

Kohlenwasserstoffe die höchsten Werte und nach ihnen die Olefine und Paraffine, während die Naphthene zuletzt kommen. Werden daher aus einem Kohlenwasserstoffgemisch, welches Paraffine, Naphthene, Olefine und Benzolhomologe enthält, die beiden letzteren, wenn auch nur teilweise, durch konz. Schwefelsäure entfernt, so müssen im Rückstand alle drei Faktoren kleiner werden. Nimmt man aus diesem Rückstand durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure einen Teil der Naphthene fort, wodurch die Paraffine das Übergewicht erhalten, so werden spez. Gewicht und Brechungsexponent kleiner, während das spez. Brechungsvermögen steigt.

### I. Spezifisches Gewicht.

(mit Pyknometer bei 15°).

	Un- gereinigt	Mit konz. Schwefels. behandelt	Mit rauch. Schwefels. behandelt
Fraktion 200—225°	0,8197	0,8173	0,8068
„ 225—250°	0,8309	0,8298	0,8145
„ 250—275°	0,8556	0,8455	0,8295
„ 275—300°	0,8756	0,8628	0,8442

### II. Brechungsexponent.

Fraktion	220—225°	1,445	1,439	1,436
„	225—250°	1,452	1,447	1,441
„	250—275°	1,463	1,458	1,457
„	275—300°	1,478	1,471	1,456

### III. Spezifisches Brechungsvermögen.

Fraktion	220—225°	0,5429	0,5371	0,5404
„	225—250°	0,5440	0,5387	0,5414
„	250—275°	0,5411	0,5417	0,5509
„	275—300°	0,5459	0,5459	0,5401

Betrachtet man die Ergebnisse, so findet man, daß nach dem Behandeln mit konz. Schwefelsäure alle drei Werte mit zwei das spez. Brechungsvermögen betreffenden Ausnahmen gefallen sind, was darauf hindeutet, daß die durch Schwefelsäure entfernten Kohlenwasserstoffe Olefine und Benzolhomologe waren. Nach Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wurden das spez. Gew. und der Brechungsexponent wieder kleiner, während das spez. Brechungsvermögen, eine Fraktion ausgenommen, sich vergrößerte.

Diese Methode wird vervollständigt durch eine andere, welche von Kraemer und Böttcher<sup>1)</sup> stammt und darin besteht, daß von einer bestimmten, auf das sorgfältigste mit konz. Schwefelsäure gereinigten Erdölfraktion, innerhalb welcher ein Paraffin und Naphthen sieden, das spez. Gew. bestimmt und Verbrennungen angefertigt werden. Es eignet sich hierzu gut die Fraktion 155—160°, welche Normaldekan und Dekanaphthen umfaßt; Kraemer und Böttcher haben diese Werte für vier Erdölsorten ermittelt, welche sich nach ihrem Naphthengehalt in folgender Reihenfolge darbieten:

	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Tegern- see	Pechel- bronn	Ölheim	Baku	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>
% C	80,39	84,76	84,90	84,86	85,54	85,59
% H	15,61	15,09	15,34	14,79	14,62	14,41
sp. Gew. (16°)	0,757	0,752	0,752	0,785	0,785	0,783 (15°)

1) Berl. Berichte 20, 597.

Dieser Weg wurde auch bei unserem Öl eingeschlagen. Durch wiederholte Fraktionierung der niedriger siedenden Destillate des Rohöls wurde ein bedeutender Vorlauf von 150—200° erhalten. Aus diesem Vorlauf wurde durch mehrmaliges Fraktionieren der Anteil 155 bis 160° herausgebracht. Er entsprach einer Zusammensetzung von: 84,93% C, 15,25% H, das spez. Gew. war 0,7608 bei 15° und das Molekulargewicht 135.

Somit käme das Wietzer Öl zwischen dem von Pechelbronn und Ölheim zu stehen. Das Dekan scheint in dieser Fraktion vorzuwiegen, außerdem scheinen noch Kohlenwasserstoffe von niedrigerem Molekulargewicht vorhanden zu sein.

In der Fraktion 160—165° fanden sich 84,97% C, 15,22% H, das spez. Gew. war 0,7706, das Molekulargewicht 149. Diese Werte liegen zwischen den theoretischen des Dekans und des Dekanaphthens, wobei das Dekanaphthen überwiegt. In Fraktion 180—185° wurden Undekan und Undekanaphthen, in 195—200° Dodekan und Dodekanaphthen, in 222—227° Tridekan und Tridekanaphthen, in 248—253° Pentadekan gefunden.

An festem Paraffin war das Wietzer Öl arm; in 100 g Rohöl fanden sich 0,2879 g festes Paraffin.

Es wurden aromatische Verbindungen im Vorlauf festgestellt, doch konnte nichts isoliert werden, ebensowenig von stickstoff-, schwefel- und sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Der Asphaltgehalt wurde nach Holde bestimmt; für in Benzin unlöslichen Asphalt wurden 1,03%, für in Äther-Alkohol unlöslichen Asphaltpech 20,7% gefunden.

Mit Bezug auf das spez. Gew. gehört das Wietzer Öl zu den schwersten deutschen Ölen. Während das vom Tegernsee ein spez. Gew. von 0,712, das von Ölheim von 0,895—0,915 besitzt, besitzt das von Wietze 0,941 und wird nur von dem Pechelbronner Schachtöl übertroffen, welches ein spez. Gew. von 0,95—0,97 hat.

## Der Ammoniaksodaprozeß vom Standpunkt der Phasenlehre.

Von Dr. ERNST JÄNECKE, Privatdozent.

Mit 5 Figuren.

(Eingeg. d. 8./3. 1907.)

Unter obigem Titel ist im Jahre 1904 eine Arbeit von Fedotieff<sup>1)</sup> erschienen, auf welche Prof. H. Ost<sup>2)</sup> in einer kürzlich erschienenen Studie zurückgreift. Die Darstellungsform der Ergebnisse Fedotieffs weichen bei Ost von dem von diesem gegebenen räumlichen Modell insofern ab, als Ost stets mit Gramm Salze auf 1000 g Wasser und nicht mit Grammolekülen rechnet. Geschieht dieses, so ist diese Darstellung nur dann unzweideutig, wenn man bei der Aufsuchung der Lösungen in dem Modelle stets dasselbe Salzpaar zugrunde legt und alle Lösungen durch dieses und je eines der beiden anderen der vier Salze ausdrückt. In

1) Z. physikal. Chem. 49, 162—188 u. diese Z. 17, 1644—59 (1904.)

2) Chem.-Ztg. 1907, Nr. 7.

der Darstellung von Ost ist das zugrunde gelegte Salzpaar  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , so daß alle Lösungen als Mischungen von Wasser mit diesen beiden Salzen und  $\text{NaCl}$  oder  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  je nach der Zusammensetzung derselben erscheinen. Daß man verschiedene Darstellung erhält, wenn man mit Grammen auf 1000 g Wasser rechnet und sich auf das andere Salzpaar bezieht, ersieht man sofort aus der Gleichung: 58,5 g Kochsalz + 79 g Ammoniumbicarbonat = 84 g Natriumbicarbonat + 53,5 g Chlorammonium, dem auf Gramme bezogenen Ausdruck der Gleichung  $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Hat man nämlich eine Lösung, welche gerade 84 g  $\text{NaHCO}_3$  und 53,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf 1000 g Wasser enthält, so ist dieselbe, stöchiometrisch genommen, identisch mit einer Lösung, welche 85,5 g  $\text{NaCl}$  und 79 g  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  auf 1000 g Wasser enthält. Der Punkt, welcher in dem räumlichen Modell, bezogen auf Gramme Salze in 1000 g Wasser, diese Lösung darstellt, wird aber ein verschiedener, je nachdem, ob man das eine oder das andere Salzpaar zur räumlichen Darstellung des Punktes heranzieht. Es geht hieraus hervor, daß man zwei verschiedene Darstellungsformen gewinnt, wenn man mit Grammen auf 1000 g Wasser rechnet.

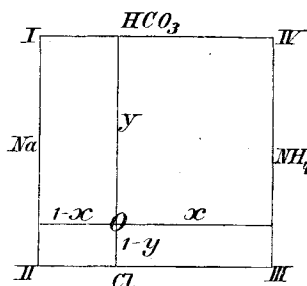


Fig. I.

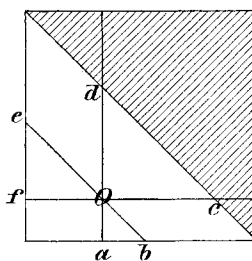


Fig. II.

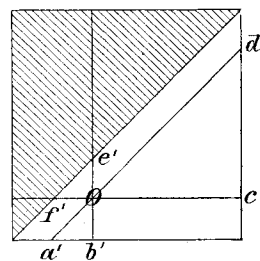


Fig. III.

Diese beiden fallen in eine zusammen, wenn man, wie sonst auch üblich, mit Grammolekülen rechnet. In folgendem soll nun unter Zugrundelegung der Untersuchung Fedotieffs der Ammoniaksodaprozeß in einer anderen, jedenfalls übersichtlicheren Form dargestellt werden. Die Form ist dieselbe wie die, welche der Verfasser benutzt hat, um die Untersuchungen van't Hoff's in anderer Form wiederzugeben, eine Darstellungsform, die auch van't Hoff für eine wünschenswerte Vereinfachung hält<sup>3)</sup>.

Es soll zunächst die Darstellungsform erörtert und nachher gezeigt werden, in welcher Art sich diese für den Ammoniaksodaprozeß verwerten läßt.

Die Darstellungsform bezieht sich stets auf Grammoleküle bzw. Grammatome, eine Komplikation, welche gegenüber der Rechnung mit Grammen gering erscheint. Zur Darstellung irgend welcher Mischungen der Salze geht man aus von einem Quadrate, dessen Seite als Einheit genommen wird. Durch eine Formel:  $x\text{Na}, (1-x)\text{NH}_4, y\text{Cl}, (1-y)\text{HCO}_3$  und den Punkt O der Figur I lassen sich sämtliche Mischungen der Salze  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  wiedergeben, wenn man die Werte von  $x$  und  $y$  zwischen Null und Eins variiert. Die Darstellung kommt darauf hinaus, daß die Ver-

teilung der vier Ionen in der Art erfolgt, wie dieses die Figur I zeigt. Die Summe der positiven und negativen Ionen ist in der Formel, wie dieses auch erforderlich ist, stets dieselbe, und zwar gleich Eins. In den Ecken des Quadrates liegen die Salze  $\text{NaHCO}_3$  (I),  $\text{NaCl}$  (II),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (III),  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (IV), die Kanten geben die Mischungen je zweier Salze. Will man die Mischung O nicht durch Ionen, sondern durch Salze ausdrücken, so kann man dieses in doppelter Weise, wie es auch die Figuren II und III angeben, indem man die Längen  $a, b, c, d$  und  $e, f$  und  $a', b', c', d', e', f'$  auf die Salze bezieht, welche diesen in den Eckpunkten dieser beiden Dreiecke gegenüberliegen. Der Maßstab der Abschnitte, welche auf Linien liegen, die den Diagonalen parallel sind, ist ein anderer als der übrigen Linien, und zwar ist derselbe auf die Diagonale des Quadrates als Einheit zu beziehen. Die Mischung O entspricht alsdann den Formeln

$$(1-y)\text{NaHCO}_3, (x+y-1)\text{NaCl}, (1-x)\text{NH}_4\text{Cl}$$

oder

$$(1-y)\text{NH}_4\text{HCO}_3, x\text{NaCl}, (y-x)\text{NH}_4\text{Cl}.$$

Die Mischung O läßt sich, wie fast selbstverständlich ist, nicht durch Mischung der je drei Salze herstellen,

welche in den Eckpunkten der beiden schraffierten Dreiecke der Figuren II und III liegen.

Ist man so imstande, jede Mischung der Salze darzustellen, so kann man auch jede beliebige Lösung in Wasser darstellen, wenn man der Salzmischung noch  $m\text{H}_2\text{O}$  als Faktor beifügt, also für die Lösung die Formel erhält

$$m\text{H}_2\text{O}, x\text{Na}, (1-x)\text{NH}_4, y\text{Cl}, (1-y)\text{HCO}_3.$$

Die Größe  $m$  ist variabel. Diese Formel gibt alle Lösungen mathematisch wieder, die sich überhaupt denken lassen. Für  $m = \infty$  das reine Wasser und für  $m = 0$  die reinen Salzmischungen. Trägt man nun noch die Zahl  $m$  in irgend einem Maßstab senkrecht auf dem Quadrate in O räumlich auf, so erhält man in einem quadratischen Zylinder die räumliche Darstellung sämtlicher möglichen wässrigen Salzlösungen der reziproken Salzpaare.

Hat man zwei verschiedene Lösungen

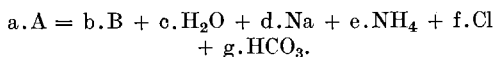
$$m\text{H}_2\text{O}, x\text{Na}, (1-x)\text{NH}_4, y\text{Cl}, (1-y)\text{HCO}_3 = A$$

und

$$m'\text{H}_2\text{O}, x'\text{Na}, (1-x')\text{NH}_4, y'\text{Cl}, (1-y')\text{HCO}_3 = B,$$

welche sich also sowohl durch den Gehalt an Wasser als auch durch die Zusammensetzung an Salzen unterscheiden, so kann man rein mathematisch von der Lösung A zur Lösung B gelangen unter Berücksichtigung der Formel:

<sup>3)</sup> Z. anorg. Chem. 51, 132—157 (1906).



Diese Gleichung beherrscht sämtliche Änderungen der Lösungen reziproker Salzpaare. Die Gleichung gibt zwischen den verschiedenen Werten den Zusammenhang der folgenden fünf Gleichungen:

$$\begin{aligned} am &= bm' + c \dots (H_2O) \\ ax &= bx' + d \dots (Na) \\ a(1-x) &= b(1-x') + e \dots (NH_4) \\ ay &= by' + f \dots (Cl) \\ a(1-y) &= b(1-y') + g \dots (HCO_3). \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser fünf Gleichungen lassen sich alle Prozesse quantitativ berechnen. Im ganzen hat man 13 Größen, um also ein eindeutiges Problem zu haben, muß man 8 Größen kennen und kann alsdann die übrigen berechnen. Die Größen  $a, b, m, m', x, y, x', y'$  sind ihrer Natur nach stets positiv oder auch Null, die übrigen Größen können dagegen auch negativ sein. An die Werte  $d, e, f, g$  ist außerdem die Bedingung geknüpft, daß  $d + e = f + g$  ist.

Wird diese Darstellungsform auf die Untersuchungen Fedotieffs angewandt, so erhält man für die bei 15° gesättigten Lösungen die folgenden Zahlen (Tab. I),

Tabelle I.

	15°					
	Na	NH <sub>4</sub>	Cl	HCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	spez. Gew.
I	1	—	—	1	53	1,056
II	1	—	1	—	9,1	1,203
III	—	1	1	—	8,4	1,077
IV	—	1	—	1	23,4	1,064
V	0,25	0,75	—	1	19,4	1,090
VI	0,55	0,45	1	—	6,7	1,175
VII	—	1	0,89	0,11	7,7	1,085
VIII	0,25	0,75	—	1	19,4	1,090
IX	0,19	0,81	0,88	0,12	7,2	1,160
X	0,55	0,45	0,98	0,02	6,7	1,178

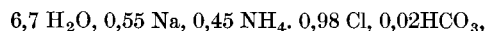
welche alsdann durch die Figur IV sich darstellen lassen. Der Wassergehalt ist interpoliert und als gestrichelte Kurven in das Diagramm eingezeichnet. Das quadratische Gebiet zerlegt sich alsdann in die vier Felder, welche sich in fünf Kurven berühren. Diese Felder stellen die Sättigungsgebiete der bezüglichen Salze bei 15° dar. Die Sättigungsfelder von NaHCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>Cl treffen im Punkte P<sub>1</sub>, die von NaCl, NaHCO<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>Cl im Punkte P<sub>2</sub> zusammen.

Die Lösungen, welche durch bestimmte Punkte dieser Felder dargestellt werden, sind also solche, welche an dem Salze gesättigt sind, dem das betreffende Feld zugehört. Diese Lösungen sind also mit diesem Salze gesättigt. Die Lösungen der Grenzlinien sind demnach mit zwei Salzen gesättigt und die beiden Lösungen P<sub>1</sub> und P<sub>2</sub> mit drei Salzen. Man erkennt, daß es gar keine Lösungen bei 15° gibt, welche gleichzeitig mit NaCl und NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> gesättigt sind. NaHCO<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>Cl ist daher das stabile Salzpaar. Dieser Fall gilt bei Lösungen reziproker Salzpaare für eine bestimmt angenommene Temperatur, sofern keine Doppelsalze und sonstige

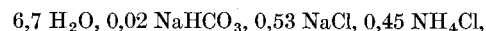
Komplikationen auftreten, ganz allgemein. In der Darstellung bilden sich stets vier Felder heraus mit zwei Punkten P<sub>1</sub> und P<sub>2</sub>. Nur bei einer für das gewählte System ganz bestimmt festliegenden Temperatur kann P<sub>1</sub> und P<sub>2</sub> zusammenfallen. Die Lage der Felder ist natürlich für verschiedene Fälle höchst verschieden.

Wie Figur IV zeigt, nimmt der Wassergehalt ab, wenn man sich P<sub>1</sub>, und noch weiter, wenn man sich P<sub>2</sub> nähert. Es lassen sich in den Sättigungsfeldern Krystallisationsbahnen zeichnen, welche von den Eckpunkten des Quadrates ausgehende gerade Linien sind und die Richtung angeben, in welcher sich die Lösungen unter Ausscheidung des betreffenden Salzes ändern, wenn man den bei 15° gesättigten Lösungen durch isotherme Verdunstung Wasser entzieht. Auch die Grenzlinien der Felder werden auf diese Art zu Krystallisationsbahnen, wie dieses Figur V zeigt.

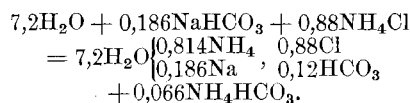
Von besonderem Interesse sind die Punkte P<sub>1</sub> und P<sub>2</sub>. P<sub>1</sub> stellt eine inkongruent gesättigte Lösung, P<sub>2</sub> eine kongruent gesättigte dar. P<sub>2</sub> ist deshalb eine kongruent gesättigte Lösung, weil ihre Zusammensetzung derart ist, daß sie ohne weiteres sich aus den drei Salzen, mit welchen sie im Gleichgewicht sich befindet, herstellen läßt. Nimmt man die Formel



so entspricht dieselbe einer anderen auf drei Salze bezogenen Formel, nämlich



so daß also die Lösung herzustellen ist durch Zusammenbringen dieser Menge Wasser und der drei Salze. Hat man von den Salzen größere Mengen, als dieser Formel entspricht, mit 6,7 H<sub>2</sub>O zusammengebracht, so bleibt der Überschuß derselben unter Bildung dieser Lösung am Boden liegen. Ein ganz anderes Verhalten zeigt die Lösung P<sub>1</sub>. Diese ist nicht direkt aus den drei Salzen herstellbar, mit welchen sie im Gleichgewicht sich befindet. „Direkt“ in dem Sinne genommen, daß sich beim Zusammenbringen von Wasser mit den drei Salzen von jedem derselben eine gewisse Menge auflöst, um die Lösung P<sub>1</sub> zu bilden, denn alle Lösungen, welche sich als Mischungen dieser drei Salze mit Wasser darstellen, liegen innerhalb des Dreieckes mit den zugehörigen Salzen als Eckpunkte. Bringt man einen Überschuß der drei genannten Salze, welche in festem Zustande mit der Lösung P<sub>1</sub> im Gleichgewicht sind, mit Wasser zusammen, so muß sich auch die Lösung P<sub>1</sub> herstellen. Dieses ist aber nur dadurch möglich, daß das Salzpaar NaHCO<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>Cl sich in das andere Salzpaar NaCl + NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> verwandelt, wobei NaCl in Lösung geht, und NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> ausgeschieden wird. Es vollzieht sich folgende Gleichung:

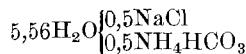


Zur Bildung der Lösung P<sub>1</sub> aus den drei mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Salzen ist also NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> nicht erforderlich, sondern wird im Gegenteil noch gebildet.

In bezug auf das Verhalten bei isothermen Verdunstungen ist P<sub>1</sub> noch besonders interessant. Hat

man nur  $P_1$ , ohne daß  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  in dieser Lösung als Bodenkörper vorhanden ist, so bildet sich beim Verdunsten von  $P_1$  die Lösung  $P_2$  unter Ausscheidung der Salze  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NaHCO}_3$ , indem die Lösung die Linie  $P_1P_2$  in ihrer Zusammensetzung durchläuft. Ist dagegen  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  mit  $P_1$  als Bodenkörper vorhanden, so kann sich  $P_1$  so lange bei isothermem Verdunsten in seiner Zusammensetzung nicht ändern als überhaupt noch  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  zugegen ist. Es vollzieht sich also die vorstehende Gleichung

Wenn man in 100 g Wasser 26,8 g NaCl und 7,8 g  $\text{NH}_3$  löst, so kann man für diese Mischung die Formel bilden : 6,06  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 NaCl, 0,5  $\text{NH}_3$  oder 5,56  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 NaCl, 0,5  $\text{NH}_4\text{OH}$ , bei vollständiger Umsetzung mit  $\text{CO}_2$  wird daraus



oder auch

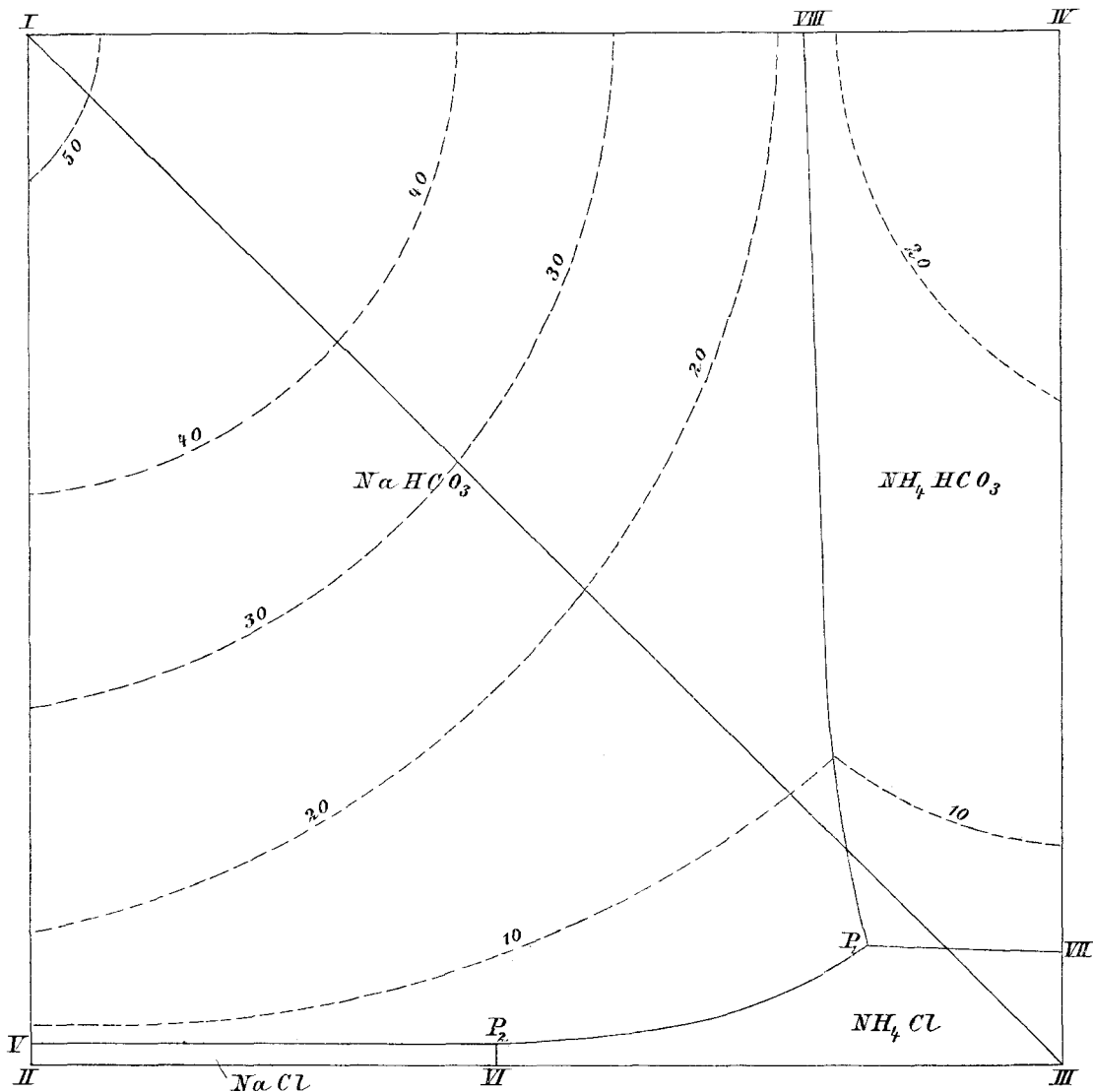
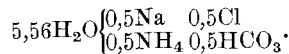


Fig. IV.

im umgekehrten Sinne, indem die angegebene Wassermenge verdunstet. Von der Menge des anwesenden  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ist es demnach abhängig, ob die Lösung  $P_1$  als solche eintrocknet unter Bildung von  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder sich ändert, indem sie der Curve  $P_1P_2$  entlangläuft. Ersteres findet statt, wenn auf die Formel  $P_1$  gerechnet 0,066  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  oder mehr vorhanden ist, letzteres, wenn davon weniger als Bodenkörper vorhanden ist.

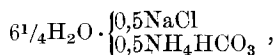
Werden die für  $15^\circ$  gefundenen Zahlen zugrunde gelegt, so erhält man in Bezug auf den Ammoniaksodaprozeß folgendes Ergebnis :

Diese Formel stellt nun, wie Figur IV zeigt, für  $15^\circ$  eine an  $\text{NaHCO}_3$  übersättigte Lösung dar, aus derselben wird also zunächst  $\text{NaHCO}_3$  ausfallen, bis sich eine Lösung bildet, welche sich auf dem Schnittpunkt der Diagonale  $\text{NaHCO}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$  des Quadrates mit der Grenzlinie der Felder  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  und  $\text{NaHCO}_3$  befindet. Diese Lösung hat eine ungefähre Zusammensetzung

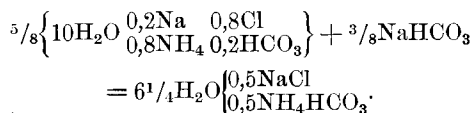


Wenn man aus dieser Lösung mit einer gewissen Menge  $\text{NaHCO}_3$  eine Lösung bilden will, welche die

Salze gerade im Verhältnis  $\text{NaCl}:\text{NH}_4\text{HCO}_3$  enthält, so erhält man eine Lösung der Zusammensetzung



wie die Gleichung zeigt



Diese letzte Lösung enthält aber mehr Wasser als die Lösung, von der ausgegangen wurde. Es heißt dieses, daß die ursprüngliche Lösung nicht diese Lösung bildet, sondern eine solche, welche

Tabelle II.

	Na	NH <sub>4</sub>	Cl	HCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	spez. Gew.
				0°.		
I	1	—	—	1	68	—
II	1	—	1	—	9,1	—
III	—	1	1	—	6	1,069
IV	—	1	—	1	45,5	—
V	1	—	0,985	0,015	9,1	1,208
VI	0,64	0,36	1	—	7,3	1,185
VII	—	1	0,92	0,08	9,5	1,077
VIII	0,30	0,70	—	1	28,2	1,072
IX	0,24	0,76	0,91	0,09	8,6	1,114
X	0,64	0,36	0,985	0,015	7,2	1,187

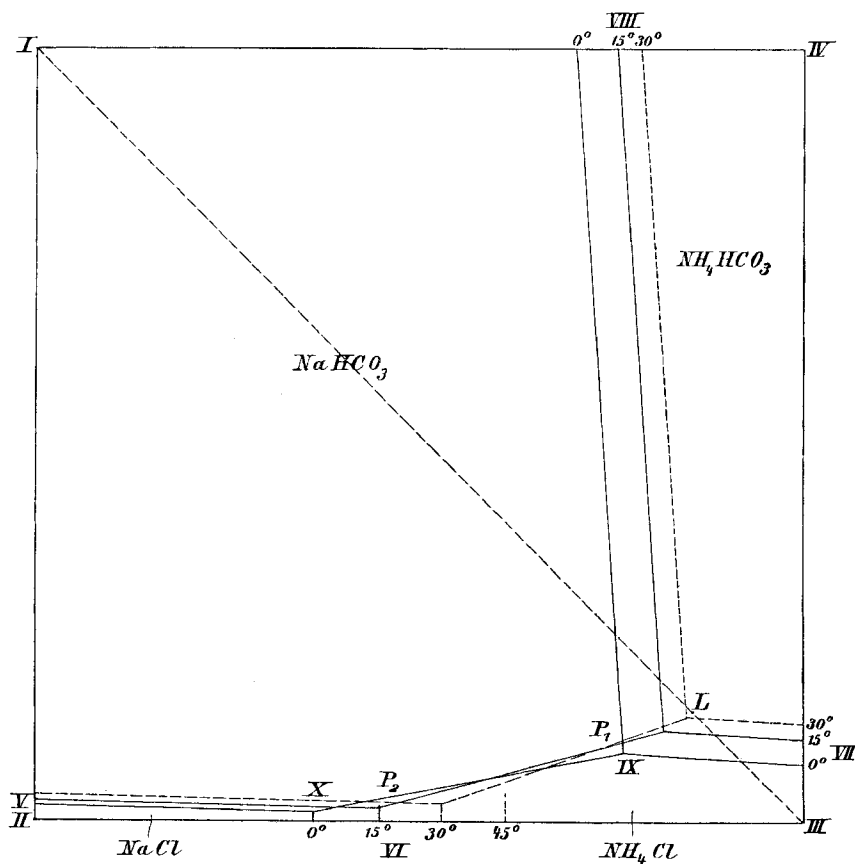
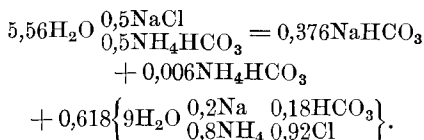


Fig. V.

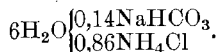
noch mehr nach  $P_2$  verschoben ist. Dieses bedingt ein Ausfallen von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  neben  $\text{NaHCO}_3$ . Die Mengenverhältnisse auf drei Dezimalen abgerundet, lassen sich aus folgender Endgleichung berechnen:



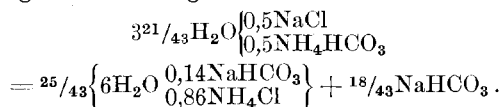
Aus  $0,5\text{NaCl} + 0,5\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ließen sich überhaupt  $0,5\text{NaHCO}_3$  im Idealfalle bilden. Es entstehen  $0,376\text{NaHCO}_3$  also 75,2%. Dieses ist also die Ausbeute bei  $15^\circ$ , wenn von der mit Ammoniak versetzten gesättigten Kochsalzlösung ausgegangen wird, die gerade ein Äquivalent  $\text{NH}_3$  auf ein Äquivalent  $\text{NaCl}$  enthält.

	Na	NH <sub>4</sub>	Cl	HCO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	spez. Gew.
				30°.		
I	1	—	—	1	42,5	1,066
II	1	—	1	—	9	1,196
III	—	1	1	—	7	—
IV	—	1	—	1	16	—
V	1	—	0,97	0,03	9	1,199
VI	0,53	0,47	1	—	6	1,160
VII	—	1	0,87	0,13	6,5	—
VIII	0,22	0,78	—	1	15	—
				45°.		
I	1	—	—	1	34	1,077
II	1	—	1	—	9	1,189
III	—	1	1	—	6,5	—
V	1	—	0,97	0,03	8,5	1,198
VI	60	40	1	—	5,5	—

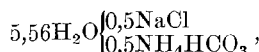
Von Fedotieff sind nun auch die gesättigten Lösungen für die Temperatur von 0°, 30° und 45° untersucht. Die auf die angewandte Darstellungsform umgerechneten Resultate zeigen die Tabelle II und die Figur V. Man erkennt deutlich die Verschiebung der Felder, insbesondere auch des Punktes P<sub>1</sub>. Durch Extrapolation ist von Fedotieff festgestellt, daß bei 32° der Punkt P<sub>1</sub> auf die Verbindungslinie NaHCO<sub>3</sub>—NH<sub>4</sub>Cl zu liegen kommt, um bei höheren Temperaturen sich in das Gebiet NaHCO<sub>3</sub>—NH<sub>4</sub>Cl—NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> zu begeben. Bei 32° und höheren Temperaturen ist demnach P<sub>1</sub> eine kongruent gesättigte Lösung. Die ungefähre Zusammensetzung der Lösung P<sub>1</sub> bei 32° ist



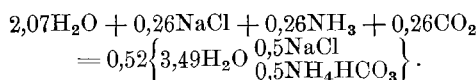
Es lohnt sich, für diese Temperatur folgende Rechnung anzustellen. Zunächst soll die Lösung aufgesucht werden, welche aus P<sub>1</sub> und festem NaHCO<sub>3</sub> sich berechnet und die Salze NaCl und NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> im Verhältnis 1:1 enthält. Wie aus folgender Gleichung:



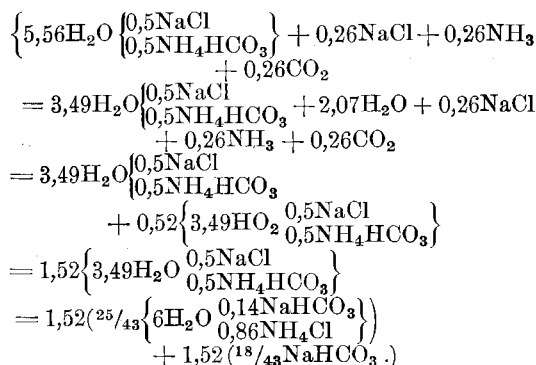
Diese Lösung ist erheblich konzentrierter als die Lösung



von welcher wir in der früheren Rechnung ausgingen, denn sie enthält 5,56 — 3,49 = 2,07 H<sub>2</sub>O weniger. Man würde also der Lösung mit 5,56 H<sub>2</sub>O noch die Ausgangsprodukte NaCl und NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> zufügen können, um daraus NaHCO<sub>3</sub> zu erhalten. Die Mengen an NaCl, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> berechnen sich aus der folgenden Gleichung



Es lassen sich also die Gleichungen bilden, welche die größtmögliche Umwandlung der Bestandteile NaCl, NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> in NaHCO<sub>3</sub> darstellen.



Diese theoretische Erwägung zeigt die Möglichkeit, durch Innehaltung der Temperatur von 32° und Zusatz von festem Kochsalz bei stärkerer Sättigung der Kochsalzlösung an Ammoniak die Ausbeute beträchtlich zu erhöhen.

Hannover.

Königlich Technische Hochschule.

## Neuerungen in Laboratoriumsapparaten.

(Fortsetzung, vergl. Heft 33, S. 1426 [1906]; Heft 24, S. 999 ff. [1907]; Heft 28, S. 1185 [1907]; Heft 30, S. 1279 [1907].)

Von cand. phil. HEINRICH LEISER.

(Eingeg. d. 24./4. 1907.)

### 6. und 7. Automatische Abmeßvorrichtungen für Titrationsanlagen.

Man kommt bekanntlich bei vielen titrimetrischen Bestimmungen sehr oft in die Lage, zu der Flüssigkeit, die titriert werden soll, ein bestimmtes Quantum einer vorgeschriebenen Lösung zuzusetzen, wie beispielsweise die Bestimmung des Mangans mit arseniger Säure nach H. Procter Smith<sup>1)</sup> einen Zusatz von 10 cem AgNO<sub>3</sub>, die Persulfatmethode von G. v. Knorre<sup>2)</sup> 150 cem Ammoniumpersulfat, die Titration von Antimontrioxydverbindungen mit Jodlösung 20 cem Natriumbicarbonat u. a. m. erfordert.

Von demselben Gesichtspunkte aus, von dem man der Schnelligkeit wie der Bequemlichkeit wegen hauptsächlich für chemisch-technische Laboratorien fest montierte Titrationsanlagen eingerichtet hat, könnte man nun die Konstruktion von Apparaten wünschen, welche das vorgeschriebene Quantum automatisch abzumessen gestatten, wobei man diese Arbeit einer mechanischen Vorrichtung um so mehr überlassen darf, als der hierbei erforderliche Grad von Genauigkeit ein ziemlich niedriger ist.

Aus derselben Veranlassung hat man auch für acidbutyrometrische Zwecke seit langem eine ganze Reihe von Abmeßgefäßen in Gebrauch; aber aus dem Überreichtum ihrer Abarten läßt sich allein schon erkennen, daß man stets nach einem noch besseren Modell sucht.

Auf die Kritik dieser vielfach benutzten Vorrichtungen soll hier nicht näher eingegangen werden<sup>3)</sup>, die sich oft schon automatisch nennen, wenn die Flüssigkeit „automatisch“ von oben nach unten fließt.

Verfügt man aber für obigen Spezialfall über einen brauchbaren Apparat, so kann man ihn fast ohne Änderung auf vorliegende Zwecke der stationären Titrationsanlage übertragen.

<sup>1)</sup> Chem. News 90, 237 (1904), cfr. H. Marshall, Z. anal. Chem. 43, 418—655 (1904).

<sup>2)</sup> Diese Z. 14, 1199 (1901).

<sup>3)</sup> Hierüber vgl. Z. chem. Apparatenkunde, Heft 11, S. 289 ff. (1907).

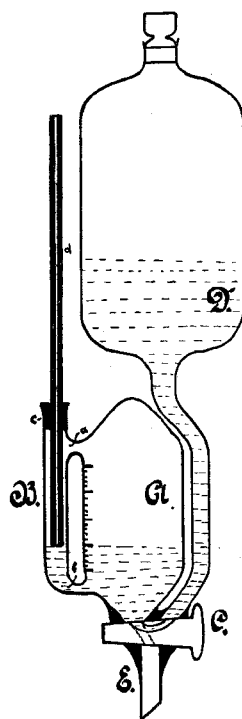


Fig. 1.