

Volldünger von einwandfreier Beschaffenheit günstig sind. Ich glaube auch, daß die Zeit einer „individuellen“ Düngung in der Weise, daß jeder Landwirt auf Grund genauer Feststellung des Nährstoffbedürfnisses seiner Grundstücke das Mischungsverhältnis für seine zu düngenden Äcker jeweils selbst bestimmt, noch recht fern ist, ja, daß das volle Ideal einer solchen Behandlung vielleicht überhaupt nie erreicht werden wird, so daß neben den Einzeldüngern auch für einwandfreie Volldünger sowohl im Inland wie im Ausland möglicherweise immer Platz sein wird.

Daß bei der kurzen Zeit, seit der die neueren Volldünger der I. G. Farbenindustrie im Handel sich befinden und angewandt werden, noch verschiedene Fragen offen stehen, ist ja klar; Fragen mannigfacher Art, um

deren Lösung sich Wissenschaft und Praxis bemühen. Möglich auch, daß das allerletzte Wort noch nicht gesprochen ist und weitere Fortschritte auf dem Misch- und Volldüngerwesen kommen werden. Dessen können Sie versichert sein, daß die I. G. Farbenindustrie für jede Anregung von beliebiger Seite und auch für jede Kritik sachlicher Art dankbar ist und daß sie dauernd auf Verbesserungen sinnt. Lassen Sie uns, meine Herren, zusammen arbeiten, daß auf dem Gebiete des Düngewesens kein Stillstand eintritt, sondern daß wir immer weiter kommen, treu dem Vorbild Liebig's mit seinem leidenschaftlichen Drang nach Wahrheit und Fortschritt, getreu auch seinem Streben, die Wissenschaft immer praktischer und die Praxis immer wissenschaftlicher zu gestalten!

[A. 159.]

Mischkristalle, Lösungen und Schmelzen im System (K, NH₄) (Cl, NO₃).

Von Prof. Dr. E. JÄNECKE.

(Nach Versuchen im Forschungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie, Oppau, ausgeführt gemeinsam mit Dr. Hamacher.)
Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

Das reziproke Salzpaar (K, NH₄) (Cl, NO₃) umfaßt entsprechend der Gleichung $KCl + NH_4NO_3 = NH_4Cl + KNO_3$ vier einzelne Salze. Von diesen vier Salzen kommt nur Chlorkalium nicht in mehreren Modifikationen vor. Chlorammon besitzt bekanntlich einen Umwandlungspunkt bei 184,5°¹⁾. Für Kaliumnitrat werden meist auch nur zwei Modifikationen angenommen, auch nach den Tabellen von Landolt und

heblichem Druck beständig ist²⁾. Von Ammonnitrat kennt man bekanntlich fünf verschiedene Modifikationen.

Von dem binären Salzsystem ist das der Kalisalze am einfachsten. Die Abb. 1 zeigt, daß zwischen beiden ein Eutektikum auftritt nahe dem Kaliumnitrat und daß die eine für gewöhnlich beobachtete Umwandlungstemperatur bei 125° sich an gleicher Stelle in dem Zustandsbilde wiederfindet, woraus hervorgeht, daß Misch-

Zustandsbild KNO₃—KCl mit Löslichkeitskurve.

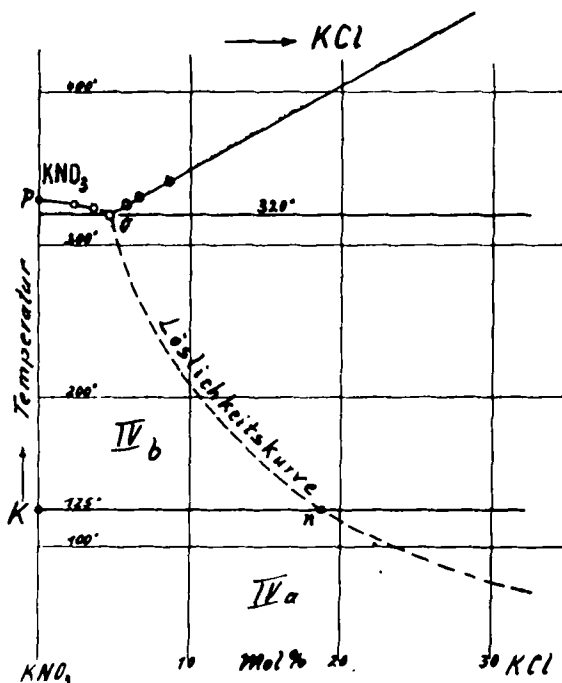


Abb. 1.

Zustandsbild NH₄NO₃—NH₄Cl mit Löslichkeitskurve.

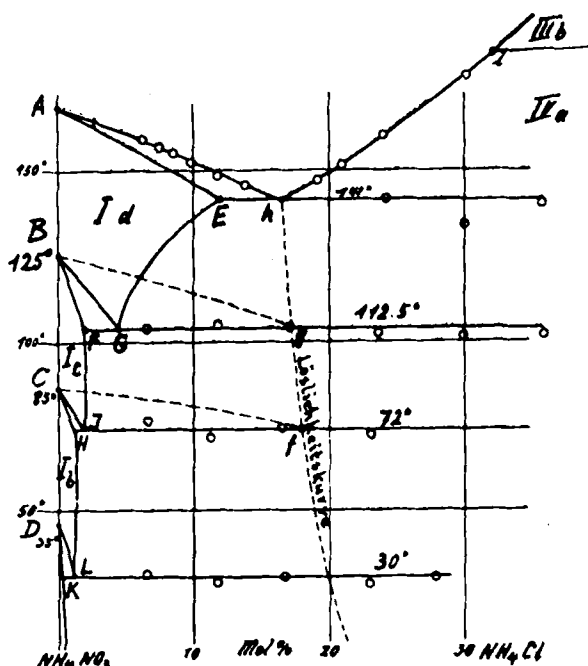


Abb. 2.

Börnstein. Dabei fand ich schon 1915, daß Kaliumnitrat noch eine dritte Modifikation aufweist, welche allerdings nur einen kleinen Existenzbereich hat zwischen 125° und 145°²⁾, und Bridgman stellt außer diesen dreien noch eine vierte fest, welche aber nur unter er-

kristalle keine Rolle spielen. Die Abbildung enthält auch die Löslichkeitskurve für Lösungen mit zwei Salzen als Bodenkörper, die sogenannte Zweisalzkurve, wobei in dieser Abbildung nur das Mischungsverhältnis der Salze und nicht der Wassergehalt zum Ausdruck kommt. Die Kurve ist bis zu dem eutektischen Schmelzpunkt hin, der ja auch ein Zweisalzpunkt ist, extrapoliert. Komplizierter ist das Löslichkeitsbild der Ammonsalze, wie es

¹⁾ Smith, Eas Hack u. Scatchard, Journ. Amer. chem. Soc. 41, 1969 [1919]. Hachmeister, 174°, Diss. 1919, Ztschr. anorg. allg. Chem. Wegscheider, 184,5°, Ztschr. anorg. allg. Chem. 103, 207 [1918].

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. 90, 292 [1915].

³⁾ Physikal. Ber. 40, 213, [1916]; Proceed. National Acad. Sciences, Washington, 513—516 [1915].

die Abb. 2 zeigt. Die verschiedenen Modifikationen des Ammonitrats führen, wie die Abb. 2 zeigt, zu Mischkristallen in verschiedenem Umfang. Die mit I d bezeichneten regulären Mischkristalle nach Ammonitrat haben

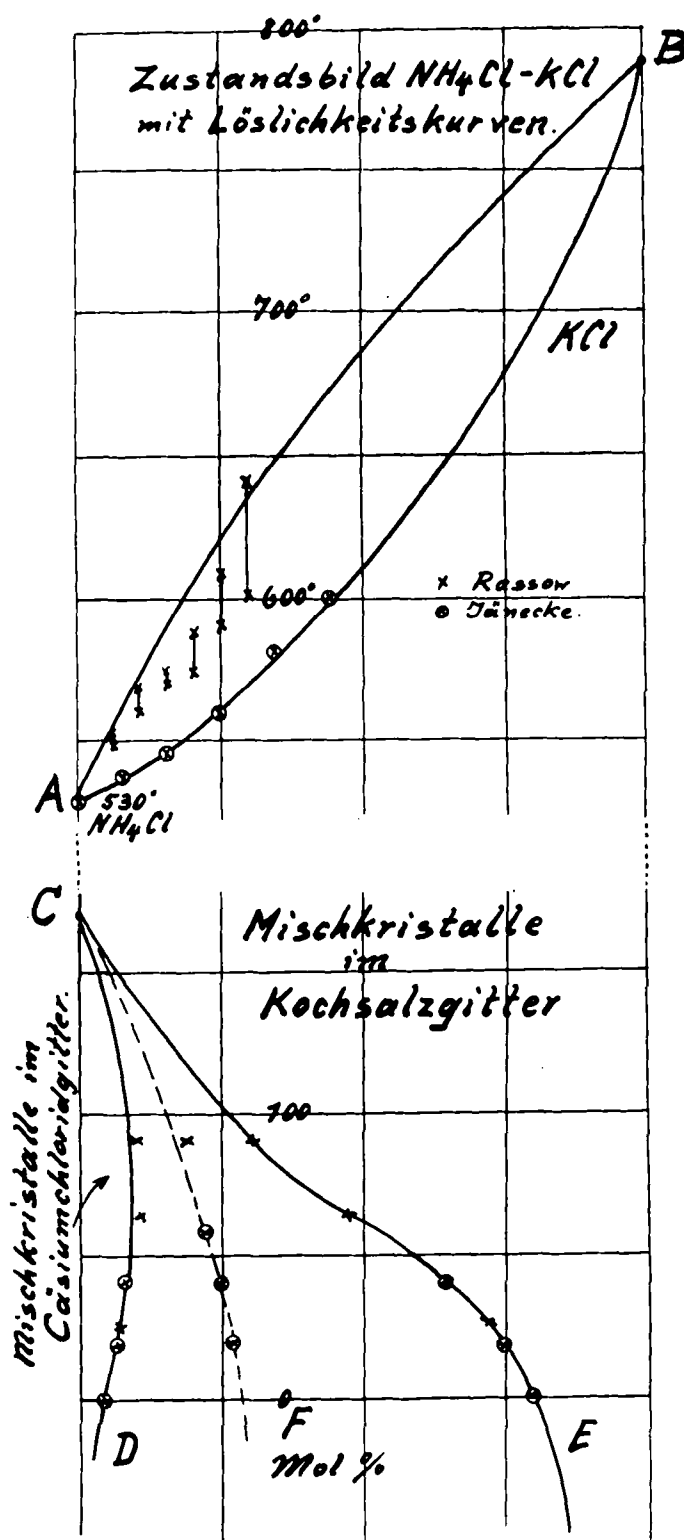


Abb. 3.

einen größeren Umfang, was offenbar damit zusammenhängt, daß Ammonitrat hier regulär kristallisiert. Das System wurde auch schon von Bowen untersucht⁴⁾. Es wurde durch eigene Untersuchungen ergänzt. Die Horizontale durch i bezieht sich auf die Umwandlung des Chlorammons. In die Abbildung eingetragen ist ebenfalls die Zweisalzkurve, die bis zum Eutektikum extra-

poliert wurde. Auch für diese kann in der Abbildung nur das Mischungsverhältnis der Salze und nicht der Wassergehalt zum Ausdruck gebracht werden. Es gibt auch Zweisalzkurven, die als Bodenkörper zwei verschiedene Modifikationen des Ammonitrats bzw. deren Mischkristalle als Bodenkörper enthalten. Sie sind ebenfalls in der Abbildung als gestrichelte Linien eingetragen.

Von Interesse ist besonders auch das System der beiden Chloride, wie es die Abb. 3 zeigt. Aus dem Schmelzflusse lassen sich Mischkristalle nach jedem Mischungsverhältnis herstellen. Bereits von Rasson⁵⁾ wurden Schmelzversuche gemacht, die von unserer Seite ergänzt sind. Die gefundenen Zahlenwerte sind in der Abb. 3 eingetragen (Tabelle I). Die Beobachtung wurde

Tabelle I.
NH₄Cl—KCl Schmelztemperaturen.

Gewichts-% KCl	10	20	30	40	50
Mol-% KCl	7	15	23	32	41
Temperatur Grad	539	546	560	584	603

in beiden Fällen mit Hilfe kleiner Röhrchen ausgeführt, die in einem Metallblock erhitzt wurden. Durch einen Schlitz wurde das Schmelzen beobachtet. Der Schmelzpunkt des Chlorammons steigt auf Zusatz von Chlorkalium. Unterhalb der Umwandlungstemperatur des Chlorammons zerfallen die homogenen Mischkristalle bei bestimmter Temperatur, indem eine andere Art von Mischkristallen hinzutritt. Es entstehen zwei Arten Grenzmischkristalle, die in der Abb. durch Punkte oder Kurven CD und CE angegeben sind. Sie wurden durch Löslichkeitsbestimmungen sowie durch Abkühlungskurven bestimmter Gemische festgelegt. Löslichkeitsuntersuchungen sind bereits früher von U y e d a bei 25°, 65° und 90° gemacht worden, sie wurden durch solche bei 25° und 100° ergänzt. Die beiden Mischkristalle kristallisieren in verschiedenen Gittern, sind aber beide regulär, die chlorammonreichen kristallisieren im Cäsiumgitter und die kaliumreichen im Kochsalzgitter. In die Abbildung eingetragen ist auch noch die Zweisalzlinie, diese Löslichkeitskurve erstreckt sich in diesem Falle bis zum Umwandlungspunkt des Chlorammons. Wie man sieht, sind beide Formen des Chlorammons Ursache dafür, daß in den wässerigen Lösungen überhaupt zwei Bodenkörper auftreten können.

Das beachtenswerteste System ist das der Nitrats, wie es in der Abb. 4 dargestellt ist. Es wurde mit Hilfe von Abkühlungskurven untersucht, sowie durch Löslichkeitsbestimmungen. Die Schmelzkurve weist ein Eutektikum auf. Diese wurde auch von Permann und Saunders⁶⁾ festgelegt. Wie die Abbildung zeigt, gibt es in dem System Mischkristalle in verschiedenem Umfange, die nach den verschiedenen Formen des Ammonitrats und Kaliumnitrats kristallisieren. Von ganz besonderem Interesse sind die rhombischen Kristalle, die das große Zustandsgebiet DVPC umfassen. Das Ammonitrat nimmt fast äquimolekulare Mengen von Kaliumnitrat zu homogenen Mischkristallen auf. Es liegt das offenbar daran, daß bei diesen Temperaturen das Kaliumnitrat ebenfalls rhombisch kristallisiert. Auch dieses kann bis zu 20 Mol.-% Ammonitrat enthalten. Das Diagramm zeigt, daß die Umwandlungstemperatur von Ammonitrat bei 85° auf Zusatz von Kaliumnitrat im Gegensatz zu der allgemeinen Regel erhöht wird. Nur dadurch ist es überhaupt möglich, ein Diagramm

⁵⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 114, 117 [1920].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. 123, 842 [1923].

⁴⁾ Journ. physical. Chem. 30, VI [1926].

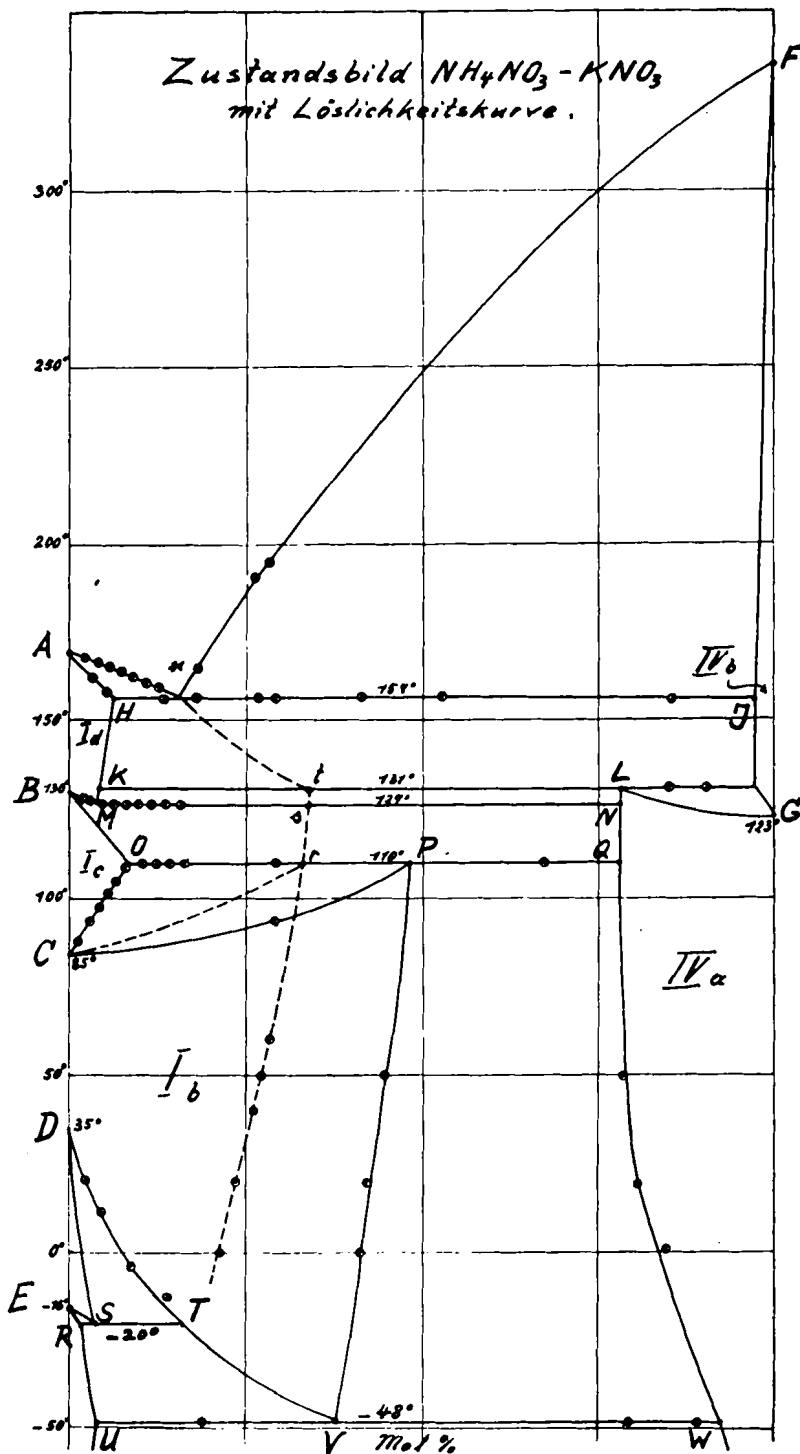


Abb. 4.

zu bekommen mit einem solch starken Zustandsfelde für die Mischkristalle. Auch der eine Umwandlungspunkt des Kaliumnitrates, der gewöhnlich beobachtet wird, wird bei Zusatz von Ammonnitrat erhöht. In die Abbildung ist auch die Zweisalzkurve gestrichelt eingezeichnet, die sich auf die gesättigten wässrigen Lösungen bezieht. Sie endet in dem eutektischen Schmelzpunkt. Von besonderem Interesse ist der plötzliche Richtungswechsel, welcher im Punkt t eintritt, hervorgerufen durch Änderung des kaliumnitrathaltigen Bodenkörpers. Die beiden nächsten Abbildungen zeigen für einige Temperaturen die Löslichkeiten der Chloride und Nitrates. In die Abb. 5 sind für NH_4Cl — KCl — H_2O Isothermen bei 0°, 60°, 100° und 200° eingetragen. Ordinate ist der Wassergehalt, ausgedrückt in Molen auf 1 Mol. trockenes Salzgemisch. Für 0° sind die gesättigten Lösungen durch Gerade mit ihren Bodenkörperpunkten

verbunden, d und d' sind die Grenzmischkristalle. Die Abbildung zeigt, wie diese mit wachsender Temperatur näher aneinander rücken. Die Zweisalzlinie DCBA hört bei 184° auf. Oberhalb dieser Temperatur gibt es nur

Löslichkeitsbild von NH_4Cl — KCl für 0, 60, 100, 200°.
Wassergehalt Ordinate.

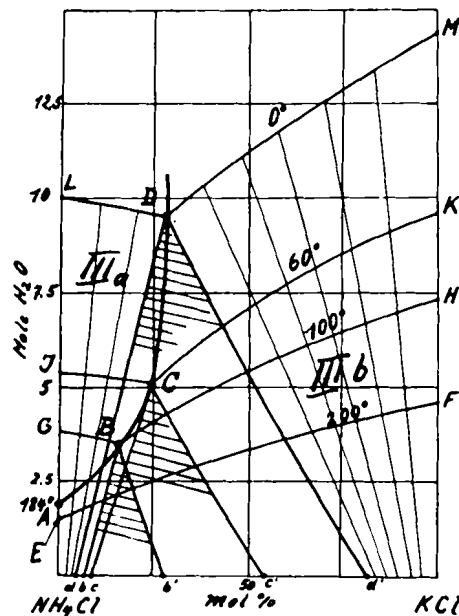


Abb. 5.

noch eine Art von Bodenkörper und eine kontinuierlich verlaufende Sättigungskurve. Für 200° ist diese Kurve AF gezogen.

Abb. 6 enthält das Löslichkeitsbild der Nitrates in gleicher Art mit den Isothermen von 0°, 20° und 60°. Die Ausscheidungsgebiete der verschiedenen Arten Bodenkörper sind durch Ib, Ic, Id und IVa, IVb ange-

Löslichkeitsbild NH_4NO_3 — KNO_3 für 0, 20, 40, 60° ergänzt bis zu den Schmelzen.

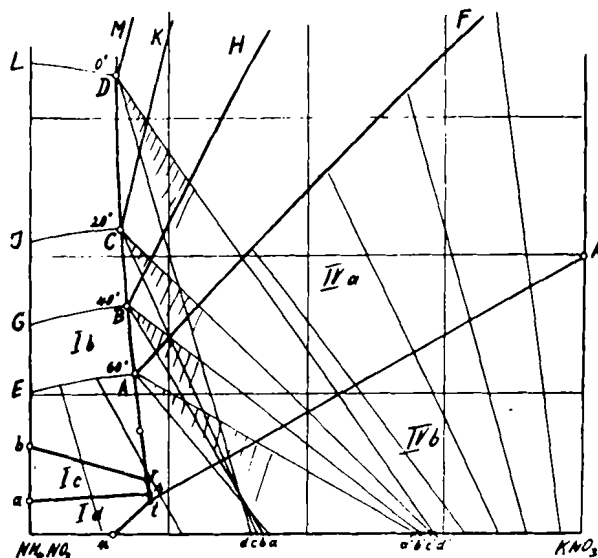


Abb. 6.

zeigt. Für 60° ist die Zugehörigkeit von Mutterlauge und Bodenkörper durch gerade Linien dargestellt. Man erkennt, daß die Zweisalzlösungen D, C, B, A mehr Ammonnitrat enthalten als die zugehörigen Bodenkörper d, c, b, a und d', c', b', a', dieses gibt zu einem eigentümlichen Verhalten Anlaß. Hat man sich bei einer bestimmten Temperatur, etwa 20°, 1 Liter der Zweisalzlösung hergestellt und rührt diese mit vielleicht 100 g

festem Ammonnitrat um, so bilden sich hieraus etwa 100 g eines kaliumnitrathaltigen Mischkristalls. Das leichtlösliche Ammonnitrat salzt also gewissermaßen Kaliumnitrat aus, allerdings nicht als solches, sondern unter Bildung von Mischkristallen, und zwar eigentümlicherweise von Mischkristallen, die verhältnismäßig mehr Kaliumnitrat enthalten als die Mutterlauge (Tabelle II).

Tabelle II.
A. Einsalzkurven.

KCl						
	0°	20°	40°	60°	80°	100°
Mole H ₂ O	1430	1210	1030	905	810	730

NH ₄ Cl						
	0°	20°	40°	60°	80°	100°
Mole H ₂ O	1000	800	650	540	450	390

KNO ₃						
	0°	20°	40°	60°	80°	100°
Mole H ₂ O	3200	1780	880	500	330	225

NH ₄ NO ₃						
	0°	20°	40°	60°	80°	100°
Mole H ₂ O	340	210	150	105	70	65

B. Zweisalzlösungen (interpolierte Werte).

Bodenkörper KCl + KNO₃

	0°	20°	40°	60°	80°	100°	320°
Mol-% KCl	81	70	53	42	29,5	24,5	5
Mol-% KNO ₃	19	30	47	58	70,5	75,5	95
Mole H ₂ O	1150	870	620	445	300	195	Eutekt.

Bodenkörper NH₄Cl + NH₄NO₃ (bzw. Mischkr.)

Umwandlungstemp. 30°, 72°, 112,5°, 141°

	0°	20°	40°	60°	80°	100°
Mol-% NH ₄ Cl	22	23	19	18	17,5	17
Mol-% NH ₄ NO ₃	78	77	81	82	82,5	83
Mole H ₂ O	310	200	140	95	60	35

Bodenk. Mol-% NH ₄ Cl	2	2	2,5	3	4	4
Bodenk. Mol-% NH ₄ Cl	100	100	100	100	100	100

Bodenkörper KCl + NH₄Cl (bzw. Mischkr.)

	0°	20°	40°	60°	80°	100°
Mol-% KCl	28,5	27,5	26	24	20	15,5
Mol-% NH ₄ Cl	71,5	72,5	74	76	80	84,5
Mole H ₂ O	950	740	620	510	430	360

Bodenk. Mol-% KCl	4,5	5	6,5	9	10	9
Bodenk. Mol-% KCl	81	75	66	54	38	28

Bodenkörper NH₄NO₃ + KNO₃ (bzw. Mischkr.)

Umwandlungstemp. 110°, 127°, 131°

	0°	20°	40°	60°	80°	100°	157°
Mol-% KNO ₃	16	16,5	18	19	20	21	13
Mol-% NH ₄ NO ₃	84	83,5	82	81	80	79	87
Mole H ₂ O	330	220	165	115	75	45	0

	0°	20°	40°	60°	80°	100°	157°
Bodenk. Mol-% KNO ₃	40	41	42	43	44,5	46	Eutekt.
Bodenk. Mol-% KNO ₃	83	82	80,5	79	77,5	74	

C. Sättigungspunkte in Zweisalzsystemen mit Wasser.

Bodenkörper KCl oder KNO₃

Mol-% KCl	20	40	60	80
Mole H ₂ O 0°	2820	2350	1900	1100
Mole H ₂ O 20°	1400	1200	970	930
Mole H ₂ O 40°	780	700	650	740
Mole H ₂ O 60°	500	450	550	700

Bodenkörper NH₄NO₃ oder NH₄Cl (bzw. Mischkr.)

Mol-% NH ₄ Cl	20	40	60	80
Mole H ₂ O 0°	800	450	620	790
Mole H ₂ O 20°	190	350	500	650
Mole H ₂ O 40°	100	280	410	530
Mole H ₂ O 60°	100	220	320	420

Bodenkörper KCl oder NH₄Cl (bzw. Mischkr.)

Mol-% KCl	20	40	60	80
Mole H ₂ O 0°	1000	1030	1200	1330
Mole H ₂ O 20°	720	840	970	1090
Mole H ₂ O 40°	620	750	820	920
Mole H ₂ O 60°	520	550	650	760

Bodenkörper NH₄NO₃ oder KNO₃ (bzw. Mischkr.)

Mol-% KNO ₃	20	40	60	80
Mole H ₂ O 0°	600	1350	2100	2700
Mole H ₂ O 20°	250	700	1100	1350
Mole H ₂ O 40°	190	360	530	710
Mole H ₂ O 60°	120	250	360	460

Die Untersuchung wurde nun auf das ganze Gebiet des reziproken Salzpaars ausgedehnt. Es wurden Isothermen aufgenommen bei den Temperaturen 0°, 20°, 40° und 60°. Die Ergebnisse sind in der Abb. 7 wiedergegeben. Die Tabelle III enthält die aus den Versuchen interpolierten Werte, eine Angabe sämtlicher gefundenen Zahlenwerte erscheint unnötig. Die Darstellung ist in der üblichen von mir vor Jahren vorge-

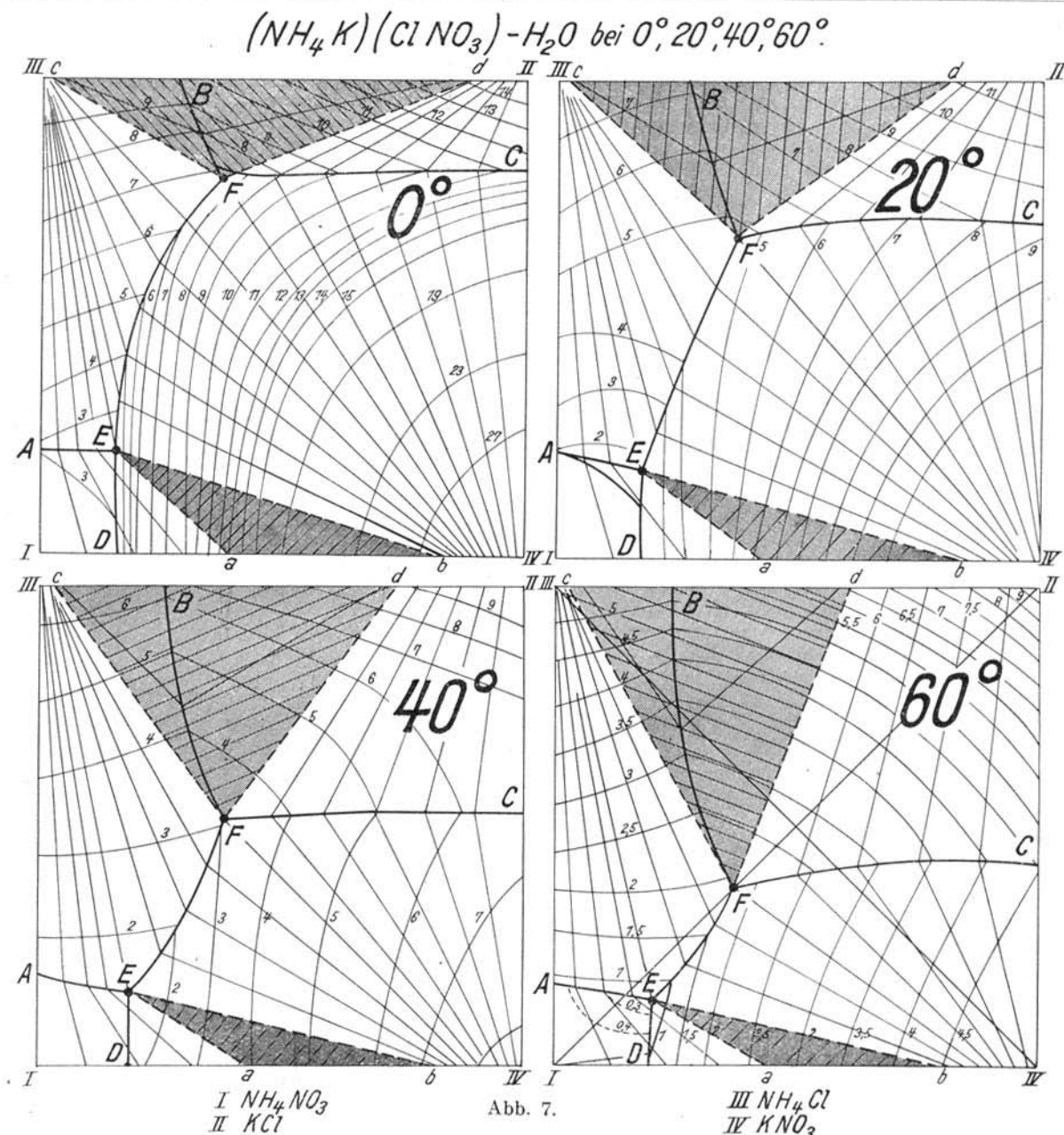
Tabelle III.

A. Drei Bodenkörper: KCl + NH₄Cl + KNO₃.
Dreisalzlösungen (interpolierte Werte).

	0°	20°	40°	60°
Mol-% K	27	37	37	37
Mol-% Cl	79	67	52	37
Mole H ₂ O	690	490	300	190

B. Drei Bodenkörper: NH₄NO₃ + NH₄Cl + KNO₃.

	0°	20°	40°	60°
Mol-% K	16,5	17,5	18,5	20
Mol-% Cl	22	19	16,5	14,5
Mole H ₂ O	280	180	120	80



geschlagenen Form im Quadrat gemacht. Gleicher Wassergehalt ist als Kurve, gewissermaßen als Höhenkurve, eingetragen. Dadurch ist es nicht schwer, sich diese Löslichkeitsbilder räumlich vorzustellen. In jedem Falle bilden sich bei allen vier Temperaturen vier verschiedene Gebiete heraus, die sich auf die vier vorkommenden Bodenkörper beziehen. Die Gebiete haben zu je zweien als Grenzkurve eine Zeissalzzlinie und ergeben zwei Dreissalzpunkte. Sie verändern ihre Größe mit der Temperatur. Je kleiner ein Gebiet ist, um so größer ist die Löslichkeit des zugehörigen Salzes, je größer, desto geringer. Man sieht also, daß z. B. mit wachsender Temperatur die Löslichkeit von Chlorkalium bzw. Mischkristallen nach Chlorkalium geringer wird, das Gebiet wächst und daß umgekehrt Kaliumnitrat bzw. Mischkristalle nach Kaliumnitrat mit sinkender Temperatur geringere Löslichkeit zeigen. Im besonderen zeigen die Abbildungen, daß niemals gleichzeitig Ammonnitrat und Kaliumchlorid Bodenkörper sein können. Das stabile Salzpaar ist also stets Ammonchlorid und Kaliumnitrat. Über die Art, wie die Versuche angestellt wurden, gibt die Abb. 8 Aufschluß, in welcher Mutterlauge mit zugehörigem feuchten Bodenkörper durch Gerade verbunden sind. Diese Geraden lassen erkennen,

in welcher Art die Mischkristalle in dem System vorhanden sind. Abb. 9 endlich gibt noch einmal einen Überblick, indem für die Temperaturen $0^\circ, 20^\circ, 40^\circ$ und 60° die Zeissalzzlinie gezogen ist. Die Dreissalzpunkte werden jetzt zu zwei mit der Temperatur veränderlichen Dreissalzkurven. Man kann sich leicht, wenn man den Wassergehalt als Ordinate berücksichtigt, eine räumliche Vorstellung der Löslichkeit machen. Die einzelnen Isothermenflächen liegen schachtelartig übereinander, wobei die 0° -Isotherme, weil sie die geringste Löslichkeit, also den größten Wassergehalt hat, am höchsten liegt. Unter Benutzung eines solchen räumlichen Bildes lassen sich alle Beziehungen qualitativ und quantitativ durchführen. Es läßt sich angeben, in welcher Art bei Temperaturänderung sich Mutterlauge und Bodenkörper ändern. Ebenso läßt sich qualitativ und quantitativ verfolgen, was aus einem bestimmten Gemisch irgendwelcher Zusammensetzung bei Temperaturen zwischen 0° und 60° wird, was der Zusatz von Salzen bewirkt, wie Verdunstung von Wasser wirkt usw. Es soll noch etwas näher eingegangen werden auf das Verhalten der beiden reziproken Salze. Hierüber gibt die Abb. 10 Aufschluß. Die beiden Abbildungen sind aufzufassen als Schnitte durch den eben erwähnten räumlichen Körper mit

Tabelle III.

C. Gleichzeitige Sättigung an zwei Salzen. Das pseudoternäre System NH₄Cl—KNO₃—H₂O (interpolierte Werte).

	0°	20°	40°	40°	50°	50°	60°	60°	75°	75°
Mol-% KNO ₃	30	36,5	31	47	37,5	52	25,5	58,5	22	67
Mole H ₂ O	625	470	395	375	365	325	335	275	305	205
Bodenkörper	NH ₄ Cl + KNO ₃	NH ₄ Cl + KNO ₃ + KCl	NH ₄ Cl + KCl	KCl + KNO ₃	NH ₄ Cl + KCl	KCl + KNO ₃	NH ₄ Cl + KCl	KCl + KNO ₃	NH ₄ Cl + KCl	KCl + KNO ₃

D. Sättigung an einem Salze.
Das pseudoternäre System NH₄Cl—KNO₃—H₂O
(interpolierte Werte).

	0°	20°	40°	50°	60°	75°	Boden- körper
Mole H ₂ O wenn:							
20 Mol-% KNO ₃	735	575	470	415	380	320	NH ₄ Cl
40 Mol-% KNO ₃	915	505	375	335	300	250	KCl
60 Mol-% KNO ₃	1700	800	480	365	280	215	
80 Mol-% KNO ₃		1200	650	490	360	260	KNO ₃

F. Sättigung an einem Salze.
Das pseudoternäre System NH₄NO₃—KCl—H₂O.

	0°	20°	40°	60°
Mole H ₂ O wenn:				
20 Mol-% KCl	530	250	120	80
40 Mol-% KCl	1120	570	330	210
60 Mol-% KCl	1290	665	465	335
80 Mol-% KCl	1030	860	660	550
Bodenkörper	KNO ₃	KCl		KCl

E. Gleichzeitige Sättigung an zwei Salzen. Das pseudoternäre System NH₄NO₃—KCl—H₂O.

	0°	0°	20°	20°	40°	40°	40°	60°	60°
Mol-% KCl	15,5	81,5	17	70,5	18	26	51,5	19	36,5
Mole H ₂ O	275	1020	795	690	100	185	410	70	195
Bodenkörper	NH ₄ NO ₃ + KNO ₃	KNO ₃ + KCl	NH ₄ NO ₃ + KNO ₃	KNO ₃ + KCl	NH ₄ NO ₃ + NH ₄ Cl	NH ₄ Cl + KNO ₃	KNO ₃ + KCl	NH ₄ NO ₃ + NH ₄ Cl	NH ₄ Cl + KCl

Wasser als Ordinate. Es sind beides gewissermaßen ternäre Systeme aus zwei Salzen und Wasser, wegen der Umsetzungsmöglichkeiten sind es jedoch nur pseudoternäre Systeme. Die linke Abbildung bezieht sich auf die wässrigen Lösungen aus Chlorammon und Kaliumnitrat. Die Zweisalzlinien zerlegen, wie die Abbildung zeigt, das Gebiet in drei Teile. Die Abbildung

Zusammenhang zwischen Mutterlauge und feuchtem Bodenkörper bei 60°.

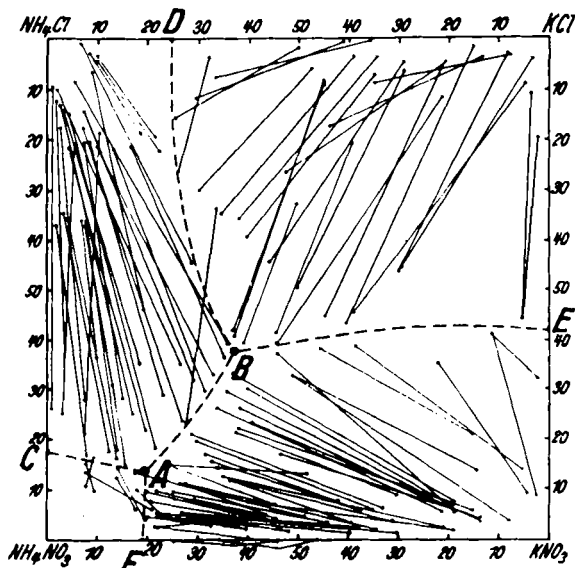


Abb. 8.

zeigt, daß man in der Lage ist, bei Temperaturen über 20° durch Vermischen der beiden Salze mit entsprechenden Mengen von Wasser Chlorkalium zu bekommen. Unterhalb 20° ist dieses nicht möglich. Von Interesse ist auch die Form der Kurven, verbindet man z. B. bei 0° den Sättigungspunkt des reinen Chlorammons mit dem Eckpunkt, der für Kaliumnitrat gilt, so läuft diese Gerade anfänglich durch das Gebiet der verdünnten Lösungen. Es bedeutet dieses, daß der Zusatz von festem Kaliumnitrat zu gesättigten Chlor-

ammonlösungen nicht nur kein Aussalzen des Chlorammons hervorruft, sondern daß sich sogar außer dem zugesetzten Kaliumnitrat nachher noch festes Chlorammon lösen läßt. Diese Erscheinung wird manchmal auch bei gleichionigen Salzen beobachtet, z. B. bei Gemischen aus Natrium- und Kaliumnitrat, und ist mit dem einfachen Massenwirkungsgesetz im Widerspruch. Die

(NH₄, K) (Cl, NO₃)—H₂O bei 0, 20, 40, 60° ohne Angaben des Wassergehaltes.

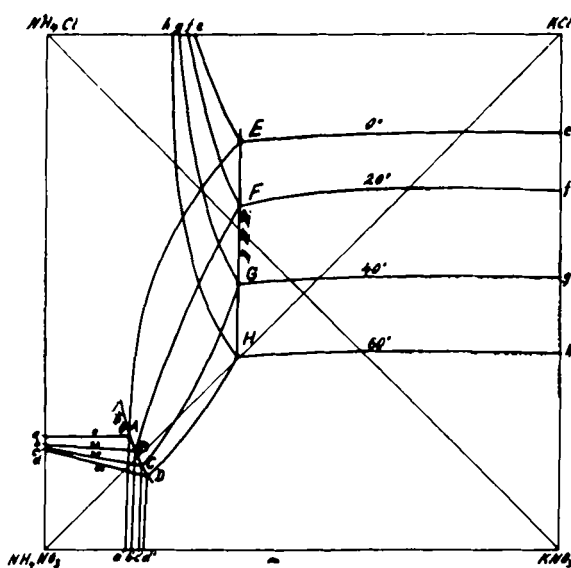


Abb. 9.

Abbildung auf der rechten Seite gibt das Verhalten aus Ammonnitrat und Chlorkalium an. Die Zerlegung des Gebietes durch die Zweisalzkurven zeigt, daß niemals beide Salze gleichzeitig Bodenkörper sein können. Die Abbildung zeigt, daß bei hoher Temperatur die Bildung von Chlorammon möglich ist, wenn die festen Salze Ammonnitrat und Chlorkalium mit der entsprechenden Menge Wasser zusammengebracht werden. Bei den Temperaturen unterhalb etwa 60° tritt dagegen mit sinkender Temperatur in verstärktem Maße die Bildung

von Kaliumnitrat auf. Der Verlauf der Kaliumnitratkurve für 0° mit seinem ausgeprägten Maximum zeigt die geringe Löslichkeit an, die dieses Salz alsdann im Verhältnis zu den anderen hat. Durch Vermischen sogar

Die Abb. 11 und 12 geben als Ergänzung zusammen mit den Tabellen die Löslichkeit der verschiedenen Salze und Salzgemische in bezug auf Wassergehalt und Temperatur wieder. Eingezeichnet sind die Sättigungskurven für die einfachen Salze, für die Zweisalzlösun-

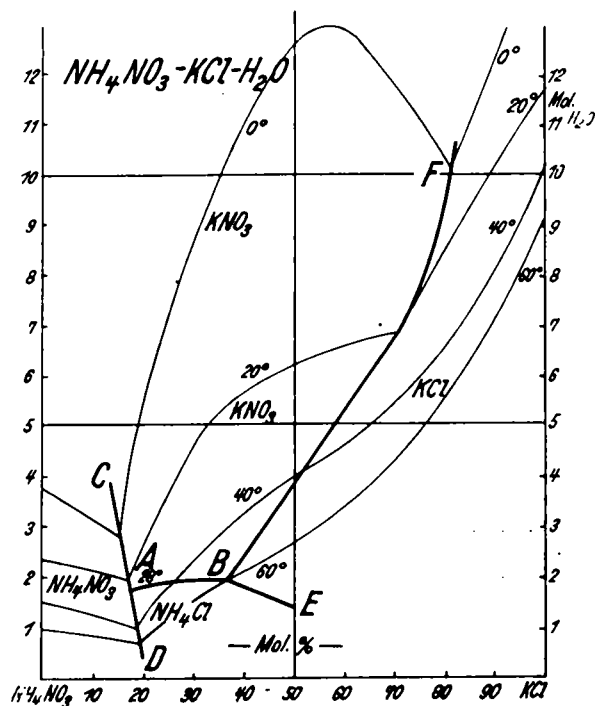
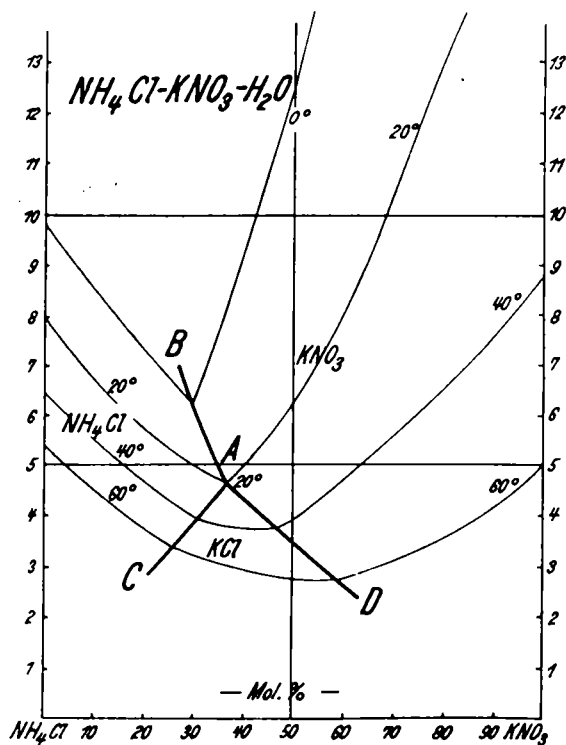


Abb. 10.

verdünnter Lösungen kann eine Ausscheidung von festem Kaliumnitrat vor sich gehen. Dieser Kurvenweg ist typisch für doppelte Umsetzung von Salzen bei Bildung eines schwerlöslichen Salzes. Man kann die Darstellung z. B. übertragen auf Lösungen von Bariumchlorid und Kaliumsulfat, wobei die Sättigungskurve für

Wassergehalt-Temperatur der Lösungen mit NH₄NO₃ als Bodenkörper.

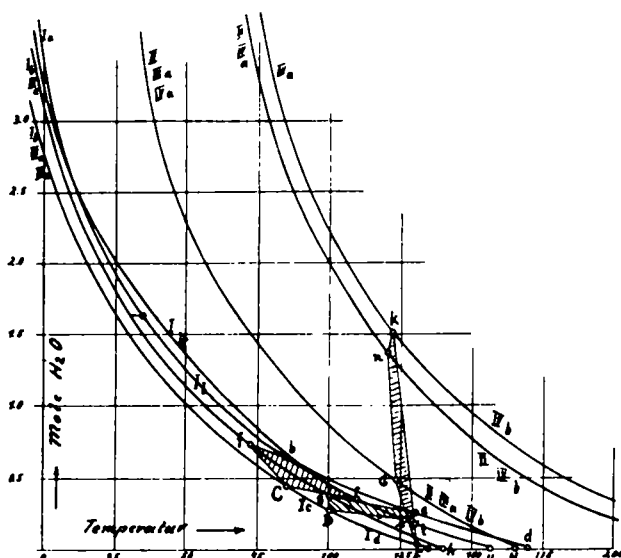


Abb. 11.

Bariumsulfat alsdann fast das ganze Bild ausfüllt. Die Löslichkeit von Bariumsulfat in Wasser ist so gering, daß die Löslichkeitspunkte in dem Diagramm sehr hoch liegen. Es ist meines Wissens nach noch nicht versucht worden, die doppelte Umsetzung von Salzen in dieser Art darzustellen.

Wassergehalt-Temperatur

I NH₄NO₃; II KCl; III NH₄Cl; IV KNO₃.

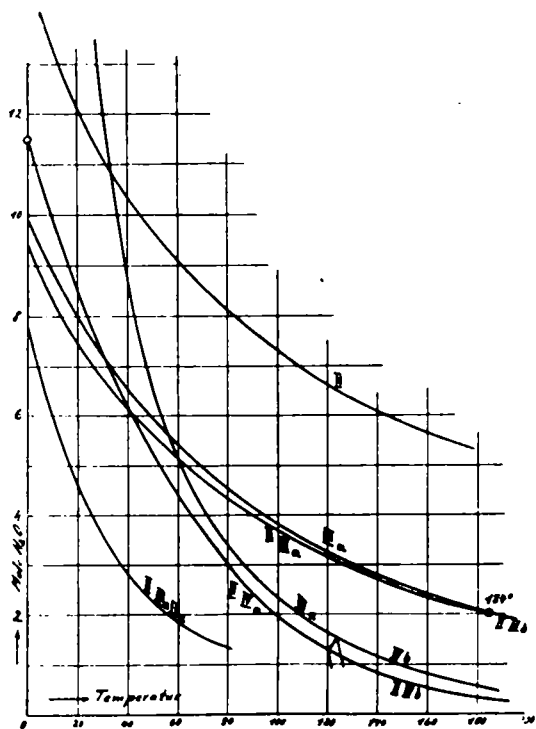


Abb. 12.

gen und für die Dreisalzlösungen. In mehreren Fällen sind die Kurven bis zu den Schmelzen durchgezogen. Wegen der großen Löslichkeit des Ammonnitrats ist die Darstellung in doppeltem Maßstabe gemacht worden. Der Übergang verschiedener Bodenkörper und Lösungen ineinander ist durch die Abbil-

dung gegeben, worauf noch weiter eingegangen werden soll. Diese Darstellung ist, wenn man so will, die eigentliche Löslichkeitsdarstellung. Sie ist allerdings nur für die einfachen Salze eindeutig, für die Zwei- und

Dreisalzlösungen muß noch die Darstellung des Mischungsverhältnisses hinzukommen, wie es in der quadratischen Darstellung zum Ausdruck kommt. Gerade diese Trennung von reiner Löslichkeitsdarstellung, wie

Schmelzbild (NH₄—K) (Cl—NO₃).

(NH₄, K) (ClNO₃)—H₂O, Löslichkeits- u. Schmelzbild.

NH₄Cl

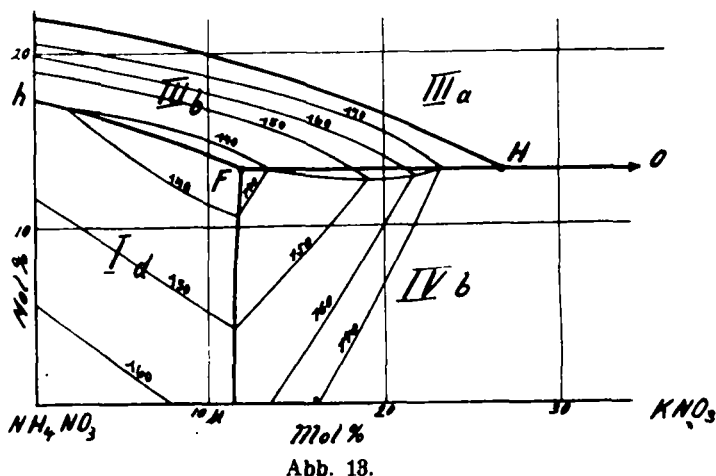


Abb. 13.

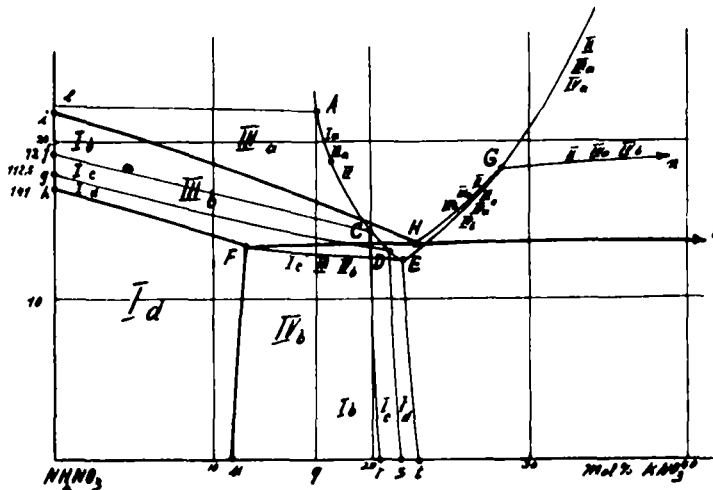


Abb. 14.

(NH₄, K) (Cl, NO₃) Räumliches Bild der Löslichkeit von 0° bis zu den Schmelzen.

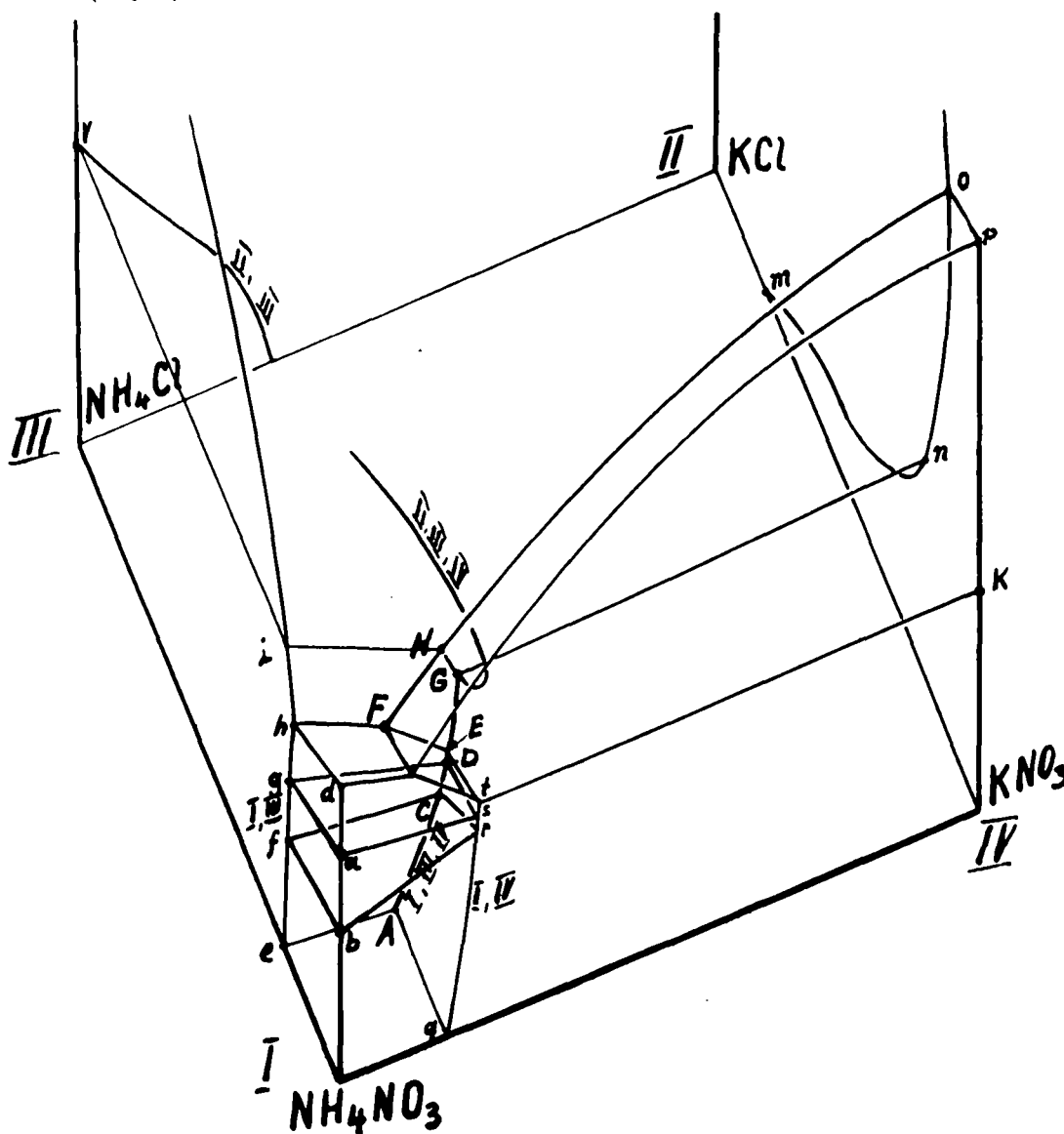


Abb. 15.

sie durch den Wassergehalt zum Ausdruck kommt, und der Darstellung des Mischungsverhältnisses ist das Wesentliche dieser von mir vor 20 Jahren gegebenen Darstellungsform.

Die Löslichkeitsuntersuchung wurde noch weiter verfolgt bis zum Schmelzen. Das Schmelzbild wurde bereits von Permann und Saunders festgestellt. Es wurde durch eigene Untersuchungen ergänzt. Die Abb. 13 zeigt das Schmelzbild für die ammoniumnitratreichen Gemische an. Es bilden sich vier verschiedene Gebiete heraus, die mit Id, IVb, IIIa und IIIb bezeichnet sind. Der Dreisalzpunkt F, der sich auf die beiden Nitrate und die bei tieferer Temperatur stabilen Chlorammonifikation IIIb bezieht, wurde auch von Permann und Saunders⁷⁾ gefunden. Es muß aber noch ein zweiter Dreisalzpunkt auftreten, der als Bodenkörper Mischkristalle der beiden Chloride und Kaliumnitrat enthält. Das Gemisch hat die Umwandlungstemperatur des Chlorammons und liegt in H. Mit Hilfe dieser Abbildung läßt sich nun das gesamte Löslichkeitsbild von 0° an ergänzen in der Art, wie es die Abb. 14 zeigt. In die Abbildung sind die 0°-Kurve eA9 und die Dreisalzkurven eingetragen. Diese müssen schließlich in den Dreisalzpunkten der Schmelzfigur endigen.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. 23, 1, 846 [1923].

Es war nicht ganz einfach, einwandfrei den Verlauf dieser Dreisalzkurven festzustellen, weil ein mehrfacher Wechsel der Bodenkörper eintritt. An die Dreisalzkurven sind in der Abbildung die zugehörigen Salze in römischen Zahlen vermerkt. Die Dreisalzkurven II, IIIa und IVa beziehen sich nach den vorhergehenden Untersuchungen auf die Salze Chlorkalium, Chlorammon und Kaliumnitrat, die beiden letzten bezogen auf die bei niedriger Temperatur stabilen Formen. Im Punkte G tritt eine Änderung ein durch Auftreten eines anderen Bodenkörpers. Der Punkt G entspricht einer Viersalzlösung. Von ihm aus erstrecken sich nach den verschiedenen Temperaturen hin vier Dreisalzkurven, von denen eine, nämlich die Dreisalzkurve GH, nach dem Schmelzpunkt H hinläuft. Die andere Dreisalzkurve AC, die sich auf die Bodenkörper Ia, IIIa und IVa bezieht, erfährt im Viersalzpunkte C eine Veränderung, im Punkte D eine weitere und im Punkte E trifft sie dann die von G ausgehende Dreisalzkurve. Von hier verläuft sie bis zu dem Schmelzpunkt F. Von jedem Viersalzpunkt erstrecken sich vier Dreisalzkurven. Diese Viersalzpunkte sind invariante Punkte. Die vier Salze sind im Gleichgewicht mit Mutterlauge und Dampf, so daß also sechs Phasen gleichzeitig vorhanden sind, die bei einem Vierstoffsystem, wie es in der Auflösung

eines reziproken Salzes in Wasser vorliegt, nur bei konstantem Druck und konstanter Temperatur beständig sind. Aus Abb. 14 endlich ist die Abb. 15 konstruiert worden, die ein räumliches Bild der Gleichgewichte angibt, wenn die Temperatur als Ordinate gewählt ist. Die Darstellung ist in sogenannter Militärperspektive gemacht. Sie zeigt, wie sich für die einzelnen Formen der Salze kastenartige Gebilde ergeben, die sich von 0° an, bis zu den Schmelztemperaturen in der gezeichneten Art verschieben. Man ist so imstande, das Verhalten von 0° bis zu den Schmelzpunkten qualitativ und quantitativ genau zu verfolgen.

Diese Untersuchung ist wohl die erste, die die Löslichkeit eines reziproken Salzes von 0° bis zu den Schmelzen verfolgt. Sie ist dadurch verhältnismäßig einfach, daß keine Hydrate und Doppelsalze auftreten, wird aber durch die vielen verschiedenen Formen der Salze kompliziert. Auch die Löslichkeitsuntersuchung reziproker Salzpaare mit Hydraten und Doppelsalzen läßt sich in gleicher Weise angeben. Immer erhält man ein vierseitiges Prisma, das die Veränderungen des Mischungsverhältnisses mit der Temperatur angibt und eine zugehörige Löslichkeitsbeziehung von Wassergehalt zur Temperatur. [A. 167.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Die Liebig-Wöhler-Feier in Darmstadt am 7. Juli 1928.

Besuch des Liebig-Museums in Gießen.

Etwa vor Jahresfrist, in der neunten Hauptversammlung der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt, E. V. (Ernst-Ludwigs-Hochschul-Gesellschaft), am 25. Juni 1927, sagte der Vorsitzende, Prof. Dr. E. Berl, bei Gelegenheit der Einweihung des Kekulé-Zimmers¹⁾:

„Der Hochschulgesellschaft gereicht es zur ganz besonderen Freude, an der Errichtung des Kekulé-Zimmers²⁾ werktätigen Anteil genommen zu haben. In unserer schnellebigen Zeit vergißt man zu leicht das Wirken und die Bedeutung großer Männer. Sportlerfolge gelten heute viel mehr als wissenschaftliche Verdienste, welche aber nicht für den Augenblick geboren sind, sondern, wie die Arbeiten August Kekulé's erweisen, einem Jahrhundert ihren Stempel aufdrücken, und einem Lande, das wie Deutschland rechtzeitig die technischen Folgerungen aus diesen Forschungen gezogen hat, zu Wohlstand und Einfluß verhelfen. Wir hielten es für notwendig, wiederum zur Verinnerlichung der älteren Zeit zurückzukehren, und einen ersten Schritt zu tun in der Errichtung von Ehrenstätten für unsere großen Landsleute. Der zweite Schritt wird im nächsten Jahre getan werden. Er ist bereits vorbereitet. Es handelt sich um die Wiedererrichtung des Geburtshauses Liebig's...“

Dieser Plan ging seiner Erfüllung entgegen, als vor einiger Zeit folgender Aufruf veröffentlicht wurde: „Das in der Altstadt Darmstadts befindliche Geburtshaus Liebig's, das 1920 wegen Baufälligkeit niedergelegt werden mußte, soll unter Benützung der vorhandenen Materialien wiederum neu entstehen. Es soll durch seine innere Einrichtung ein Spiegelbild eines einfachen Bürgerhauses zu Beginn des 19. Jahrhunderts geben. In ihm sollen noch vorhandene Erinnerungen an den großen Chemiker und an andere hessische Chemiker, welche unter dem Einfluß

¹⁾ Vgl. Niederschrift über die neunte Hauptversammlung der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt, E. Bekkersche Buchdruckerei, Darmstadt, S. 35.

²⁾ Hierzu wird der Schriftleitung mitgeteilt, daß ein im Kekulé-Zimmer befindliches Colledgeft von August Kekulé nach Vorlesungen von Liebig aus dem Jahre 1848 von der Agfa in meisterhafter Weise reproduziert wurde, und daß die wenigen Exemplare dieser bibliophilen Seltenheit je zu einem Mindestpreis von 100,— M. zugunsten der Liebig-Haus-Stiftung verkauft werden.

Liebig's das Studium der Chemie ergriffen hatten, wie A. W. Hofmann, Strecker, Heumann, Knapp, Schorlemmer, Volhard u. a. m., untergebracht werden. Darüber hinaus soll das Liebig-Haus mit einem später anzuschließenden Liebig-Museum die Entwicklung aller derjenigen Industrien, welche von Liebig begründet oder entscheidend beeinflusst wurden, wie die Stickstoff-, Kali- und Phosphordünger-Industrie, die pharmazeutische, die Spiegel- und Fleischextrakt- und Ernährungsindustrie, dann die Wirkungen seiner Fütterungslehre, aufzeigen. Dieses Liebig-Haus wird als Stiftung der chemischen Industrie und der deutschen Chemiker neu entstehen und soll im Juli 1928 eingeweiht werden, dem großen Forscher zum Dank, den lebenden und den künftigen Generationen zur Nacheiferung.“

Bei der Ausführung dieses Programmes hat der Arbeitsausschuß, bestehend aus E. Berl, K. Merck, Bürgermeister Buxbaum und H. Roeßler, unter Führung des zuerst Genannten Mustergültiges geleistet. Eine Feier von besonderer Schönheit und Harmonie vereinigte etwa 200 Teilnehmer, deren Dank dem Arbeitsausschuß gewiß ist. —

Am Abend von Freitag, dem 6. Juli, war man Gast des Ausschusses zur Wiederherstellung des Liebig-Hauses im Hotel Traube. K. Merck sprach herzliche Worte der Begrüßung. Am nächsten Morgen, um 9.30 Uhr, fand in der Otto-Berndt-Halle der Technischen Hochschule die akademische Feier statt. Sie wurde eröffnet mit folgender Begrüßungsansprache des Vorsitzenden der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt, Ernst-Ludwigs-Hochschul-Gesellschaft,

Prof. Dr. E. Berl:

„Ehe vor 100 Jahren die innige Freundschaft zwischen Liebig und Wöhler begann, war ihr gegenseitiger Verkehr durch Fehler und Mißverständnisse getrübt gewesen. Nach deren Beseitigung aber blühte eine Freundschaft auf, welche diese beiden Geistesheroen fast ein halbes Jahrhundert aneinanderschloß. Sollte es nicht möglich sein, hieraus zu lernen? Sollten wir uns nicht bemühen, Mißverständnisse zwischen Personen und Völkern zu beseitigen und Freundschaft an Stelle der Gegnerschaft zu setzen?“

Liebig und Wöhler, diese beiden kongenialen Männer, obgleich oder weil grundsätzlich in ihren Anlagen verschieden, waren vom frühen Mannesalter bis zum Tode in unausschlicher Freundschaft verbunden. Der vierte Brief von Liebig's chemischen Briefen ist mit folgendem schönen Ausspruch eingeleitet: