

190. Untersuchungen über Mischkristallbildung in Lösungen.

II. Die Systeme $KCl + NH_4Cl + H_2O$, $KBr + NH_4Br + H_2O$,

$KCl + KBr + H_2O$ und $NH_4Cl + NH_4Br + H_2O$ bei 25°

von R. Flatt und G. Burkhardt.

(30. IX. 44.)

In der vorstehenden Mitteilung¹⁾ ist darauf hingewiesen worden, dass zur Gewinnung von Mischkristallen aus Lösungen besondere Massnahmen getroffen werden müssen, wenn man Mischkristalle erhalten will, deren Zusammensetzung dem Gleichgewicht mit der überstehenden gesättigten Lösung entspricht. Das beschriebene Verfahren zur Erzeugung homogener Mischkristalle wurde für das Studium der Systeme



angewandt. Wir beschränken uns im folgenden darauf, die Ergebnisse dieser Untersuchung in aller Kürze mitzuteilen. Einzelheiten finden sich in der Diss. von G. Burkhardt²⁾.

In den Tabellen und Figuren sind die Resultate in der von Jänecke empfohlenen Darstellungsart wiedergegeben. Die Menge ist so gewählt, dass die Summe der Salzmole 100 % beträgt. Für die gesättigten Lösungen wird die Wassermenge in Molen angegeben, die zur Auflösung eines Mols Salzgemisch gerade ausreicht. Zur Festlegung der Salzzusammensetzung genügt die Angabe der Mole der einen Komponente; die Menge der zweiten ergibt sich als Ergänzung zu 100 %.

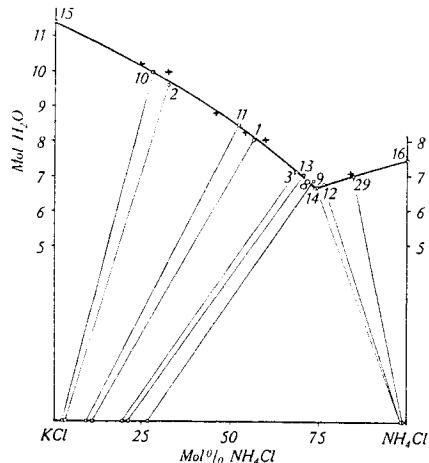


Fig. 1.

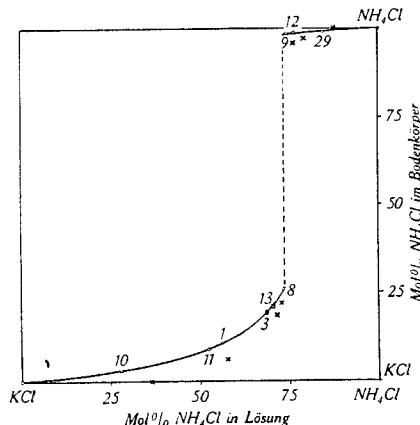


Fig. 2.

¹⁾ R. Flatt, J. Wilhelm und G. Burkhardt, Helv. **27**, 1600 (1944).

²⁾ G. Burkhardt, Untersuchungen über ternäre Mischkristallbildung. Das System $K^- - NH_4^+ - Cl^- - Br^- - H_2O$ bei 25° , Diss. Bern 1942.

Das System $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ bei 25°.
(Tabelle 1, Figg. 1 und 2.)

Tabelle 1.

| I Versuch Nr. | II Lösung | | IV Bodenkörper | | V Krystalltyp |
|---------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------|--|------------------|
| | Mol-% NH_4Cl | Mol H_2O | Mol-% NH_4Cl | | |
| 15 | 0,0 | 11,40 | 0,0 | | I |
| 10 | 27,9 | 10,00 | 3,0 | | I |
| 2 | 32,2 | 9,58 | 2,5 | | I |
| 11 | 52,4 | 8,47 | 9,2 | | I |
| 1 | 56,2 | 8,05 | 11,0 | | I |
| 3 | 68,5 | 7,13 | 19,4 | | I |
| 13 | 70,5 | 7,07 | 22,4 | | I |
| 8 | 73,3 | 6,89 | 26,6 | | I |
| 9 | 74,2 | 6,67 | 98,6 | | II |
| 12 | 76,1 | 6,78 | 98,5 | | II |
| 29 | 84,6 | 7,00 | 99,1 | | II |
| 16 | 100,0 | 7,47 | 100,0 | | II |

Über dieses System liegen bereits Untersuchungen von *Biltz* und *Marcus*¹⁾, sowie von *Uyeda*²⁾ vor. Es treten zwei Arten von Mischkrystallen auf. Die einen (I) sind kubisch flächenzentriert (B_1 -Typ, Steinsalztyp); es sind dies die KCl -Krystalle, die NH_4Cl unter Mischkrystallbildung aufgenommen haben. Die andern (II) krystallisieren kubisch innenzentriert (B_2 -Typ, Caesiumchloridtyp); sie sind NH_4Cl -Krystalle mit eingebautem KCl .

Es besteht eine Mischungslücke von 26,6—98,6 Mol.-% NH_4Cl . Das Löslichkeitsdiagramm weist zwei Kurvenstücke auf, die sich im Zweisalzpunkt (25,8 Mol.-% KCl , 74,2 Mol-% NH_4Cl , 6,67 Mol H_2O) schneiden.

In Fig. 1 ist das Löslichkeitsdiagramm wiedergegeben (Abszisse: Mol-% NH_4Cl ; Ordinate: Mol H_2O zur Auflösung von 1 Mol Salzgemisch). Auf der Abszisse sind ferner die Werte für die Bodenkörperzusammensetzung aufgetragen. Zusammengehörige Werte von Lösung und Bodenkörper sind durch Gerade verbunden.

Fig. 2 gibt die Beziehung zwischen Salzzusammensetzung von Lösung und zugehörigem Bodenkörper (Werte der Kolonne II als Abszisse, Werte der Kolonne IV als Ordinate). Die mit einem Kreis bezeichneten Werte sind die Ergebnisse der eigenen Bestimmungen. Die Werte von *Biltz* und *Marcus* sind mit + bezeichnet, diejenigen von *Uyeda* mit ×.

¹⁾ *W. Biltz und E. Marcus*, Z. anorg. Ch. **71**, 166 (1911).

²⁾ *K. Uyeda*, 8th. int. Congr. appl. Ch. **22**, 237 (1912).

Man erkennt in Fig. 1 eine befriedigende Übereinstimmung der Werte von *Biltz* und *Marcus* mit den eigenen Werten. Dagegen weichen in Fig. 2 die Angaben von *Uyeda* für die Bodenkörperzusammensetzung ganz beträchtlich von unsren Bestimmungen ab. Wir vermuten, dass der genannte Autor die Mischkristalle nicht in einwandfreier Weise gewonnen hat.

Das System KBr + NH₄Br + H₂O bei 25°.

(Tabelle 2, Figg. 3 und 4.)

Tabelle 2.

| Versuch Nr. | Lösung | | Bodenkörper | |
|----------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|-------------|
| | Mol-% NH ₄ Br | Mol H ₂ O | Mol-% NH ₄ Br | Krystalltyp |
| 24 | 0,0 | 9,63 | 0,0 | I |
| 19 | 27,8 | 8,56 | 8,7 | I |
| 26 | 48,1 | 7,63 | 18,2 | I |
| 17 | 54,4 | 7,17 | 23,5 | I |
| 21 | 63,6 | 6,87 | 33,1 | I |
| 20 | 64,4 | 6,70 | — | |
| 22 | 69,4 | 6,42 | 43,6 | I |
| 23 | 69,5 | 6,48 | 43,0 | I |
| 27 | 73,4 | 6,25 | 49,5 | I |
| 38 | 74,6 | 6,20 | 50,4 | I |
| 31 | 75,7 | 6,22 | 98,3 | II |
| 30 | 75,8 | 6,19 | — | |
| 28 | 76,2 | 6,23 | 98,4 | II |
| 18 | 78,7 | 6,22 | 98,7 | II |
| 7 | 84,3 | 6,42 | 98,8 | II |
| 25 | 100,0 | 6,92 | 100,0 | II |

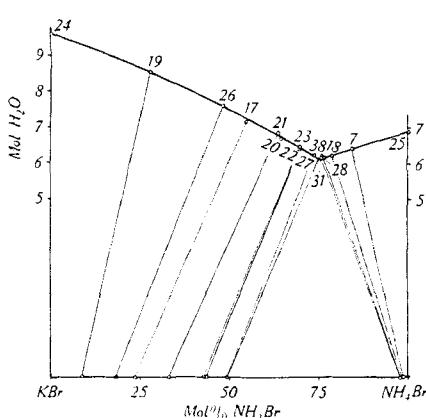


Fig. 3.

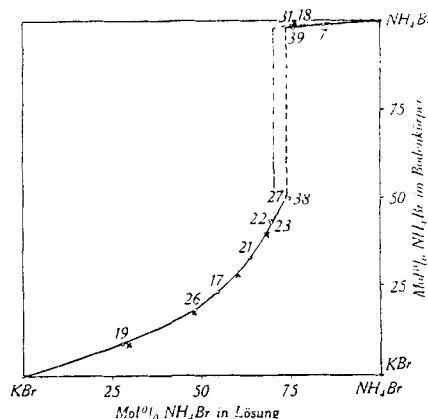


Fig. 4.

Es liegen Untersuchungen von *Fock*¹⁾ über die Zusammensetzung der Mischkristalle vor. Die Werte sind in Fig. 4 mit \times bezeichnet. Sie fügen sich sehr gut in die Kurve der eigenen Bestimmungen ein. Hingegen besteht ein erheblicher Unterschied für die Lage des Zweisalzpunktes. Unsere Bestimmungen führten zu den Werten 75,7 Mol-% NH₄Br und 6,20 Mol H₂O pro Mol Salzgemisch, während *Fock* den niedrigeren Wert von 70,28 Mol-% NH₄Br angibt.

Das System zeigt ein durchaus gleichartiges Bild wie das System KCl + NH₄Cl + H₂O. Den beiden Krystalltypen I (Steinsalztyp) und II (Caesiumchloridtyp) sind zwei Kurvenstücke des Löslichkeitsdiagramms zugeordnet. Im Zweisalzpunkt erreicht der Einbau des NH₄Br in das Gitter des KBr 50,4%, also erheblich mehr als im Falle der Chloride, während im Krystalltyp des NH₄Br nur 1,7% KBr aufgenommen werden. Die Mischungslücke geht somit von 50,4 bis 98,3 Mol-% NH₄Br.

Bemerkenswerter Weise ist im Zweisalzpunkt beider Systeme das Verhältnis K:NH₄ in der Lösung fast genau gleich (25,8 : 74,2 im Chloridsystem, 24,3 : 75,7 im Bromidsystem).

Das System KCl + KBr + H₂O bei 25°.

(Tabelle 3, Figg. 5 und 6.)

Tabelle 3.

| Versuch Nr. | Lösung | | Bodenkörper | |
|----------------|-----------|----------------------|-------------|-------------|
| | Mol-% KBr | Mol H ₂ O | Mol-% KBr | Krystalltyp |
| 15 | 0,0 | 11,40 | 0,0 | I |
| 32 | 23,4 | 10,47 | 6,8 | I |
| 4 | 43,3 | 9,70 | 18,3 | I |
| 6 | 49,6 | 9,26 | 28,4 | I |
| 35 | 60,0 | 9,12 | 53,8 | I |
| 5 | 66,2 | 8,95 | 67,8 | I |
| 34 | 74,5 | 9,08 | 80,0 | I |
| 33 | 82,4 | 9,31 | 88,5 | I |
| 36 | 91,8 | 9,46 | 95,7 | I |
| 24 | 100,0 | 9,63 | 100,0 | I |

Da KCl und KBr gleiches Krystallgitter haben – sie krystallisieren im Steinsalztyp –, besteht die Möglichkeit einer kontinuierlichen Mischkrystallreihe. *Amadori* und *Pampanini*²⁾ haben denn auch festgestellt, dass im Löslichkeitsdiagramm kein Zweisalzpunkt auftritt und dass als Bodenkörper nur eine Mischkrystallart entstehen kann. Die Angaben dieser Autoren sind in Figg. 5 und 6 mit

¹⁾ A. Fock, Z. Kr. **28**, 337 (1897).

²⁾ M. Amadori und G. Pampanini, R. A. L. [5] **20**, II, 473 (1911).

+ eingetragen. Die Übereinstimmung ist im Löslichkeitsdiagramm (Fig. 5) recht gut, dagegen treten im Diagramm für die Mischkrystallzusammensetzung (Fig. 6) erhebliche Differenzen auf.

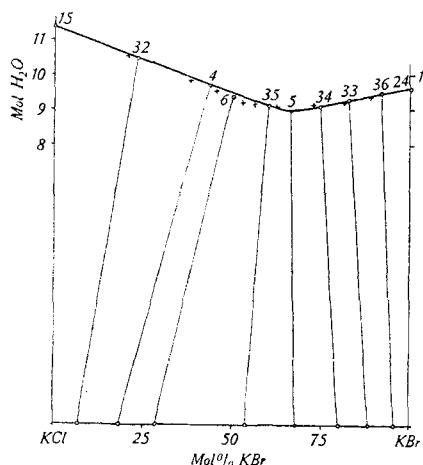


Fig. 5.

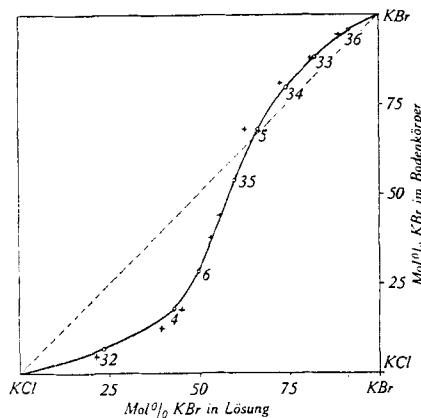


Fig. 6.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Löslichkeitskurve ein auffallend scharfes (aber kontinuierliches) Minimum bei 65,0 Mol-% KBr und 8,95 Mol H₂O aufweist. Bei diesem Minimum hat der Bodenkörper die gleiche Salzzusammensetzung wie die Lösung.

Das System NH₄Cl + NH₄Br + H₂O bei 25°.
(Tabelle 4, Figg. 7 und 8.)

Tabelle 4.

| Versuch Nr. | Lösung | | Bodenkörper | |
|----------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|-------------|
| | Mol-% NH ₄ Br | Mol H ₂ O | Mol-% NH ₄ Br | Krystalltyp |
| 16 | 0,0 | 7,47 | 0,0 | II |
| 44 | 16,2 | 6,92 | 3,8 | II |
| 40 | 24,9 | 6,64 | 6,2 | II |
| 45 | 34,5 | 6,38 | 11,0 | II |
| 46 | 42,3 | 6,12 | 17,2 | II |
| 41 | 48,3 | 5,89 | 33,2 | II |
| 42 | 54,3 | 5,91 | 52,7 | II |
| 43 | 59,8 | 5,95 | 72,0 | II |
| 48 | 63,0 | 5,94 | 75,6 | II |
| 47 | 78,2 | 6,30 | 90,7 | II |
| 25 | 100,0 | 6,92 | 100,0 | II |

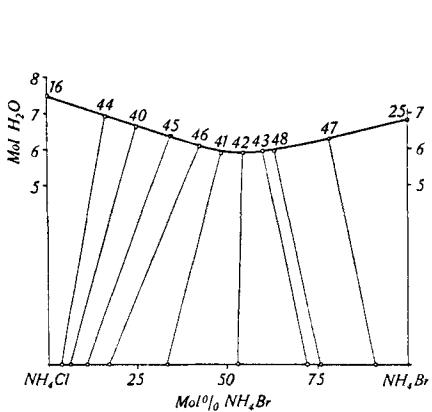


Fig. 7.

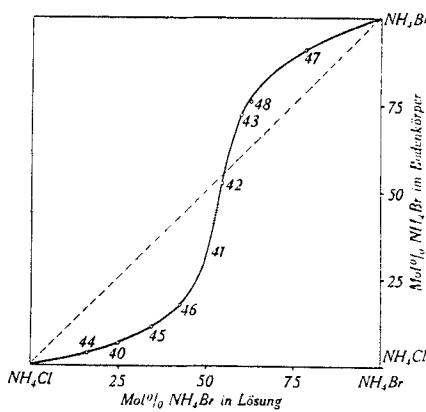


Fig. 8.

Untersuchungen über dieses System sind bisher nicht veröffentlicht worden. Da beide Salze im Caesiumchloridtyp krystallisieren, war zu erwarten, dass eine lückenlose Mischkrystallreihe besteht. Die Versuche haben dies bestätigt.

Die Löslichkeitskurve ist kontinuierlich und weist bei 55,0 Mol-% NH_4Br und 5,90 Mol H_2O ein flaches Minimum auf. An dieser Stelle haben wiederum Lösung und Bodenkörper gleiche Salzzusammensetzung. Die Kurve in Fig. 8 geht denn auch bei der Abszisse 55,0 durch die Diagonale.

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeitsdiagramme der Systeme $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KBr} + \text{NH}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ werden für 25° aufgestellt.
2. Die Zusammensetzung der als Bodenkörper auftretenden Mischkrystalle wird in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung angegeben.
3. In den beiden ersten Systemen treten zwei Bodenkörpertypen auf; es besteht eine Mischungslücke. Das Löslichkeitsdiagramm ist aus zwei Kurvenästen zusammengesetzt.
4. Die beiden folgenden Systeme liefern eine ununterbrochene Mischkrystallreihe. Die Löslichkeitskurven sind kontinuierlich und weisen Minima auf.

Chemisches Institut der Universität Bern,
Laboratorium für analytische und angewandte Chemie.