

Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff in Berührung mit platinisiertem Ton vorführen.

Thermische Vorgänge sind mit einfachen Thermometern (Skala in Spiegelschrift, weil die Bilder bei dieser Projektionsart seitenverkehrt erscheinen) sichtbar zu machen, z. B. die Adsorptionswärme bei dem folgenden Versuch nach F. Simon: Das Kölbchen A (Abb. 9) ist mit gekörntem, durch mehrstündiges Erwärmen auf  $300\text{--}400^\circ$  im Vakuum entwässertem Chabasit gefüllt und evakuiert. Verbindet man A beim Versuch durch den Schwanzhahn B mit einem Kippischen Kohlensäureapparat, so steigt Thermometer C infolge der Adsorptionswärme um mindestens  $30^\circ$ .

Diese Beispiele dürften genügen, um ein Bild von der Verwendbarkeit des neuen Epidiaskopes<sup>2)</sup> in den

<sup>2)</sup> Ich führe in meinen Vorlesungen die große Mehrzahl der Versuche damit vor, fast alle, bei denen es nicht auf die Darstellung größerer Substanzmengen, auf Lichterscheinungen u. dgl. ankommt.

Stock.

Chemievorlesungen zu geben. Auch wo man nicht den ganzen Versuch projizieren kann, ist es oft von Nutzen, Ausgangs- und Endprodukt episkopisch zu zeigen (z. B. bei Schmelzprozessen in der analytischen Chemie). Sind die Experimente einmal ausgearbeitet, so erfordern ihre Vorbereitung und Vorführung weniger Mühe, Zeit und Kosten als beim Großexperiment auf dem Vorlesungstisch. Auch beim Säubern und Aufbewahren der kleinen Apparate, die oft nur aus Uhr-, Reagens- und Bechergläschen bestehen können an Stelle der sonst notwendigen großen Kolben, Retorten usw., werden Zeit und Raum gespart. Die eindrucksvollen Projektionsbilder bieten meist einen wahren ästhetischen Genuß und prägen sich dem Gedächtnis der Beschauer besonders fest ein.

Die Photos 1 bis 4 sind von der Firma Zeiss zur Verfügung gestellt. Für die Anfertigung der übrigen Abbildungen danken wir den Herren Dr. Andreas Hake und Dr. Hermann Lux.

[A. 178.]

## Über das reziproke Salzpaar $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{KNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und seine wässerigen Lösungen.

Von Prof. Dr. ERNST JÄNECKE.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Anorganische Chemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. in Breslau am 24. Mai 1929 (gekürzt).

(Nach Versuchen, gemeinsam mit Dr. Klippel, im Forschungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Oppau.) (Eingeg. 19. Juli 1929.)

Das reziproke Salzpaar  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{KNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  hat großes technisches und wissenschaftliches Interesse. Es enthält als eines seiner Grenzsysteeme  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--}\text{H}_2\text{O}$ , das technisch wegen seiner Beziehung zum Leunasalpeter von großer Bedeutung ist. Wissenschaftlich interessant ist dieses durch das Auftreten der einen Verbindung  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Die Untersuchung des reziproken Salzpaars, das noch Kalium außer Ammonium enthält, führte zu dem besonders beachtenswerten Ergebnis, daß sich in erheblichem Umfange Mischkristalle des angegebenen Ammoniodoppelsalzes mit einem als solchen nicht herstellbaren Kaliodoppelsalz entsprechender Zusammensetzung,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{KNO}_3$ , bilden. Dieses führt zu der Annahme eines stets metastabilen Kaliodoppelsalzes dieser Formel. Von den Grenzsysteemen, welche sich auf die Lösungen zweier gleichioniger Salze beziehen, sind die Systeme  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--}\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup> und  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--}\text{KNO}_3\text{--}\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup> für alle Temperaturen bis zu den Schmelzpunkten der wasserfreien Gemische untersucht worden.

Von dem System  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--}\text{K}_2\text{SO}_4\text{--}\text{H}_2\text{O}$  sind zwei Isotherme bei  $25^\circ$  und  $30^\circ$  bekannt<sup>3)</sup>. Die Untersuchung wurde ergänzt durch Aufnahme der Löslichkeit bei  $0^\circ$  und  $50^\circ$  (Tab. 1). In diesem System treten in den ge-

Tabelle 1.  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--}\text{H}_2\text{O}$

Mol. % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100	90	80	70	60	50	0
g $\text{H}_2\text{O}$ auf 100 Mol. Salz $0^\circ$	100	130	185	250	335	430	1160
" " " " $50^\circ$	75	85	100	120	145	180	535

Im Bodenkörper der Lösung mit 90 Mol. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :  
 $0^\circ$ : 45 Mol. %,  $50^\circ$ : 65 Mol. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

sättigten Lösungen nur Bodenkörper einer Art auf, nämlich die Mischkristalle der beiden Sulfate, die sich in jedem Mischungsverhältnis bilden können. Die Löslichkeitsdarstellung zeigt dementsprechend für jede Tem-

<sup>1)</sup> Jänecke, Eißner, Brihl, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160, 171—384 [1927].

<sup>2)</sup> Jänecke, Ztschr. angew. Chem. 33, 919 [1928].

<sup>3)</sup> Weston, Journ. chem. Soc. London 1922, 1228.

peratur nur eine Kurve der Sättigung, die sich vom Sättigungspunkt des schwerlöslichen Kaliumsulfates nach dem des leichter löslichen Ammonsulfates erstreckt, wie es in der Abb. 1 und den entsprechenden Kurven der Löslichkeit für  $0^\circ$ ,  $25^\circ$  und  $50^\circ$  zum Ausdruck kommt. Zu jeder gesättigten Lösung gehört ein bestimmter Mischkristall als Bodenkörper. Das Mischungsverhältnis der beiden Salze in Bodenkörper und Mutterlauge ist in Abb. 1 in dem unteren Teil in bekannter Weise deutlich gemacht worden. Die Unterschiede zwischen Zusammensetzung von Bodenkörper und Mutterlauge sind bei tieferen Temperaturen größer als bei höheren. Es ergibt sich dadurch, daß aus Lösungen, die die beiden Salze im gleichen Mischungsverhältnis enthalten, Bodenkörper ausfallen, die bei niedrigerer Temperatur kaliumsulfatreicher sind. Der Unterschied ist für Lösungen mit viel Ammonsulfat besonders deutlich, wie es auch die Abbildung zeigt.

Neu untersucht wurde das System  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--}\text{KNO}_3\text{--}\text{H}_2\text{O}$  (Tab. 2) bei den Temperaturen von  $0^\circ$ ,  $25^\circ$  und  $50^\circ$ . Das System ist sehr einfach, Bodenkörper sind  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KNO}_3$ .

Tabelle 2.  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--}\text{KNO}_3\text{--}\text{H}_2\text{O}$

Mol. % $\text{KNO}_3$	0	20	40	60	80	100	64	85	95
g $\text{H}_2\text{O}$ auf 100 Mol. Salz									
$0^\circ$	1185	975	750	530	630	760	520	—	—
$25^\circ$	722	625	520	380	250	270	—	245	—
$50^\circ$	528	455	370	280	190	112	—	—	110
Bodenkörper	$\text{K}_2\text{SO}_4$			$\text{KNO}_3$			Zweissalzpunkte		

Die Lösungen des reziproken Salzpaars,

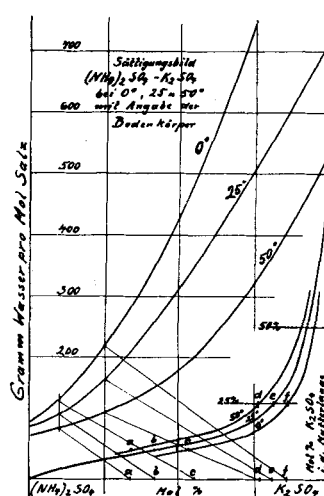


Abb. 1.

Die Untersuchungsmethode der gesättigten Lösungen, die aus drei oder vier Salzen hergestellt werden, war die gleiche wie die der aus zwei gleichionigen Salzen hergestellten. Es wurden bestimmte Gemische der Salze in gewogenen Mengen mit so viel abgemessenem Wasser bei den betreffenden Temperaturen geschüttelt, daß nur noch ein geringer Bodenkörper übrigblieb. Der Zusatz von Wasser wurde, wenn anfangs zu viel Bodenkörper zurückblieb, so lange um abgemessene Mengen vermehrt, bis nach dem Schütteln und Einstellen des Sättigungsgleichgewichtes nicht mehr als 2 g Bodenkörper vorhanden war. Die Flüssigkeitsmenge betrug zwischen 150 und 250  $\text{cm}^3$ . Das Mischungsverhältnis war, wegen der Anwendung gewogener Mengen, genau bekannt und entspricht wegen der geringen Menge Bodenkörper fast genau gesättigten Lösungen. Die

Abb. 3.

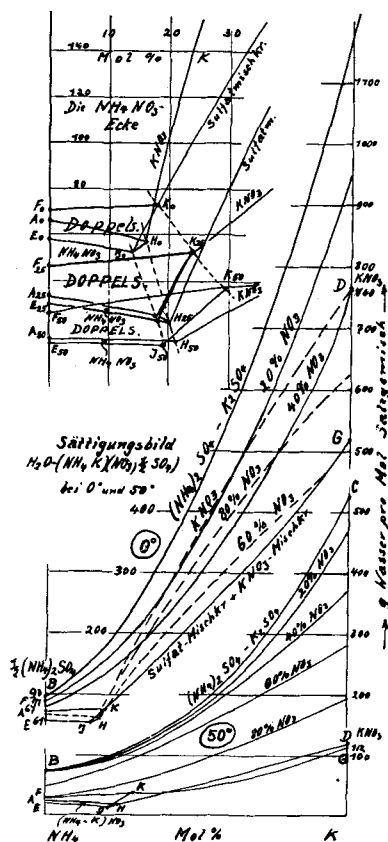
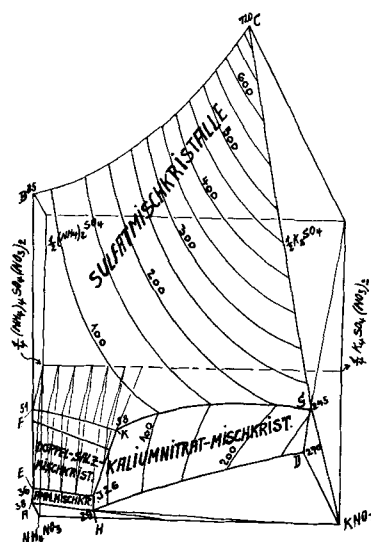


Abb. 2.

Genauigkeit in der Angabe der Sättigung kann auch noch dadurch vergrößert werden, daß die geringe Menge Bodenkörper berücksichtigt wird; hierdurch wird der Wassergehalt, der die Sättigung angibt, um einen geringen Wert vergrößert. Der bei jedem Versuch erhaltene Bodenkörper wurde zunächst mit Hilfe des Polarisationsmikroskops identifiziert und damit festgestellt, zu welchem Sättigungsfelde die dazu gehörige Lösung gehörte. Er mußte aber in verschiedenen Fällen auch analysiert werden, weil in weitem Umfange Mischkristalle auftreten, die im Mikroskop zwar in bezug auf ihre Zugehörigkeit, aber nicht in bezug auf den Grad der Mischkristallbildung erkannt werden können. Zur Feststellung der Löslichkeit bei 0°, 25° und 50° wurde eine große Anzahl (etwa 200) Untersuchungen gemacht, die aus Mangel an Raum hier nicht einzeln angegeben werden können. Das Ergebnis ist ein vollständiges Löslichkeitsbild im Zusammenhang mit den verschiedenen Bodenkörpern, wie es in den Abb. 2 bis 5 niedergelegt ist.

Die Abb. 2 enthält die Darstellung der Löslichkeit bei den Temperaturen von 0° und 50° für alle Gemische. Der ammonitratreiche Teil ist in dem oberen Teil in Abb. 3 für die Temperaturen von 0°, 25° und 50° im vergrößerten Maßstab nochmals dargestellt. Es ist hier auch angegeben, in welcher Art die gleichartigen Punkte der beiden im System vorkommenden Dreisalzpunkte sich mit der Temperatur verschieben. Die angegebenen Kurven von Abb. 2 beziehen sich auf einen wechselnden Gehalt an Sulfat und Nitrat derart, daß das Molekularverhältnis auf einem Kurvenzug in bezug hierauf immer das gleiche ist, während das von  $\text{NH}_4$  zu K sich von links nach rechts ändert. Gezeichnet sind die Kurven für einen Gehalt von 20, 40, 60 und 80 Molprozenten  $\text{NO}_3$  sowie die Grenzkurven für 100 und 0 Molprozent. Die Ordinate ist der Wassergehalt, ausgedrückt in g auf 1 „Mol“ Salzgemisch. Es ist nicht schwer, mit Hilfe dieser Kurve sich ein räumliches Bild über die Löslichkeit zu machen, wenn man in bekannter Art sich auf die quadratische Darstellung des Verfassers bezieht. Die Abb. 4 gibt in perspektivischer Darstellung ein solches Löslichkeitsbild für die Temperatur von 25°. Aus

Abb. 4. Räumliche Darstellung  
der Löslichkeit bei 25°.

den beiden Abb. 2 und 4 läßt sich mit ziemlicher Genauigkeit für alle Gemische die Löslichkeit interpolieren. Wie Abb. 4 zeigt, ist das Gebiet für die Sulfatmischkristalle das größte. Es grenzt sich ab nach dem Gebiet, in welchem Kaliumnitrat und Doppelsalze bzw. deren Mischkristalle auftreten. Die Verschiebung der Gebiete mit der Temperatur ist noch besonders aus der Abb. 6 zu ersehen, die noch weiter erörtert werden wird.

Die Abb. 2 und 3 geben lediglich die Sättigung der verschiedenen Lösungen an, indem aus ihnen abzulesen ist, wieviel Wasser gerade zugesetzt werden muß, um bei irgendeinem Gemisch gerade keinen Bodenkörper mehr zu bekommen. Es ist nun von besonderem Interesse, daß als Bodenkörper in diesem System nicht nur die Mischkristalle zwischen Kalium- und Ammoniumsulfat und auch die bereits bekannten Mischkristalle nach Kaliumnitrat und nach Ammoniumnitrat auftreten, sondern daß auch das Doppelsalz Mischkristalle bildet. Das Doppelsalz der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  kann in den kaliumhaltigen Lösungen Kalium an Stelle von Ammonium aufnehmen. Die Menge des Kaliums, die bei den verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden kann, ist verschieden und bei niedrigeren Temperaturen größer als bei höheren, wie es auch die Abb. 6 und die Tab. 3 zeigen.

In Abb. 4 ist für das Doppelsalzmischkristallfeld die Zusammengehörigkeit von gesättigten Lösungen mit den Bodenkörpern angedeutet worden. Diese Mischkristalle lassen sich auffassen als

Tabelle 3. Dreisalzlösungen (interpoliert).

A. Bodenkörper: Mischkristalle k (nach  $\text{KNO}_3$ ), s ( $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) und d  $(\text{NH}_4\text{K})_2\text{SO}_4(\text{NO}_3)_2$ .

	Lösung H			k		s	d
	$\text{g}/100 \text{ NH}_4$	$\text{g}/100 \text{ NO}_3$	$\text{gH}_2\text{O}$ auf 100 Mol. Salz	$\text{g}/100 \text{ NH}_4$	$\text{g}/100 \text{ NO}_3$	$\text{g}/100 \text{ NH}_4$	$\text{g}/100 \text{ NO}_3$
0°	81	52	75	6	25	61	
25°	73	76	60	8 $\frac{1}{2}$	45	64	
50°	69	90	42	10	58	66	

B. Bodenkörper: Mischkristalle n nach  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , k (nach  $\text{KNO}_3$ ) und d  $(\text{NH}_4\text{K})_2\text{SO}_4(\text{NO}_3)_2$ .

	Lösung K			n	k	d
	$\text{g}/100 \text{ NH}_4$	$\text{g}/100 \text{ NO}_3$	$\text{gH}_2\text{O}$ auf 100 Mol. Salz	$\text{g}/100 \text{ NH}_4$	$\text{g}/100 \text{ NO}_3$	$\text{g}/100 \text{ NH}_4$
0°	87	84	56	56	17 $\frac{1}{2}$	84
25°	82 $\frac{1}{2}$	92	29	58 $\frac{1}{2}$	19	80
50°	79 $\frac{1}{2}$	97 $\frac{1}{2}$	20	60	20	77 $\frac{1}{2}$

hergestellt aus Ammondoppelsalz der angegebenen Formel und einem Kaliumdoppelsalz der Formel  $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{KNO}_3$ , das aber als solches in dem Kaliumsystem nicht auftritt. Es ist also eine stets metastabile Doppelverbindung dieser Zusammensetzung anzunehmen. Die Feststellung der Zusammensetzung der mikroskopisch als einheitlich erkannten Bodenkörper erfolgte analytisch an in geeigneter Weise dargestellten Salzen. Es wurde eine größere Anzahl untersucht, die aus Mangel an Raum hier nicht einzeln angegeben werden können. Aus ihnen lassen sich mit genügender Genauigkeit für die verschiedenen Temperaturen die Zusammensetzung der beiden Bodenkörper interpolieren. In den Abb. 5 und 6 und in der Tab. 3 sind die interpolierten wahrscheinlichsten Werte vermerkt. Es ergibt sich also jetzt, daß die vier verschiedenen Arten von Bodenkörpern vier verschiedene Arten von Mischkristallen sind. Jeder Mischkristallart gehört ein gewisses Sättigungsfeld zu, in welchem jedesmal ein bestimmter Mischkristall zu einer bestimmten gesättigten Lösung gehört. Diese Sättigungsfelder berühren sich in Sättigungskurven, auf welchen zwei Bodenkörper vorkommen, die zwei verschiedene Arten von Mischkristallen sind. Endlich berühren sich je drei Felder in einem Punkt, der einer gesättigten Lösung entspricht, mit drei verschiedenen Mischkristallen als Bodenkörper.

In der Abb. 5 ist für die Temperatur von 25° der Zusammenhang zwischen den Zweisalzlösungen und den beiden Dreisalzlösungen mit ihren Bodenkörpern gezeichnet worden. Die Zeichnung entspricht jedenfalls mit ziemlicher Genauigkeit dem wirklichen Verhalten. Der Wassergehalt ist in der Abbildung nicht zum Ausdruck gebracht. Die Abbildung stellt also eine Projektion eines räumlichen Bildes dar. Die Zweisalzkurven sind: F—K, E—J, H—J, J—K und K—G. Auf diesen Kurven sind die Punkte I, II . . . . X vermerkt worden, welche also die gesättigten Lösungen auf diesen Kurven anzeigen sollen. Die zugehörigen Bodenkörper sind mit 1, 2 . . . . 10 bezeichnet worden. Für die beiden Dreisalzlösungen K und J ergeben sich als Bodenkörper die Mischkristalle m, p, s und o, q, r. Das ganze Quadrat wird hierdurch in sechs Gebiete zerlegt, die sich auf die Bodenkörper Sulfatmischkristall (s), Doppelsalzmischkristall (d), Mischkristall nach Kaliumnitrat (k)

und Mischkristall nach Ammoniumnitrat (n) derart beziehen, daß sich sechs Gebiete ergeben: (s + d), (s + d + k), (s + k), (n + d), (d + n + k) und (d + k).

Mit Hilfe dieser Figur ist es jetzt leicht, das Verhalten bei einer bestimmten Temperatur auseinanderzusetzen. Da sich dieses wegen der auftretenden Mischkristalle erheblich unterscheidet von dem Verhalten solcher Lösungen, bei denen keine Mischkristalle auftreten, soll hierauf noch kurz eingegangen werden. Werden

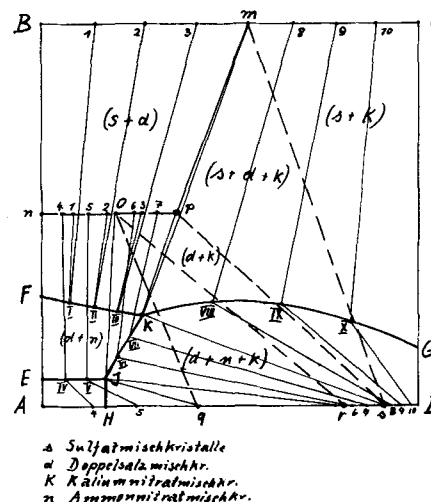


Abb. 5. Zweisalzlösungen und Bodenkörper bei 25°.

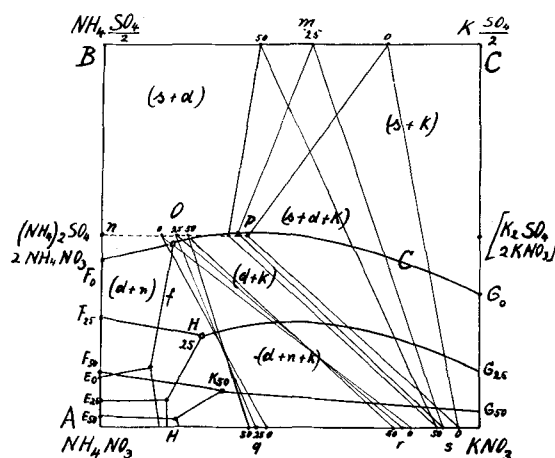


Abb. 6. Dreisalzlösungen und Bodenkörper bei 0°, 25° und 50°.

bei 25° Gemische irgendwelcher Zusammensetzung mit Wasser behandelt, und wird das Wasser wiederum vollständig zum Verdunsten gebracht, so bestehen die Rückstände aus dem Gemisch der Mischkristalle, wie es sich aus der Abb. 5 ergibt. In den beiden Dreiecken, die in dem Quadrat enthalten sind, gibt es alsdann Gemische der Mischkristalle m, p und s und o, q und r. Es sind das die Dreiecke, die (in der Abbildung) mit (s + d + k) und (d + n + k) bezeichnet sind. In den übrigen Gebieten sind Mischungen von zwei Mischkristallen vorhanden in der Art, wie es die Abbildung anzeigt. In sind Geraden gezeichnet, die den Zusammenhang anzeigen. Z. B. sind in dem Gebiet Bmpu etwas schiefe Geraden gezogen, welche als Grenzrichtung Bn und mb haben. Die dazwischen liegenden Geraden verbinden die Punkte Bm mit np, so daß auf diese Weise alle Punkte des Gebietes umfaßt werden.

Werden bestimmte trockene Gemische mit so viel Wasser derart geschüttelt, daß nur ein Bodenkörper auftritt, so entstehen solche Mischkristalle, wie sie den betreffenden gesättigten Lösungen, entsprechend der Abbildung, zugehören. Befindet sich das Gemisch + Wasser

in der Darstellung in bestimmten keilförmigen, räumlichen Gebieten, so treten als Bodenkörper zwei Arten Mischkristalle neben einer gesättigten Mutterlauge auf. Den Zusammenhang ersieht man aus der Abb. 5, ebenso zeigt diese an, welche Gemische aus Salz und Mutterlauge drei Bodenkörper enthalten können.

Während diese Betrachtungen davon ausgingen, zu festen Salzen Wasser hinzuzufügen und zu untersuchen, welche Art von Bodenkörpern dann auftreten, läßt sich umgekehrt auch angeben, was aus verdünnten Lösungen wird, wenn sie bei  $25^\circ$  isotherm verdunsten. Das Verhalten ist umgekehrt dem eben auseinandergesetzten. Es scheidet sich im allgemeinen zuerst ein Bodenkörper aus, bei weiterem Verdunsten folgt die Ausscheidung eines zweiten Bodenkörpers und alsdann die eines dritten, die zugehörige Mutterlauge durchläuft gewisse Kurven, und das ganze Gebiet der Sättigungsflächen läßt sich durch Kristallisationskurven überdecken, entsprechend der Änderung, die bei Ausscheidung des zunächst einen Salzes die Mutterlauge erfahren. Sie endigen auf den Grenzkurven für Sättigung an zwei Salzen oder in besonderen ganz bestimmten Fällen in den Punkten K und J. Berücksichtigt man das vorher Erörterte über die Bodenkörper, die durch Zusatz von Wasser zu festen Salzgemischen entstehen, so läßt sich leicht angeben, wie bei weiterem Eindunsten der Verlauf ist. Besonders zu beachten ist das Verhalten der Dreisalzlösungen. Befinden sich die Lösungen K oder J mit den drei Bodenkörpern bei  $25^\circ$  im Gleichgewicht, und verdunstet ein derartiger Brei aus Mutterlauge und Salzen, indem immer Gleichgewicht bestehen bleibt, so kann dieses nur in der Art geschehen, daß eine Umsetzung zwischen der Mutterlauge und den drei Bodenkörpern vor sich geht, indem der Wassergehalt geringer, also die Mutterlauge weniger wird, und die Bodenkörper sich in ihrem Mengenverhältnis ändern, in der Art, wie das für die inkongruent gesättigte Dreisalzlösung bekannt ist. Es erscheint nicht notwendig, noch weiter auf dieses Verhalten einzugehen.

Für  $25^\circ$  wurden von O s a k a und I n o u y e <sup>4)</sup> einige Löslichkeitsuntersuchungen gemacht, die sich auf das angegebene Gebiet beziehen. Diese passen sich im ganzen gut den gefundenen Zahlenwerten an. Die Dreisalzlösung, welche mit dem isomorphen Doppelsalzmischkristall, Sulfatmischkristall und Kaliumnitratmischkristall im Gleichgewicht ist, liegt nach unseren Versuchen an etwas anderer Stelle. Sie entspricht  $26,5 \text{ K}_2$ ,  $22 \text{ SO}_4$  und nicht  $23,51 \text{ K}_2$ ,  $18,53 \text{ SO}_4$ . Der Bodenkörper, der der Mutterlauge der Zusammensetzung  $25 \text{ K}_2$ ,  $20 \text{ SO}_4$  zugehört, ist nach mikroskopischem und analytischem Befund noch deutlich ein Doppelsalzmischkristall, was nach O s a k a und I n o u y e nicht der Fall sein sollte. Außerdem soll nach diesen ferner noch ein Gebiet für Mischkristalle nach  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$  vorhanden sein. In einer früheren Untersuchung ist gezeigt worden (l. c.), daß es ein solches Doppelsalz, wie es S c h r e i n e m a k e r s und H o e n e n glauben gefunden zu haben, in Wirklichkeit nicht gibt. Das Gebiet für die scheinbar gefundenen Mischkristalle, die sich aus diesem Doppelsalze bilden sollen, ist also wegzulassen.

Die letzte Abb. 6 gibt einen Zusammenhang zwischen Bodenkörper und Mutterlauge für die drei Temperaturen  $0^\circ$ ,  $25^\circ$  und  $50^\circ$ . Sie enthält die Werte, die auch in der Tab. 3 enthalten sind, die sich aus den vielen gemachten Untersuchungen als die wahrscheinlichsten ergeben haben. Der Wassergehalt der Lösung ist in dieser quadratischen Darstellung nicht mit zum Aus-

druck gebracht. Die Figur enthält auch die Löslichkeitskurven der Zweisalzlösungen, von denen einige Werte in Tab. 4 enthalten sind. Die Abbildung zeigt,

Tabelle 4. Zweisalzlösungen (interpoliert).

	Mol. % $\text{NH}_4$						
	0	20	40	60	80	100	
$0^\circ \text{ } \text{NO}_3$	63	55	50	48	49	57	85
$\text{gH}_2\text{O}$ auf 100 Mol. Salz	520	385	270	170	75	71	67
$25^\circ \text{ } \text{NO}_3$	84	77	72	72	75	71	93
$\text{gH}_2\text{O}$	245	185	135	90	55	51	38
$50^\circ \text{ } \text{NO}_3$	96	94	92	91	89	86	97
$\text{gH}_2\text{O}$	110	75	50	40	38	32	22,5
Bodenkörper:	$\text{KNO}_3$ — Mischkr. + Sulfatmischkr.			Sulfatm. + Doppelsalzm.		Doppelsalzmischkr. + $\text{NH}_4\text{NO}_3$ — M	

in welcher Art in der Temperatur von  $0^\circ$  und  $50^\circ$  die Felder, die die Löslichkeit darstellen, sich ändern. Man sieht deutlich, wie das Feld der Sulfatmischkristalle mit wachsender Temperatur größer wird, um bei  $50^\circ$  den größten Teil des Quadrates einzunehmen, entsprechend verkleinern sich die Gebiete der drei anderen Mischkristalle. Von Interesse ist es auch, daß die Grenzkurve, welche sich auf die gleichzeitige Löslichkeit von Kaliumnitratmischkristall und Sulfatmischkristall bezieht, bei  $0^\circ$  und  $25^\circ$  eine deutliche Krümmung nach oben besitzt. Die Abbildung läßt sich nach höheren Temperaturen und sogar bis zu den Schmelztemperaturen fortführen; ebenso wie nach tieferen Temperaturen bis zum Auftreten von Eis als Bodenkörper. Für die verschiedenen Kryohydrate wurde die Temperatur bestimmt, bei denen gleichzeitig mehrere Salze und Bodenkörper vorkommen. Die Feststellung geschah durch Aufnahme von Abkühlungskurven. Die Bodenkörper, die bei den verschiedenen Temperaturen auftreten, bewirken für andere Temperaturen als  $25^\circ$  auch eine Verschiebung der Gebiete wie sie für  $25^\circ$  in Abb. 5 angezeigt sind. Sie sind nach den gemachten Untersuchungen in Abb. 6 und Tab. 3 möglichst genau ausgeglichen. Man sieht, daß das Gebiet, in welchem die drei Mischkristalle nach Sulfat, Doppelsalz und Kalinitrat auftreten, mit sinkender Temperatur sich immer mehr nach der Kaliumseite verschiebt. Nicht so sehr verändert sich das Gebiet, in welchem die Mischkristalle von Doppelsalz, Ammoniumnitrat und Kaliumnitrat auftreten. Hier ist die Richtung der Verschiebung mit der Temperatur, wie es die Abbildung anzeigt, anders. Aus dieser Abbildung und den angegebenen Tabellen läßt sich jetzt alles ablesen, was sich auf Lösung von  $0^\circ$  bis  $50^\circ$  bezieht.

#### Zusammenfassung.

Es wurde ein vollständiges Löslichkeitsbild des reziproken Salzpaars  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  von den Kryohydraten bis zu  $50^\circ$  angegeben. In dem System wurden eigentümliche Mischkristalle festgestellt zwischen den bekannten Doppelsalzen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  und einem Doppelsalz  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{KNO}_3$ . Als solches ist das Kalidoppelsalz nicht herstellbar. Die eigentümliche Bildung der Mischkristalle führt aber zu der Annahme eines metastabilen Salzes dieser Zusammensetzung.

Durch Löslichkeitsbestimmungen wurden genaue Bilder der Löslichkeit bei  $0^\circ$ ,  $25^\circ$  und  $50^\circ$  gewonnen. Das Verhalten wurde für  $25^\circ$  eingehend auseinandergesetzt. Durch Interpolation kann auch für andere Temperaturen ein vollständiges Löslichkeitsbild gegeben werden.

[A. 132.]

<sup>4)</sup> Chem. Ztrbl. 1926, II, 2357.