

Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat und von Natriumnitrat mit Silbernitrat.

Von

D. J. Hissink.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Diese Untersuchung bildet eine weitere Prüfung der theoretischen Betrachtungen von Prof. Bakhuis Roozeboom¹⁾ über die Bildung und Umwandlung von Mischkrystallen. Sie schliesst sich an die Untersuchungen von van Eyk²⁾ über das System $KNO_3 + TiNO_3$ und an diejenigen von Reinders³⁾ über das System $HgBr_2$ und HgJ_2 an. Während in diesen Untersuchungen Beispiele geliefert waren von den Erstarrungstypen 3 und 5, liefert das System $KNO_3 + NaNO_3$ ein neues Beispiel für Typus 5, das System $AgNO_3 + NaNO_3$ das erste Beispiel für Erstarrungstypus 4. Die Umwandlung geschieht bei beiden Systemen nach Typus IIIa.

Erster Teil.

Natriumnitrat und Kaliumnitrat.

§ 1. Bildung der Mischkrystalle aus den Schmelzen.

Retgers⁴⁾ hat gefunden, dass aus wässrigen Lösungen von KNO_3 und $NaNO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur sich zweierlei Art Mischkrystalle absetzen, hexagonale und rhombische. Die hexagonalen enthalten nach ihm von 0 bis ungefähr 0.5% KNO_3 beigemischt, die rhombischen von 0 bis ungefähr 0.5% $NaNO_3$. Das erneuerte Studium dieses Systems wurde veranlasst durch eine Abhandlung Carveths⁵⁾ über das System KNO_3 , $NaNO_3$, $LiNO_3$, wovon er sagt, dass er die Komponenten so gewählt habe, dass sie weder feste Lösungen noch Mischkrystalle bilden.

¹⁾ Diese Zeitschr. 30, 385 (1899).

²⁾ Diese Zeitschr. 30, 430 (1899).

³⁾ Diese Zeitschr. 32, 492 (1900).

⁴⁾ Diese Zeitschr. 4, 620 (1889).

⁵⁾ Journ. of Phys. Chemistry 2, 209.

Carveth sagt nicht, ob er mit Retgers' Untersuchungen bekannt gewesen sei, diesen aber weniger Zutrauen beimesse, weil Retgers keine quantitativen Analysen der Mischkrystalle gemacht und nur auf mikrochemischem Wege ihre Zusammensetzung geschätzt hat.

Da es sich bei dem Studium der Erstarrungskurven gezeigt hatte, dass KNO_3 und $NaNO_3$ hauptsächlich dem von van Eyk und Cady¹⁾ studierten Typus angehörten, habe ich dieses System nicht weiter geprüft als nötig war, um das Dasein von Mischkrystallen sicher zu stellen. Die Schmelzlinie $KNO_3 - NaNO_3$ ist von Carveth bereits bestimmt worden. Er gibt seine Resultate in Gewichtsprozenten; ich stelle daneben die Berechnung in Molekularprozenten.

Nr.	KNO_3 Gew. %	$NaNO_3$ Gew. %	KNO_3 Mol. %	$NaNO_3$ Mol. %	Erstarrungs- punkte
1 (A)	0	100	0	100	308°
2	10	90	8.49	91.51	293
3	20	80	17.37	82.63	276
4	30	70	26.50	73.50	259
5	40	60	35.93	64.07	240
6	50	50	45.68	54.32	224
7 (C)	54.5	45.5	50.7	49.3	218
8	60	40	55.77	44.23	228
9	70	30	66.24	33.76	248
10	80	20	77.08	22.92	277
11	90	10	88.15	11.85	308
12 (B)	100	0	100	0	337

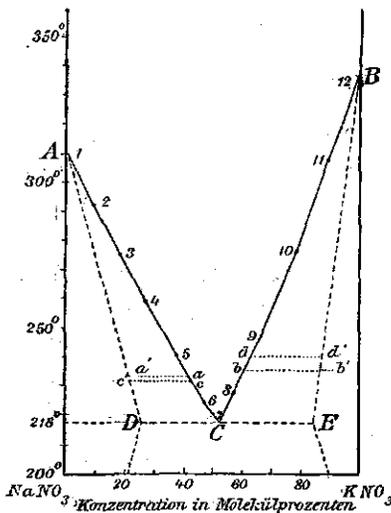


Fig. 1.

Die Ziffern der ersten Spalte beziehen sich auf die Punkte in Fig. 1.

Eigene Experimente.

Das benutzte KNO_3 und $NaNO_3$ erhielt ich durch mehrmaliges Umkrystallisieren rein. Um die Zusammensetzung der Mischkrystalle zu bestimmen, wurde der Apparat von van Eyk²⁾ angewandt und damit in der von ihm beschriebenen Weise experimentiert, wobei die zuerst sich abscheidenden Krystalle in einem konischen Rohr durch Absaugen von der

¹⁾ Journ. of Phys. Chemistry 3, 127.

²⁾ Diese Zeitschr. 30, 432 (1899).

Mutterlauge abgesondert wurden. Weder die abgesetzten und nachher abgeseigten Mischkrystalle von KNO_3 und $NaNO_3$, noch die erstarrte Schmelze lösten sich nach Erstarrung von den Wänden und waren also nicht durch Ausstossen aus dem Rohr zu entfernen. Um dennoch von der Krystallmasse möglichst den mittleren Teil zu bekommen, wurde der untere Teil, in dem sich natürlich die meiste Mutterlauge befindet, mittels einer Nadel entfernt. Bisweilen gelang es, die Krystalle dann auszustossen, bisweilen sassen sie zu fest, und der mittlere Teil musste in Wasser gelöst werden. Dieses kam bei den Krystallen des Natriumtypus in höherem Masse vor als bei denjenigen des Kaliumtypus. Alles dieses gilt auch für die Krystalle des Systems $AgNO_3 - NaNO_3$.

Bei den Versuchen 1 und 2 der folgenden Tabelle ist die Analyse mittels Wägung als Nitrate und Sulfate gemacht. Diese Methode ist einigermassen ungenau, insofern sie bei einem geringen Fehler im Glühen und Wägen einen grossen Fehler im Resultat veranlasst. Bei den Versuchen 3 und 4 ist die Methode zur Bestimmung von K mit $HClO_4$ ¹⁾ angewandt. Diese bietet den Vorteil, dass sie uns ausser der Summe der Gewichte der Nitrate und Perchlorate auch das Gewicht des $KClO_4$ kennen lehrt, dass durch Alkohol von 96% vom $NaClO_4$ getrennt wird. Die Resultate der letzten zwei Versuche verdienen deswegen mehr Zutrauen als die der ersten zwei. Überdies wurde bei diesen zur Bestimmung der Quantität Mutterlauge, welche zwischen den Krystallen hängen bleibt, der Schmelze eine kleine Quantität Bleinitrat hinzugefügt.

Es ist nicht sehr wahrscheinlich, dass $Pb(NO_3)_2$ Mischkrystalle giebt mit KNO_3 oder mit $NaNO_3$; wäre dem aber so, so ist seine Anwesenheit in den Krystallen nur teilweise der Mutterlauge zuzuschreiben.

Übersicht der Versuche.

Versuch	Totale Quantität der Schmelze	Zusammensetzung der Schmelze	Totale Quantität der Mischkrystalle	Zusammensetzung der Mischkrystalle
1	28.6 g	a { 60.9% Na 39.1 K	0.5 g	a' { 75% Na 25 K
2	30.7	b { 39.8 Na 60.2 K	0.5	b' { 10.8 Na 89.2 K
3	28.2	c { 59.7 Na 40.3 K	1.5	c' { 79.4 Na 20.6 K
4	28.0	d { 37.5 Na 62.5 K	1.5	d' { 12.5 Na 87.5 K

¹⁾ Kreider, Sill. Journ. 1895, 443.

Die Buchstaben vor den Klammern beziehen sich auf die Punkte in Fig. 1.

Wenn bei a' die Mutterlauge auch abgezogen wäre, würde dieser Punkt ein wenig mehr nach links verschoben und also ungefähr zur Höhe von c' gekommen sein. An der Seite des KNO_3 setzen sich die Krystalle besser ab, und befindet sich weniger Mutterlauge dazwischen. Der Punkt b' müsste also noch ein wenig nach rechts verschoben werden. Dies ist aber hinsichtlich der Lage von a' weniger wahrscheinlich, und der Fehler kann vielleicht aus der weniger genauen Analyse von b' erklärt werden.

Obgleich wir also nur wenige Data haben, so zeigt sich doch aus der Fig. 1, dass es zwar einen sehr grossen Unterschied in der Zusammensetzung giebt zwischen der Schmelze und den daraus abgeschiedenen Krystallen, aber andererseits, dass auf beiden Seiten der Schmelzlinie keine reinen Bestandteile, sondern Mischkrystalle abgeschieden werden.

Die Beimischung von KNO_3 in $NaNO_3$ zeigt sich grösser als diejenige des $NaNO_3$ in KNO_3 . Wenn wir die Punkte A und c' , und B und a' vereinigen, finden wir für die Grenz-mischkrystalle D und E bei der Minimumerstarungstemperatur von 218° etwa 24% KNO_3 und 85% KNO_3 (immer ausgedrückt in Mol. $\%$).

Hieraus folgt, dass KNO_3 und $NaNO_3$, ganz wie KNO_3 und $TlNO_3$, und Monochloressigsäure und Naphtalin dem Erstarrungstypus 5 von Bakhuis Roozeboom angehören.

§ 2. Umwandlungstemperaturen der Mischkrystalle von KNO_3 und $NaNO_3$.

Gäben KNO_3 und $NaNO_3$ keine Mischkrystalle, so würde bei Beimischung von $NaNO_3$ die nämliche Umwandlungstemperatur gefunden werden als bei reinem KNO_3 . Für reines KNO_3 und für einige Mischungen mit $NaNO_3$ wurde die Umwandlungstemperatur bestimmt nach der thermischen Methode von Bellati und Lussana¹⁾.

Zu folgenden Versuchen wurde ein Bad von Xyloldampf gebraucht, und stets habe ich bei steigender Temperatur gearbeitet.

Reines KNO_3 .

Methode Bellati und Lussana, steigend in Xyloldampf.

Temperatur	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro $0.2^\circ C$.
126°	0 Min. 0 Sek.	
127	0 „ 10 „	2
127.2	0 „ 15 „	5

¹⁾ Siehe van Eyk, Diese Zeitschr. 30, 438 (1899).

Temperatur	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 0,2° C.
127.4	0 Min. 20 Sek.	5
127.6	0 " 25 "	5
127.8	0 " 33 "	8
128	1 " 25 "	52
128.2	1 " 40 "	15

Umwandlungstemperatur 127.9°.

II. Erstarrte Mischung von 1.57 Mol.-% $NaNO_3$.

Methode Bellati und Lussana, steigend in Xyloldampf.

Temperatur	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 0,2° C.
123°	0 Min. 0 Sek.	
124	0 " 42 "	8.4
125	1 " 45 "	12.6
125.2	2 " 0 "	15
125.4	2 " 15 "	15
125.6	2 " 32 "	17
125.8	2 " 53 "	21
126	3 " 13 "	20
126.2	3 " 33 "	20
126.4	4 " 0 "	27
126.6	4 " 27 "	27
126.8	4 " 53 "	26
127	5 " 25 "	33
127.2	5 " 52 "	27
127.4	6 " 21 "	29
127.6	6 " 42 "	21
127.8	7 " 1 "	19
128	7 " 15 "	14
129	7 " 48 "	6.6
130	8 " 15 "	5.4
131	8 " 50 "	7.0

Umwandlungstemperatur 126.4—127.4°.

III. Erstarrte Mischung von 3.5 Mol.-% $NaNO_3$.

Methode Bellati und Lussana, steigend in Xyloldampf.

Temperatur	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 1° C.
117	0 Min. 24 Sek.	
118	0 " 42 "	18
119	1 " 5 "	23
120	1 " 30 "	25
121	1 " 56 "	26
122	2 " 27 "	31
123	2 " 58 "	31
124	3 " 27 "	29
125	3 " 54 "	27
126	4 " 15 "	21
127	4 " 37 "	22
128	4 " 58 "	21

Umwandlungstemperatur 121—124°.

Übersicht.

Versuch	Mol. % $NaNO_3$	Umwandlungstemperatur
I	0	127.9
II	1.57	126.4—127.4
III	3.5	121—124

Beim reinen KNO_3 ist die Umwandlung ziemlich scharf zu beobachten, was auch mit früheren Beobachtungen stimmt. Bei den Versuchen mit Mischungen ist sie im allgemeinen nicht scharf ausgesprochen, auch nicht bei mehreren anderen angestellten Versuchen. Bereits von 6% $NaNO_3$ an konnte nach der thermischen Methode keine Umwandlung mehr beobachtet werden.

Ist also die genaue Umwandlungstemperatur schwer anzugeben, so zeigt sich doch, dass sie mit steigendem Na -Gehalt sinkt. Dadurch wird also bestätigt, was aus der Analyse der abgeschiedenen Krystalle gefunden war, dass KNO_3 und $NaNO_3$ Mischkrystalle bilden.

Wegen der Ungenauigkeit in der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen habe ich die Untersuchung nicht weiter geführt, umso mehr als das folgende Beispiel hinsichtlich des Ganges dieser Umsetzung in Mischkrystallen dem nämlichen Typus angehört und bessere Resultate gab.

Zweiter Teil.

Silbernitrat und Natriumnitrat.

Natriumnitrat krystallisiert hexagonal-rhomboëdrisch. Eine andere Krystallform ist nicht bekannt. Ich habe zwischen -50° und $+270^\circ$ vergeblich dilatometrisch nach einem Umwandlungspunkt gesucht. Von -50° bis $+10^\circ$ wurde ein Alkoholdilatometer, von 10° bis 170° ein Öldilatometer gebraucht. Weil bei dieser letzten Temperatur eine Zersetzung eintrat, ist von 170° bis 270° Hg als Flüssigkeit angewendet.

Silbernitrat ist bei gewöhnlicher Temperatur rhombisch. Frankenheim¹⁾ giebt an, dass es keiner Veränderung unterliegt. Lehmann²⁾ ist der erste, der darauf hinweist, dass sich aus geschmolzenem $AgNO_3$ Krystalle von anderem Habitus absetzen, die bei gewöhnlicher Temperatur sich in die rhombischen umwandeln. Der erste, der eine bestimmte Umwandlungstemperatur nennt, ist W. Schwarz³⁾.

Mittels der optischen Methode konstatiert er, dass das $AgNO_3$

¹⁾ Pogg. Ann. 93, 14 (1854).

²⁾ Zeitschr. f. Krystall. 1, 97 (1877). — Wied. Ann. 24, 1 (1885).

³⁾ Preisschrift.

bei 159.7° aus der rhombischen in die hexagonal-rhomboëdrische Modifikation übergeht. Bei absteigender Temperatur findet er 159.2°.

Schliesslich erwähnt van't Hoff¹⁾, dass Silbernitrat bei 58° eine Änderung der Krystallform zeigt. Von dieser Umwandlungstemperatur habe ich indessen weder bei meinen optischen, noch bei meinen thermischen Untersuchungen eine Andeutung entdecken können.

Étard²⁾ hat die Löslichkeit von $AgNO_3$ in Wasser bestimmt; das Resultat war von 55° an $S = 81 + 0.1328 t$, wo S die gelöste Quantität $AgNO_3$ bedeutet. In diesen Untersuchungen befindet sich ein Fehler. Wenn bei 159.8° eine andere Modifikation des Silbernitrats auftritt, muss die Löslichkeitskurve einen Knick zeigen und kann also keine gerade Linie sein.

Über die Mischkrystalle von $AgNO_3$ und $NaNO_3$ ist nur sehr wenig bekannt. Durch Löslichkeitsbestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur hat Retgers³⁾ gefunden, dass aus Lösungen von $NaNO_3$ und $AgNO_3$ sich hexagonale Mischkrystalle absetzen von 0 bis höchstens 52.5 Gew. % $AgNO_3$ und rhombische Mischkrystalle von 0 bis höchstens 0.8 Gew. % $NaNO_3$.

§ 1. Bildung von Mischkrystallen aus den Schmelzen.

Reines Silbernitrat wurde geschmolzen, um die Säure zu entfernen, in Wasser gelöst, filtriert und dann eingedampft bis zur Trockene. Die letzten Spuren HNO_3 und H_2O wurden bei 110° im Dunklen abgetrieben. Umkrystallisieren von $AgNO_3$ ist sehr unvorteilhaft wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser.

Das benutzte $NaNO_3$ erhielt ich durch mehrmaliges Umkrystallisieren rein.

An Mischungen von $AgNO_3$ und $NaNO_3$ von 0 bis 100% habe ich die Erstarrungstemperatur beobachtet, d. h. die Temperatur bestimmt, wo die ersten Mischkrystalle sich absetzen, und auch so viel möglich die Temperatur, bei der alles fest geworden war.

Gearbeitet ist mit dem Apparat von van Eyk in der von ihm⁴⁾ beschriebenen Weise. Bei diesen Versuchen wurde fast gar keine Überkaltung beobachtet.

Landolt und Börnstein geben für reines $AgNO_3$ Schmelzpunkte zwischen 198° und 224°. Ich habe 208.6° gefunden.

¹⁾ Vorlesungen 1, 25.

²⁾ Ann. de chim. et de phys. 1894.

³⁾ Diese Zeitschr. 4, 599 (1889).

⁴⁾ Diese Zeitschr. 30, 431 (1899).

Nr. der Versuche	Mol.-% $NaNO_3$	Anfang der Erstarrung	Ende der Erstarrung
1 (A)	0	208.6°	208.6°
2	8	211.4	210
3	15.06	215	212
4	19.46	217.2	214.8
5	21.9	222	215
6	26	228.4	216.5
7	29.7	234.8	217.5
8	36.2	244.4	217.5
9	47.3	259.4	237.6
10	58.9	272	257
11	72	284	274
12 (B)	100	308	308

Bei allen diesen Versuchen wurde die Temperatur des Ölbadese reguliert, dass sie etwa 10° niedriger war als diejenige der erstarrenden Schmelze.

Die Erstarrung der reinen Nitate fand ziemlich genau bei konstant bleibender Temperatur statt. Jedoch muss bemerkt werden, dass, wenn man diese Erstarrung wie bei unserer Versuchsanordnung an einer Menge von einigen Gramm beobachtet, es sich zeigt, wie äusserst schwierig es ist, vollkommen reine Substanzen zu bekommen. Die letzten Partien zeigen immer einen Erstarrungspunkt, der einige Zehntelgrade niedriger liegt als der Anfangspunkt.

Die Erstarrung aller Mischungen findet graduell statt, jedoch mit Unterschied. Bei einzelnen sinkt die Temperatur regelmässig, bis die Erstarrung vollständig ist. Bei Versuchen 5 und 6 stand das Thermometer kurze Zeit still bei 217.5° , bevor noch die Erstarrung zu Ende war. Bei 7 und 8 fand ein Stillstand beim Endpunkt statt, der wieder 217.5° war.

Dadurch wird die Lage einer Umwandlungstemperatur bei 217.5° angedeutet, welche auch hervorgeht aus der Richtung der Kurven, welche die Anfangserstarrungspunkte angeben. Sie werden in Fig. 2 dargestellt durch *AC* und *CB* und zeigen bei *C* einen scharfen Knick.

Nachdem also die Kurven *AC* und *CB* festgestellt waren, war es in zweiter Linie erwünscht, die Zusammensetzung der Mischkristalle zu bestimmen, welche sich beim Erstarren absetzen. Dafür wurde der Apparat von van Eyk¹⁾ angewandt und damit in der von ihm beschriebenen Weise experimentiert. Bestimmte Quantitäten $AgNO_3$ und $NaNO_3$ wurden in einem Wägegläschen gewogen und nach Mischung durch einen Trichter in den Apparat geführt; die Zusammensetzung

¹⁾ Diese Zeitschr. 30, 432 (1899).

der Schmelze ist also genau bekannt. Der $AgNO_3$ -Gehalt der abgesetzten Krystalle wurde bestimmt durch Titrierung mit $KCN.S$. Folgende Tabelle giebt den Zusammenhang zwischen C_S und C_L .

Mol.-% $NaNO_3$ in der Schmelze	Mol.-% $NaNO_3$ in den Krystallen	Nr. der Versuche
C_L	C_S	
10.9	14.1	13
16.2	22.6	14
25.5	43.1	15
33.7	49.3	16
45.3	59.8	17
58.9	70.0	18
72.0	78.8	19

Die Punkte 13, 14 etc. in Fig. 2 sind dadurch erhalten, dass aus den durch die Ziffern der ersten Reihe (Mol.-% $NaNO_3$ in der Flüssigkeit) angezeigten Punkten der Schmelzlinie, Horizontallinien gezogen werden bis zu den Punkten, welche die Konzentration der zweiten Reihe anzeigen.

Die Punkte geben vereinigt die zwei Kurven AD und EB .

Erstere giebt die Reihe der Mischkrystalle an, welche mit der Kurve AC der Schmelzen korrespondiert; letztere die Mischkrystalle, welche mit der Schmelzkurve CB korrespondieren.

Die Mischungsreihe ist also nicht kontinuierlich, sondern springt bei 217.5° vom Punkt D zum Punkt E über, für welche Punkte aus der Fig. die Werte 26% und 38% Mol. $NaNO_3$ abgeleitet werden. Ebenso finden wir für Punkt C den Wert 19.5% Mol. $NaNO_3$.

Daher bekommen wir das Resultat, dass aus Schmelzen mit 0 bis 19.5% Mol. $NaNO_3$ sich Mischkrystalle bilden mit 0 bis 26% Mol. $NaNO_3$ und aus den Schmelzen mit 19.5 bis 100% Mol. $NaNO_3$ Mischkrystalle mit 38 bis 100% Mol.

Es besteht daher eine Lücke in der Mischungsreihe. Hiermit

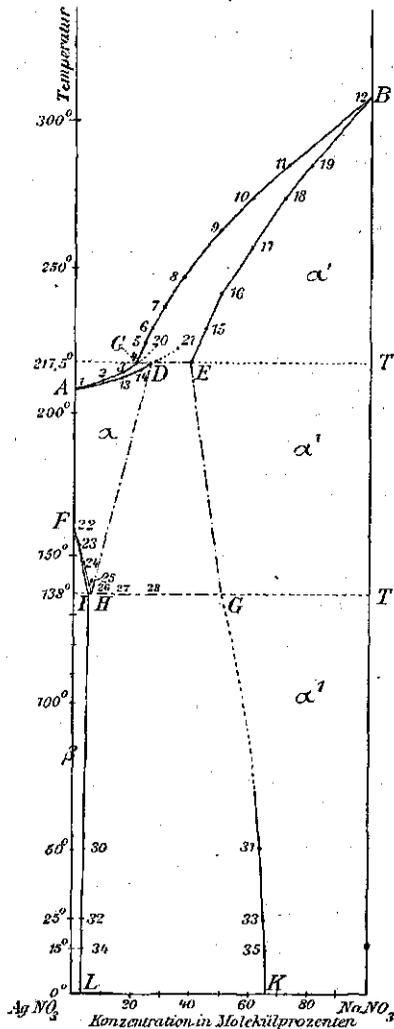


Fig. 7.

stimmt überein, dass die Krystalle, welche sich aus den Schmelzen *AC* absetzen, einen ganz anderen Habitus zeigen als diejenigen, welche sich aus den Schmelzen *CB* absetzen. Erstere sind deutlich glänzende Blättchen, vollkommen den Krystallen ähnlich, welche sich aus geschmolzenem $AgNO_3$ bilden; letztere sind viel flockiger und gleichen den aus geschmolzenem $NaNO_3$ sich absetzenden Krystallen.

Wir haben hier also ein Beispiel, und zwar das erste, für Typus 4, von Prof. Bakhuis Roozeboom¹⁾: die isomorphe Mischungsreihe hat eine Lücke, die Erstarrungskurve einen Umwandlungspunkt.

Die Richtung der beiden Erstarrungskurven folgt im Punkte *C* auch der Regel, welche für sie abgeleitet wurde (siehe loc. cit. Seite 401). Nicht allein ist der Richtungsunterschied in der Fig. 2 deutlich zu sehen, noch sicherer erhellt dieser aus der Lage der Punkte 20 und 21, welche ich einmal zufällig erhielt, als ich eine Mischung mit 22.4% Mol. $NaNO_3$ erstarren liess und dabei Mischkrystalle mit 32.4% $NaNO_3$ erhielt vom Silbernitrattypus. Diese Punkte 20 und 21 liegen also auf der Verlängerung von *AC* und *AD*.

Auch die Erstarrungserscheinungen, welche wir beobachtet haben, sind konform der Lage der Kurven *AD* und *EB* und der Schlussfolgerungen, welche Prof. Roozeboom daraus gezogen hat (loc. cit. Seite 402). Sogar die Enderstarrungspunkte aus der Tabelle Seite 544 fallen sehr befriedigend zusammen mit den Schnittpunkten der aus den Punkten 2—11 gezogenen Vertikallinien, mit diesen Kurven und mit ihrer horizontalen Verbindungslinie *DE*.

Ich erinnere nur daran, dass nach dem Erstarrungstypus, welchen wir hier gefunden haben, alle Schmelzen der Kurve *AC* im Gebiete zwischen *AC* und *AD* kontinuierlich erstarren müssen, ohne dass irgendwo das Thermometer stehen bleibt (Versuche 2—4). Das nämliche muss statt finden mit denjenigen Schmelzen der Kurve *CB*, deren Konzentration an $NaNO_3$ grösser ist als diejenige des Punktes *E* (Versuche 9—11). Bei diesen letzteren ist also das Erstarrungsintervall zwischen *CB* und *EB* sehr gross.

Mit den Schmelzen zwischen 19.5 und 38% Mol. $NaNO_3$ steht es anders. Erstere erstarren zuerst graduell, bis die Temperatur auf 217.5° erniedrigt ist, und die letzten Mischkrystalle die Zusammensetzung des Punktes *E* (38%) bekommen haben. Bei weiterer Abkühlung findet jetzt die Umwandlung statt.

Schmelze *C* + Krystalle *E* → Krystalle *D*.

¹⁾ Diese Zeitschr. 30, 399 (1899).

Während dieser Umwandlung bleibt die Temperatur auf 217.5° . War die Anfangskonzentration zwischen 26 und 38% (Versuche 7 und 8), so resultiert ein Konglomerat von Mischkrystallen D und E , und ist also 217.5° auch der Endpunkt der Erstarrung. War die Konzentration zwischen 19 und 26% (Versuche 5—6), so werden die E -Krystalle gänzlich verschwinden, und resultiert der Komplex Schmelze $C +$ Krystalle D , welcher nach kurzem völlig erstarrt, sobald die Temperatur auf der Kurve AD angelangt ist.

Hiermit stimmt völlig das beobachtete Verhalten der verschiedenen flüssigen Mischungen.

§ 2. Umwandlungstemperaturen der Mischkrystalle von $AgNO_3$ und $NaNO_3$.

Nach dem vorigen haben wir unterhalb der Linie AD eine homogene Reihe Mischkrystalle des α -Typus; unter EB eine homogene Reihe Mischkrystalle des α' -Typus, während die Punkte unter der geraden Linie DE ein Komplex der Grenzkristalle beider Typen darstellen. Diese Grenzen können sich mit der Temperatur ändern. Beide Typen α und α' gehören noch demselben Krystallsystem, dem hexagonalen, an.

Ausser diesen Änderungen kann nun ferner noch bei $+160^{\circ}$ eine Umwandlung von hexagonalem in rhombisches Silbernitrat stattfinden. Dieselbe Umwandlung werden wir auch bei den Mischkrystallen des α -Typus antreffen, und, wie die Versuche lehrten, bei erniedrigter Temperatur. Dagegen findet in den α' -Krystallen keine Umwandlung statt, weil diese beim $NaNO_3$ nicht auftritt.

Die bekannten Methoden für die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen¹⁾ sind hier alle angewandt.

A. Bestimmungen nach der optischen Methode.

Wie schon mitgeteilt (Seite 542), hat Schwarz den Umwandlungspunkt der rhombischen Modifikation von $AgNO_3$ in die rhomboëdrische optisch beobachtet bei 159.7° . Dieses Resultat fand Bestätigung bei meinen thermischen Untersuchungen. Bei Abkühlung fand Schwarz 159.2° ; und es ist ihm also gelungen, die Umwandlungstemperatur ziemlich scharf einzuschliessen.

Bei reinem $AgNO_3$ habe ich dieselbe Erfahrung gemacht²⁾ wie

¹⁾ Siehe Reinders, Diese Zeitschr. 32, 502 (1900).

Schwarz¹⁾). Ein zwischen zwei Deckgläschen hergestellter Schmelzfluss erwies sich als ungeeignet zur genauen Ermittlung der Umwandlungstemperatur, da die Umwandlung nicht hinreichend rasch fortschritt. Dagegen lieferten isolierte Krystalle, welche sich aus Lösungen in Wasser abgeschieden hatten, ein sehr befriedigendes Ergebnis²⁾.

Bei den Mischkrystallen konnte ich aus wässrigen Lösungen nur Krystalle bekommen mit höchstens 2% Mol. $NaNO_3$ und war also genötigt, die reichereren Krystalle aus einem zwischen zwei Deckgläschen erstarrten Schmelzfluss zu erhalten. Nur einmal ist es mir hiermit gelungen, eine Umwandlung deutlich zu beobachten, sowohl bei steigender Temperatur als bei sinkender.

Bei einer Wiederholung mit demselben Gläschen war das Phänomen schon weniger scharf und am nächsten Tage war es gar nicht mehr zu sehen. Selbst nach längerem Suchen hat es mir nicht gelingen wollen, einen Teil des Feldes wieder sich verändern zu sehen. Sorgfältig und wiederholt habe ich weit ober- und unterhalb 160° mehrere Konzentrationen untersucht, aber erfolglos.

B. Bestimmungen nach der thermischen Methode.

Die thermische Methode von Bellati und Lussana³⁾ (in die erstarrte Masse einen Tropfen Hg einführen zum Kontakt mit dem Thermometer) ist bei $AgNO_3$ nicht anzuwenden. Rothmund⁴⁾ bringt den Kontakt zwischen Stoff und Thermometer auf andere Weise an. Er macht den Stoff mit einer Flüssigkeit zu einem Brei, in welchen das Thermometer eingesetzt wird. Teilweise habe ich diese Methode angewandt; bisweilen auch das Thermometer bloss in das fein pulverisierte Salz gesteckt.

Ich habe lange gesucht nach einer geeigneten Flüssigkeit, die von $AgNO_3$ in der Nähe von 160° nicht angegriffen wird. Zuletzt erwies gereinigtes Paraffinöl sich noch am besten⁵⁾.

¹⁾ Preisschrift Seite 43. Für die Beschreibung des Apparats siehe van Eyk, Diese Zeitschr. 30, 446 (1899).

²⁾ Das Mikroskop war hierfür vertikal aufgestellt.

³⁾ Diese Zeitschr. 9, 378 (1891; siehe auch van Eyk, Diese Zeitschr. 30, 438 (1899).

⁴⁾ Diese Zeitschr. 24, 705 (1897).

⁵⁾ Das Paraffinöl erhielt ich folgenderweise rein: Paraffinöl mit ungefähr 10% starker H_2SO_4 wurde gut geschüttelt, eine Nacht sich selbst überlassen und getrennt. Dies wurde so oft wiederholt, bis die H_2SO_4 sich nicht mehr färbte. Nachdem es mit Wasser und etwas NH_3 gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet war, wurde das Öl in vacuo destilliert. Das also erhaltene Produkt wurde jetzt

Ich habe zuerst einige Versuche mit einer und derselben Quantität $AgNO_3$ gemacht. Sie war zuerst auf 180° erhitzt, um sicher zu sein, dass die Umwandlung stattgefunden hatte, und wurde dann gebracht resp. in Xyloldampf, Anilindampf, Xyloldampf. etc. Die Temperaturen dieser Bäder sind 142° und 182° , während die Umwandlungstemperatur bei $\pm 160^\circ$ liegt. Das Thermometer stand bei diesen Versuchen in dem fein pulverisierten Stoffe; die Zeit wurde an einem Chronometer abgelesen. Es wurde für die Umwandlungstemperatur gefunden:

1. Sinkend in Xyloldampf 149.8° ;
2. Steigend in Anilindampf $159—161^\circ$;
3. Sinkend in Xyloldampf 157° ;
4. Steigend in Anilindampf $159—161^\circ$;
5. Sinkend in Xyloldampf 157.5° .

Aus diesen Versuchen folgt also klar, dass bei diesem Hin- und Hergehen die Molekeln leichter aus der einen Krystallform in die andere hinübergehen. Die bei sinkender Temperatur gefundene Verzögerung wird ja stets geringer. Bei steigender Temperatur war der Umwandlungspunkt weniger scharf.

Bei den Mischkrystallen war die Umwandlung thermisch viel weniger gut zu beobachten. Ich fand bei sehr niedrigem Na -Gehalt (1% Mol.) noch eine sehr geringe Andeutung, aber bei höherem Gehalt war gar nichts zu sehen.

Ich habe darum die thermische Methode abgeändert, gestützt auf folgende Erwägungen.

Führt man die Bestimmung bei steigender Temperatur aus, so wird im allgemeinen die Umwandlung konstatiert durch eine Verzögerung in der Steigerung des in den umzusetzenden Stoff gestellten Thermometers. Der idealste Fall wird vorliegen, wenn wir das Thermometer an einem gewissen Punkte eine Zeitlang stillstehen sehen.

Dies wäre ganz leicht und ohne weiteres zu erhalten, wenn die Umwandlung von festem β in festes α , ebenso wie die Umwandlung von fest in flüssig, keinerlei Verzögerung erführe, sondern ausschliesslich bei der Übergangstemperatur stattfände. Diese Verzögerung ist jedoch immer mehr oder weniger da, wenn sie öfters auch viel geringer ist, als die bei absteigender Temperatur. Von der Umwandlungstemperatur her steigert sich die Schnelligkeit der Umwandlung sehr stark mit der Temperatur. Es wird also von der Schnelligkeit in der Wärmezufuhr

einige Zeitlang mit ein wenig $AgNO_3$ bis auf 180° erhitzt und schliesslich noch einmal in vacuo destilliert.

abhängen, ob und bei welcher Temperatur man einen Stillstand bekommen wird. Dass dieser Stillstand möglich ist, erhellt aus folgenden Erwägungen:

Zum Konstantbleiben der Temperatur ist erforderlich, dass die Wärmezufuhr pro Minute der Wärme gleich sei, welche bei jener Temperatur pro Minute für die Umwandlung erfordert wird. Ist also die Umwandlungswärme der ganzen Masse q Kalorien, und ist bei jener Temperatur die Umwandlung pro Minute $x\%$, so sind $\frac{x}{100} q$ Kalorien benötigt und müssen also auch ebenso viele pro Minute zugeführt werden. Wenn bei einer gewissen Einrichtung des Bades etc. die Steigerung pro Minute dt° und die spezifische Wärme der ganzen Masse c ist, so werden zugeführt cdt Kalorien und muss also sein:

$$\frac{xq}{100} = cdt,$$

$$dt = \frac{q}{100c} x.$$

Vernachlässigt man die kleinen Variationen von q und c mit der Temperatur, so ist $\frac{q}{100c}$ konstant und $dt = Kx$.

Vorausgesetzt, dass zufolge uns unbekannter Umstände der Stoff das eine Mal übergeht bei t_1° und das andere Mal bei t_2° , so kann jedesmal durch Regulierung der Wärmezufuhr ein Temperaturstillstand erhalten werden. Denn da t_2 grösser ist als t_1 , wird x auch das zweite Mal grösser sein, man braucht also nur die Wärme schneller zuzuführen, um dennoch $dt = Kx$ zu machen.

Für den Stillstand des Thermometers kommt also alles an auf die geschickte Wahl von dt , welche sowohl vom äusseren Bade abhängen wird, als von der Leichtigkeit, womit die Wärme von hier aus dem Stoffe zugeführt wird. Zeigt es sich also, dass ungeachtet der Umwandlung die Temperatur sich fortwährend steigert, so ist die Wärmezufuhr zu stark. Wenn man letztere vermindert, kann man Stillstand des Thermometers erhalten.

Weil dies nun noch bei verschiedenen Temperaturen stattfinden kann, wird die Übergangstemperatur am nächsten ermittelt werden, wenn man sie bestimmt bei einer minimalen Wärmezufuhr. Es versteht sich, dass eine scharfe annähernde Bestimmung jener Temperatur nur dann möglich wird, wenn bei jener Temperatur die Schnelligkeit der Umwandlung noch nicht zu klein ist.

Definitive Versuche.

Aus vorstehenden Betrachtungen geht hervor, dass bei den vorläufigen Versuchen die Wärmezufuhr zu rasch war. Darum habe ich zuerst an die Stelle der siedenden Flüssigkeit ein Ölbad konstanter Temperatur genommen, weil dieses je nach Umständen zu regulieren ist, und ferner das Röhrchen mit dem Stoff in ein weiteres Rohr gesetzt, und dann erst in den Apparat, das auch für die Bestimmungen der Schmelzlinie gebraucht ist. Wie sich aus den Ziffern zeigen wird, ist nun nicht nur bei dem reinen Stoffe, sondern sogar bei den Mischkrystallen ein Konstantbleiben der Temperatur beobachtet.

I. $AgNO_3$ mit Paraffinöl, in doppeltem Rohr, steigend im Ölbad von 165°			II. $AgNO_3$, ohne Paraffinöl, in doppeltem Rohr, steigend im Ölbad von 168.5°			III. $AgNO_3$, ohne Paraffinöl, in doppeltem Rohr, steigend im Ölbad von 165°		
Temp.	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 1°	Temp.	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 1°	Temp.	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 1°
	M. S.	Sek.		M. S.	Sek.		M. S.	Sek.
148	0 0		150	0 0		150	0 0	
150	0 31	15.5	152	0 27	13.5	153	0 51	17
152	1 6	17.5	153	0 43	16	157	2 31	25
154	1 50	22	155	1 16	16.5	159	3 31	30
156	2 38	24	157	1 57	20.5	159.8	4 6	43.5
158	3 37	29.5	159	2 40	21.5	160	4 20	70
159.4	4 30	38	159.8	3 10	37.5	160.2	7 20	900
159.8	5 5	87	160	3 30	100	160.4	7 45	125
160	8 0	875	160.2	5 5	475	160.6	8 27	210
161	10 0	120	161	5 57	65	160.8	9 57	150
162	11 0	60	162	6 28	31	161	10 10	65
Umwandlungstemperatur 159.8°			Umwandlungstemperatur 160°			Umwandlungstemperatur 160°		

Versuche 1 und 3 zeigen, dass die Anwesenheit von Paraffinöl nicht wesentlich beiträgt zur Vermittelung des Wärmeaustausches mit dem Thermometer.

Versuch 2 zeigt, verglichen mit den beiden anderen, wie eine Verkleinerung der Temperaturdifferenz zwischen Bad und Umwandlungstemperatur dazu beiträgt, letztere ausgeprägter zur Beobachtung gelangen zu lassen.

Die gelungenen Versuche mit Mischkrystallen finden sich auf folgender Seite; Versuche mit einer Mischung mit 5% $NaNO_3$ gaben noch eine Andeutung für eine Umwandlung bei etwa 137° ; doch konnte diese thermisch nicht festgestellt werden.

IV. Erstarrtes Gemisch mit 1.07 % NaNO_3 , mit Paraffinöl, in doppeltem Rohr, steigend im Ölbad von 161°			V. Erstarrtes Gemisch von 2.45 % NaNO_3 , mit Paraffinöl, in doppeltem Rohr, steigend im Ölbad von 156.5°		
Temp.	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 1°	Temp.	Zeit in Min. und Sek.	Diff. pro 1°
	M. S.	Sek.		M. S.	Sek.
143	0 0		144	0 0	
146	0 47	16	145	0 20	20
149	1 47	20	146	0 46	26
151	2 38	25	147	1 15	29
152	3 7	29	148	2 2	47
153	3 36	29	149	3 40	98
154	4 10	34	150	4 55	75
154.2	6 35	725	151	5 55	60
155	7 35	75	152	6 50	55

Umwandlungstemperatur 154.2°.

Umwandlungstemperatur 148—149°

Übersicht.

Mol. % NaNO_3	Umwandlung bei steigender Temperatur
0	159.8°
1.07	154.2°
2.45	148—149°

C. Bestimmungen nach der dilatometrischen Methode.

Aus seinen Löslichkeitsbestimmungen findet Retgers¹⁾ bei gewöhnlicher Temperatur als *S. G.* für rhombisches AgNO_3 4,25 und für die bei jener Temperatur labile hexagonale Modifikation 4,19. Man darf wohl voraussetzen, dass dieser Unterschied bei 160° nicht so viel geändert sein wird, dass darum bei der Umwandlungstemperatur sowohl bei reinem AgNO_3 wie bei seinen Mischkrystallen eine Ausdehnung sich ergeben würde.

Wie bei der Besprechung der thermischen Methode mitgeteilt ist, greifen die meisten Flüssigkeiten, die hier in Anwendung kommen können, wenn sie das AgNO_3 nicht oder in geringem Masse auflösen und oberhalb 160° kochen, das Silbernitrat in hohem Masse an. Auch Paraffinöl war nicht anzuwenden, da es gegen 120° eine Zersetzung erleidet. Ich musste mich also nach einer anderen Flüssigkeit umsehen. Unter vielen anderen schien Xylol eine der geeignetsten zu sein. Zwar liegt der Siedepunkt von Xylol unter 160°, aber ich beabsichtigte, das Dilatometer zuzuschmelzen. Doch auch hier trat Zersetzung bei 120° ein mit Gasentwicklung. Da ich an Nitrierung dachte, versuchte ich es mit Nitrobenzol, aber auch hier trat Zersetzung ein mit Gasentwicklung.

¹⁾ Diese Zeitschr. 4, 604 (1889).

So blieb nichts anderes übrig, als ein Luftdilatometer zu gebrauchen, das, so viel ich weiss, bis jetzt für Bestimmung von Umwandlungen nicht angewandt worden ist. Obgleich wegen der grossen Ausdehnung der Luft eine solche Form des Dilatometers sich weniger eignet, um Umwandlungspunkte zu suchen, deren Lage ganz unbekannt ist, kann er doch, wie es sich zeigt, mit grosser Genauigkeit ihre Lage anzeigen, wenn diese ungefähr bekannt ist.

Das Reservoir wurde so weit wie möglich mit Stoff gefüllt, um die Quantität der eingeschlossenen Luft so gering wie möglich zu machen und eine möglichst grosse Ausdehnung des Stoffes zu bekommen. Es ist von höchster Wichtigkeit, den Stoff aufs sorgfältigste zu trocknen, damit die Spannung des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen keine Störung bewirke. Das Kapillarrohr hatte eine Länge von 150 cm und war gleich über dem Bade horizontal umgebogen. Ich erhitzte das Dilatometer eine Zeitlang auf 170°, führte dann mit einer sehr engen Kapillare ein Quecksilbersälchen in die Kapillare des Dilatometers und liess dann abkühlen bis 120° und dabei einige Stunden verbleiben, um sicher zu sein, dass die Umwandlung in die rhombische Modifikation stattgefunden hätte. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Quecksilber durch Saugen mit einer Luftpumpe beseitigt.

I. Erstarrtes Gemisch mit 4.15% Mol. NaNO_3 fein gepulvert.

Zeit	Temperatur des Bades	Anweisung der Hg-Kolumne
	130°	96.3 cm
11 Uhr 30 Min.	130.4	99.9
12 „ 30 „	138	105.1
1 „ 30 „	138.4	105.65
2 „ 30 „	139	106.2
3 „ 30 „	140	108.1
4 „ 30 „	141.5	109.9
5 „ 30 „	144	112.8
8 „ 30 „	150	119.6

Macht man eine graphische Darstellung des Verhältnisses zwischen Volumen und Temperatur, so zeigt es sich, dass zwischen 139° und 140° eine besonders grosse Ausdehnung stattfindet. Die lange Zeit, verwendet um dieses Gebiet zurückzulegen, macht es sehr wahrscheinlich, dass die Krystalle von 4.15% kein grösseres Temperatur-Intervall als 1° bedürfen, um sich ganz umzuwandeln.

II. Erstarrtes Gemisch von 6% Mol. NaNO_3 fein gepulvert.

Zeit	Temperatur des Bades	Anweisung der Hg-Kolumne
	130°	92.1 mm
11 Uhr 30 Min.	133.4	100.5

Zeit	Temperatur des Bades	Anweisung der Hg-Kolonne
12 Uhr 30 Min.	138°	110.0 mm
1 „ 30 „	138.4	112.8
2 „ 30 „	139	114.3
3 „ 30 „	140	116.5
4 „ 30 „	141.5	120.1
5 „ 30 „	144	125.0
8 „ 30 „	151	138.2

Aus der graphischen Darstellung sieht man, dass die Umwandlung sehr scharf bei 138° vor sich geht. Dasselbe wurde auch noch gefunden bei Mischungen mit 5 und 9% und, wenn auch schwach, noch bei 20% Mol.

Fassen wir die Resultate der Bestimmungen der Umwandlungstemperaturen nach der thermischen und der dilatometrischen Methode zusammen, so bekommen wir folgende Tabelle:

Umwandlungstemperaturen:		
Punkte in Fig. 2	Mol.-% NaNO_3	Umwandlungstemperaturen
22 <i>F</i>	0	159.8°
23	1.07	154.2
24	2.45	148—149
25	4.15	139—140
<i>H</i>	4.50	138
26	5.0	138
27	9.0	138
28	20.0	138

Die Punkte 22 bis 25 geben vereinigt die fast gerade Linie *FH*. Die Punkte 26 bis 28 liegen auf der horizontalen Linie *HG*. Die Konzentration des Schnittpunktes beider, *H*, ist aus der Figur bestimmt auf 4.5% NaNO_3 .

Das ganz geringe Temperaturintervall der Umwandlung in Versuchen 24 und 25 deutet darauf, dass die Linie *FI*, welche die Zusammensetzung der rhombischen Mischkrystalle angeben soll, die aus den rhomboëdrischen entstehen bei absteigender Temperatur, ganz wenig von *FH* verschieden ist.

Daher sind die beiden Umwandlungskurven *FH* und *FI* der rhomboëdrischen Mischkrystalle α in die rhombischen β bekannt. Dass die Erniedrigung des Umwandlungspunktes nicht weiter geht als 138°, beweist, dass 4.5% die grösste Konzentration ist, welche bei homogenen rhomboëdrischen Mischkrystallen auftreten kann. Alle höheren Gehalte müssen daher Konglomerate sein aus α -Krystallen mit 4.5% und α' -Krystallen mit höherem Gehalte an NaNO_3 , in welchen die Umwandlung der α -Krystalle stets bei 138° statt findet.

Deshalb muss auch die Kurve, welche die Grenze der homogenen α -Mischkrystalle angiebt, und welche in D anfing (bei 26% Mol. NaNO_3), in H enden. Weil keine anderen Punkte dieser Kurve bekannt geworden sind, habe ich sie als eine gerade Linie gezeichnet.

Andererseits muss die Grenzkurve der homogenen α' -Krystalle von E aus zu einem Punkte G verlaufen, der bei 138° gelegen ist.

Ich habe die Lage dieses Punktes dilatometrisch nicht feststellen können. Theoretisch sollte es die Konzentration sein, bei welcher gerade die Umwandlung bei 138° verschwand, weil keine α -Krystalle mehr darin vorkamen. Praktisch hat sich nur bei 20% NaNO_3 noch eine Spur der Umwandlung kennbar gemacht. Aus der Grenze der α' -Krystalle bei niedrigeren Temperaturen nach der Löslichkeitsmethode lässt sich aber ableiten, dass der Punkt G wahrscheinlich viel weiter nach rechts liegt als 20%. Der genaue Wert ist aber leider unbekannt und könnte nur durch Lösungsversuche bei 138° bestimmt werden. In der Figur ist er verzeichnet bei $\pm 50\%$, was nur eine sehr rohe Schätzung ist.

Unterhalb 138° haben wir daher anfänglich zwischen 0 und 4.5% rhombische Mischkrystalle, zwischen 4.5 und $\pm 50\%$ Konglomerate rhombischer und rhomboëdrischer, oberhalb $\pm 50\%$ homogene rhomboëdrische Mischkrystalle. Der Wert 4.5% ist vielleicht ein wenig zu verringern, weil jetzt der Punkt I in Fig. 2 die Grenze angiebt.

Die Grenzen I und G werden sich bei absteigender Temperatur weiter ändern, wodurch wir die Kurven IL und GK bekommen, welche ungestört fortlaufen, weil weder an der Ag -, noch an der Na -Seite eine Umwandlung in den Krystallen β oder α' eintritt.

Nur die Mischungsgrenzen in diesen beiden Arten ändern sich mit der Temperatur, und diese sind am leichtesten durch Löslichkeitsversuche festzustellen.

D. Löslichkeitsbestimmungen.

Während man durch die drei vorhergehenden Methoden die verschiedenen Temperaturen findet, bei welchen ein Mischkrystall oder einer der Mischkrystalle aus einem Komplex sich umwandelt in Mischkrystalle anderer Modifikation, so können die Löslichkeitsbestimmungen dazu dienen uns zu belehren, welche zwei Mischkrystalle bei gleicher Temperatur neben einander bestehen können, und welche ihre Zusammensetzung ist. Sie können dies nur thun unter der Bedingung, dass das angewandte Lösungsmittel nicht in die Zusammensetzung der Mischkrystalle eintritt. Geben uns also die ersten drei Methoden in Fig. 2

Punkte in einer vertikalen Linie, werden wir hier immer bei jeder Temperatur zwei in einer horizontalen Linie liegende Punkte finden. Retgers¹⁾ hat schon Löslichkeitsbestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur gemacht. Die genaue Temperatur wird nicht angegeben. Er lenkt auch die Aufmerksamkeit darauf, dass die Konzentration der Lösung verschieden ist von der der Krystalle. Er fand, dass aus gesättigten Lösungen verschiedener Konzentrationen an $NaNO_3$ und $AgNO_3$ sich Krystalle zweier Krystallformen absetzen. Aus Na -reichen Lösungen setzen sich Rhomboëder ab. Das sind Mischkrystalle des stabilen hexagonalen $NaNO_3$ mit dem labilen hexagonalen $AgNO_3$ in verschiedenen Verhältnissen. Aus den sehr silberreichen Lösungen setzen sich flache Täfelchen rhombischer Gestalt ab. Diese sind Mischkrystalle des stabilen rhombischen $AgNO_3$ mit dem labilen rhombischen $NaNO_3$. Darum ist es noch nicht notwendig, dass $NaNO_3$ für sich in rhombischer Form bestehen kann, wie ich mit dilatometrischen Versuchen auch nicht habe finden können. Aus den mittleren Lösungen setzen sich beide Krystalltypen ab, und zwar ist hier die Zusammensetzung der rhombischen Krystalle 99.2% $AgNO_3$ und 0.8% $NaNO_3$; die der hexagonalen 52.5% $AgNO_3$ und 47.5% $NaNO_3$ (alles in Gewichtsprozenten ausgedrückt).

Zwischen 0.8 und 47.5% $NaNO_3$ sind also bei gewöhnlicher Temperatur keine Mischkrystalle möglich.

Ich will hier eine Ungenauigkeit von Retgers erwähnen. Die rhomboëdrischen Mischkrystalle sind klar, wenn sie sich im Dunkeln gebildet haben, aber werden im Sonnenlicht milchweiss und trübe. Retgers will dieses dem Übergang des labilen hexagonalen $AgNO_3$ in die stabile rhombische Modifikation zuschreiben. Ein solcher Übergang existiert aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Auch stellte es sich mir heraus, dass dieselbe Erscheinung sich auch zeigt bei den Krystallen von $AgNO_3$.

Um Retgers' Versuche zu vervollständigen, habe ich bei 25 und 50° Löslichkeitsbestimmungen gemacht. Der Hauptzweck war darauf gerichtet, die zwei koexistierenden Grenzmischkrystalle zu erhalten. Es ist daher nötig, eine Lösung zu bekommen, aus der beide zusammen auskrystallisieren. Der kürzeste Weg dazu ist, dass man allmählich die Löslichkeitslinie feststellt und dadurch den Punkt, wo diese einen Knick zeigt. Erst dann kann man mit gutem Erfolge die Grenzkry-

¹⁾ Diese Zeitschr. 4, 599 (1889).

stalle bereiten. Wasser ist in unserem Falle weniger empfehlenswert als Lösungsmittel, weil $AgNO_3$ und $NaNO_3$ sich so stark lösen.

In Alkohol ist die Löslichkeit geringer. In ungefähr 90% Alkohol fand ich bei 25° auf 100 g Lösung 6.164 g $AgNO_3$ und 0.709 g $NaNO_3$. Da ich letztere Zahl zu klein fand, nahm ich Alkohol von 0.945 spez. Gew. (bei 20°), worin sich bei 25° (jedesmal auf 100 g Lösung) 47.323 g $AgNO_3$ lösen, und 26.770 g $NaNO_3$.

Bei 50° würde indessen dieser Alkohol wieder zu viel gelöst haben, weshalb dazu Alkohol von 0.859 spez. Gew. (bei 17°) gewählt wurde, worin sich auf 100 g Lösung 29.78 g $AgNO_3$, und 8.54 g $NaNO_3$ ergeben.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in bekannter Weise ausgeführt. Die Lösung wurde bei etwas erhöhter Temperatur bereitet, und die Konzentration durch Probieren so gewählt, dass sich bei 25° oder 50° nur wenig Krystalle absetzten, welche nachher einige Tage mit der Lösung bei konstanter Temperatur geschüttelt wurden. Die Analyse der Flüssigkeit geschah durch Wägung einer abpipettierten Quantität, Trocknung bei 100°, und Bestimmung des Ag -Gehalts durch Titrieren mit $KCNS$. Dann wurde die über den Krystallen stehende Flüssigkeit möglichst wegpipettiert, die Krystalle schnell auf ein Saugefilter gebracht, das bei dem Versuche bei 50° mit einem Wasserbade von $\pm 55^\circ$ umgeben war, und ein wenig abgespült mit demselben Alkohol von derselben Temperatur. Nachdem sie zwischen Filtrierpapier abgetrocknet waren, wurden die Krystalle bei 100° getrocknet und analysiert.

Also sind die Zahlen folgender zwei Tabellen erhalten.

Weil das Lösungsmittel selbst immer eine Mischung war, sind die Resultate in Gewichtsprozenten ausgedrückt.

Löslichkeitsbestimmungen bei 25°.

Punkte in Fig. 3	In der Lösung auf 100 g		% $NaNO_3$ im gelösten Salzgemisch	Punkte in Fig. 3	Zusammensetzung der Mischkrystalle	
	$AgNO_3$	$NaNO_3$			Gew. % $AgNO_3$	Gew. % $NaNO_3$
C	47.323	0	0	A	100	0
2	44.01	8.78	16.6	II	99.1	0.9
3	36.78	20.42	35.7	III	42.9	57.1
4	29.97	23.2	43.7	IV	33.6	66.4
5	24.56	24.82	50.3	V	27.6	72.4
6	8.02	26.41	76.7	VI	9.9	90.1
D	0	26.77	100	B	0	100

Löslichkeitsbestimmungen bei 50°.

Punkte in Fig. 4	In der Lösung auf 100 g		% $NaNO_3$ im gelösten Salzgemisch	Punkte in Fig. 4	Zusammensetzung der Mischkristalle	
	$AgNO_3$	$NaNO_3$			Gew. % $AgNO_3$	Gew. % $NaNO_3$
C	29.78	0	0	A	100	0
2	27.9	2.5	8.3	II	99.5	0.5
3	26.4	4.2	13.7	III	99.3	0.7
4	23.0	6.3	21.5	IV	42.9	57.1
5	18.3	7.1	28.0	V	31	69
6	9.5	8.3	46.6	VI	17.5	82.5
D	0	8.54	100	B	0	100

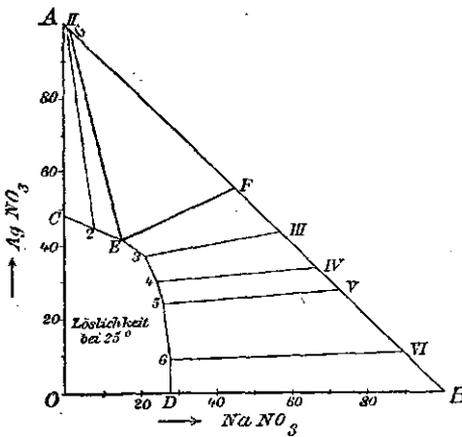


Fig. 3.

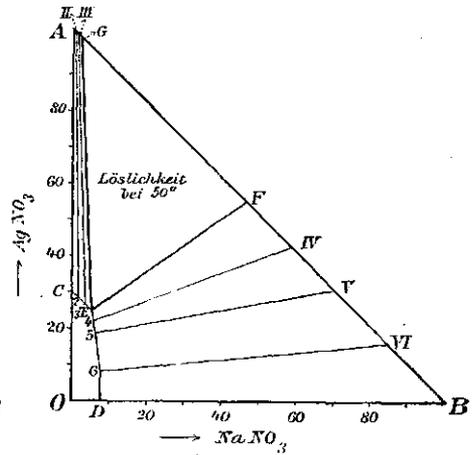


Fig. 4.

In graphischer Darstellung erhalten wir in Fig. 3 die Linien C 2 und D 6543, und in Fig. 4 C 23 und D 654. Jeder Punkt der ersten Linie stellt eine gesättigte Lösung im Gleichgewicht mit Mischkristallen des Ag -Typus dar, deren Zusammensetzung durch denjenigen Punkt auf der Hypothense AB angegeben wird, der mit dem Punkt der Lösungskurve durch eine Knotenlinie verbunden ist.

Die zweite Linie stellt eine gesättigte Lösung im Gleichgewicht mit Mischkristallen des Na -Typus dar, welche ebenso auf der Hypothense angegeben sind. Um nun die Flüssigkeit zu finden, welche mit den Grenzkristallen beider Typen im Gleichgewicht ist, habe ich durch Verlängerung der Linien C 2 und D 6543 (und in Fig. 4 C 23 — D 654) ungefähr den Punkt E konstruiert; die Punkte G und F der Grenzkristalle waren ungefähr bekannt aus Retgers' Untersuchungen bei 15°. Das Dreieck

EGF ist also ungefähr bekannt. Stellt man nun bei erhöhter Temperatur eine Lösung dar, deren Zusammensetzung durch einen Punkt in diesem Dreieck angegeben wird, so krystallisieren bei Abkühlung beide Typen von Krystallen, und welchen Punkt man auch nehmen möge, die Endflüssigkeit ist immer *E*. Der Punkt *E* wird also dadurch gefunden, dass man einige Flüssigkeiten bereitet, die im Dreieck liegen, und die Endflüssigkeiten analysiert. Diese müssen dieselben sein, trotz die Quantitäten der Grenzkrystalle sehr auseinander laufen. Ich habe denn auch, sowohl bei 25° wie bei 50° drei Flüssigkeiten erhalten, welche alle dieselbe Zusammensetzung für die Flüssigkeit *E* gaben. Um nun die Zusammensetzung der koexistierenden Mischkrystalle *F* und *G* kennen zu lernen, habe ich zuerst versucht, die zweierlei Krystalle, die sich in Flüssigkeiten *E* gebildet hatten, zu trennen. Retgers hat dazu Jodmethylen angewandt, das ein spez. Gew. besitzt, zwischen denen der zwei Typen liegend. Hierbei fand ich Schwierigkeiten. Die feingeriebenen Krystalle wurden in Jodmethylen gelegt, aber bei wiederholter Analyse blieben in den oberen Krystallen schwerere Stückchen mitgeschleppt.

Reibt man die Krystalle nicht fein, so ist die Gefahr hierfür noch grösser, weil die beiden Krystalltypen fast immer teilweise verwachsen sind. Ich habe es dann anders gemacht. Ich habe zwei Lösungen innerhalb des Dreiecks dargestellt, die eine sehr nahe an der Linie *GE*, die andere an der Linie *FE* liegend. Dann liess ich diese Flüssigkeiten bei 25° oder 50° auskrystallisieren ohne Schütteln, um von beiden Krystalltypen grosse Krystalle zu erhalten. Diese wurden dann, nachdem die Flüssigkeit abgesogen und abgespült war, unter dem Mikroskop getrennt. Die rhombischen Täfelchen waren deutlich von den Kuben zu unterscheiden und obendrein im polarisiertem Lichte leicht zu erkennen. Die besten Krystalle wurden ausgelesen; die eine Quantität lieferte das Material zur Bestimmung des Punktes *G*, die andere zu der des Punktes *F*.

So wurden folgende Resultate erhalten:

Bei 25°.

Punkte	Lösung <i>E</i> enthält in 100 g		% $NaNO_3$ im gelösten Salzgemisch	Punkte	Mischkrystalle in Gew. %	
<i>E</i>	$AgNO_3$	$NaNO_3$	27.4	<i>F</i>	$AgNO_3$	$NaNO_3$
	40.58	15.30		<i>G</i>	53.5	46.5
					99.02	0.98
Bei 50°.						
<i>E</i>	$AgNO_3$	$NaNO_3$	18.8	<i>F</i>	$AgNO_3$	$NaNO_3$
	25.15	5.81		<i>G</i>	55.1	44.9
					98.88	1.12

Die Figg. 3 und 4 stimmen darin überein, dass in den Mischkrystallen des *Na*-Typus das Verhältnis $\frac{Na}{Ag + Na}$ grösser ist als in der Flüssigkeit, mit welcher sie koexistieren, während bei den Mischkrystallen des *Ag*-Typus dieses Verhältnis kleiner ist als in der Lösung.

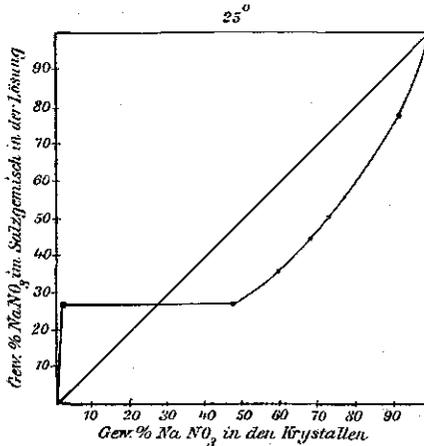


Fig. 5.

Deshalb liegt auch in der Lösung *E*, die mit Krystallen beider Typen koexistiert, dieses Verhältnis zwischen jenen Verhältnissen in den Krystallen. In den Figg. 3 und 4 heisst dies, dass *OE* zwischen *OF* und *OG* liegt.

Dies wird noch deutlicher, wenn wir das Verhältnis $\frac{Na}{Ag + Na}$ in den Krystallen und in der Lösung in ihrem Zusammenhang darstellen durch Fig. 5. Welche Konsequenzen daraus zu ziehen sind für die Verdampfung der Lösungen, hat

Prof. Roozeboom bereits vor Jahren abgeleitet¹⁾.

Vergleichen wir jetzt die Werte für die Grenzmischkrystalle bei 25° und 50° mit einander und mit den von Retgers bei etwa 15° erhaltenen. In Molekularprozenten ausgerechnet, erhalten wir folgende Tabelle:

Zusammensetzung der Grenzmischkrystalle.

Temperatur	Mol.-% $NaNO_3$	
	Rhombische Krystalle	Rhomboëdrische Krystalle
15°	1.6	64.4
25°	1.8	63.5
50°	2.2	62.0

Die ersten Werte gehören also zur Kurve *IL*, die der letzten Reihe zur Kurve *GK* (Punkte 30—35). Da der Punkt *I* bei etwa 4.5% liegt, ist die ganze Grenzkurve *IL* der rhombischen Krystalle genügend bekannt. Die mögliche Beimischung des $NaNO_3$ nimmt in den Krystallen des *Ag*-Typus regelmässig ab bei fallender Temperatur.

Die Punkte bei 15° bis 50° bestimmen aber nur einen kleinen Teil der Grenzkurve *GK* der rhomboëdrischen Krystalle. Hier nimmt

¹⁾ Diese Zeitschr. 8, 525 ff. (1891).

der Silbergehalt bei fallender Temperatur ab. Im allgemeinen nimmt also die gegenseitige Mischbarkeit des rhombischen $AgNO_3$ und des rhomboëdrischen $NaNO_3$ bei fallender Temperatur ab, und die Lücke in deren isodimorphen Mischungsreihe wird immer grösser.

Der Endpunkt G liegt zu weit von 50° entfernt, um durch Verlängerung der Kurve oberhalb dieser Temperatur die Lage des Punktes G genau bestimmen zu können. Die Schätzung von 50% Mol. $NaNO_3$ für die Konzentration in diesem Punkte ist also nur sehr roh, da auch kein Punkt der Kurve EG ausserhalb E bekannt ist.

Jedenfalls ist als Hauptresultat der Untersuchung zu verzeichnen, dass auch beim System $AgNO_3 + NaNO_3$ die Aufeinanderfolge der Erscheinungen bei den verschiedenen Mischungen und bei verschiedenen Temperaturen völlig klar gelegt ist, und dass wir, was die Umwandlung der Mischkrystalle betrifft, hierin das erste Beispiel haben des Typus IIIa von Prof. Roozeboom.

Das System $KNO_3 + NaNO_3$ wird im grossen und ganzen dieselben Verhältnisse aufweisen; nur sind dort die Existenzgrenzen der homogenen Mischungen viel eingeschränkter.

§ 3. Anwendung der Gesetze der verdünnten Lösungen.

Schliesslich erhebt sich die Frage, inwiefern die erhaltenen Resultate sowohl für Schmelz-, als für Umwandlungserscheinungen Gelegenheit bieten, die Gesetze der verdünnten Lösungen anzuwenden. Diese Anwendung würde dann geschehen können auf den Anfang der Kurven AC und AD , BC und BE in Fig. 1 und 2 und FI und FH in Fig. 2.

Die in dieser Abhandlung erwähnten Versuche sind indessen zu diesem Zweck wenig geeignet. Um eine genaue Kenntnis der Anfangsrichtung obengenannter Kurven handelte es sich für mich nicht an erster Stelle; dies würde ein besonderes Studium erfordern. Ich kann also meine Resultate nicht benutzen als Bestätigung der obengenannten Gesetze, aber will umgekehrt, von diesen Gesetzen ausgehend, etliche Bemerkungen machen.

Am geeignetsten dazu ist die von Rothmund¹⁾ abgeleitete Formel für die Änderung des Umwandlungspunktes eines Stoffes durch die Gegenwart eines zweiten, wenn dieser in beiden Zuständen löslich ist:

$$t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{Q} (C_1 - C_2).$$

¹⁾ Diese Zeitschr. 24, 710; siehe auch die Anwendung durch Reinders an $HgJ_2 + HgBr_2$: Diese Zeitschr. 32, 532 (1900).

1. Nun es von mir nachgewiesen ist, dass KNO_3 und $NaNO_3$ Mischkrystalle bilden, ist es klar, dass Carveth¹⁾ mit Unrecht die Formel $dt = \frac{0.02 T^2}{Q}$ anwendet, um zu sehen, ob diese Salze gegenseitig ihren Schmelzpunkt, den Lösungsgesetzen gemäss, erniedrigen. Seine Folgerungen, dass das Molekulargewicht des KNO_3 in geschmolzenem $NaNO_3$ und umgekehrt, geringer sei als in anderen Lösungsmitteln, ist ebenso hinfällig geworden. Die Kenntnis der Gehalte der Mischkrystalle nahe an den Schmelzpunkten ist aber zu unsicher, um eine andere Berechnung anzustellen.

2. Was die Figur 2 betrifft, ist der $AgNO_3$ -Gehalt in den Punkten 11 und 19 bereits viel zu gross, um darauf die Formel von Rothmund anzuwenden, wiewohl die Schmelzwärme des $NaNO_3$ bekannt ist, und im oberen Teil der Kurven bis zum Punkte *B* sind keine Punkte bestimmt; die genaue Lage ist zu wenig bekannt, um darauf eine Berechnung anzuwenden.

3. Die Anwendung der Formel auf die Kurven *AC* und *AD* Fig. 2 ist unmöglich, weil die Schmelzwärme des $AgNO_3$ nicht bekannt ist. Vielleicht ist aber die Bemerkung am Platz, dass hier $c_1 - c_2$ sowohl als $t_0 - t_1$ negativ sind.

4. Der Unterschied der Kurven *FI* und *FH* ist sehr gering; deshalb ist sogar für ziemlich grosse Werte von C_1 (Kurve *FH*) $C_1 - C_2$ noch sehr klein. Da jedoch die beiden Kurven sehr schnell absteigen, muss $t_0 - t_1$ sehr gross sein. Daraus ist zu schliessen, dass der Wert von Q — die Umwandlungswärme des Silbernitrats aus dem rhombischen in den rhomboëdrischen Zustand — sehr klein sein muss. Hiermit stimmt die Beobachtung, dass die thermische Methode sich wenig geeignet erwiesen hat für die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen.

Übersicht der Resultate.

1. Aus den geschmolzenen Mischungen von KNO_3 und $NaNO_3$ setzen sich Mischkrystalle ab mit einer Lücke von etwa 24% bis etwa 85% Mol. KNO_3 bei 218°. Die Anwesenheit von Mischkrystallen wird an der Kaliumseite auch erwiesen durch die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur des KNO_3 .

2. Die Erstarrung der geschmolzenen Mischungen von $AgNO_3$ und $NaNO_3$ verläuft nach Erstarrungstypus 4 von Bakhuis Roozeboom. Die Erstarrungskurve steigt vom Schmelzpunkt des $AgNO_3$

¹⁾ Journ. of Phys. Chemistry 2, 223.

(208.6°) bis zu demjenigen des NaNO_3 (308°). Sie zeigt aber einen Knick bei 217.5° und 19.5% Mol. NaNO_3 und zerfällt dadurch in zwei Teile. Mit dem ersten korrespondieren Mischkrystalle des AgNO_3 -Typus von 0—26% Mol. NaNO_3 ; mit dem letzten Teile korrespondieren Mischkrystalle des NaNO_3 -Typus von 38—100% Mol. NaNO_3 . Es besteht also eine Lücke von 26—38% NaNO_3 , wiewohl die zwei Reihen isomorph sind.

3. Die Grenzen dieser Lücke erweitern sich bei fallender Temperatur, so dass sie bei 138° die Werte 4.5% und $\pm 50\%$ NaNO_3 erreicht haben.

4. Die rhomboëdrischen Mischkrystalle des AgNO_3 -Typus erleiden eine Umwandlung in rhombische, welche beim Gehalt von 0—4.5% Mol. NaNO_3 stattfindet von 159.8° bis 138°.

Diese Umwandlungstemperaturen sind mit einem Luftdilatometer am besten zu beobachten gewesen. Das Umwandlungsintervall eines Mischkrystalls von bestimmtem Gehalt ist sehr klein, woraus zu schliessen ist, dass die Grenzen der rhomboëdrischen und rhombischen Mischkrystalle sehr nahe aneinander liegen.

Der Umwandlungspunkt wird nicht weiter erniedrigt als bis 138° weil die Krystalle mit höherem Gehalt an NaNO_3 als 4.5% Konglomerate der zwei rhomboëdrischen Typen sind.

5. In den Mischkrystallen des NaNO_3 -Typus tritt unterhalb 138° keine plötzliche Umwandlung ein; auch ist kein Umwandlungspunkt beim NaNO_3 gefunden zwischen + 270° und - 50°. Dagegen werden bei Temperaturerniedrigung die Grenzen dieser rhomboëdrischen und rhombischen Mischkrystalle des Ag -Typus, welche bei derselben Temperatur koexistieren können, stets weiter auseinander geschoben, wie dies durch Löslichkeitsbestimmungen festgestellt wurde. Die Lücke in der isodimorphen Reihe von Mischkrystallen ist dadurch bei 15° geworden: 1.6—64.4% NaNO_3 .

6. Die Umwandlungserscheinungen in ihrer Gesamtheit geben ein Beispiel des Umwandlungstypus IIIa von Prof. Bakhuis Roozeboom. Zum selben Typus gehört auch zweifellos das System $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$.

Amsterdam, 1. Januar 1900.