus den übrigen drei Gehaltsbestimmungen, bei der Löslichkeit nur je zweier Salze auch aus zwei obigen Gehaltsbestimmungen.

Wir lassen nun zunächst die von uns ermittelten Löslichkeitsdaten bei Sättigung an je zwei gleichionigen Salzen bei 25° und bei 9° einschließlich der Löslichkeitsverhältnisse der reinen Salze tabellarisch folgen.

Die Bedeutung der einzelnen Spalten ist aus den Kapitelüberschriften ohne weiters verständlich.

Zur graphischen Darstellung unserer Versuchsergebnisse bedienen wir uns nach Löwenherz-Meyerhoffer-van't Hoff eines Raumkoordinatensystems aus vier Koordinatenachsen, die wie die vier Kanten eines regulären Oktaeders, dessen Spitze nach abwärts gerichtet ist, gezogen sind. Die Projektion unseres Raumkoordinatensystems ist dann in bekannter Weise durch vier in einem Punkt (Projektion der Oktaederdreiecke) je unter einem Winkel von je 90° zusammenstoßenden Geraden gegeben, auf denen die Löslichkeiten der vier in Betracht kommenden Salze aufzutragen sind. In dieser Darstellungsweise sind die Löslichkeitsverhältnisse bei 25° und 9° in den Fig. 1 und 2 eingezeichnet.

Diskutieren wir die Löslichkeitsverhältnisse je zweier Salze an der Hand dieser Diagramme. Die nachstehenden Punkte haben folgende Bedeutung.

Tabelle I.

System:  $\text{NaNO}_3$  :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  bei  $25^\circ \text{C}$ .

| Versuchsnummer | Eingewogen      |   |                      |                 |                            |                              | Aufgefüllt auf $\text{cm}^3$ | $n \text{ cm}^3$ geben |                             | In 100 Teilen Lösung sind                        |                 |                            |                                      | Bodenkörper |  |
|----------------|-----------------|---|----------------------|-----------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------------|--|-----------------|----------------------------|--------------------------------------|-------------|--|
|                | $\text{NaNO}_3$ | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | Anhydr. Salz    |                            | Gesamt- $\text{H}_2\text{O}$ |                              | Zur Analyse entnommen  | $\text{Na}_2\text{SO}_4$    | $\frac{1}{10} n, \text{KMnO}_4$<br>Titer 0.99118 | $\text{NaNO}_3$ | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{Na}(\text{NO}_3) \text{ Mol}$ |             | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ Mol}$ |
|                |                 |   |                      | $\text{NaNO}_3$ | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ |                              |                              |                        |                             |  |                 |                            |                                      |             |  |
| $g$            |                 |   |                      |                 |                            |                              |                              |                        |                             |  |                 |                            |                                      |             |  |
| 1.             | 26.68           | 10.03   | 20.62                | 26.68           | 6.97                       | 23.68                        | 8.8840                       | 100                    | $20 \text{ cm}^3$<br>0.5380 | $20 \text{ cm}^3$<br>31.70                       | 36.12           | 14.61                      | 0.2124                               | 0.0885      | $\text{NaNO}_3$                        |
| 2.             | 25.70           | 20.27   | 17.52                | 25.70           | 14.09                      | 23.70                        | 8.3715                       | 100                    | $20 \text{ cm}^3$<br>0.3510 | $20 \text{ cm}^3$<br>55.32                       | 24.98           | 26.91                      | 0.1469                               | 0.1640      | $\text{NaNO}_3$                        |
| 3.             | 25.30           | 29.99   | 14.70                | 25.30           | 20.84                      | 23.85                        | 11.7915                      | 250                    | $40 \text{ cm}^3$<br>0.3070 | $40 \text{ cm}^3$<br>86.43                       | 19.48           | 37.31                      | 0.1146                               | 0.2274      | $\text{NaNO}_3$                        |

|    |       |       |      |       |       |       |         |     |                                     |                                     |       |       |        |        |  |
|----|-------|-------|------|-------|-------|-------|---------|-----|-------------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|--------|--------|--|
| 4. | 7·10  | 46·37 | 6·50 | 7·10  | 32·23 | 20·64 | 12·1675 | 250 | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>0·1740 | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>127·20 | 10·70 | 53·22 | 0·0629 | 0·3243 | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 aq.                      |
| 5. | 14·00 | 46·00 | 6·20 | 14·00 | 31·96 | 20·24 | 10·9375 | 250 | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>0·1735 | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>112·6  | 11·88 | 52·40 | 0·0699 | 0·3193 | NaNO <sub>3</sub>  |
| 6. | 20·43 | 46·11 | 6·10 | 20·43 | 32·04 | 20·17 | 9·4128  | 100 | 20 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>0·1985 | 20 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>121·9  | 12·08 | 52·73 | 0·0710 | 0·3213 | NaNO <sub>3</sub><br>Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 aq. |
| 7. | 3·24  | 46·54 | 6·00 | 3·24  | 32·34 | 20·20 | 11·2555 | 100 | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>0·2737 | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>300·0  | 7·25  | 54·58 | 0·0426 | 0·3308 | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 aq.                      |

Tabelle II.

System:  $\text{NaNO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_3$  bei  $25^\circ \text{C}$ .

| Versuchsnummer | Eingewogen      |   |                      |                 |                                   |                              | Aufgefüllt auf $\text{cm}^3$ | n $\text{cm}^3$ geben |                             | In 100 Teilen Lösung sind  |                          |  |                     | Bodenkörper |  |
|----------------|-----------------|---|----------------------|-----------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------------|--|--------------------------|--|---------------------|-------------|--|
|                | $\text{NaNO}_3$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | Anhydr. Salz    |                                   | Gesamt- $\text{H}_2\text{O}$ |                              | Zur Analyse entnommen | $\text{NaSO}_3$ $\delta$    | Jodlösung Titer: $1.0131 \text{ cm}^3$ in Bezug auf $1/10 \text{ n}$ . | $\text{NaNO}_3$ $\delta$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $\delta$ | $\text{NaNO}_3$ Mol |             | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Mol                      |
|                |                 |   |                      | $\text{NaNO}_3$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |                              |                              |                       |                             |  |                          |  |                     |             |  |
| 8.             | 25.82           | 9.54  | 20.2                 | 25.82           | 6.08                              | 23.66                        | 9.6696                       | 100                   | $20 \text{ cm}^3$<br>0.7935 | $20 \text{ cm}^3$<br>15.35   | 35.42                    | 12.72                                      | 0.2083              | 0.0639      | $\text{NaNO}_3$  |
| 9.             | 25.12           | 19.09   | 17.0                 | 25.12           | 12.16                             | 23.93                        | 8.2243                       | 100                   | $20 \text{ cm}^3$<br>0.7074 | $20 \text{ cm}^3$<br>24.88   | 25.40                    | 24.25                                      | 0.1494              | 0.1533      | $\text{NaNO}_3$  |
| 10.            | 25.14           | 28.10   | 13.5                 | 28.14           | 17.90                             | 23.70                        | 8.1555                       | 250                   | $40 \text{ cm}^3$<br>0.5885 | $40 \text{ cm}^3$<br>25.98   | 19.66                    | 31.91                                      | 0.1156              | 0.2018      | $\text{NaNO}_3$<br>$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq. |

|     |       |       |      |       |       |       |        |     |                                     |       |       |        |        |  |
|-----|-------|-------|------|-------|-------|-------|--------|-----|-------------------------------------|-------|-------|--------|--------|--|
| 11. | 7·64  | 37·78 | 12·0 | 7·64  | 24·07 | 25·71 | 8·3475 | 250 | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>0·5850 | 18·02 | 32·83 | 0·1060 | 0·2076 | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            |
| 12. | 14·69 | 37·54 | 12·1 | 14·69 | 23·92 | 25·72 | 7·9691 | 250 | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>0·5850 | 20·58 | 31·93 | 0·1211 | 0·2019 | NaNO <sub>3</sub><br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq. |
| 13. | 21·12 | 37·68 | 12·2 | 21·12 | 24·01 | 25·87 | 8·4150 | 125 | 30 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>0·9060 | 19·12 | 31·43 | 0·1124 | 0·1987 | NaNO <sub>3</sub><br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq. |
| 14. | 24·03 | 34·52 | 13·5 | 24·03 | 21·99 | 26·03 | 7·4281 | 100 | 20 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>0·6780 | 20·25 | 31·97 | 0·1191 | 0·2022 | NaNO <sub>3</sub><br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq. |
| 15. | 3·11  | 38·00 | 12·0 | 3·11  | 24·21 | 25·79 | 7·4871 | 250 | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>0·4792 | 4·33  | 40·50 | 0·0255 | 0·2562 | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.                      |

Tabelle III.

System:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CaS}_2\text{O}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

| Versuchsnummer | Eingewogen   |  |                      |                  |                              |   | Aufgefüllt auf $\text{cm}^3$                     |                            | $n \text{ cm}^3$ geben    |                            | In 100 Teilen Lösung sind |                            |                          |        | Bodenkörper  |
|----------------|--|--|----------------------|------------------|------------------------------|---|--|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|--------|--|
|                | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | Zur Analyse ent- |                              | 1/10 n. $\text{KMnO}_4$ Titer:<br>0.99118 $\text{cm}^3$ | 1/10 n. Jodlösung<br>Titer: 1.0881 $\text{cm}^3$ | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{CaS}_2\text{O}_3$  | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{CaS}_2\text{O}_3$  | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ |        |  |
|                |  |  |                      | Anhydr. Salz     | Gesamt- $\text{H}_2\text{O}$ |   |  |                            |                           |                            |                           |                            |                          |        |  |
| $g$            |  |  |                      |                  |                              |   |  |                            |                           |                            |                           |                            |                          |        |  |
| 16.            | 42.63  | 8.08   | 5.0                  | 29.62            | 4.72                         | 21.37   | 4.5527   | 100                        | 20 $\text{cm}^3$<br>67.2  | 20 $\text{cm}^3$<br>5.00   | 50.25                     | 9.10                       | 0.3062                   | 0.0598 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq.                                   |
| 17.            | 42.62  | 16.65  | 5.0                  | 29.61            | 9.73                         | 24.93   | 3.6850   | 100                        | 20 $\text{cm}^3$<br>54.28 | 5.78                       | 45.92                     | 13.0                       | 0.2799                   | 0.0854 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq.<br>$\text{CaS}_2\text{O}_3$ 6 aq. |
| 18.            | 20.30  | 30.16  | 5.0                  | 14.10            | 17.63                        | 23.72   | 3.7096   | 125                        | 30 $\text{cm}^3$<br>60.38 | 7.93                       | 39.64                     | 14.76                      | 0.2415                   | 0.0970 | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ 6 aq.                                     |

|     |       |       |      |       |       |       |         |     |  |  |       |                |        |                  |   |
|-----|-------|-------|------|-------|-------|-------|---------|-----|--|--|-------|----------------|--------|------------------|---|
| 19. | 10·16 | 30·53 | 10·0 | 7·05  | 17·82 | 25·82 | 4·1047  | 250 | 50 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>45·55                     | 50 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>11·78                       | 19·51 | 23·78          | 0·1213 | 0·1563           | CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq.   |
| 20. | 42·59 | 29·05 | 7·5  | 29·60 | 16·98 | 32·56 | 3·4115  | 100 | 20 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>48·45<br>Titer:<br>0·9921 | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>12·23                       | 42·93 | 13·83          | 0·2616 | 0·0909           | CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq.   |
| 21. | 58·50 | 4·01  | 7·5  | 40·65 | 2·34  | 26·82 | 10·1787 | 250 | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>117·35                    | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>4·20                        | 54·03 | 4·27           | 0·3293 | 0·0281           | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 aq. |
| 22. | 15·00 | 30·00 | 7·0  | 10·42 | 17·54 | 24·04 | 7·6537  | 250 | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>75·90                     | 40 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>12·63                       | 32·01 | 17·09          | 0·1950 | 0·1122           | CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq.   |
| 23. | 5·00  | 30·04 | 10·0 | 3·47  | 17·56 | 24·01 | 6·7245  | 125 | 20 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>53·32                     | 20 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>19·38                       | 8·15  | 29·85          | 0·0497 | 0·1961           | CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq.   |
| 24. | —     | 40·00 | 15·0 | —     | 23·38 | 31·62 | 6·3192  | 100 | 20 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>85·70                     | 20 <i>cm</i> <sup>3</sup><br>CaSO <sub>4</sub><br>0·5780 | —     | 34·69<br>34·67 | —      | 0·2279<br>0·2278 | CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq.   |

Tabelle IV.

System:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  :  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

| Versuchsnummer | Eingewogen  |  |                      |                                   |                          |                              | Aufgefüllt auf $\text{cm}^3$ | n $\text{cm}^3$ geben |                               | In 100 Teilen Lösung sind                                       |                                     |                            |                                       | Bodenkörper          |  |
|----------------|---|--|----------------------|-----------------------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------------|---|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
|                | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | Anhydr. Salz                      |                          | Gesamt- $\text{H}_2\text{O}$ |                              | Zur Analyse entnommen | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ g    | $\frac{1}{10}$ n. $\text{KMnO}_4$ Titer: $0.99118 \text{ cm}^3$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ g | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ g | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Mol |                      | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ Mol   |
|                |   |  |                      | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ |                              |                              |                       |                               |   |                                     |                            |                                       |                      |  |
| 25.            | 34.08   | 8.50   | 5.1                  | 21.71                             | 4.97                     | 21.00                        | 5.0352                       | 100                   | $40 \text{ cm}^3$<br>$0.5653$ | $40 \text{ cm}^3$<br>$49.20$                                    | 31.24                               | 18.43                      | $18.43 \cdot 0.1976$                  | $18.43 \cdot 0.1211$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.  |
| 26.            | 34.10   | 16.22  | 5.00                 | 21.73                             | 9.25                     | 24.34                        | 6.8289                       | 250                   | $80 \text{ cm}^3$<br>$0.5929$ | $80 \text{ cm}^3$<br>$58.90$                                    | 30.19                               | 20.33                      | $20.33 \cdot 0.1909$                  | $20.33 \cdot 0.1336$ | $\left. \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 5 aq.} \\ \text{CaS}_2\text{O}_3 \text{ 6 aq.} \end{array} \right\}$ |
| 27.            | 20.02   | 30.43  | 10.0                 | 12.76                             | 17.78                    | 29.91                        | 4.8266                       | 100                   | $40 \text{ cm}^3$<br>$0.4453$ | $40 \text{ cm}^3$<br>$54.8$                                     | 15.67                               | 21.41                      | $21.41 \cdot 0.1624$                  | $21.41 \cdot 0.1406$ | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ 6 aq.   |



|     |       |       |      |       |       |       |        |     |                     |                               |       |       |        |        |                    |
|-----|-------|-------|------|-------|-------|-------|--------|-----|---------------------|-------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------------------|
| 28. | 10.20 | 30.21 | 10.1 | 6.49  | 17.66 | 26.36 | 5.2246 | 125 | 40 $cm^3$<br>0.2755 | 40 $cm^3$<br>55.8             | 18.34 | 25.18 | 0.1160 | 0.1654 | $CaS_2O_3$ 6 aq.   |
| 29. | 34.52 | 29.02 | 15.5 | 21.99 | 16.96 | 40.09 | 3.5465 | 100 | 40 $cm^3$<br>0.3572 | 40 $cm^3$<br>Titer:<br>0.9921 | 28.03 | 21.19 | 0.1773 | 0.1391 | $CaS_2O_3$ 6 aq.   |
| 30. | 34.50 | 30.00 | 15.0 | 21.98 | 17.54 | 39.98 | 7.5262 | 250 | 80 $cm^3$<br>0.6110 | 80 $cm^3$<br>67.50            | 28.24 | 21.14 | 0.1785 | 0.1389 | $CaS_2O_3$ 6 aq.   |
| 31. | 33.93 | 3.80  | 5.0  | 21.62 | 2.22  | 18.89 | 4.7225 | 100 | 60 $cm^3$<br>0.8920 | 60 $cm^3$<br>43.6             | 35.04 | 11.61 | 0.2216 | 0.0763 | $Na_2S_2O_3$ 5 aq. |
| 32. | 4.60  | 33.60 | 10.0 | 2.93  | 19.63 | 25.64 | 6.1822 | 100 | 60 $cm^3$<br>0.3080 | 60 $cm^3$<br>146.0            | 9.24  | 29.69 | 0.0584 | 0.1950 | $CaS_2O_3$ 6 aq.   |

Tabelle V.

System:  $\text{NaNO}_3 : \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  bei 9° C.

| Versuchsnummer | Eingewogen      |  |                      |  |                              | Zur Analyse entnommen | Aufgefüllt auf $\text{cm}^3$ | In $\text{cm}^3$ geben     |                             | In 100 Teilen Lösung sind    |                     |                                |                     | Bodenkörper |   |
|----------------|-----------------|--|----------------------|--|------------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|-------------|---|
|                | $\text{NaNO}_3$ | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | Anhydr. Salz<br>$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | Gesamt- $\text{H}_2\text{O}$ |                       |                              | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ g | $\text{NaNO}_3$ g           | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ g | $\text{NaNO}_3$ Mol | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Mol | $\text{NaNO}_3$ Mol |             | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Mol                      |
| 1.             | 2·50            | 44·00  | 6·0                  | 2·50                                       | 30·58                        | 19·42                 | 5·9311                       | 50                         | $20 \text{ cm}^3$<br>0·1886 | $20 \text{ cm}^3$<br>138·50  | 9·51                | 47·51                          | 0·05359             | 0·2896      | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq.                    |
| 2.             | 10·00           | 44·00  | 6·0                  | 10·00                                      | 30·58                        | 19·42                 | 9·9180                       | 250                        | $50 \text{ cm}^3$<br>0·2082 | $50 \text{ cm}^3$<br>112·33  | 12·56               | 46·08                          | 0·0739              | 0·2808      | $\text{NaNO}_3$<br>$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq. |
| 3.             | 25·00           | 7·00   | 20·00                | 25·00                                      | 4·86                         | 22·14                 | 6·8453                       | 125                        | $40 \text{ cm}^3$<br>0·6271 | $40 \text{ cm}^3$<br>31·65   | 34·26               | 11·76                          | 0·2015              | 0·0716      | $\text{NaNO}_3$                                     |
| 4.             | 25·00           | 15·00  | 15·0                 | 25·00                                      | 10·42                        | 19·58                 | 5·9353                       | 50                         | $20 \text{ cm}^3$<br>0·4625 | $20 \text{ cm}^3$<br>77·8    | 23·32               | 26·67                          | 0·1372              | 0·1623      | $\text{NaNO}_3$                                     |

Tabelle VI.

System:  $\text{NaNO}_3 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bei  $9^\circ\text{C}$ .

| Versuchsnummer | Eingewogen      |   |                      |                 |                                   |                             | Aufgefüllt auf $\text{cm}^3$ | In 100 Teilen Lösung sind |                                      | Bodenkörper   |                            |  |                                     |  |  |
|----------------|-----------------|---|----------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---|----------------------------|--|-------------------------------------|--|--|
|                | $\text{NaNO}_3$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | Anhydr. Salz    |                                   | Gesamt $\text{H}_2\text{O}$ |                              |                           |                                      |   | Zur Analyse entnommen      | $\text{NaNO}_3$ g                            | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ g |  |  |
|                |                 |   |                      | $\text{NaNO}_3$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |                             |                              |                           |                                      |   |                            |  |                                     |  |  |
| 5.             | 3.00            | 35.00   | 15.0                 | 3.00            | 22.30                             | 27.70                       | 8.1869                       | 100                       | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ g<br>0.5692 | $\text{I}^{1/10}$ normale Jod-Lösung Titer:<br>1.0881 $\text{cm}^3$ | $\text{NaNO}_3$ g<br>4.22  | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ g<br>34.77 | $\text{NaNO}_3$ Mol<br>0.0248       | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Mol<br>0.2200              | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.<br>NaNO <sub>3</sub> |
| 6.             | 20.00           | 35.00   | 15.0                 | 20.00           | 22.30                             | 27.70                       | 7.9528                       | 100                       | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ g<br>0.6310 | 21.62   | $\text{NaNO}_3$ g<br>22.32 | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ g<br>23.40 | $\text{NaNO}_3$ Mol<br>0.1313       | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.<br>NaNO <sub>3</sub> |  |
| 7.             | 25.00           | 7.50  | 20.0                 | 25.00           | 4.78                              | 22.72                       | 8.5409                       | 250                       | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ g<br>0.6636 | 12.45   | $\text{NaNO}_3$ g<br>33.31 | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ g<br>12.26 | $\text{NaNO}_3$ Mol<br>0.1959       | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.<br>NaNO <sub>3</sub> |  |
| 8.             | 25.00           | 15.00   | 15.0                 | 25.00           | 9.56                              | 20.44                       | 9.2247                       | 250                       | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ g<br>0.7401 | 25.1  | $\text{NaNO}_3$ g<br>22.83 | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ g<br>23.42 | $\text{NaNO}_3$ Mol<br>0.1343       | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.<br>NaNO <sub>3</sub> |  |

Tabelle VII.

System:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CaS}_2\text{O}_8$  bei  $9^\circ\text{C}$ .

| Versuchsnummer | Eingewogen   |  |                      |                            |                          |                              | Zur Analyse entnommen | Aufgefüllt auf <i>cm</i> | <i>n cm<sup>3</sup></i> gehen  |  | In 100 Teilen Lösung sind    |                            |                                |                                | Bodenkörper  |                              |
|----------------|--|--|----------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------|--|--|------------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|------------------------------|
|                | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CaS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | Anhydr. Salz               |                          | Gesamt- $\text{H}_2\text{O}$ |                       |                          | $\frac{1}{10}$ n. K. M. n. O <sub>4</sub> Titer:<br>0.9918 <i>cm<sup>3</sup></i> | $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung Titer:<br>1.0596 <i>cm<sup>3</sup></i> | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ g | $\text{CaS}_2\text{O}_8$ g | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Mol | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Mol |  | $\text{CaS}_2\text{O}_8$ Mol |
|                |  |  |                      | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{CaS}_2\text{O}_8$ |                              |                       |                          |  |  |                              |                            |                                |                                |  |                              |
| 9.             | —  | 33.22  | 15.0                 | —                          | 19.42                    | 28.80                        | 8.8424                | 250                      | $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung Titer:<br>50 <i>cm<sup>3</sup></i><br>68.85          | 50 <i>cm<sup>3</sup></i>   | —                            | 29.37                      | 29.30                          | 0.1930<br>0.1925               | $\text{CaS}_2\text{O}_8$ 6 aq.                                     |                              |
| 10.            | 40.00  | 4.07   | 10.0                 | 27.80                      | 2.38                     | 23.89                        | 7.2312                | 125                      | 20 <i>cm<sup>3</sup></i><br>73.80  | 40 <i>cm<sup>3</sup></i><br>7.83                                   | 46.02                        | 5.46                       | 0.2805                         | 0.0359                         | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq.                                   |                              |
| 11.            | 35.11  | 20.05  | 10.0                 | 24.40                      | 11.71                    | 29.05                        | 6.7333                | 100                      | 20 <i>cm<sup>3</sup></i><br>87.74  | 20 <i>cm<sup>3</sup></i><br>5.68                                   | 45.68                        | 6.81                       | 0.2784                         | 0.0355                         | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq.<br>$\text{CaS}_2\text{O}_8$ 6 aq. |                              |
| 12.            | 12.05  | 30.01  | 10.0                 | 8.86                       | 17.54                    | 26.17                        | 9.0788                | 250                      | 50 <i>cm<sup>3</sup></i><br>93.25  | 50 <i>cm<sup>3</sup></i><br>14.48                                  | 27.92                        | 10.46                      | 0.1701                         | 0.0687                         | $\text{CaS}_2\text{O}_8$ 6 aq.                                     |                              |
| 13.            | 4.07   | 30.11  | 10.0                 | 2.83                       | 17.60                    | 23.75                        | 8.6153                | 250                      | 50 <i>cm<sup>3</sup></i><br>74.30  | 50 <i>cm<sup>3</sup></i><br>24.36                                  | 10.49                        | 22.81                      | 0.0639                         | 0.1498                         | $\text{CaS}_2\text{O}_8$ 6 aq.                                     |                              |

Tabelle VIII.

System :  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  :  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  bei  $9^\circ \text{C}$ .

| Versuchsnummer | Eingewogen  |  |                      |   |                          |                              | Aufgefüllt auf $\text{cm}^3$ | n $\text{cm}^3$ geben |                             | In 100 Teilen Lösung sind   |                                     |                            |                                       | Bodenkörper |   |
|----------------|---|--|----------------------|---|--------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------------|---|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------|---|
|                | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | Anhydr. Salz<br>$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ | Gesamt- $\text{H}_2\text{O}$ |                              | Zur Analyse entnommen | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ g  | $\frac{\text{I}^{10} \text{ n.N.K.MnO}_4 \text{ Thier}}{\text{cm}^3}$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ g | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ g | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Mol |             | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ Mol  |
| 14.            | 4·23  | 30·09  | 10·0                 | 2·69  | 17·59                    | 23·96                        | 8·3169                       | 100                   | $50 \text{ cm}^3$<br>0·4123 | 50 $\text{cm}^3$<br>124·80  | 11·04                               | 22·64                      | 0·0698                                | 0·1487      | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ 6 aq.  |
| 15.            | 30·04   | 25·13  | 15·0                 | 19·14   | 14·69                    | 36·34                        | 8·9236                       | 100                   | $50 \text{ cm}^3$<br>0·0106 | $50 \text{ cm}^3$<br>98·70  | 25·21                               | 15·84                      | 0·1594                                | 0·1041      | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.<br>$\text{CaS}_2\text{O}_3$ 6 aq. |
| 16.            | 30·22   | 3·05   | 8·0                  | 19·25   | 1·78                     | 20·24                        | 5·5262                       | 50                    | $20 \text{ cm}^3$<br>0·6158 | $20 \text{ cm}^3$<br>22·55  | 31·01                               | 7·70                       | 0·1961                                | 0·0506      | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.<br>$\text{CaS}_2\text{O}_3$ 6 aq. |

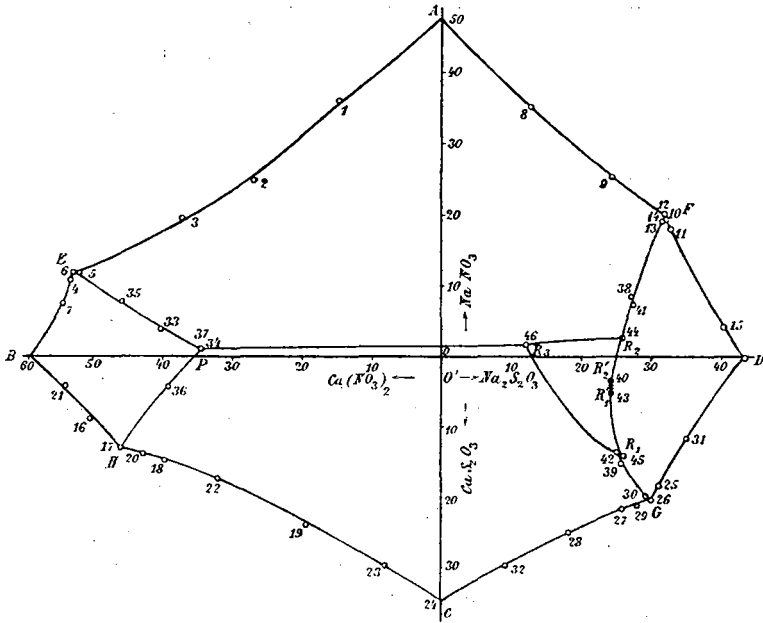


Fig. 1 bei 25°.

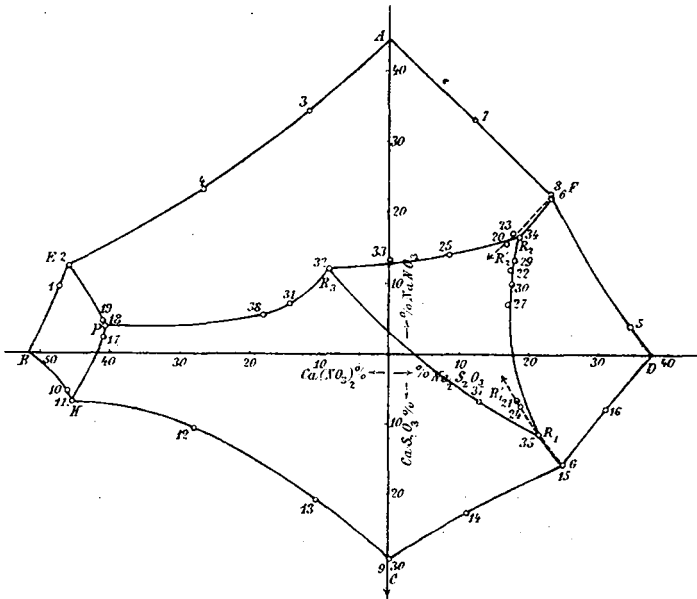


Fig. 2 bei 9°.

|  |   |   |   |  |                               |
|--|---|---|---|--|-------------------------------|
| Punkt <i>A</i> entspricht Sättigung an $\text{NaNO}_3$   |   |   |   |  | In Fig. 1, beziehungsweise 2. |
| » <i>B</i>   | » | » | » | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{aq}$        |                               |
| » <i>C</i>   | » | » | » | $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{aq}$          |                               |
| » <i>D</i>   | » | » | » | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{aq}$ |                               |
| Punkt <i>E</i> entspricht gleichzeitig Sättigung an $\text{NaNO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{aq}$ .                                  |   |   |   |  |                               |
| Punkt <i>H</i> entspricht gleichzeitig Sättigung an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{aq} + \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{aq}$ .        |   |   |   |  |                               |
| Punkt <i>F</i> entspricht gleichzeitig Sättigung an $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{aq}$ .                           |   |   |   |  |                               |
| Punkt <i>G</i> entspricht gleichzeitig Sättigung an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{aq} + \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{aq}$ . |   |   |   |  |                               |

Die nachstehenden Kurven haben folgende Bedeutung:

|           |            |   |                                   |                     |   |     |                                     |
|-----------|------------|---|-----------------------------------|---------------------|---|-----|-------------------------------------|
| <i>AE</i> | Sättig. an | } | $\text{NaNO}_3$                   | { bei steig. Zusatz | } | von | { $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$        |
| <i>AF</i> | »          | » | »                                 | »                   | » | »   | { $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |
| <i>BE</i> | »          | » | $\text{CaNO}_3$                   | »                   | » | »   | { $\text{NaNO}_3$                   |
| <i>BH</i> | »          | » | 4 aq                              | »                   | » | »   | { $\text{CaS}_2\text{O}_3$          |
| <i>CH</i> | »          | » | $\text{CaS}_2\text{O}_3$          | »                   | » | »   | { $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$        |
| <i>CG</i> | »          | » | 6 aq                              | »                   | » | »   | { $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |
| <i>DG</i> | »          | » | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | »                   | » | »   | { $\text{CaS}_2\text{O}_3$          |
| <i>DF</i> | »          | » | 5 aq                              | »                   | » | »   | { $\text{NaNO}_3$                   |

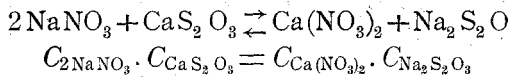
Wir sehen aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven, daß bei beiden Versuchstemperaturen keinerlei neue Bodenkörper auftreten können, da wir bei den Kombinationen von je zwei gleichionigen Salzen nur je einen Punkt vollständiger Sättigung an zwei Salzen, also je einen univarianten Gleichgewichtspunkt beobachteten.

In allen Fällen wird durch steigenden Zusatz des zweiten gleichionigen Salzes gemäß dem Noy'schen Gesetz die Löslichkeit des Bodenkörpers herabgesetzt. Es ist also auch nicht in der Lösung Bildung eines Doppelsalzes zu vermuten, wie dies beispielsweise beim System  $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$  der Fall ist. Wenn wir die Verschiedenheit der Löslichkeit mit der Temperatur ins Auge fassen, so sehen wir, daß mit steigender Temperatur die Löslichkeit von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

gleichmäßig zunimmt, während die Löslichkeit von  $\text{NaNO}_3$  in geringerem Maße zunimmt. Im Sinne der Löslichkeitsverschiebung der reinen Salze mit der Temperatur erfolgt auch die Löslichkeitsverschiedenheit bei gleichzeitiger Sättigung an zwei gleichionigen Salzen.

Gehen wir zu Systemen mit drei Salzen in Lösung über. Systeme, bei denen drei Salze als Bodenkörper vorliegen, stellen, da vier Bestandteile und Phasen vorliegen, univariante Gleichgewichte dar. Demgemäß gibt es für jede Temperatur nur eine bestimmte Konzentration der mit drei Salzen im Gleichgewicht befindlichen Lösung.

Soll die Lösung gleichzeitig an allen vier Salzen gesättigt sein, so wird, da eine Phase mehr vorliegt, ein nonvariantes Gleichgewicht vorliegen, d. h. es gibt nur eine Temperatur, bei der alle vier Salze als Bodenkörper vorliegen können, und ist bei dieser Temperatur die Konzentration der Lösung eine ganz bestimmte. Dies wird der Fall sein bei derjenigen Temperatur, bei welcher die Konzentrationsprodukte gleich sind, d. h. bei welcher für das reziproke Salzpaar



ist.

Bei allen anderen Temperaturen wird sich eines der beiden Systeme in das reziproke umwandeln, u. zw. wird dasjenige mit dem größeren Konzentrationsprodukt dem andern gegenüber sich instabil zeigen.

In unserem Falle ist:

$$C_{2\text{NaNO}_3} \cdot C_{\text{CaS}_2\text{O}_3} < C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$$

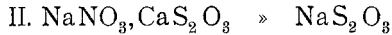
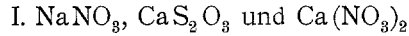
$$25^\circ \frac{47 \cdot 5}{170} \times \frac{34 \cdot 6}{175} < \frac{43 \cdot 5}{158} \times \frac{59 \cdot 2}{164}$$

$$9^\circ \frac{45 \cdot 0}{170} \times \frac{29}{175} < \frac{38}{158} \times \frac{53 \cdot 5}{164}$$

Es können also bei keiner der beiden Versuchstemperaturen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  nebeneinander koexistieren. Es sind daher bei beiden Temperaturen nur Lösungen existenzfähig, die mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  gesättigt sind.



Es gibt daher nur die beiden folgenden zwei Kombinationen, bei denen drei Salze als Bodenkörper vorliegen:



Zu den beiden Lösungen, die an den in sub I und II genannten Kombinationen enthaltenen Salzen gesättigt sind, können wir auf je zweierlei Wegen gelangen:

A. Zu Punkt I, indem wir

- a) zu der dem Punkt *E* entsprechenden, an  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{CaNO}_3$  gesättigten Lösung  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  oder
- b) zu der dem Punkt *H* entsprechenden, an  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  gesättigten Lösung  $\text{NaNO}_3$  in steigender Menge zugeben, bis auch das dritte Salz am Boden liegt und die Konzentration der Lösung sich dementsprechend nicht weiter ändert.

2. Zu Punkt II, indem wir

- a) zu der dem Punkt *F* entsprechenden, an  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gesättigten Lösung  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  oder
- b) zu der dem Punkt *G* entsprechenden an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  gesättigten Lösung  $\text{NaNO}_3$  in steigender Menge zugeben, bis je das dritte Salz am Boden liegt und demgemäß eine weitere Konzentrationsänderung der Lösung nicht mehr eintritt.

Wir wollen zunächst die experimentellen Daten bei 9° besprechen, die in Tabelle IX, p. 1094 bis 1099, wiedergegeben und in Fig. 2 graphisch nach der Meyerhoffer-van 't Hoff'schen Methode dargestellt sind.

Bei der Realisierung der an  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und Calciumthiosulfat gesättigten Punkte haben wir ganz normale Verhältnisse vorgefunden. Ausgehend von dem an  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{NaNO}_3$  gesättigten Punkte *E* durch stetigen Zusatz von Calciumthiosulfat, kommt man von dem an den zwei erstgenannten Salzen gesättigten Punkte zu demselben an den drei Salzen gesättigten Punkt *P*, wie wenn man von dem an  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  gesättigten Punkt *H* ausgeht bei steigendem Zusatz

Tabelle

Systeme:

a) Stabile

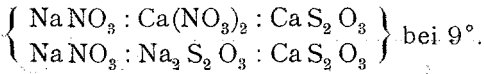
| Nr.      | Eingewogen   |  |  |  |                      | Zur Analyse entnommen Gramm | Aufgefüllt auf $\text{cm}^3$ |
|----------|--|--|--|--|----------------------|-----------------------------|------------------------------|
|          | $\text{NaNO}_3$  | $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$ |                             |                              |
| 17       | 5·10   | 34·12  | —  | 10·29  | 11·0                 | 10·3635                     | 250                          |
| 18       | Sättigung an $\text{NaNO}_3$ , $\text{Ca(NO}_3)_2$ 4 aq. und $\text{CaS}_2\text{O}_7$ 6 aq.    |  |  |  |                      | 7·4247                      | 250                          |
| 19       | 21·30  | 33·01  | —  | 10·0   | 10·0                 | 7·7452                      | 100                          |
| 22       | 13·01  | —  | 20·01  | 13·35  | 20·0                 | 4·7238                      | 125                          |
| 25       | 24·47  | —  | 13·50  | 18·97  | 20·0                 | 5·4111                      | 50                           |
| 27 anal. | Je 13·0 g $\text{NaNO}_3$ mit steig. Zusatz an diesem Salz                                     |  |  |  | 20·0                 | 8·8505                      | 125                          |
| 22       |  |  |  |  |                      |                             |                              |
| 29       | Je 13·0 g $\text{CaS}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit steig. Zusatz an diesem Salz |  |  |  | 15·0                 | 3·6137                      | 125                          |

1 Abscheidung des Tripelsalzes beim Impfen.

2 " " " von selbst.

3 Keine Abscheidung des Tripelsalzes trotz Impfens.

IX.



Systeme.

| n cm <sup>3</sup> geben, bezw. verbrauchen |   |   | In 100 Teilen Lösung sind |                                   |   |                                 | Bodenkörper   |
|--|---|---|---------------------------|-----------------------------------|---|---------------------------------|---|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>            | $\frac{n}{10}$                                  | $\frac{n}{10}$ J-Lösung                         | NaNO <sub>3</sub>         | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |   |
|  | KMnO <sub>4</sub> -Lösung                       |   |                           |                                   |   |                                 |   |
| g  | cm <sup>3</sup> vom Titer                       |   | g                         |                                   |   |                                 |   |
| 50 cm <sup>3</sup><br>0·1605               | 50 cm <sup>3</sup><br>123·7<br>Titer<br>0·98628 | 50 cm <sup>3</sup><br>10·00<br>Titer<br>0·95558 | 9·27                      | 40·75                             | —   | 7·02                            | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 aq.<br>CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq.                      |
| 50 cm <sup>3</sup><br>0·1457               | 50 cm <sup>3</sup><br>90·03<br>Titer<br>0·98685 | 50 cm <sup>3</sup><br>8·05<br>Titer<br>0·9432   | 11·74                     | 40·72                             | —   | 7·79                            | NaNO <sub>3</sub><br>Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 aq.<br>CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq. |
| 20 cm <sup>3</sup><br>0·1522               | 20 cm <sup>3</sup><br>92·82<br>Titer<br>0·98628 | 20 cm <sup>3</sup><br>7·62<br>Titer<br>0·95558  | 11·76                     | 40·83                             | —   | 7·17                            | NaNO <sub>3</sub><br>Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 aq.  |
| 50 cm <sup>3</sup><br>0·6183               | 50 cm <sup>3</sup><br>21·50<br>Titer<br>0·98628 | 50 cm <sup>3</sup><br>32·70<br>Titer<br>0·95558 | 20·56                     | —                                 | 17·30   | 8·54                            | Tripelsalz<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq. 1                                   |
| 10 cm <sup>3</sup><br>0·3283               | 10 cm <sup>3</sup><br>18·80<br>Titer<br>0·98628 | 10 cm <sup>3</sup><br>15·90<br>Titer<br>0·94744 | 27·19                     | —                                 | 8·48  | 13·04                           | NaNO <sub>3</sub><br>Tripelsalz 1   |
| 50 cm <sup>3</sup><br>0·1327               | 50 cm <sup>3</sup><br>57·90<br>Titer<br>0·98685 | 50 cm <sup>3</sup><br>67·54<br>Titer<br>0·99525 | 19·71                     | —                                 | 17·29   | 12·28                           | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.<br>Tripelsalz 2                                   |
| 50 cm <sup>3</sup><br>0·5050               | 50 cm <sup>3</sup><br>17·00<br>Titer<br>0·98626 | 50 cm <sup>3</sup><br>25·10<br>Titer<br>0·99525 | 22·28                     | —                                 | 18·17   | 8·83                            | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.<br>Tripelsalz 1                                   |

| Nr.                             | Eingewogen   |                       |                           |                           |        | Zur<br>Analyse<br>ent-<br>nommen<br>Gramm | Auf-<br>gefüllt<br>auf<br>$cm^3$ |
|---------------------------------|--|-----------------------|---------------------------|---------------------------|--------|---|----------------------------------|
|                                 | $NaNO_3$   | $CaNO_3 \cdot 4 H_2O$ | $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ | $Ca_2S_2O_3 \cdot 6 H_2O$ | $H_2O$ |   |                                  |
|                                 | ∞  |                       |                           |                           |        |   |                                  |
| 30                              | Lösung von Versuch 22 mit Tripelsalz gesättigt                               |                       |                           |                           |        | 2·2535                                    | 50                               |
| 31                              | 35%ige Lösung von $CaNO_3$ gesätt. mit $NaNO_3$ und $CaS_2O_3 \cdot 6 H_2O$  |                       |                           |                           |        | 10·0169                                   | 250                              |
| 32                              | 15%ige Lösung von $CaNO_3$ gesätt. mit $NaNO_3$ und $CaS_2O_3 \cdot 6 H_2O$  |                       |                           |                           |        | 9·1469                                    | 250                              |
| 33                              | 50%ige $Na_2S_2O_3$ -Lösung gesätt. mit $NaNO_3$ und $CaS_2O_3 \cdot 6 H_2O$ |                       |                           |                           |        | 7·5552                                    | 125                              |
| 34<br>analog<br>23 <sup>1</sup> | 6·05   | —                     | 12·10                     | 1·62                      | 5·0    | 5·9185                                    | 125                              |
| 35<br>analog<br>24 <sup>1</sup> | 1·63   | —                     | 12·32                     | 9·70                      | 6·0    | 4·4423                                    | 125                              |
| 37                              | Primär Sättigung an Tripelsalz, dann an $CaS_2O_3$                           |                       |                           |                           |        | 4·0849                                    | 125                              |

<sup>1</sup> Abscheidung des Tripelsalzes beim Impfen.

<sup>2</sup> » » » » von selbst.

| $n \text{ cm}^3$ geben, bezw. verbrauchen |   |   | In 100 Teilen Lösung sind |                            |                                   |                          | Bodenkörper  |
|---|---|---|---------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--|
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$                  | $\frac{n}{10}$<br>KMnO <sub>4</sub> -<br>Lösung | $\frac{n}{10}$<br>J-Lösung                    | $\text{NaNO}_3$           | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ |  |
| g   | $\text{cm}^3$ vom Titer                         |   | g                         |                            |                                   |                          |  |
| 20 $\text{cm}^3$<br>0·2901                | 20 $\text{cm}^3$<br>12·70<br>Titer<br>0·98685   | 20 $\text{cm}^3$<br>20<br>Titer<br>0·99525    | 18·54                     | —                          | 17·57                             | 8·41                     |  |
| 50 $\text{cm}^3$<br>0·3853                | 50 $\text{cm}^3$<br>77·40<br>Titer<br>0·98685   | 50 $\text{cm}^3$<br>22·00<br>Titer<br>0·95383 | 23·02                     | 14·10                      | —                                 | 15·95                    | $\text{NaNO}_3$<br>$\text{CaS}_2\text{O}_3$ 6 aq. <sup>3</sup>                                       |
| 50 $\text{cm}^3$<br>0·4265                | 50 $\text{cm}^3$<br>57·08<br>Titer<br>0·98685   | 50 $\text{cm}^3$<br>Titer<br>0·95383          | 27·90                     | 8·59                       | —                                 | 15·48                    | $\text{NaNO}_3$<br>$\text{CaS}_2\text{O}_3$ 6 aq.<br>Tripelsalz <sup>1</sup>                         |
| 50 $\text{cm}^3$<br>0·8008                | 50 $\text{cm}^3$<br>73·35<br>Titer<br>0·98685   | 50 $\text{cm}^3$<br>38·25<br>Titer<br>0·95383 | 31·71                     | —                          | 0·06                              | 18·23                    | $\text{NaNO}_3$<br>Tripelsalz <sup>2</sup>   |
| 50 $\text{cm}^3$<br>0·8571                | 50 $\text{cm}^3$<br>20·87<br>Titer<br>0·98685   | 50 $\text{cm}^3$<br>40·35<br>Titer<br>0·94382 | 23·36                     | —                          | 18·57                             | 6·62                     | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.<br>$\text{NaNO}_3$<br>Tripelsalz <sup>1</sup>                |
| 50 $\text{cm}^3$<br>0·4255                | 50 $\text{cm}^3$<br>39·50<br>Titer<br>0·98685   | 50 $\text{cm}^3$<br>46·28<br>Titer<br>0·94382 | 5·49                      | —                          | 21·55                             | 16·70                    | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.<br>$\text{CaS}_2\text{O}_3$ 6 aq.<br>Tripelsalz <sup>1</sup> |
| 50 $\text{cm}^3$<br>0·3291                | 50 $\text{cm}^3$<br>36·60<br>Titer<br>0·99228   | 50 $\text{cm}^3$<br>32·98<br>Titer<br>0·95216 | 10·16                     | —                          | 12·98                             | 16·78                    | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ 6 aq.<br>Tripelsalz <sup>2</sup>  |

<sup>3</sup> Keine Abscheidung des Tripelsalzes trotz Impfens.

<sup>4</sup> Hier wurde, nachdem durch Impfen Tripelsalz sich abgeschieden hatte, noch Tripelsalz als Bodenkörper zugegeben.

| Nr.                 | Eingewogen   |                          |                          |                          |        | Zur<br>Analyse<br>ent-<br>nommen<br>Gramm | Auf-<br>gefüllt<br>auf<br>$cm^3$ |
|---------------------|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|---|----------------------------------|
|                     | $NaNO_3$   | $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ | $Ca_2S_2O_3 \cdot 6H_2O$ | $H_2O$ |   |                                  |
|                     | g  |                          |                          |                          |        |   |                                  |
| 38                  | 50%ige Lösung von $Ca(NO_3)_2$ gesätt. mit $NaNO_3$ und $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$ |                          |                          |                          |        | 9·6893                                    | 250                              |
| <i>b) Instabile</i> |  |                          |                          |                          |        |   |                                  |
| 20                  | 12·24  | —                        | 19·11                    | 5·19                     | 15·0   | 10·2009                                   | 250                              |
| 21                  | 5·01   | --                       | 22·15                    | 14·29                    | 15·0   | 8·5633                                    | 100                              |
| 23                  | 12·01  | —                        | 24·32                    | 3·29                     | 10·0   | 9·0692                                    | 250                              |
| 24                  | 3·26   | --                       | 24·65                    | 19·39                    | 10·0   | 9·7200                                    | 250                              |

| $n \text{ cm}^3$ geben, bezw. verbrauchen |   |  | In 100 Teilen Lösung sind |                                   |   |                                 | Bodenkörper   |
|---|---|--|---------------------------|-----------------------------------|---|---------------------------------|---|
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$                  | $\frac{n}{10}$<br>KMnO <sub>4</sub> -Lösung   | $\frac{n}{10}$ J-Lösung                      | NaNO <sub>3</sub>         | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |   |
| g   | $\text{cm}^3$ vom Titer                       |  | g                         |                                   |   |                                 |   |
| 50 $\text{cm}^3$<br>0·3180                | 50 $\text{cm}^3$<br>79·63<br>Titer<br>0·98685 | 50 $\text{cm}^3$<br>18·93<br>Titer<br>0·9435 | 19·64                     | 18·16                             | —   | 14·04                           | NaNO <sub>3</sub><br>CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq. <sup>3</sup> |

Punkte.

|                            |   |   |       |   |       |       |  |
|----------------------------|---|---|-------|---|-------|-------|--|
| 50 $\text{cm}^3$<br>0·7048 | 50 $\text{cm}^3$<br>20·20<br>Titer<br>0·98628 | 50 $\text{cm}^3$<br>33·05<br>Titer<br>0·95558 | 23·31 | — | 16·77 | 7·43  | NaNO <sub>3</sub><br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.                                   |
| 20 $\text{cm}^3$<br>0·4283 | 20 $\text{cm}^3$<br>37·90<br>Titer<br>0·98628 | 20 $\text{cm}^3$<br>40·40<br>Titer<br>0·95558 | 10·16 | — | 18·41 | 16·61 | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.<br>CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq.               |
| 50 $\text{cm}^3$<br>0·8550 | 50 $\text{cm}^3$<br>16·20<br>Titer<br>0·98628 | 50 $\text{cm}^3$<br>29·96<br>Titer<br>0·94744 | 24·10 | — | 17·78 | 6·71  | NaNO <sub>3</sub><br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.                                   |
| 50 $\text{cm}^3$<br>0·4948 | 50 $\text{cm}^3$<br>44·90<br>Titer<br>0·98628 | 50 $\text{cm}^3$<br>47·80<br>Titer<br>0·95558 | 10·20 | — | 18·84 | 17·34 | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.<br>Ca <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq. |

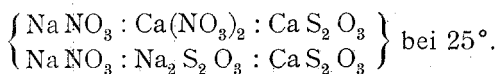
Tabelle

Systeme:

| Nr. | Eingewogen |                            |                           |                           |        | Zur<br>Analyse<br>ent-<br>nommen<br>Gramm | Auf-<br>gefüllt<br>auf<br>$cm^3$ |
|-----|------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|--------|---|----------------------------------|
|     | $NaNO_3$   | $Ca(NO_3)_4 \cdot 11 H_2O$ | $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ | $Ca_2S_2O_3 \cdot 6 H_2O$ | $H_2O$ |   |                                  |
|     | $\Sigma$   |                            |                           |                           |        |   |                                  |
| 33  | 5·31       | 35·78                      | -                         | 17·17                     | 5·0    | 9·8269                                    | 100                              |
| 34  | 15·17      | 40·09                      | -                         | 20·01                     | 10·0   | 10·0455                                   | 250                              |
| 35  | 16·63      | 40·09                      | -                         | 5·13                      | 8·0    | 10·4592                                   | 250                              |
| 36  | 5·15       | 35·23                      | -                         | 20·98                     | 5·0    | 5·6741                                    | 125                              |
| 37  | 15·25      | 40·04                      | -                         | 21·03                     | 10·0   | 7·2282                                    | 100                              |
| 38  | 12·22      | -                          | 28·40                     | 5·44                      | 7·0    | 10·9469                                   | 125                              |



X.



| n cm <sup>3</sup> geben, bezw. verbrauchen |  |   | In 100 Teilen Lösung sind |                                   |   |                                 | Bodenkörper   |
|--|--|---|---------------------------|-----------------------------------|---|---------------------------------|---|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>            | $\frac{n}{10}$<br>KMnO <sub>4</sub> -Lösung      | $\frac{n}{10}$<br>J-Lösung                      | NaNO <sub>3</sub>         | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |   |
| g  | cm <sup>3</sup> vom Titer                        |   | g                         |                                   |   |                                 |   |
| 20 cm <sup>3</sup><br>0·2460               | 20 cm <sup>3</sup><br>129·60<br>Titer<br>0·98628 | 20 cm <sup>3</sup><br>14·90<br>Titer<br>0·95558 | 14·98                     | 40·37                             | —   | 11·08                           | NaNO <sub>3</sub><br>Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 aq.  |
| 50 cm <sup>3</sup><br>0·2350               | 50 cm <sup>3</sup><br>120·60<br>Titer<br>0·98628 | 50 cm <sup>3</sup><br>17·96<br>Titer<br>0·95558 | 14·00                     | 34·58                             | —   | 13·01                           | NaNO <sub>3</sub><br>Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 aq.<br>CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq. |
| 50 cm <sup>3</sup><br>0·2225               | 50 cm <sup>3</sup><br>131·86<br>Titer<br>0·98628 | 50 cm <sup>3</sup><br>7·00<br>Titer<br>0·94744  | 12·73                     | 45·83                             | —   | 4·83                            | NaNO <sub>3</sub><br>Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 aq.  |
| 50 cm <sup>3</sup><br>0·1668               | 50 cm <sup>3</sup><br>149·35<br>Titer<br>0·98628 | 50 cm <sup>3</sup><br>20·45<br>Titer<br>0·94744 | 8·80                      | 39·26                             | —   | 13·00                           | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 aq.<br>CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq.                      |
| 20 cm <sup>3</sup><br>0·1742               | 20 cm <sup>3</sup><br>87·35<br>Titer<br>0·98628  | 20 cm <sup>3</sup><br>13·25<br>Titer<br>0·94744 | 14·42                     | 34·67                             | —   | 13·23                           | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 aq.<br>CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq.<br>NaNO <sub>3</sub> |
| 20 cm <sup>3</sup><br>0·6941               | 20 cm <sup>3</sup><br>22·50<br>Titer<br>0·98628  | 20 cm <sup>3</sup><br>43·15<br>Titer<br>0·95558 | 18·15                     | —                                 | 27·23   | 9·64                            | NaNO <sub>3</sub><br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.                              |

| Nr.             | Eingewogen   |                          |                          |                          |        | Zur<br>Analyse<br>ent-<br>nommen<br>Gramm | Auf-<br>gefüllt<br>auf<br>$cm^3$ |
|-----------------|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|---|----------------------------------|
|                 | $NaNO_3$   | $Ca(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ | $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ | $Ca_2S_2O_3 \cdot 6H_2O$ | $H_2O$ |   |                                  |
|                 | g  |                          |                          |                          |        |   |                                  |
| 39              | 4·35   | --                       | 28·64                    | 21·31                    | 7·0    | 9·7800                                    | 100                              |
| 40              | 15·02  | —                        | 29·90                    | 22·74                    | 10·0   | 13·8364                                   | 125                              |
| 43              | 18·36  | --                       | 30·33                    | 25·28                    | 10·0   | 9·4619                                    | 100                              |
| 42              | 4·42   | --                       | 30·35                    | 23·18                    | 5·0    | 10·4962                                   | 125                              |
| 41              | 16·69  | —                        | 30·13                    | 5·14                     | 7·0    | 10·3707                                   | 100                              |
| 44 <sup>1</sup> | 15·0   | --                       | 30·0                     | 10·0                     | 7·0    | 6·9919                                    | 125                              |
| 45 <sup>1</sup> | 6·0  | —                        | 30·0                     | 25·0                     | 9·0    | 3·4339                                    | 125                              |
| 46              | 40%ige Lösung von $Na_2S_2O_3$ gesätt. mit<br>Trippelsalz, $NaNO_3$ und $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$ |                          |                          |                          |        | 4·0189                                    | 100                              |

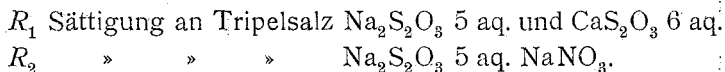
<sup>1</sup> Gleichzeitig Sättigung mit Trippelsalz.

| n cm <sup>3</sup> geben, bezw. verbrauchen |   |   | In 100 Teilen Lösung sind |                                   |   |                                 | Bodenkörper  |
|--|---|---|---------------------------|-----------------------------------|---|---------------------------------|--|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>            | $\frac{n}{10}$<br>KMnO <sub>4</sub> -Lösung     | $\frac{n}{10}$<br>J-Lösung                      | NaNO <sub>3</sub>         | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  |
|  | g   | cm <sup>3</sup> vom Titer                       |                           |                                   |   |                                 |  |
| 20 cm <sup>3</sup><br>0·5663               | 20 cm <sup>3</sup><br>57·95<br>Titer<br>0·98628 | 20 cm <sup>3</sup><br>63·30<br>Titer<br>0·95558 | 6·88                      | —                                 | 25·83   | 22·24                           | CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq.<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.               |
| 20 cm <sup>3</sup><br>0·7615               | 20 cm <sup>3</sup><br>54·90<br>Titer<br>0·98628 | 20 cm <sup>3</sup><br>63·90<br>Titer<br>0·95558 | 15·03                     | —                                 | 24·31   | 18·61                           | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.<br>Tripelsalz  |
| 20 cm <sup>3</sup><br>0·6397               | 20 cm <sup>3</sup><br>48·20<br>Titer<br>0·98628 | 20 cm <sup>3</sup><br>56·12<br>Titer<br>0·94744 | 14·02                     | —                                 | 24·59   | 19·12                           | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.<br>Tripelsalz  |
| 20 cm <sup>3</sup><br>0·5140               | 20 cm <sup>3</sup><br>51·65<br>Titer<br>0·98628 | 20 cm <sup>3</sup><br>55·10<br>Titer<br>0·94744 | 9·55                      | —                                 | 25·19   | 23·09                           | CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq.<br>Tripelsalz  |
| 20 cm <sup>3</sup><br>0·8028               | 20 cm <sup>3</sup><br>25·50<br>Titer<br>0·98628 | 20 cm <sup>3</sup><br>51·35<br>Titer<br>0·94744 | 16·73                     | —                                 | 27·52   | 9·23                            | NaNO <sub>3</sub><br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.                                   |
| 20 cm <sup>3</sup><br>0·4108               | 20 cm <sup>3</sup><br>19·70<br>Titer<br>0·99228 | 20 cm <sup>3</sup><br>29·45<br>Titer<br>0·95098 | 16·22                     | —                                 | 25·79   | 13·30                           | NaNO <sub>3</sub><br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.<br>Tripelsalz                     |
| 50 cm <sup>3</sup><br>0·4109               | 50 cm <sup>3</sup><br>38·52<br>Titer<br>0·99228 | 50 cm <sup>3</sup><br>44·50<br>Titer<br>0·95098 | 7·05                      | —                                 | 26·74   | 21·18                           | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 aq.<br>CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq.<br>Tripelsalz |
| 20 cm <sup>3</sup><br>0·2382               | 20 cm <sup>3</sup><br>22·40<br>Titer<br>0·99228 | 20 cm <sup>3</sup><br>18·0<br>Titer<br>0·95098  | 22·64                     | —                                 | 11·93   | 21·05                           | NaNO <sub>3</sub><br>CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 aq.<br>Tripelsalz                                   |

von  $\text{NaNO}_3$  über den Punkt 17. Anders liegen die Verhältnisse bei den Versuchen der Auffindung des an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  gesättigten Punktes. Sowohl beim Ausgehen von Punkt  $F$  (Sättigung an  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  5 aq.) bei Zusatz von  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  als auch durch Zusatz von  $\text{NaNO}_3$  zu einer dem Punkt  $G$  entsprechenden Lösung (Sättigung an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  5 aq. und  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  6 aq.) lassen sich die Löslichkeitskurven, die je zwei Salzen bei Zusatz des dritten entsprechen, nur bis zu Punkt  $R'_2$  beziehungsweise  $R'_1$  realisieren.

Bei weiter steigendem Zusatz des dritten Salzes gelingt es nicht, zu identischen an den obgenannten drei Stoffen gesättigten Lösungen, Punkt II, zu gelangen, sondern es tritt ein neuer Bodenkörper auf in Form seidenglänzender Schüppchen. Es stellte sich heraus, daß schon einzelne Punkte der Kurve  $GR'_1$  und  $FR'_2$  instabil waren und, mit dem neuen Bodenkörper geimpft, denselben ausscheiden.

So konnten dadurch, daß das Tripelsalz in reinem Zustande hergestellt wurde<sup>1</sup> und als Bodenkörper zur Lösung zugesetzt wurde, zwei neue monovariante Gleichgewichte realisiert werden:



Lösungen, bei denen Tripelsalz neben  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  als Bodenkörper vorliegt, entsprechen der Kurve  $R_1 R_2$ , auf welcher mehrere Punkte realisiert wurden. Notwendigerweise muß auch ein monovarianter Sättigungspunkt zwischen  $\text{NaNO}_3$ , Tripelsalz und  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  existieren.

Zu diesen Punkten suchten wir zu kommen, indem wir, von Punkt  $P$  ausgehend, Lösungen, mit  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  gesättigt und mit sinkendem Zusatz an  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , mit Tripelsalz impften, bis eine Abscheidung von Tripelsalz eintrat.

Man erhält so die Kurve  $PR_3$ , die Sättigung an  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  entspricht. Der Endpunkt  $R_3$  entspricht gleichzeitiger Sättigung auch an Doppelsalz, indem bei diesem Punkt

<sup>1</sup> Über die Zusammensetzung und Herstellung weiter unten, um den Gedankengang nicht zu stören!

bei Lösungen dieser Kurve, von  $P$  ausgehend, zum erstenmal Doppelsalz neben beiden anderen Salzen als Bodenkörper vorlag. Zur Abgrenzung des Tripelsalzfeldes haben wir noch einige Punkte, die Sättigung an Tripelsalz und  $\text{NaNO}_3$  (Kurve  $R_3 R_2$ ), und Sättigung an Doppelsalz und  $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$  6 aq. (Kurve  $R_3 R_1$ ) entsprechen, realisiert, so daß bei  $9^\circ$  folgende Existenzfelder genügend abgegrenzt erscheinen:

|                |  |
|----------------|--|
| $EBHP$         | Sättigungsfläche an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq. |
| $EPR_3 R_2 FA$ | » » $\text{NaNO}_3$                                  |
| $FR_2 R_1 GD$  | » » $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 aq.          |
| $GCHPR_3 R_1$  | » » $\text{CaS}_2\text{O}_3$ 6 aq.                   |
| $R_3 R_2 R_1$  | » » Tripelsalz.                                      |

### Das Tripelsalz.

Die Darstellung des Tripelsalzes in reinem Zustand erfolgte in der Weise, daß Lösungen hergestellt wurden, die innerhalb des Feldes  $R_3 R_2 R_1$  lagen, die natürlich leicht zu realisieren waren, bevor noch die Grenzen des Feldes genau unter Verwendung des Tripelsalzes festgesetzt wurden.

Die Analysen des Tripelsalzes verschiedener Provenienz sind in beifolgender Tabelle XI mitgeteilt.

Zunächst war der Bodenkörper des als Punkt 25 der Tabelle IX und Fig. 2 bezeichneten Versuches auf Tonscherben getrocknet und analysiert worden. Das Molekularverhältnis ergibt sich zu  $\text{Ca}_1\text{Na}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO}_3)_{2,5}(\text{H}_2\text{O})_{11}$ . Da die Lösung des Punktes 25 der gleichzeitigen Sättigung an Doppelsalz und Natriumnitrat entsprach, war zu vermuten, daß der Bodenkörper ein Gemisch von Doppelsalz und Natriumnitrat darstellt, worauf der relativ hohe Gehalt an Natrium und  $\text{NO}_3$  hindeutet. Die nächste Analyse wurde mit einem Bodenkörper der Lösung 22, Tabelle IX und Fig. 2, vorgenommen.

Der Punkt liegt noch innerhalb des Tripelsalzfeldes gerade an der Kurve  $R_1 R_2$ , so daß jedenfalls nur Tripelsalz als Bodenkörper vorliegen dürfte, aber gerade Sättigung an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  eingetreten ist.

Nach dieser Analyse ist die molekulare Zusammensetzung  $\text{Ca}_1\text{Na}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO}_3)_1(\text{H}_2\text{O})_{11}$ . Da hier ein Natriumnitrat-

Tabelle  
Analysen des ternären

| Nummer | Provenienz<br>des Doppel-<br>salzes   | Einwage<br>g | Aufgefüllt zu $cm^3$ | Davon geben $x cm^3$                                      |  |                     |  |
|--------|---|--------------|----------------------|---|--|---------------------|--|
|        |   |              |                      | $\frac{n}{10}$<br>Jodlösung<br>$cm^3$<br>Titer:<br>0·9443 | $\frac{n}{10}$<br>$KMnO_4$ -<br>Lösung $cm^3$<br>Titer:<br>0·98628 | $NaSO_4$<br>g       | $\frac{n}{2}$<br>HCl-Lösung<br>Titer:<br>0·99140                 |
| 1      | Bodenkörper<br>von Punkt<br>25  | 0·4520       | 50                   | 20 $cm^3$<br>5·13   | 20 $cm^3$<br>5·40  | 20 $cm^3$<br>0·0765 | —  |
| 2      | Bodenkörper<br>von Punkt<br>22  | 2·6549       | 125                  | 50 $cm^3$<br>36·80  | 50 $cm^3$<br>37·60   | 50 $cm^3$<br>0·3599 | —  |
| 3      | Tripelsalz<br>aus einer<br>Punkt 22<br>analogen<br>Lösung<br>aus $H_2O$<br>umkrystall.<br>schwach<br>getrocknet                           | 14·8810      | 500                  | 50 $cm^3$<br>46·90<br>Titer:<br>0·95216                   | 50 $cm^3$<br>45·08<br>Titer:<br>0·99228                            | 50 $cm^3$<br>0·4911 | 50 $cm^3$<br>a)<br>4·05<br>b)<br>4·18                            |
| 4      | Tripelsalz aus einer Lösung, die<br>die Salze im Verhältnis der Zu-<br>sammensetzung des Tripelsalzes<br>enthält<br>schwach<br>getrocknet | 14·3700      | 500                  | 50 $cm^3$<br>48·65<br>Titer:<br>0·9470                    | 50 $cm^3$<br>46·20<br>Titer:<br>0·99228                            | 50 $cm^3$<br>0·4875 | 50 $cm^3$<br>a) 27·98<br>$\frac{1}{10}$ HCl<br>Titer:<br>0·78135 |
| 5      |   | 1·4559       | 100                  | 20 $cm^3$<br>10·38<br>Titer:<br>0·9470                    | 20 $cm^3$<br>9·92<br>Titer:<br>0·99228                             | 20 $cm^3$<br>0·1040 | —  |

XI.

Doppelsalzes.

| Ergab                            |         |         |                                   |  |                  | Ergab Indices für |        |                                  |  |                    |
|----------------------------------|---------|---------|-----------------------------------|--|------------------|-------------------|--------|----------------------------------|--|--------------------|
| (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Ca      | Na      | NO <sub>3</sub> aus der Differenz | NO <sub>3</sub> aus der Destillation, nach Devarda | H <sub>2</sub> O | Ca                | Na     | (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | (NO <sub>3</sub> )                               | (H <sub>2</sub> O) |
| <i>g</i>                         |         |         |                                   |  |                  |                   |        |                                  |  |                    |
| 0·1358                           | 0·02669 | 0·06192 | 0·09932                           | —  | 0·1283           | 1                 | 4·044  | 1·819                            | 2·406  | 10·70              |
| 0·9742                           | 0·18584 | 0·29133 | 0·28282                           | —  | 0·9206           | 1                 | 2·7324 | 1·8741                           | 0·9839   | 11·05              |
| 5·00775                          | 0·89664 | 1·5901  | 1·5225                            | a)<br>1·2449<br>b)<br>1·2849                       | 6·0357           | 1                 | 3·0912 | 1·9966                           | 1·0978 Differ.<br>a)<br>0·89764<br>b)<br>0·92644 | 14·98              |
| 5·1664                           | 0·9189  | 1·5785  | 1·3844                            | 1·3732   | 5·3274           | 1                 | 2·994  | 2·005                            | 0·974 Differ.<br>0·9661                          | 12·90              |
| 0·55116                          | 0·09866 | 1·1684  | 0·1486                            | 0·14564  | 0·4905           | 1                 | 2·9854 | 2·004                            | 0·9773 aus Differ.<br>0·9577                     | 11·10              |

überschuß nach der Lage des Punktes nicht denkbar ist (höchstens ein solcher von Natriumthiosulfat, wenn dieses als zweiter Bodenkörper vorliegt!), Natriumnitrat aber deutlich vorhanden sein muß, ist die Annahme gerechtfertigt, daß ein ternäres Doppelsalz (Tripelsalz) folgender Zusammensetzung vorliegt:  $\text{CaNa}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{NO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , das durch Zusammen-treten von  $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{aq.}$  mit wasserfreiem  $\text{NaNO}_3$  entstanden sein dürfte.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß das Tripelsalz aus reinem Wasser sich bei tiefer Temperatur gut umkrystallisieren läßt, so haben wir Doppelsalz, das aus einer dem Punkt 22 analogen Lösung erhalten worden war, zur Sicherheit noch umkrystallisiert. Auf solches Salz bezieht sich die Analyse 3 obiger Tabelle. Nr. 3 entspricht einem frisch erhaltenen Präparat, das nur ganz kurze Zeit getrocknet wurde (zweifellos noch Lösungswasser anhaftend besitzt). Bei Nr. 4 wurde das Doppelsalz durch Zusammenbringen der Salze im Verhältnis der Doppelsalze bei hoher Temperatur und Auskrystallisieren bei tiefer Temperatur als Bodenkörper erhalten und im Exsikkator ohne Schwefelsäure unter zeitweiligem Evakuieren getrocknet; Salz Nr. 5 wurde überdies noch bis zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet. Zum exakten Nachweis des Nitratgehaltes des Doppelsalzes wurde außer der bisher angewendeten Bestimmung der  $\text{NO}_3$  aus der Differenz die direkte  $\text{NO}_3$ -Bestimmung nach Devarda vorgenommen. Ein aliquoter Teil des eingewogenen Tripelsalzes wurde in alkalischer Lösung mit Devarda'scher Legierung reduziert und das gebildete  $\text{NH}_3$  in  $\frac{1}{2}$ -bis  $\frac{1}{10}$ n. Säure aufgefangen und mit Lauge zurücktitriert. Man sieht aus den letztgenannten drei Daten, daß in allen drei Fällen das Molekularverhältnis der Komponenten:  $\text{Ca} : \text{Na} : (\text{S}_2\text{O}_3) : \text{NO}_3$  praktisch das gleiche ist, 1:3:2:1, wie es der obigen Formel entspricht. Nur der Wassergehalt ist bei Nr. 3 und 4 infolge nicht genügender Trocknung zu hoch. Wir glauben also, die Existenz eines ternären Doppelsalzes, also eines Tripelsalzes  $\text{CaNa}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{NO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  auf Grund unserer Versuche sichergestellt zu haben.

Es ist das Auffinden des Tripelsalzes von großer Bedeutung und von großem Interesse, weil hier der Fall vorliegt,



daß je zwei Salze bei einer bestimmten Temperatur kein binäres Doppelsalz, sondern erst die drei Salze ein Tripelsalz bilden.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei 25°. Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in Tabelle X. niedergelegt und in Fig. 1 nach Meyerhoffer-van 'tHoff graphisch dargestellt. Die Punktbezeichnung in dieser Figur ist, da die Bedeutung der Punkte die gleiche ist, die nämliche wie in Fig. 2, die sich auf die Verhältnisse bei 9° bezieht. Bei der Ausarbeitung der Löslichkeitsverhältnisse bei 25° unter Impfung der betreffenden Lösung mit ternärem Doppelsalz, ergab sich, daß sich auch bei 25° die drei möglichen monovarianten Gleichgewichtspunkte, bei denen neben zwei andern Salzen ternäres Doppelsalz als Bodenkörper vorliegen, realisieren lassen, ebenso wie bei 9°. Die Bedeutung der einzelnen Punkte, Kurven, beziehungsweise Flächen der Fig. 1 ist nach früher Gesagtem ohne weiteres verständlich. Es entspricht Punkt

|       |                             |                 |                            |                                   |                                   |                          |       |                          |
|-------|-----------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-------|--------------------------|
| $P$   | gleichzeitiger Sättigung an | $\text{NaNO}_3$ | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 4 aq.                             | und                               | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ | 6 aq. |                          |
| $R_1$ | »                           | »               | »                          | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 5 aq.,                            | $\text{CaS}_2\text{O}_3$ | 6 aq. | } und<br>Tripel-<br>salz |
| $R_2$ | »                           | »               | »                          | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 5 aq.,                            | $\text{NaNO}_3$          |       |                          |
| $R_3$ | »                           | »               | »                          | $\text{NaNO}_3$ ,                 | $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 6 aq.                    |       |                          |

Die Kurven haben nachstehende Bedeutung:

$EP$  Sättigung an  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  4 aq.

$HP$  » »  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  4 aq. und  $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$  6 aq.

$PR_3$  » »  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  6 aq. und  $\text{NaNO}_3$

$R_3R_1$  » »  $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$  6 aq. und Tripelsalz

$R_3R_2$  » »  $\text{NaNO}_3$  6 aq. und Tripelsalz

$R_2R_1$  » »  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  5 aq. und Tripelsalz

$PR_2$  » »  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  5 aq. und  $\text{NaNO}_3$

$GR_1$  » »  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  6 aq. und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  5 aq.

Die Flächen, die Existenzfelder der einzelnen Salze, haben die folgende Bedeutung:

$AEPFR_2$  das Existenzfeld von  $\text{NaNO}_3$

$FR_2R_1GD$  » » »  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  5 aq.

$PR_3R_1GCH$  » » »  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  6 aq.

$PHBE$  » » »  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  4 aq.

Wie man sieht, ist das Existenzfeld der ternären Doppelsalze bei  $25^\circ$  bedeutend kleiner als bei  $9^\circ$ . Die Verkleinerung erfolgt hauptsächlich durch die Verschiebung der Punkte  $R_3$  und  $R_2$ , während die Lage des Punktes  $R_1$  praktisch konstant bleibt. Das Existenzfeld schrumpft also mit steigender Temperatur im Punkte  $R_1$  zusammen und erleidet nicht etwa eine solche Verschiebung, die bei höherer Temperatur zum Schnitt mit den Grenzlinien, die einer Lösung mit zwei Salzen entsprechen, führen könnte. Aus diesem Verhalten geht ohne Zweifel hervor, daß bei höherer Temperatur die drei Punkte  $R_3$ ,  $R_2$  und  $R_1$  in einem nonvarianten Gleichgewichtspunkt  $R$  zusammenfallen müssen, welcher der Sättigung an  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  5 aq.,  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  6 aq. und Doppelsalz entsprechen muß und den Umwandlungspunkt des ternären Doppelsalzes in die drei Einzelsalze darstellt. Wir haben es uns nun zur Aufgabe gestellt, diesen Umwandlungspunkt festzulegen.

### Bestimmung des Umwandlungspunktes.

#### a) Analytische Methode.

Aus unseren Versuchen geht hervor, daß bei den verwendeten Temperaturen das Tripelsalz als solches mit Wasser im Gleichgewicht sich befindet, ohne daß eine Umwandlungserscheinung eintritt. Es läßt sich also die Abhängigkeit der Löslichkeit des Tripelsalzes als solchen von der Temperatur ermitteln. Solange Tripelsalz als Bodenkörper vorliegt, wird die Löslichkeitskurve stetig verlaufen, andererseits bei steigender Temperatur, bei welcher Zersetzung eintritt, eine Richtungsänderung aufweisen. Wir haben also bei einer Reihe von Temperaturen,  $0^\circ$  bis  $33^\circ$  (eine höhere Temperatur anzuwenden erschien bezüglich der Thiosulfatzersetzung untunlich!), die Löslichkeit des Tripelsalzes ermittelt, indem für jede Temperatur eine neue Menge des Tripelsalzes mit Wasser geschüttelt wurde und der Gehalt einer bestimmten Menge der gesättigten Lösung an ternärem Tripelsalz durch Titration mit Jodlösung aus dem Thiosulfattiter ermittelt wurde.

Folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder:

Löslichkeitskurve des reinen Tripelsalzes.

| Temperatur<br>° | Lösungs-<br>entnahme<br><br>Gramm | Mit H <sub>2</sub> O verd.<br>mit $\frac{1}{10}$ Jod-Lsg.<br>titriert<br>Titer: 0·9470<br>gebr.: cm <sup>3</sup> Jod | Ergibt %<br>anhydr.<br>Doppelsalz<br>in der<br>Lösung | Anmerkung  |
|-----------------|-----------------------------------|--|---|--|
| 1               | 0·3599                            | 8·10   | 42·14   | } Tripelsalz als Boden-<br>körper vor-<br>handen |
| 9               | 0·9237                            | 21·52  | 43·61   |  |
| 15              | 0·6765                            | 16·73  | 46·29   |  |
| 20              | 0·8061                            | 21·70  | 50·40   |  |
| 25              | 0·5484                            | 16·49  | 56·28   |  |
| 27              | 0·6297                            | 19·80  | 58·86   |  |
| 28              | 0·5002                            | 16·30  | 60·99   | } Zersetzung des<br>Tripelsalzes<br>ersichtlich  |
| 30              | 1·2572                            | 42·50  | 63·30   |  |
| 33              | 1·659                             | 51·80  | 58·43   |  |

Wie man aus der in Fig. 3 gegebenen Löslichkeitskurve sieht, dürfte der erwähnte Umwandlungspunkt bei 29° liegen; d. h. unter 29° ist Tripelsalz, über 29° sind die Komponenten des Tripelsalzes als Bodenkörper vorhanden. Da sich das Tripelsalz makroskopisch leicht an den typisch seidenglänzenden Nadeln erkennen läßt, kann man das Verschwinden des Tripelsalzes bei Temperaturen von 30° aufwärts direkt mit dem Auge erkennen.

#### b) Thermische Methode.

Da bei hoher Temperatur, wo nicht mehr das Doppelsalz als Bodenkörper vorliegt, nur mehr wenige Punkte der Löslichkeitskurve vorliegen, man also eine gewisse Willkürlichkeit in der Bestimmung der Schnittpunkte sehen kann, haben wir noch auf anderem Wege die Temperatur des Umwandlungspunktes zu bestimmen versucht. Da anzunehmen ist, daß die Umwandlungs-

erscheinungen mit einem gewissen thermischen Effekt verbunden und sich eine solche nonvariante Umwandlung bei konstanter Temperatur vollzieht, so mußte man bei Aufnahme eines Zeitabkühlungs-, beziehungsweise Zeiterhitzungsdiagrammes einen Temperaturhaltpunkt bei der der Umwandlungstemperatur entsprechenden Temperatur beobachten.

Zu diesem Zwecke haben wir in einem Beckmanngefäß mit einem in ganze Grade geteilten Thermometer eine bei zirka  $35^\circ$  gesättigte Lösung von  $\text{CaNO}_3$ ,  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hergestellt und diese Lösung mit den drei Salzen als Bodenkörper

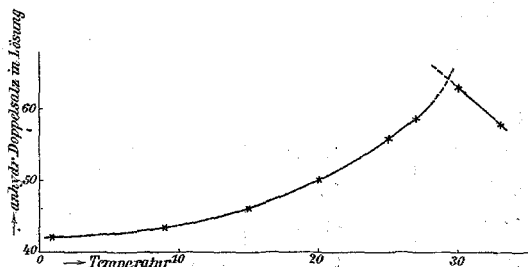


Fig. 3.

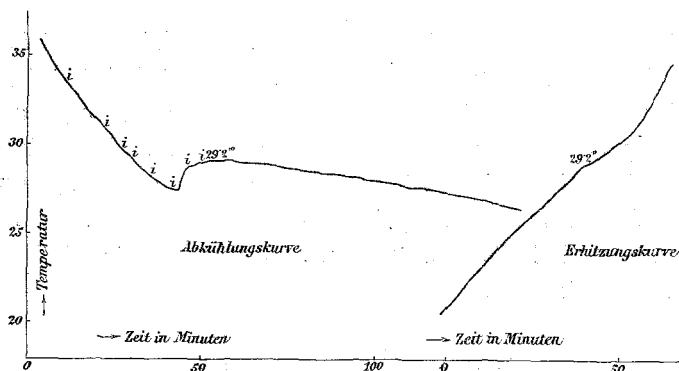
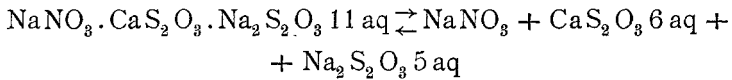


Fig. 4.

langsam abkühlen lassen, jede Minute die Temperatur abgelesen und von Zeit zu Zeit mit Doppelsalz geimpft. Aus dem Zeittemperaturdiagramm ergibt sich deutlich ein thermischer Effekt bei  $29.2^\circ$ , welche Temperatur also nach oben Ausgeführtem der Umwandlungstemperatur zuzuschreiben ist. Als wir das

auf Zimmertemperatur (14°) abgekühlte System langsam erhitzten, konnten wir, wie beistehende Figur es zeigt, auch auf der Erhitzungskurve einen thermischen Effekt bei der gleichen Temperatur beobachten.

Auf Grund dieser Versuche fühlen wir uns also berechtigt, als Umwandlungstemperatur des Vorganges



die Temperatur von 29·2° anzusprechen.

---