

schüttelte mit Petroläther aus, und trocknete diese Lösung. Die Fraktionierung bei 16 mm ergab: 1) 0.9 g vom Sdp. 130—150° (= 26% nicht kernchloriertes Keton) 2) 1.3 g vom Sdp. 150—155° und 3) 1.3 g vom Sdp. 155° bis 160°. Die Menge von 2) und 3) zusammen entspricht unter der Annahme, daß nur Monochlorierung stattgefunden hat, 65% d. Th.

Zur Charakterisierung wurden die 3 Fraktionen mit Hilfe von Alkalilauge in die zugehörigen Carbonsäuren verwandelt. Die Säure aus 1) enthielt wenig Chlor und schmolz bei etwa 110—125°, war also verunreinigte Benzoesäure. Die Säure aus 3) war stark chlorhaltig und schmolz nach der Krystallisation aus Wasser bei etwa 130 bis 140°, war also ein Gemisch chlorierter Säuren, deren Trennung nicht gelang. In Betracht kommen nach den Schmelzpunkten die *o*-Säure mit 142° und die *m*-Säure mit 158°. Die *p*-Säure vom Schmp. 243° kann wohl ausgeschlossen werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, namentlich in Richtung der kürzlich beschriebenen katalytischen Hydrolyse und Alkohololyse der neuen Ketone.

**433. Vitalius Chlopin: Über die Beziehung zwischen festen Lösungen und Mischkrystallen und über die Bedingungen, unter welchen ein wahres Gleichgewicht zwischen Mischkrystallen und Lösungen experimentell realisiert werden kann (Experimentelles in Gemeinschaft mit A. Polessitsky und teilweise mit A. Ratner und P. Tolmatscheff)<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 17. Juli 1931.)

Bereits vor 40 Jahren hat J. H. van't Hoff<sup>2)</sup> den Gedanken ausgesprochen, daß auf sehr verdünnte feste Lösungen dieselben Gesetze zu übertragen sind, welche er für sehr verdünnte flüssige Lösungen im Jahre 1885 abgeleitet hatte<sup>2a)</sup>. Dabei faßte van't Hoff die Mischkrystalle als einen speziellen Fall der festen Lösung auf. Die Auflösung und Ausscheidung von Mischkrystallen speziell zweier isomorpher Körper aus ihren Lösungen wurde eingehend theoretisch von Backhuis-Roozeboom<sup>3)</sup> untersucht, der unter Anwendung der Phasenlehre die Gleichgewichts-Bedingungen zwischen einem Mischkrystall und seiner gesättigten Lösung feststellte. Dabei hat er zeigen können, daß im Falle der Mischkrystall-Bildung die Verteilung des gelösten Stoffes zwischen festem und flüssigem Lösungsmittel nach dem wohlbekannten Henry-Dalton'schen bzw. Berthelot-Nernst'schen Verteilungssatz erfolgt:  $C_1^i / C_2^i = K$  (1) oder  $C_1 / C_2 = K$  (2), worin  $C_1$  und  $C_2$  die Konzentration des gelösten Stoffes in der flüssigen und festen Phase,  $i$  die Menge der Ionen, in welche der gelöste Stoff in der flüssigen Phase dissoziiert,  $n$  die Zahl der Einzelmoleküle, welche das Molekül des gelösten Stoffes in der festen Phase aufbauen, und  $K$  eine Konstante bedeutet.

<sup>1)</sup> Die in dieser Arbeit dargelegten Resultate wurden bereits in der Sitzung des Staatlichen Instituts für Radium-Forschung in Leningrad am 26. 10. 1930 und in der Sitzung der Russischen physikal.-chemischen Gesellschaft am 4. 12. 1930 vorgetragen. <sup>2)</sup> J. H. van't Hoff, Ztschr. physikal. Chem. 5, 322 [1890].

<sup>2a)</sup> J. H. van't Hoff, Arch. Néerland. Sciences exact. nat. 20, Heft 3 [1885]; Sitz.-Ber. Schwed. Akad. Wiss. 21, Heft 17 [1886].

<sup>3)</sup> Backhuis-Roozeboom, Ztschr. physikal. Chem. 8, 504 [1891].

Später wurde diese theoretisch abgeleitete Beziehung oftmals von verschiedenen Seiten experimentell nachgeprüft, aber außer in wenigen Fällen<sup>4)</sup> nicht bestätigt gefunden<sup>5)</sup>, so daß sogar die Meinung ausgesprochen wurde, daß zwischen Mischkrystallen und festen Lösungen ein prinzipieller Unterschied vorhanden ist<sup>6)</sup>.

Die Ursache dieser Diskrepanz zwischen der Theorie und dem Experiment liegt, wie wir zeigen werden, darin, daß alle Forscher, die sich mit der experimentellen Nachprüfung dieser Frage beschäftigt haben, folgenden Forderungen der Theorie nicht genügend Beachtung schenkten: 1) daß bei der Verteilung ein wahres thermodynamisches, d. h. stabiles, Gleichgewicht sich einstellen muß, da nur in diesem Falle die feste Phase aus homogenen Mischkrystallen, welche thermodynamisch als eine Phase aufgefaßt werden können, besteht, und 2) daß der sich verteilende Stoff in solchen Quantitäten zugegen sein muß, daß seine Gegenwart die gegenseitige Löslichkeit der beiden Lösungsmittel nicht beeinflußt und somit die Zusammensetzung der beiden Phasen während des Prozesses der Verteilung sich nicht ändert. Die letzte Bedingung läßt sich leicht, wie wir gezeigt haben, durch Anwendung der radioaktiven Stoffe als zweiter Komponente realisieren.

Zu dem Gleichgewichts-Zustande in einem Drei-Stoff-System, das aus zwei isomorphen Salzen und Wasser besteht, können wir experimentell auf drei verschiedenen Wegen gelangen: 1) Denken wir uns eine bei der gegebenen Temperatur an dem Salze A gesättigte Lösung vorbereitet, welche die beiden isomorphen Salze A und B in den Gewichtsmengen p und q g enthält, wobei q sehr klein im Verhältnis zu p ist, und nehmen wir dann von dieser Ausgangs-Lösung ein bestimmtes Volumen (100 ccm), zu dem wir in dem Thermostaten bei derselben Temperatur mg des fein zerriebenen und durch ein Seidensieb getriebenen festen Salzes A zusetzen. Nun wird das überschüssige feste Salz A so lange bei konstanter Temperatur mit der Ausgangs-Lösung kräftig umgerührt, bis es sich mehrmals umgelöst und dadurch so viel von dem zweiten Salze B unter Bildung von Mischkrystallen aufgenommen hat, wie es dem endgültigen Gleichgewicht bei dieser Temperatur entspricht (Weg 1).

2) Wir nehmen wieder 100 ccm der wie unter 1) vorbereiteten Ausgangs-Lösung und setzen ihr wieder mg des feinzermahlenden, überschüssigen, festen

<sup>4)</sup> Beckmann u. Stock, Ztschr. physikal. Chem. **17**, 120 [1895]; Beckmann, Ztschr. physikal. Chem. **22**, 612 [1897]; G. Bruni, Gazz. chim. Ital. **28**, I 259, 277 [1898]; G. Bruni, Gazz. chim. Ital. **28**, I 249 [1898]; Rend. Accad. Lincei, 4. Septemb. 138 u. 18. Dezemb. 347 [1898]; F. Garelli, Gazz. chim. Ital. **24**, II 263 [1894], **27**, I 124 [1897]; G. Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1908.

<sup>5)</sup> F. W. Küster, Ztschr. physikal. Chem. **5**, 601 [1890], **8**, 584 [1891], **12**, 508 [1893], **13**, 448 [1894], **16**, 525 [1895], **17**, 357 [1895]; F. W. Küster u. W. Würfel, Ztschr. physikal. Chem. **50**, 65 [1904]; Küster u. E. Dahmer, Ztschr. physikal. Chem. **51**, 222 [1905]; G. Bodländer, Ztschr. physikal. Chem. **21**, 113 [1896]; Neues Jahrbuch Mineralogie, Beilage **12**, 52 [1898]; **2**, I [1899]; G. Tammann, Ztschr. anorgan. Chem. **107**, I [1919]. Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkrystallreihen und ihre Atomverteilung, Leipzig 1919; G. Tammann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1927**, 394; C. **1928**, II 1853; G. Tammann u. A. Sworykin, Ztschr. physikal. Chem. **173**, 73 [1928]; G. Meyer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 304 [1923]; E. Halpernowna, Roczniki Chemji **6**, 661 [1926]; D. Ostersetzerowna, Roczniki Chemji **6**, 679 [1926]; A. Ploinowna, Roczniki Chemji **6**, 690 [1926]; B. Haber-Chuwisowna, Roczniki Chemji **6**, 700 [1926]; B. Bertischowna, Roczniki Chemji **6**, 705 [1926].

<sup>6)</sup> F. W. Küster, l. c.; G. Bodländer, l. c.

Salzes A zu; jetzt bringen wir aber, statt es bei konstanter Temperatur durch dauerndes Umrühren wie unter 1) umzukristallisieren, das überschüssig zugesetzte feste Salz durch Temperatur-Erhöhung in Lösung; hiernach lassen wir die Lösung sich abkühlen und das überschüssige Salz bei der gegebenen Temperatur im Thermostaten unter starkem Umrühren wieder auskristallisieren. Dabei scheidet sich ein feines Krystallmehl ab, das aus winzigen, homogenen Mischkrystallen besteht, und wir gelangen so auf einem anderen Wege zu demselben Endgleichgewicht (Weg 2). Schließlich können wir auch bei der gegebenen Temperatur eine gesättigte Lösung von Salz A herstellen, von dieser Lösung 100 ccm abmessen und zu dieser Menge der Ausgangslösung m g fertiger Mischkrystalle, welche q g Salz B enthielten, die vorher fein zermahlen und durch ein Seidensieb getrieben worden waren, zusetzen und dann bei konstanter Temperatur im Thermostaten längere Zeit kräftig umrühren. Dabei werden sich die zugesetzten Mischkrystalle allmählich umlösen und das in ihnen enthaltene Salz B solange an die Lösung abgeben, bis das endgültige Gleichgewicht bei der gegebenen Temperatur erreicht ist (Weg 3).

Die Zusammensetzung der auf allen drei Wegen erzielten Mischkrystalle und Endlösungen muß, falls der dabei beobachtete Zustand wirklich den endgültigen (stabilen) Gleichgewichts-Zustand darstellt, die gleiche sein. Die auf diesen drei Wegen erzeugten Mischkrystalle sind aber sehr klein und eignen sich nur zum Studium der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen krystallinischer und flüssiger Phase, nicht aber zum Studium der Mischkrystalle selbst. Will man größere, homogene, sich mit der Mutterlauge im endgültigen Gleichgewicht befindende Mischkrystalle herstellen, so kann dies folgendermaßen geschehen (Verfahren 4): Man läßt die überschüssige feste Phase allmählich mehrmals bei der Siedetemperatur der an ihr gesättigten Lösung umkristallisieren und erhält so gut ausgebildete, homogene Mischkrystalle, die langsam zu großen Drusen zusammenwachsen. Der Vorgang der Umkristallisation verläuft bei der Siedetemperatur der Lösung ziemlich schnell und läßt sich sehr anschaulich photographisch und kinematographisch verfolgen.

Zum Schluß sei noch kurz darauf hingewiesen, daß im Gegensatz zu dem Berthelot-Nernstschen Verteilungssatz, welcher die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen krystallinischer und flüssiger Phase bei Einstellung des wahren Gleichgewichts wiedergibt, sich die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen einem ruhig anwachsenden Krystall und seiner Mutterlauge durch die Formel von Doerner und Hoskins<sup>7)</sup> ausdrücken läßt. Diese Formel gibt somit die Kinetik der Bildung speziell eines inhomogenen, durch Eindunsten der Lösung erhaltenen Mischkrystalles, nicht aber, wie Riehl und Käding<sup>8)</sup> behaupten, den allgemeinen Fall einer Verteilung des gelösten Stoffes zwischen Krystallen und Lösung wieder.

### Beschreibung der Versuche.

Alles, was wir in der Einleitung über die Vorteile der oben geschilderten Verfahren, welche wir zum Studium der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen einer krystallinischen und einer festen Phase anwenden, auseinander-

<sup>7)</sup> N. A. Doerner u. M. Hoskins, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 662 [1925].

<sup>8)</sup> N. Riehl u. H. Käding, Ztschr. physikal. Chem. (A) **149**, 180 [1930].

gesetzt haben, wird hier hauptsächlich an Hand folgender drei, von uns bereits früher<sup>9)</sup> untersuchten Systeme  $\text{BaBr}_2\text{-RaBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2\text{-RaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-Ra}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  experimentell nachgeprüft und bewiesen. Soweit nötig, werden aber auch andere, teilweise noch nicht veröffentlichte Systeme, deren Studium bereits abgeschlossen ist, berücksichtigt. Es sind dies vor allem die Systeme:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-RaD}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}^{10)}$ ;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-Ra}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}^{11)}$ ;  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-Ra}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}^{12)}$ ;  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]_2\text{Mg}_3(+24\text{H}_2\text{O})\text{-}[\text{RaE}(\text{NO}_3)_6]_2\text{Mg}_3(+24\text{H}_2\text{O})\text{-HNO}_3^{13)}$  und  $\text{BaCl}_2\text{-RaCl}_2\text{-RaDCl}_2\text{-H}_2\text{O}^{14)}$ .

Die Verteilung des Radiums wurde nach allen vier, von uns in der theoretischen Einleitung erwähnten Verfahren und bei verschiedenen Temperaturen studiert. Zuerst haben wir uns überzeugt, daß wir es in allen, von uns untersuchten Fällen wirklich mit einem stabilen Gleichgewicht zu tun hatten. Zu diesem Zwecke wurde der Gang der Einstellung des Gleichgewichts bei  $t = 35^\circ$  von beiden Seiten her verfolgt. Die dabei angewandte Methodik wurde bereits eingehend in den früheren Mitteilungen<sup>15)</sup>, wie auch in dem theoretischen Teil dieser Abhandlung beschrieben.

Die Reagensgläser waren während des Versuchs durch einen Korken verschlossen, der luftdicht mit einem Glasrührer versehen war (Quecksilberdichtung). Der allmähliche Übergang des Radiums aus der zugesetzten festen Phase in die Lösung und aus der Lösung in die feste Phase wurde von Zeit zu Zeit durch die Analyse der Lösung verfolgt.

Die nach den drei ersten der angewandten Verfahren erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 1–6 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Allmähliches Einstellen des Gleichgewichtes bei der Verteilung des  $\text{RaBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  zwischen festem  $\text{BaBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  und seiner gesättigten wäßrigen Lösung bei  $t = 35^\circ$ . Das Gleichgewicht wird durch Umkrystallisation von fertigen Ba-Ra-Bromid-Mischkrystallen bei konstanter Temperatur in einer inaktiven, bei  $t = 35^\circ$  gesättigten Bariumbromid-Lösung erzielt (Weg 3).

Zusammensetzung der flüssigen Phase	Zeit des Umrührens in Tagen	Volumen der zugesetzten festen Phase $V_1/D_1 = \text{cm}^3$	Volumen der flüssigen Phase $V_2/D_2 = \text{cm}^3$	Enthält $\text{BaBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ in Gramm-Molekülen		Teilungsverhältnis $K = C_K/C_L$
				1 cm der Krystalle $C_K$	1 cm der Lösung $C_L$	
51.2-proz. $\text{BaBr}_2$ -Lösung	1	1.136	50	$8.023 \times 10^{-9}$	—	—
Spezif. Gew. 1.72	3	1.136	50	$1.21 \times 10^{-9}$	$1.56 \times 10^{-11}$	78.2
	15	1.136	50	$1.07 \times 10^{-9}$	$1.86 \times 10^{-11}$	57.6
	15	1.136	50	$9.51 \times 10^{-10}$	$2.13 \times 10^{-11}$	44.6

<sup>9)</sup> V. Chlopin, Compt. rend. Acad. Sciences Russie A. 101 [1924]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **143**, 97 [1925]; V. Chlopin u. B. Nikitin, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **166**, 311 [1927]; V. Chlopin u. A. Polessitsky, ibid. **172**, 310 [1928]; V. Chlopin, A. Polessitsky u. P. Tolmatscheff, Ztschr. physikal. Chem. (A) **145**, 57 [1929].

<sup>10)</sup> A. Polessitsky, Vortrag auf d. Versammlung d. Russ. phys.-chem. Gesellschaft am 4. 12. 1930.

<sup>11)</sup> V. Chlopin u. A. Ratner, Compt. rend. Acad. Sciences USSR. A. 723 [1930].

<sup>12)</sup> V. Chlopin u. A. Polessitsky, Ztschr. physikal. Chem. (A) **145**, 67 [1929].

<sup>13)</sup> V. Chlopin, Vortrag auf der Versammlung der Russ. phys.-chem. Gesellschaft am 4. 12. 1930. <sup>14)</sup> A. Polessitsky, soeben abgeschlossene Versuche.

<sup>15)</sup> V. Chlopin u. Nikitin, l. c.; V. Chlopin u. A. Polessitsky, l. c.

Tabelle 2.

Allmähliches Einstellen des Gleichgewichtes bei der Verteilung des  $\text{RaBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  zwischen festem  $\text{BaBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  und seiner gesättigten wäßrigen Lösung bei  $t = 35^\circ$ . Das Gleichgewicht wird durch Umkrystallisieren von überschüssigem, festem, inaktivem Bariumbromid bei konstanter Temperatur in einer bei  $t = 35^\circ$  gesättigten Ba-Ra-Bromid-Lösung erreicht (Weg 1).

Zusammensetzung der flüssigen Phase	Zeit des Umrührens in Tagen	Volumen der zugesetzten festen Phase $V_1/D_1 = \text{ccm}$	Volumen der flüssigen Phase $V_2/D_2 = \text{ccm}$	Enthält $\text{RaBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ in Gramm-Molekülen		Teilungsverhältnis $K = C_K/C_L$
				1 ccm der Krystalle $C_K$	1 ccm der Lösung $C_L$	
Radium-haltige	0	—	—	—	—	—
51.2-proz.	1	1.168	50	$20.7 \times 10^{-11}$	$11.4 \times 10^{-11}$	18.1
$\text{BaBr}_2$ -Lösung	3	1.20	50	$27.6 \times 10^{-10}$	$9.59 \times 10^{-11}$	28.8
Spezif. Gew.	15	1.23	50	$32.9 \times 10^{-10}$	$8.14 \times 10^{-11}$	40.4
1.72	22	1.23	50	$32.9 \times 10^{-10}$	$8.14 \times 10^{-11}$	40.4
	15	2.62	50	$21.2 \times 10^{-10}$	$5.14 \times 10^{-11}$	41.2

Tabelle 3.

Die Verteilung des  $\text{RaBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  zwischen festem  $\text{BaBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  und seiner gesättigten wäßrigen Lösung bei  $t = 35^\circ$ . Das Gleichgewicht wird durch Auskrystallisieren unter Umrühren bei konstanter Temperatur aus übersättigter Lösung erzielt (Weg 2).

Zusammensetzung der flüssigen Phase	Volumen der flüssigen Phase $V_1/D_1 = \text{ccm}$	Volumen der zugesetzten festen Phase $V_2/D_2 = \text{ccm}$	Enthält $\text{RaBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ in Gramm-Molekülen		Teilungsverhältnis $K = C_K/C_L$
			1 ccm der Krystalle $C_K$	1 ccm der Lösung $C_L$	
Radium-haltige, 51.2-proz. Bariumbromid-Lösung	50	—	—	$6.25 \times 10^{-11}$	—
	50	1.21	$32.2 \times 10^{-10}$	$8.37 \times 10^{-11}$	38.6
	50	2.59	$21.3 \times 10^{-10}$	$5.22 \times 10^{-11}$	40.8
Spezif. Gew. 1.72				Mittelwert	39.7
					$\pm 1.0$

Tabelle 4.

Das Einstellen des Gleichgewichtes bei der Verteilung des  $\text{RaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  zwischen festem  $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  und seiner gesättigten wäßrigen Lösung bei  $t = 35^\circ$ . Das Gleichgewicht wird durch Umkrystallisation von überschüssigem, festem, inaktivem Bariumchlorid bei konstanter Temperatur in einer bei  $t = 35^\circ$  gesättigten Ba-Ra-Chlorid-Lösung erzielt (Weg 1).

Zusammensetzung der flüssigen Phase	Zeit des Umrührens in Tagen	Volumen der flüssigen Phase $V_1/D_1 = \text{ccm}$	Volumen der zugesetzten festen Phase $V_2/D_2 = \text{ccm}$	Enthält $\text{RaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ in Gramm-Molekülen		Teilungsverhältnis $K = C_K/C_L$
				1 ccm der Krystalle $C_K$	1 ccm der Lösung $C_L$	
Radium-haltige, 28.43-proz. Bariumchlorid-Lösung	—	—	—	—	$18.4 \times 10^{-11}$	—
	15	50	1.11	$31.6 \times 10^{-10}$	$11.4 \times 10^{-11}$	27.7
	15	50	2.69	$21.0 \times 10^{-10}$	$7.13 \times 10^{-11}$	29.5
Spezif. Gew. 1.31						

Tabelle 5.

Die Verteilung des  $\text{RaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  zwischen festem  $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  und seiner gesättigten wäßrigen Lösung bei  $t = 35^\circ$ . Das Gleichgewicht wird durch Auskrystallisieren unter Umrühren bei konstanter Temperatur aus übersättigter Lösung erreicht (Weg 2).

Zusammensetzung der flüssigen Phase	Volumen der flüssigen Phase $P/D = \text{ccm}$	Volumen der zugesetzten festen Phase $P_1/D_1 = \text{ccm}$	Enthält $\text{RaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ in Gramm-Molekülen		Teilungsverhältnis $K = C_K/C_L$
			1 ccm der Krystalle $C_K$	1 ccm der Lösung $C_L$	
28.43-proz. $\text{BaCl}_2$ -Lösung	—	—	—	$18.4 \times 10^{-11}$	—
Spezif. Gew. 1.31	50	1.10	$31.9 \times 10^{-10}$	$11.4 \times 10^{-11}$	28.0
	50	2.56	$21.45 \times 10^{-10}$	$7.42 \times 10^{-11}$	28.9
				Mittelwert	28.45
					$\pm 0.67$

Tabelle 6.

Einstellen des Gleichgewichtes bei der Verteilung des  $\text{RaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  zwischen festem  $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  und seiner gesättigten wäßrigen Lösung bei  $t = 35^\circ$ . Das Gleichgewicht wird durch Umkrystallisation von festen Ba-Ra-Chlorid-Mischkrystallen bei konstanter Temperatur in einer inaktiven, bei  $t = 35^\circ$  gesättigten Bariumbromid-Lösung erzielt (Weg 3).

Zusammensetzung der flüssigen Phase	Zeit des Umrührens in Tagen	Volumen der flüssigen Phase $P/D = \text{ccm}$	Volumen der zugesetzten festen Phase $P_1/D_1 = \text{ccm}$	Enthält $\text{RaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ in Gramm-Molekülen		Teilungsverhältnis $K = C_K/C_L$
				1 ccm der Krystalle $C_K$	1 ccm der Lösung $C_L$	
28.43-proz. Bariumchlorid-Lösung	0	50	1.13	$2.825 \times 10^{-10}$	—	—
Spezif. Gew. 1.31	15	50	2.65	$6.36 \times 10^{-11}$	$2.028 \times 10^{-11}$	27.9
	15	50	1.13	$9.81 \times 10^{-11}$	$0.354 \times 10^{-11}$	27.7
					Mittelwert	27.8
						$\pm 0.32$

Das in den Tabellen 1–6 angeführte Tatsachen-Material zeigt schlagend, daß das auf dem Wege 2 erhaltene Teilungs-Verhältnis innerhalb des Versuchs-Fehlers mit den Werten der Teilungs-Verhältnisse, welche auf den anderen beiden Wegen ermittelt wurden, übereinstimmt.

Das Einstellen des Gleichgewichtes bei den Nitraten wurde schon früher von uns bei  $t = 25^\circ$  untersucht<sup>10)</sup>. Auf Grund des in den obigen Tabellen gesammelten Tatsachen-Materials kann wohl als endgültig bewiesen gelten, daß in allen, von uns untersuchten Fällen das endgültige stabile Gleichgewicht zwischen den Barium-Radium-Mischkrystallen und der Lösung erreicht wurde, und somit kann auch als bewiesen gelten, daß wir in der von uns seit 1927 gebrauchten Methode (Weg 2) ein allgemeines, bequemes, schnell zum Ziel führendes Verfahren in den Händen haben, welches in verhältnismäßig kurzer Zeit (gewöhnlich 4–6 Stdn.) bei Zimmer-Temperatur das endgültige Gleichgewicht zwischen Misch-

<sup>10)</sup> V. Chlopin, A. Polessitsky u. P. Tolmatscheff, l. c.

krystallen und den Lösungen, aus denen sie ausgeschieden sind, zu erreichen gestattet und deswegen ganz besonders zum Studium der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen fester, kristallinischer und flüssiger Phase geeignet ist.

Die in den Tabellen 1, 2, 3 und 4, 5, 6 angeführten Resultate sind in Figur 1 und 2 graphisch wiedergegeben.

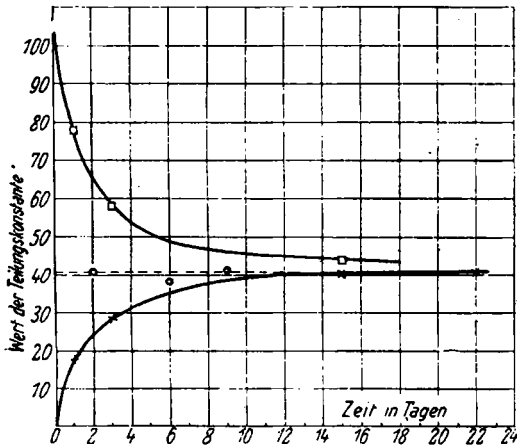


Fig. 1.

- × --- Werte der Teilungskonstante (Weg 1)
- --- Werte der Teilungskonstante (Weg 2)
- --- Werte der Teilungskonstante (Weg 3).

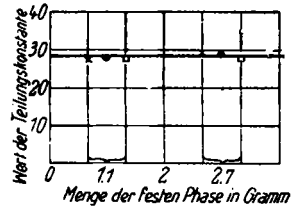


Fig. 2.

- × — Gleichgewichtswerte der Teilungskonstante (Weg 1),
- — Gleichgewichtswerte der Teilungskonstante (Weg 2),
- — Gleichgewichtswerte der Teilungskonstante (Weg 3).

Zu den in den Tabellen 1, 2, 4 und 6 angeführten Werten sei noch folgendes bemerkt: Schlägt man zur Erzielung des Gleichgewichtes zwischen Mischkristallen und Lösungen den Weg 1 oder 3 ein, so muß ganz besondere Aufmerksamkeit auf das vorherige Zerreiben und Durchsieben der festen Phase verwendet werden. Das Umkrystallisieren der festen Phase bei Zimmer-Temperatur geht nur, wenn sie äußerst fein zermahlen ist, mit genügender Schnelligkeit von statten, sonst treten oft Verzögerungen ein. Man prüfe übrigens in allen fraglichen Fällen das Einstellen des Gleichgewichtes auf beiden Wegen 1 und 3. Falls man übereinstimmende Werte erhält, kann man vollkommen sicher sein, daß das endgültige Gleichgewicht wirklich erreicht ist. Nachdem die Brauchbarkeit der von uns gewöhnlich zum Studium der Verteilung angewandten Methode sichergestellt war, haben wir speziell Versuche angestellt, um die Verteilung des Radiums bei der Siedetemperatur der gesättigten Lösung des betreffenden Bariumsalzes nach der von uns bereits in der III. Mitteilung beschriebenen Methode zu studieren. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 7, 8 und 9 zusammengestellt.

Die in den Tabellen 7, 8 und 9 zusammengefaßten Resultate zeigen deutlich, daß auch das Umkrystallisieren der festen Phase bei der Siedetemperatur der an dieser Phase gesättigten Lösung ziemlich schnell zur Einstellung des endgültigen Gleichgewichtes zwischen den Mischkristallen und der Lösung, aus welcher sie sich ausgeschieden hatten, führt. Dabei erhält man große, ziemlich gut ausgebildete, homogene Mischkristalle. Auch bei der Siedetemperatur der Lösung verteilt sich der gelöste Stoff zwischen der

Tabelle 7.

Verteilung des  $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zwischen festem  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und seiner gesättigten wäßrigen Lösung bei Siedetemperatur der Lösung ( $t = 113^\circ$ ).

Zusammensetzung der flüssigen Phase	Zeit des Umkrystallisierens	Volumen der flüssigen Phase $P/D = \text{cm}$	Volumen der überschüssigen festen Phase $F_1/D_1 = \text{cm}$	Enthält $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Gramm-Molekülen		Teilungsverhältnis $K = C_K/C_L$
				1 ccm der Krystalle $C_K$	1 ccm der Lösung $C_L$	
58.02-proz. Bariumbromid-Lösung	0	—	—	—	$10.6 \times 10^{-11}$	—
	23	100	28.93	$69.6 \times 10^{-11}$	$8.57 \times 10^{-11}$	8.12
	23	100	17.67	$34.9 \times 10^{-11}$	$4.42 \times 10^{-11}$	7.89
	23	100	28.16	$26.0 \times 10^{-11}$	$3.30 \times 10^{-11}$	7.88
					Mittelwert	7.96

Tabelle 8.

Verteilung des  $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zwischen festem  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und seiner gesättigten wäßrigen Lösung bei der Siedetemperatur der Lösung ( $t = 104.1^\circ$ ).

Zusammensetzung der flüssigen Phase	Zeit des Umkrystallisierens in Tagen	Volumen der flüssigen Phase $P/D = \text{cm}$	Volumen der überschüssigen festen Phase $F_1/D_1 = \text{cm}$	Enthält $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Gramm-Molekülen		Teilungsverhältnis $K = C_K/C_L$
				1 ccm der Krystalle $C_K$	1 ccm der Lösung $C_L$	
37.0-proz. Bariumchlorid-Lösung (spezif. Gew. 1.40)	0	—	—	—	$10.0 \times 10^{-11}$	—
	15	100	2.02	$92.4 \times 10^{-11}$	$8.13 \times 10^{-11}$	11.37
	15	100	7.40	$60.0 \times 10^{-11}$	$5.56 \times 10^{-11}$	10.74
	15	100	13.05	$45.15 \times 10^{-11}$	$4.12 \times 10^{-11}$	10.96
	15	100	16.17	$40.1 \times 10^{-11}$	$3.52 \times 10^{-11}$	11.39
	15	100	17.70	$36.4 \times 10^{-11}$	$3.56 \times 10^{-11}$	10.22
	24	100	41.64	$19.4 \times 10^{-11}$	$1.94 \times 10^{-11}$	10.00
				Mittelwert	10.78	$\pm 0.30$

Tabelle 9.

Verteilung des  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  zwischen festem  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und seiner gesättigten wäßrigen Lösung bei der Siedetemperatur der Lösung ( $t = 101.8^\circ$ ).

Zusammensetzung der flüssigen Phase	Zeit des Umkrystallisierens in Tagen	Volumen der flüssigen Phase $P/D = \text{cm}$	Volumen der überschüssigen festen Phase $F_1/D_1 = \text{cm}$	Enthält $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ in Gramm-Molekülen		Teilungsverhältnis $K = C_K/C_L$
				1 ccm der Krystalle $C_K$	1 ccm der Lösung $C_L$	
25.91-proz. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (spezif. Gew. 1.187)	—	100	—	—	$4.07 \times 10^{-10}$	—
	19	100	4.697	$22.51 \times 10^{-10}$	$3.00 \times 10^{-10}$	7.50
	12	100	8.256	$14.71 \times 10^{-10}$	$2.123 \times 10^{-10}$	6.93
	12	100	12.38	$13.24 \times 10^{-10}$	$1.772 \times 10^{-10}$	7.42
	31	100	16.50	$11.74 \times 10^{-10}$	$1.543 \times 10^{-10}$	7.61
	42	100	17.02	$11.45 \times 10^{-10}$	$1.515 \times 10^{-10}$	7.56
				Mittelwert	7.56	$\pm 0.12$



krystallinischen und der flüssigen Phase nach dem einfachen Berthelot-Nernstschen Verteilungssatz. Aus der Tabelle 9 ist weiter zu ersehen, daß wenn die Nitrate von Barium und Radium bei der Siedetemperatur der Lösung krystallisiert werden, eine Anreicherung des Radiums in der Lösung eintritt, nicht aber in den Krystallen, wie es bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist. Diese interessante Tatsache läßt darauf schließen, daß es eine Temperatur geben muß, bei der die Fraktionierung der Nitrate zu keinem positiven Resultat führen wird.

Faßt man nun das gesamte, unter Anwendung der Radio-elemente gesammelte Tatsachen-Material zusammen, so läßt sich daraus folgender Schluß ziehen: Stellt sich ein endgültiges stabiles Gleichgewicht zwischen einer unendlich verdünnten festen Lösung und einer unendlich verdünnten flüssigen Lösung (die Mutterlauge, aus der sich die oben erwähnten Mischkrystalle ausgeschieden hatten) ein, so teilt sich das in unendlicher Verdünnung befindliche isomorphe Salz zwischen Krystallen und Lösung nach dem einfachen Berthelot-Nernstschen Verteilungssatz. Es ist also kein prinzipieller Unterschied zwischen Mischkrystallen und festen Lösungen, wie dies Küster annahm, vorhanden, und die theoretischen Ableitungen von van't Hoff und Roozeboom können auch experimentell bestätigt werden, sobald man nur bei deren Nachprüfung den Forderungen der Thermodynamik Rechnung trägt. Es ist von ganz besonderem Interesse, daß die Verteilung in allen, bis jetzt untersuchten Fällen gemäß dem einfachen Verhältnis  $C_K/C_L = \text{konst.}$  verläuft, was darauf hindeutet, daß der Molekularzustand des sich verteilenden Salzes in den beiden Phasen der gleiche ist. Das ist aber auch theoretisch zu erwarten, denn die binären Salze, mit denen wir es bisher zu tun hatten, sind in wäßrigen Lösungen vollkommen in Ionen gespalten. Andererseits sind deren Krystalle, wie uns die Röntgenoskopie lehrt, auch typisch heteropolar aufgebaut, d. h. es sind in ihnen die Raumbitter-Punkte mit den Ionen der betreffenden Salze besetzt. Auch die Cer- und Wismut-doppelnitrate, die als sehr instabile Anlagerungs-Komplexsalze aufzufassen sind<sup>17)</sup>, stellen in dieser Hinsicht keine Ausnahme dar, denn sie sind, wie es scheint, in salpetersauren wäßrigen Lösungen weitgehend in einfache Ionen gespalten. Die Analogie der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei nicht miteinander mischbaren flüssigen Phasen und zwischen der festen, krystallinischen und der flüssigen Phase ist eine vollkommene.

Aus dem bisher in meinem Laboratorium gesammelten Tatsachen-Material geht hervor, daß: 1. Die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen der festen, krystallinischen und der flüssigen Phase nach dem Berthelot-Nernstschen Satz nur solange erfolgt, wie der gelöste Stoff mit der krystallinischen Phase eine feste Lösung bilden kann (V. Chlopin). 2. Die Anwendbarkeit des Berthelot-Nernstschen Verteilungssatzes kann als Beweis einer Isomorphie (Isodimorphie inbegriffen) zweier heteropolar gebauter Salze angesehen werden und zum Nachweis der Bildung von echten Mischkrystallen dienen (V. Chlopin u. B. Nikitin<sup>18)</sup>). 3. Sind zwei oder mehrere, sich verteilende Stoffe gleichzeitig vorhanden, so verteilt sich ein jeder Stoff zwischen krystallinischer und flüssiger Phase so, als wenn er allein zugegen wäre (A. Polessitsky). 4. Sorgt man für die Konstanz der Zusammen-

<sup>17)</sup> A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete d. anorganischen Chemie, Braunschweig 1923, S. 116.

<sup>18)</sup> V. Chlopin u. A. Nikitin, l. c.

setzung der beiden Phasen, so erfolgt die Verteilung nach dem Berthelot-Nernstschen Verteilungssatz auch in dem Falle, wenn die Zusammensetzung der beiden Phasen beliebig kompliziert ist (V. Chlopin und A. Polessitsky<sup>19</sup>). 5. Der Verteilungssatz kann auch im Falle der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen einer festen, krystallinischen und einer flüssigen Phase zum Nachweis von chemischen Gleichgewichten verwendet werden (V. Chlopin und A. Ratner<sup>20</sup>). 6. Der Wert der Teilungskonstante hängt auch in diesem Falle von den relativen Löslichkeiten des sich verteilenden Stoffes in den beiden Phasen ab. Dabei muß als Maß der Löslichkeit des sich verteilenden Stoffes in der festen Phase die Energie der Bildung der betreffenden Mischkrystalle angesehen werden.

Zum Schluß des experimentellen Teiles seien noch einige Experimente angeführt, die zur Aufklärung des Mechanismus beitragen sollen, nach welchem die Einstellung des endgültigen Gleichgewichts nach der von uns gebrauchten Methode erfolgt. Zuerst haben wir die Minimalzeit, welche zur Einstellung des endgültigen Gleichgewichts in bezug auf das Radium nach unserem Verfahren 2 nötig ist, zu bestimmen versucht. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 10 wiedergegeben. Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß

Tabelle 10.

Einstellung des Gleichgewichts in bezug auf das Radium bei der Krystallisation aus übersättigten Lösungen bei  $t^0 = 0^0$ .

Zusammensetzung der flüssigen Phase	Volumen der flüssigen Phase $P/D = \text{ccm}$	Volumen der festen Phase $P_1/D_1 = \text{ccm}$	Dauer der Krystallisation in Minuten	Enthält $\text{RaBr}_2$ in Gramm-Molekülen		Teilungsverhältnis $K = C_K/C_L$
				1 ccm der Krystalle $C_K$	1 ccm der Lösung $C_L$	
±8.05-proz. Lösung von $\text{BaBr}_2$ (spezif. Gew. 1.687)	—	—	—	—	$14.3 \times 10^{-11}$	—
	20	1.1870	2	$17.85 \times 10^{-11}$	$3.526 \times 10^{-11}$	50.63
	20	1.2050	4	$18.18 \times 10^{-10}$	$3.278 \times 10^{-11}$	55.45
	20	0.5223	180	$29.61 \times 10^{-10}$	$5.626 \times 10^{-11}$	52.64
					Mittelwert	52.64
						± 1.59

bereits 2 Min. nach dem Beginn der Krystallisation sich das Gleichgewicht in bezug auf das Radium eingestellt hatte. Weitere Versuche, die mit Bleinitrat, welches leicht übersättigte Lösungen liefert, angestellt wurden, zeigten, daß das Gleichgewicht in bezug auf das Radium im Prozesse der Umwandlung der Krystallisations-Keime in sichtbare Kryställchen sich einstellt. Dies ist daraus zu ersehen, daß wenn man die Krystallisation zu einem Zeitpunkt unterbricht, bei dem nur ein Teil der Übersättigung aufgehoben ist, der Radiumgehalt des Krystalls pro Gewichts- bzw. Volum-Einheit ebenso groß ist, wie dies der Radiumgehalt des Salzes pro Gewichts- bzw. Volum-Einheit wäre, wenn alles auskrystallisiert wäre. So erhält man bei  $t = 0^0$  mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-Ra}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  folgende Resultate: Läßt man 89.0% und 75% der Gleichgewichtsmenge auskrystallisieren, so ist der Radiumgehalt der Krystalle bis auf 0.96% bzw. 1.05% der gleiche, wie wenn alles auskrystallisiert wäre. Hiermit kann wohl als bewiesen gelten, daß bei

<sup>19</sup>) V. Chlopin u. A. Polessitsky, l. c.<sup>20</sup>) V. Chlopin u. A. Ratner, l. c.

der Krystallisation aus übersättigten Lösungen (Weg 2) das Gleichgewicht zwischen Mischkrystallen und Lösung sich praktisch momentan, also schon im Prozeß ihrer Bildung selbst, einstellt. Die so erhaltenen Mischkrystalle sind dementsprechend vollkommen homogen.

Dann haben wir den Befund von Riehl und Käding<sup>21)</sup> über das Ausbleiben einer Umkrystallisation bei den natürlich gewachsenen Krystallen überprüft und gezeigt, daß dies nur in bezug auf ziemlich große, wohl ausgebildete Krystalle richtig ist. Es wurde mit Bariumnitrat gearbeitet. Durch Auflösen unter Erwärmen wurden zwei, bei  $t = 25^{\circ}$  stark übersättigte Lösungen von inaktivem Bariumnitrat hergestellt und unter Umrühren wie üblich in den Thermostaten zur Krystallisation gebracht. In einer Lösung wurde die Krystallisation bereits nach 10 Min. unterbrochen, die über dem ausgeschiedenen feinen Krystallmehl stehende, noch etwas übersättigte Mutterlauge abgehebert, statt ihrer eine ungefähr gleich große Menge einer bei  $t = 35^{\circ}$  genau gesättigten, inaktiven Bariumnitrat-Lösung zugegeben und der Kolben mit einem Korken verschlossen (natürlich gewachsenes Krystallmehl Nr. 1). Die zweite Lösung wurde weiter unter Umrühren krystallisiert, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, was nach 5 Stdn. 30 Min. bestimmt der Fall war. Dann wurde das Umrühren unterbrochen und der Kolben mit den so erhaltenen, natürlich gewachsenen, feinen Kryställchen samt der über ihnen stehenden Mutterlauge mit einem Stopfen verschlossen (natürlich gewachsene Krystalle Nr. 2).

Die Umkrystallisations-Versuche wurden wie folgt angestellt: In 4 Reagensgläser von 75 ccm Inhalt, die sich in einem Thermostaten befanden, wurden je 25 ccm einer vorher gut durchgeschüttelten Emulsion des natürlichen Krystallmehls Nr. 1 und in weitere 2 Reagensgläser je 25 ccm einer Emulsion der natürlichen Kryställchen Nr. 2 eingegossen. Nachdem dann in alle 6 Reagensgläser 2 Tropfen einer stark radiumhaltigen Bariumnitrat-Lösung hineingegeben waren, wurde das Gemisch in sämtlichen Gläsern 3 Min. im Thermostaten bei  $t^{\circ} = 35^{\circ}$  kräftig umgerührt, um etwaige, durch Adsorptionsvorgänge hervorgerufene Störungen zu beseitigen; alsdann wurde das Rühren unterbrochen, 5 Min. absitzen gelassen und aus jedem Reagensglas Proben zur Bestimmung des Radiumgehalts der Ausgangs-Lösungen entnommen. Hiernach wurde das Umrühren weiter fortgesetzt und in verschiedenen Reagensgläsern nach verschieden langer Zeit beendet. Nach Beendigung des Umrührens und Absitzenlassens wurden wieder Proben zur Bestimmung des Radiumgehalts der resultierenden Lösungen entnommen. Die dabei erhaltenen Resultate sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Art der zur Umkrystallisation verwendeten Krystalle	Zeit des Umrührens in Stdn.	Menge der zugeetzten festen Phase	Menge des in die Krystalle übergegangenen Radiums in %
Nr. 1	2.5		9.4
Nr. 1	2.5	ca. 1.4 g oder ca.	10.3
Nr. 1	5.5	32% der gesamten	12.8
Nr. 1	10.5	Bariumnitrat-Menge	14.8
Nr. 2	19		13.8
Nr. 2	66		17.7

<sup>21)</sup> Riehl u. Käding, l. c.

Aus dieser Tabelle ist ohne weiteres zu ersehen, daß auch natürlich gewachsene, aber genügend kleine Krystalle verhältnismäßig sehr große Umkrystallisations-Geschwindigkeit aufweisen. Wäre nämlich die Umkrystallisation eine vollkommene, so würde die Menge des in die Krystalle übergegangenen Radiums ca. 40% betragen. Die Umkrystallisations-Geschwindigkeit hängt von der Löslichkeit des betreffenden Salzes und ihrem Temperatur-Koeffizienten, sowie von der Fähigkeit des Salzes ab, ziemlich stabile, übersättigte Lösungen zu liefern, und kann von Salz zu Salz stark variieren. Im allgemeinen erweist sich aber die Oberflächen-Entwicklung der krystallinischen Phase, wie die Tabelle 1 zeigt, für die Größe der Umkrystallisations-Geschwindigkeit in erster Linie maßgebend.

Die letzte Frage, die wir uns vorgelegt haben, betrifft den maximalen Wert, welchen die Konstante in der Gleichung von Doerner und Hoskins annehmen kann, und den Zusammenhang, welcher zwischen dem maximalen Wert der Konstante  $K_D$  und dem Fraktionierungs-Koeffizienten oder dem „partition factor“  $K_f = D$  existiert.

Der theoretischen Ableitung der Doerner-Hoskinsschen Formel liegt der Gedanke zugrunde, daß bei der Ausfällung eines Barium-Radium-Salzes das Anwachsen der Krystalle so langsam vor sich geht, daß in jedem gegebenen Augenblick zwischen der Krystall-Oberfläche und der Lösung durch kinetischen Austausch nach dem Massenwirkungs-Gesetz sich in bezug auf das Radium ein Gleichgewicht einstellen kann. Für dieses Gleichgewicht gilt dabei die folgende Gleichung:

$$\frac{\text{Ra-Menge auf der Oberfläche}}{\text{Ba-Menge auf der Oberfläche}} = K_D \frac{\text{Ra-Menge in der Lösung}}{\text{Ba-Menge in der Lösung}} \dots\dots (1)$$

Sieht man sich aber den linken Teil der Gleichung (1) an, so ist der Quotient Ra-Menge auf der Oberfläche/Ba-Menge auf der Oberfläche nichts anderes als der Anreicherungs-Koeffizient, und der Quotient in dem rechten Teile der Gleichung (1) Ra-Menge in Lösung/Ba-Menge in Lösung stellt die Verminderung des Radiumgehalts des in Lösung gebliebenen Bariumsalzes dar. Mit anderen Worten:  $K_D$  ist nichts anderes als der Fraktionierungseffekt (der „partition factor“  $D$  von Henderson) eines jeden Elementarprozesses. Da aber in jedem einzelnen dieser Prozesse die Verteilung des Radiums zwischen Krystall-Oberfläche und Lösung gemäß dem Berthelot-Nernstischen Verteilungssatz erfolgt, so muß der Wert der Doernerschen Konstante, falls das Gleichgewicht im Sinne Doerners wirklich erreicht wird, gleich dem Fraktionierungs-Koeffizienten oder dem „partition factor“ sein, der sich bei der Einstellung eines endgültigen Gleichgewichtes zwischen Radium-Barium-Krystallen und der Lösung bei gegebener Temperatur ergibt.

Um nach der Eindunstungs-Methode zu den Maximalwerten der Doernerschen Konstante, die dem Gleichgewichtszustand entsprechen, zu gelangen, muß man mit verhältnismäßig kleinen Volumina der Ausgangs-Lösung (ca. 50 ccm) arbeiten und dabei unbedingt für gutes Umrühren der Lösung sorgen. Durch speziell angestellte Versuche wurde festgestellt, daß wegen der kleinen Anzahl von Krystallisations-Zentren und der verhältnismäßig großen Dimensionen der sich unter diesen Bedingungen bildenden Krystalle das nachträgliche Umlösen der Krystalle innerhalb des gewählten Zeit-Intervalls, wie es auch von Riehl und Käding nachgewiesen wurde, prak-

tisch nicht stattfindet. Die Resultate von einigen, in der soeben geschilderten Weise angestellten Versuchen mit Bromiden bei  $t = 35^{\circ}$  sind in der Tabelle 12 angeführt.

Tabelle 12.

Krystallisation des Barium-Radium-Bromids durch langsames Eindunsten der Ausgangs-Lösung unter Umrühren bei  $t = 35^{\circ}$ .

Volumen der Ausgangs-Lösung in ccm	Zeit der Krystallisation in Stdn.	Menge des ausgeschiedenen Bariumbromids in %	Menge des ausgeschiedenen Radiumbromids in %	Konstante von Doerner und Hoskins $K_D$	„partition factor“ D
50	19	3.7	32.2	10.3	12.36
50	72	16.6	85.3	10.6	29.16
50	240	23.0	91.0	9.25 <sup>22)</sup>	33.86

Aus den in der Tabelle 12 angeführten Zahlen läßt sich der Mittelwert der Konstante nach Doerner  $K_D$  zu 10.05 berechnen. Es ist dies ein bedeutend höherer Wert, als der von Riehl und Käding bei  $t = 20^{\circ}$  erhaltene (9.25), er änderte sich mit der weiteren Verzögerung der Krystallisation nicht und stimmte innerhalb des Versuchsfehlers überein mit dem Wert des „partition factors“ D, der für dieselbe Temperatur nach der Gleichung  $D^{25} = K \cdot c/d$  zu 10.45 berechnet wird.

Zum Schluß sei noch kurz auf die Frage eingegangen, welche von den beiden theoretischen Erklärungen des Fraktionierungs-Vorganges die richtige ist: die von uns 1924 vorgeschlagene<sup>23)</sup> oder die von Doerner und Hoskins im Jahre 1925 entwickelte<sup>24)</sup>. Die Antwort auf diese Frage läßt sich leicht aus dem Gang der Fraktionierung selbst ableiten. Es ist allen, die sich mit der fraktionierten Krystallisation beschäftigt haben, wohl bekannt, daß die Fraktionierung nur dann gut durchgeführt werden kann, wenn der Radium-Gehalt der miteinander vereinigten Fraktionen gleich ist, d. h. wenn die Krystalle aus  $-1$  gleich der Mutterlauge aus  $+1$  und gleich der Ausgangs-Lösung 0 sind. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn der Fraktionierungs-Koeffizient oder partition factor D während des Prozesses unverändert bleibt, d. h. wenn die Verteilung des Radiums nach dem Berthelot-Nernstschen Verteilungssatz erfolgt. Ist dies nicht der Fall, so treten sofort Komplikationen ein, und wir sind gezwungen, immer neue Fraktionen hinzuzufügen. Zu demselben Resultat gelangen wir, wenn wir eine einfache Überschlags-Rechnung ausführen, wie dies O. Hahn<sup>25)</sup> in einer soeben erschienenen Abhandlung in überzeugender Weise gezeigt hat. Diese Überschlags-Rechnung zeigt nämlich, daß falls sich bei der fraktionierten Krystallisation das Radium nach der Doerner-Hoskinschen Formel verteilen würde, ein eigentliches Fraktionierungs-Verfahren gar nicht notwendig wäre.

In der Praxis, wo die Innehaltung definierter Versuchs-Bedingungen oft sehr erschwert ist, werden wir in gewissen Fällen Abweichungen in der

<sup>22)</sup> Ein etwas zu niedriger Wert der Konstante ist wohl durch ein nachträglich eingetretenes Umlösen der Krystalle bei längerem Durchrühren zu erklären.

<sup>23)</sup> V. Chlopin, Compt. rend. Acad. Sciences Russie A. 101 [1924].

<sup>24)</sup> H. A. Doerner u. W. M. Hoskins, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 662 [1925].

<sup>25)</sup> O. Hahn, Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss. 30, 3 [1930].

Verteilung des Radiums von dem Berthelot-Nernstschen Verteilungssatz beobachten, die aber im wesentlichen den Gang der Fraktionierung nicht ändern.

#### Schlußfolgerungen.

Alles im theoretischen und experimentellen Teil dieser Abhandlung Dargelegte läßt sich wie folgt kurz zusammenfassen: 1. Falls die Forderungen der Thermodynamik erfüllt werden, kann die Richtigkeit der theoretischen Ableitungen von J. H. van't Hoff und B. Roozeboom betreffs verdünnter fester Lösungen auch experimentell bestätigt werden. — 2) Es existieren zwei Arten von Mischkrystallen: a) instabile, nicht homogene, mit der Mutterlauge nicht im Gleichgewicht stehende Mischkrystalle, die durch freiwilliges Anwachsen aus kaum übersättigten Lösungen erhalten werden können, und b) stabile, homogene, sich im endgültigen Gleichgewicht mit der Mutterlauge befindende Mischkrystalle, die aus den übersättigten Lösungen nach den von uns beschriebenen Methoden leicht erzielt werden können. Die homogenen Mischkrystalle unterscheiden sich nicht prinzipiell von den festen Lösungen und müssen als spezieller Fall einer festen Lösung aufgefaßt werden. — 3. Wenn sich ein endgültiges stabiles Gleichgewicht zwischen einer unendlich verdünnten festen Lösung (gebildet aus zwei isomorphen, heteropolar gebauten Salzen) und einer unendlich verdünnten flüssigen Lösung (die Mutterlauge, aus der sich die eben erwähnten Mischkrystalle ausgeschieden haben) einstellt, so teilt sich das in unendlicher Verdünnung befindliche isomorphe Salz zwischen Krystallen und Lösung nach dem einfachen Berthelot-Nernstschen Verteilungssatz. — 4. Die Analogie der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei nicht miteinander mischbaren flüssigen Phasen und zwischen einer festen, krystallinischen und einer flüssigen Phase ist eine vollkommene. — 5. Es wird ein allgemein anwendbares, bequemes und schnell zum Ziel führendes Verfahren beschrieben, welches in kurzer Zeit bei Zimmer-Temperatur das endgültige Gleichgewicht zwischen den Mischkrystallen und den Lösungen, aus welchen sich die Krystalle abgeschieden haben, zu erreichen gestattet und deswegen ganz besonders zum Studium der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen der festen, krystallinischen und der flüssigen Phase geeignet ist. — 6. Es wird ferner eine allgemeine Methode beschrieben, die zur Herstellung ziemlich großer, homogener Mischkrystalle geeignet ist. — 7. Der Gang des Umlösens von Krystallen aus ihren gesättigten Lösungen bei konstanter Temperatur wurde photographisch und kinematographisch verfolgt. — 8. Es wurde eine bedeutende Umkrystallisations-Geschwindigkeit auch bei natürlich gewachsenen Krystallen festgestellt und gezeigt, daß die Umkrystallisations-Geschwindigkeit der krystallinen Phase in erster Linie von ihren Dimensionen bzw. ihrer Oberflächen-Entwicklung abhängt. — 9. Die Gleichgewichts-Konstante in der Formel von Doerner und Hoskins ist mit dem Fraktionierungs-Koeffizienten  $K_f$  oder dem „partition factor“  $D$  identisch, welcher dem endgültigen Gleichgewichts-Zustande zwischen Barium-Radium-Krystallen und ihrer Lösung bei der gegebenen Temperatur entspricht. — 10. Die Vorteile der Anwendung von Radio-elementen beim experimentellen Studium verdünnter fester Lösungen werden auseinandergesetzt. — 11. Es wurde noch einmal gezeigt, daß dem Prozesse der fraktionierten Krystallisation der Vorgang der Verteilung des gelösten Stoffes zwischen einer krystallinen und einer flüssigen Phase nach dem Berthelot-Nernstschen Verteilungssatz zugrunde liegt.

Zum Schluß sei uns gestattet, unsern Dank für die Gewährung von Mitteln, welche die Durchführung dieser Arbeit erleichterten, der Wissenschaftlichen Kommission des Komitees für die Chemisation der S. S. R.-Union auszusprechen.

Chem. Abteil. d. Instituts für Radium-Forschung in Leningrad, Januar 1931.