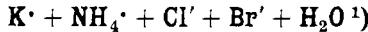


191. Untersuchungen über Mischkristallbildung in Lösungen.

III. Die Bildung ternärer Mischkristalle im System



von R. Flatt und G. Burkhardt.

(30. IX. 44.)

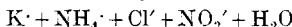
Im Gegensatz zu den vielen Untersuchungen über die Mischkristallbildung in ternären Systemen, bestehend aus zwei Salzen und einem Lösungsmittel, findet man in der Literatur fast keine Angaben über Bildung und Zusammensetzung von Mischkristallen in komplizierteren Systemen. Es wäre dringend erwünscht, dass Untersuchungen von quaternären Systemen, in denen Mischkristalle auftreten können, auf breiter Basis durchgeführt würden.

Die in Betracht fallenden Vierstoffsysteme können in folgende Gruppen eingeteilt werden:

- a) Systeme bestehend aus Lösungsmittel und 3 Kationen und 1 Anion,
- b) Systeme bestehend aus Lösungsmittel und 1 Kation und 3 Anionen,
- c) Systeme bestehend aus Lösungsmittel und 2 Kationen und 2 Anionen.

Es scheint, dass bisher nur die 3. Gruppe in wenigen Beispielen bearbeitet worden ist.

Jänecke²⁾ untersuchte das System

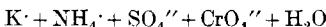


das man als reziprokes Salzpaar



auffassen kann. Darin sind nur die Kationen in Krystallgittern austauschbar. Es treten deshalb lediglich binäre Mischkristalle auf, nämlich die Salztypen $(K, NH_4)Cl$ und $(K, NH_4)NO_3$.

Von Ishikawa³⁾ liegt eine Untersuchung über das System



vor, in welchem sowohl die Kationen als die Anionen isomorph vertretbar sind. Man erhält daher ternäre Mischkristalle vom Typ $(K, NH_4)_2(SO_4, CrO_4)$. Die Kenntnisse über dieses System sind unvollständig. Ishikawa hat seine Untersuchungen auf die Zweisalzlinie beschränkt und ist zu überraschenden Ergebnissen gelangt, die eine gründliche Bearbeitung des ganzen Systems rechtfertigen würden.

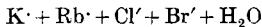
Bisher ist kein Fall experimentell untersucht, in dem 4 Ionen aus wässriger Lösung Mischkristalle ohne Mischungslücke liefern.

¹⁾ 2. Mitteilung, Helv. 27, 1605 (1944).

²⁾ E. Jänecke, Z. angew. Ch. 41, 916 (1928).

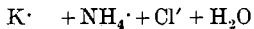
³⁾ T. Ishikawa, Bl. Chem. Soc. Japan 1, 139 (1926).

Rein theoretisch hat Jänecke¹⁾ die Verhältnisse beschrieben, die im System

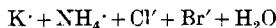


zu erwarten sind. Es ist wahrscheinlich, dass in diesem System stets nur ein Bodenkörper auftreten kann.

In der vorhergehenden Mitteilung²⁾ sind die Systeme



beschrieben worden. Wie in vielen andern Fällen hat sich auch hier gezeigt, dass sowohl die Kationen K' und NH_4' als auch die Anionen Cl' und Br' isomorph vertretbar sind. Im quaternären System



das als reziprokes Salzpaar



betrachtet werden kann, sind daher ternäre Mischkristalle zu erwarten, in denen stets alle 4 Ionenarten des Systems zugegen sind.

Wir entschlossen uns, dieses quaternäre System bei 25° in allen Teilen zu untersuchen, um einen Einblick in die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Lösungen und dem Aufbau der Bodenkörper zu gewinnen.

Auf Grund der Kenntnisse der 4 Randsysteme waren einfache Verhältnisse vorauszusehen, und man konnte sich eine ungefähre Vorstellung über das Löslichkeitsdiagramm machen. Da in den ternären Randsystemen keine Doppelsalze auftreten, war anzunehmen, dass auch im quaternären System nirgends ein Doppelsalz existieren kann. Die Tatsache, dass in den Systemen $KCl + KBr + H_2O$ und $NH_4Cl + NH_4Br + H_2O$ eine lückenlose Mischkristallreihe besteht und dass in den Systemen $KCl + NH_4Cl + H_2O$ und $KBr + NH_4Br + H_2O$ je ein Zweisalzpunkt und eine Mischungslücke auftreten, gab Anlass zur Vermutung, dass das Löslichkeitsdiagramm aus nur zwei Feldern besteht, denen 2 Mischkristalltypen zugeordnet sind.

Die vorliegende Untersuchung zerfiel in 2 Teile. In erster Linie mussten bei 25° gesättigte Lösungen mit den Komponenten K' , NH_4' , Cl' und Br' hergestellt und analysiert werden. Sodann waren die mit diesen Lösungen im Gleichgewicht stehenden Bodenkörper zu gewinnen. Wir benützten hiefür die in der ersten Mitteilung³⁾ beschriebene Arbeitsmethode. Die Bodenkörper wurden samt der anhaftenden Mutterlauge analysiert. Die Zusammensetzung der reinen, mutterlaugefreien Mischkristalle wurde rechnerisch oder graphisch ermittelt.

¹⁾ E. Jänecke, Z. El. Ch. **43**, 924 (1937).

²⁾ Helv. **27**, 1605 (1944).

³⁾ R. Flatt, J. Wilhelm und G. Burkhardt, Helv. **27**, 1600 (1944).

Zur Analyse von Lösungen und Bodenkörpern benützten wir folgende Verfahren.

Bestimmung des Kaliums: Abrauchen des Trockenrückstandes mit H_2SO_4 und Wägung als K_2SO_4 .

Bestimmung des Ammoniums: Titration des durch Destillation ausgetriebenen NH_3 in bekannter Weise.

Bestimmung des Bromids: Wir verfügten über eine vor längerer Zeit von *Flatt* und *Boname*¹⁾ ausgearbeitete Methode zur Bestimmung von Bromid neben Chlorid, die selbst dann präzise Resultate liefert, wenn das Verhältnis $Br : Cl$ 1 : 1000 beträgt. Sie beruht auf einer fraktionierten Oxydation mit $KMnO_4$ und darauffolgender Extraktion mit CCl_4 . Man erhält so alles Brom in freier Form neben etwas Chlor. Die vereinigten Extrakte werden sodann mit arseniger Säure potentiometrisch titriert. Eine Mitteilung über diese Brombestimmungsmethode wird demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen.

Bestimmung des Chlorids: Aus der Bestimmung der Kationen K^+ und NH_4^+ und des Anions Br^- könnte der Cl^- -Gehalt berechnet werden. Diese Berechnung als Differenz führt insbesondere dann zu Unsicherheiten, wenn wenig Cl^- neben viel Br^- vorliegt. Außerdem ist es sehr erwünscht, durch Bestimmung der Halogenide eine Kontrolle der Richtigkeit der Werte für K^+ und NH_4^+ zu besitzen. Deshalb wurde in allen Fällen das Gesamthalogenid durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat bestimmt. Der Cl^- -Gehalt ergab sich dann aus der Differenz Gesamthalogenid minus Bromidgehalt.

Die Vermutung, dass das Löslichkeitsdiagramm aus zwei Feldern besteht und dass eine Zweisalzlinie vom Zweisalzpunkt des Randsystems $KCl + NH_4Cl + H_2O$ quer durch das Gesamtsystem zum Zweisalzpunkt des Randsystems $KBr + NH_4Br + H_2O$ verläuft, erwies sich als richtig.

Es wurde eine grosse Zahl Löslichkeitsversuche durchgeführt, um die Lage der Zweisalzlinie genau festzustellen. Die Kontrolle, ob eine gesättigte Lösung der Zweisalzlinie angehört, ist durch mikroskopische Prüfung des Bodenkörpers leicht durchzuführen. Die Mischkrystalle des Steinsalztyps (Kaliumhalogenid mit eingebautem NH_4^+) bilden schöne Würfel, während die zweite feste Phase, die im Caesiumchloridtyp krystallisiert (Ammoniumhalogenid mit eingebautem K^+), farnkrautähnliche Gebilde liefert. Fig. 1 zeigt eine Aufnahme des Bodenkörpers einer zweisalzgesättigten Lösung; die beiden Krystallformen sind deutlich erkennbar.



Fig. 1.

¹⁾ *R. Flatt* und *A. Boname*, Bl.[4] 47, 521 (1930); *A. Boname*, Sur la séparation potentiométrique des halogénures, Diss. Mulhouse 1931.

Sodann wurden nach dem früher beschriebenen Verfahren die Bodenkörper, die mit den Zweisalzlösungen im Gleichgewicht stehen, einzeln hergestellt und analysiert.

Mit der Ermittlung der Zweisalzlinie und der Kenntnis der Sättigungslinien der Randsysteme waren die Umrandungen der beiden Löslichkeitsfelder festgelegt. Durch eine Anzahl zweckmässig gewählter Ansätze wurden gesättigte Lösungen erhalten, deren darstellende Punkte im Innern der beiden Felder lagen. Damit wurde die Form der Sättigungsfelder bestimmt. Schliesslich wurden in solchen Lösungen die zugehörigen Bodenkörper gewonnen und untersucht.

Zur Wiedergabe der Versuchsergebnisse verwendet man im vorliegenden Fall mit Vorteil das von Jänecke empfohlene Verfahren. Man bezieht alle Angaben auf eine Gesamtsalzmenge von 1 Mol. Um die Zusammensetzung einer gesättigten Lösung eindeutig anzugeben, sind im quaternären System 3 Zahlenwerte mitzuteilen.

- I. die Mol-% eines der beiden Kationen (die Menge des 2. Kations ergibt sich als Ergänzung zu 100%);
- II. die Mol-% des einen der beiden Anionen;
- III. die Mole H₂O, die zur Auflösung von 1 Mol Salzgemisch mit der durch I und II festgelegten Zusammensetzung gerade ausreichen.

Die geometrische Darstellung des Lösungssystems erfordert ein räumliches Diagramm. Zur Angabe der Salzzusammensetzung trägt man im „Jänecke-Quadrat“ die Mol-% NH₄⁺ als Abszisse, die Mol-% Br⁻ als Ordinate auf. Die zur Auflösung eines Mols Salzgemisch notwendige Wassermenge wird senkrecht zur Quadratebene über dem darstellenden Punkt des Salzgemisches aufgetragen.

Die Zweisalzlinie und ihre zugehörigen Bodenkörper.

In der Dissertation von G. Burkhardt¹⁾ sind die Werte der zahlreichen experimentellen Bestimmungen mitgeteilt. Wir beschränken uns darauf, hier die interpolierten Koordinaten von 10 zu 10% wiederzugeben (Tabelle 1); Fig. 2 gibt die experimentellen Werte in graphischer Darstellung. Zusammengehörige Werte von Lösung und Bodenkörper sind durch Gerade verbunden. Die Linie AB ist die Normalprojektion der Zweisalzlinie auf die Quadratebene. Die mit Lösungen der Zweisalzlinie im Gleichgewicht stehenden Bodenkörper haben ihre darstellenden Punkte auf den Linien CD (Mischkristalle des Steinsalztyps) und EF (Mischkristalle des Caesiumchloridtyps).

Liniens gleichen Wassergehaltes.

Aus den Höhenquoten der Zweisalzlinie und der 4 Randsysteme und unter Zuhilfenahme der Quoten der Einzelbestimmungen innerhalb der Felder wurde die Lage der Höhenlinien für

¹⁾ G. Burkhardt, Untersuchungen über ternäre Mischkristallbildung. Das System K⁺–NH₄⁺–Cl⁻–Br⁻–H₂O bei 25°. Diss. Bern 1942.

6, 7, 8, 9, 10 und 11 Mol H₂O interpoliert (Tabelle 2). Fig. 3 ist die Normalprojektion der Höhenlinien des räumlichen Diagramms auf die Quadratebene.

Tabelle 1.

Zweisalzlösung			Bodenkörper I		Bodenkörper II	
Mol-% Br'	Mol-% NH ₄ '	Mol H ₂ O	Mol-% Br'	Mol-% NH ₄ '	Mol-% Br'	Mol-% NH ₄ '
0	74,2	6,67	0,0	26,6	0,0	98,6
10	74,3	6,58	4,2	30,7	1,5	98,2
20	75,0	6,06	10,6	36,4	4,6	97,6
30	76,3	5,75	20,0	43,8	9,0	97,2
40	78,6	5,52	33,0	52,6	16,6	97,2
50	81,0	5,41	48,3	60,2	36,0	98,0
60	81,0	5,40	64,4	62,1	72,0	98,0
70	79,4	5,52	76,5	59,2	84,8	97,2
80	77,7	5,71	86,0	56,0	91,2	97,2
90	75,9	5,94	94,2	52,9	95,6	97,6
100	75,7	6,20	100,0	50,4	100,0	98,4

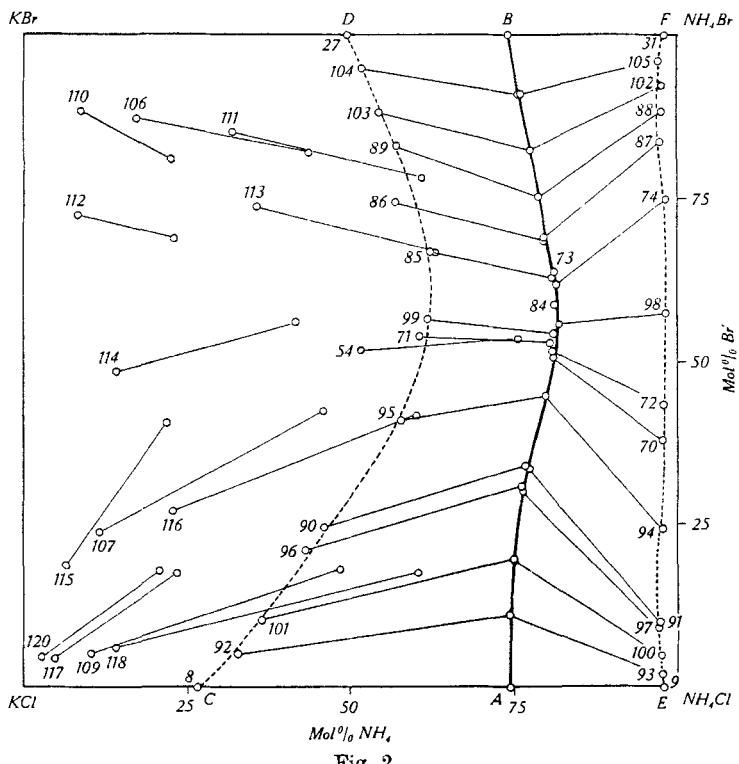


Fig. 2.

Tabelle 2.

Mol H ₂ O	Mol-% Br' = 0 20	40	60	80	100
11	9,0	—	—	—	—
10	28,0	14,5	—	—	—
9	44,0	32,5	11,0	2,0	5,5
8	58,0	49,5	36,5	25,0	31,0
7	70,0	64,0	54,5	48,0	53,0
6	—	—	72,0	69,5	72,0
6	—	—	93,5	—	87,0
7	83,5	—	—	—	—

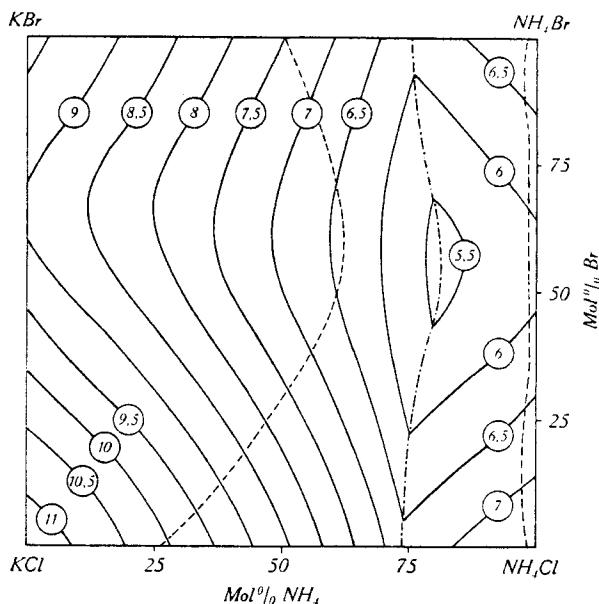


Fig. 3.

Diskussion des Löslichkeitsdiagramms.

Die Endpunkte der Zweisalzlinie liegen bei 74,2 Mol-% NH₄⁺ (im Chlorid-Randsystem, Punkt A in Fig. 2) und bei 75,7 Mol-% NH₄⁺ (im Bromid-Randsystem, Punkt B). Sie ist im Innern des Systems nach der Seite grösseren NH₄⁺-Gehaltes (bis auf 81,0 Mol-% NH₄⁺) ausgebuchtet. Die Höhenquote ist bei A 6,67 Mol H₂O; sie sinkt gegen das Innere des Systems ab und geht bei ca. 55 Mol-% Br' und 81 Mol-% NH₄⁺ durch ein flaches Minimum (5,40 Mol H₂O).

Dann steigt sie zum Wert 6,20 Mol H_2O im Punkt B auf. Die Bodenkörper des Typs I (Steinsalztyp), die mit Lösungen der Zweisalzlinie im Gleichgewicht stehen, enthalten in den Randsystemen 26,6 Mol-% NH_4^+ (im Chloridsystem) und 50,4 Mol-% NH_4^+ (im Bromidsystem). Interessanterweise kann im Innern des Gesamtsystems der Einbau des NH_4^+ den erstaunlich hohen Betrag von 62,1 Mol-% erreichen. Die Kurve CD zeigt diese starke Ausbuchtung nach rechts.

Bezüglich des Anionengehalts in diesen Bodenkörpern ist festzustellen, dass in chloridreichen Lösungen das Chlorid im Bodenkörper angereichert wird (z. B. gibt die Zweisalzlösung mit 90 % Cl^- einen Bodenkörper mit 95,8 % Cl^-). Dagegen wird in bromidreichen Lösungen das Bromid in erhöhtem Mass in den Bodenkörper eingebaut (z. B. scheidet die Zweisalzlösung mit 90 % Br^- einen Bodenkörper mit 94,2 % Br^- aus). Die Zweisalzlösung mit 52 % Br^- liefert einen Bodenkörper des Steinsalztyps, in dem weder Cl^- , noch Br^- angereichert ist.

Die Bodenkörperlinie des Mischkristalltyps II (Caesiumchloridtyp) geht von 98,4 Mol-% NH_4^+ (Punkt E) aus und zeigt deutlich eine kleine Ausbuchtung nach links, dann eine solche nach rechts und schliesslich wieder nach links. Sie endet bei 98,6 Mol-% NH_4^+ im Bromidrandsystem.

Die Höhenlinien in Fig. 3 zeigen die Form der beiden Sättigungsfelder. Man erkennt, dass das „Kaliumfeld“ (Bodenkörpertyp I) von den Gipfelpunkten KCl und KBr mit wachsender Steilheit gegen die Zweisalzlinie abfällt und dass eine Mulde besteht, die vom Minimum des KCl - KBr -Randsystems gegen das Minimum der Zweisalzlinie absinkt und sich gegen diese verflacht.

Auf der Seite der Ammoniumsalze fällt das Feld ziemlich gleichmässig von den Eckpunkten gegen die Mitte ab.

Ein räumliches Modell des Löslichkeitsdiagramms ist in Fig. 4 abgebildet. Es zeigt die Sättigungslinien der vier Randsysteme, sowie die Zweisalzlinie. Von dieser sind weisse Fäden zu den zugehörigen Bodenkörpern gespannt. Das grosse weisse Feld umfasst die darstellenden Punkte aller in diesem System auftretenden Bodenkörper des Steinsalztyps. Die Mischkristalle des Caesiumchloridtyps haben ihre darstellenden Punkte im schmalen weissen Streifen. Das dunkle Feld der Grundfläche stellt die Mischungslücke dar.

Theoretische Betrachtungen.

1. Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Ionen und dem Löslichkeitsdiagramm.

Das nachstehende Löslichkeitsdiagramm gibt Anlass zu interessanten Betrachtungen über charakteristische Eigenschaften der am System beteiligten Ionen.

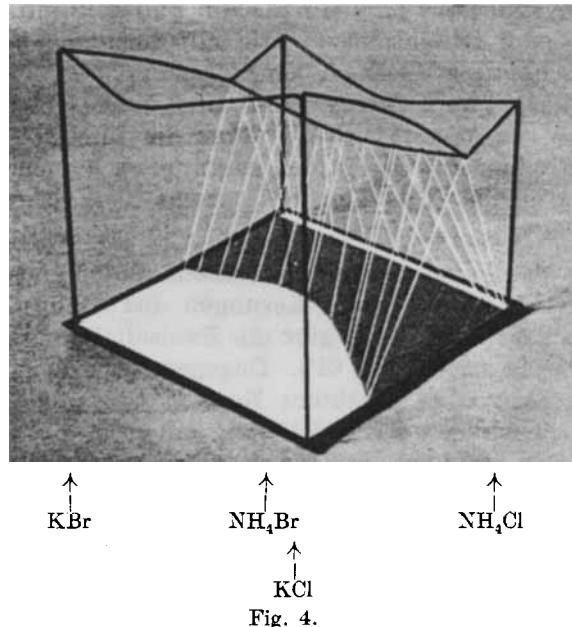


Fig. 4.

Die Ionen K', Cl' und Br' besitzen zweifellos Kugelsymmetrie, während das NH₄⁺-Ion diesen hohen Symmetriegrad nicht erreicht. Die Ionenradien betragen nach Goldschmidt¹⁾ 1,33 Å für K', 1,43 Å für NH₄⁺, 1,81 Å für Cl' und 1,96 Å für Br'. Das dem Kalium sehr ähnliche Rubidium hat als Kation einen Radius von 1,48 Å, ist also etwas grösser als das NH₄⁺. Gleichwohl krystallisieren RbCl und RbBr kubisch flächenzentriert wie die beiden entsprechenden Kaliumsalze. Wenn die Ionengrösse allein massgebend für den Gitteraufbau wäre, müssten NH₄Cl und NH₄Br ebenfalls im Steinsalztyp krystallisieren. Wie früher erwähnt worden ist, gehören jedoch diese beiden Salze dem Caesiumchloridtyp an, sind also kubisch innenzentriert. Es ist bemerkenswert, dass bei hohen Temperaturen, bei denen die strukturellen Eigenheiten des NH₄⁺-Ions wegen der möglichen Rotationsbewegungen weniger stark in Erscheinung treten können, sowohl NH₄Cl als auch NH₄Br im Steinsalztyp krystallisieren. Dieses Gitter tritt für NH₄Cl oberhalb 184,3°, für NH₄Br oberhalb 137,8° auf. Bei diesen höheren Temperaturen wirkt also das NH₄⁺-Ion wie ein Alkalion mit einem Radius, der etwas kleiner ist als derjenige des Rubidiumions.

Wenn es gelänge, das flächenzentrierte NH₄Cl auf 25° abzukühlen, so müsste man für diese Temperatur eine Gitterenergie erwarten, die zwischen den Gitterenergien von KCl und RbCl liegt. Diese Form ist instabil, und es erfolgt daher die Umlagerung zum

¹⁾ V. M. Goldschmidt, B. 60, 1270 (1927).

CsCl-Typ unter Vergrösserung der Gitterenergie. Hiefür kann der Ionenradius des NH_4^+ nicht der Grund sein. Man muss diese Um-lagerung der besonderen Symmetrieeigenschaft des NH_4^+ -Ions zu-schreiben.

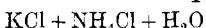
Es ist offenbar so, dass der Bau des NH_4^+ -Ions für die 6-Ko-ordination des Steinsalztyps zum mindesten nicht von Vorteil ist und dass er besser zur 8-Koordination passt. Wesentlich ist die Fest-stellung, dass die unvollkommene Symmetrie des NH_4^+ -Ions zum Aufbau der Krystalle im CsCl-Typ energetisch beiträgt.

Diese Betrachtungen finden eine interessante Stütze in den Be-stimmungen der Bodenkörperzusammensetzung. Der Einbau des NH_4^+ in die Kaliumsalze kann, wie die Versuche gezeigt haben, in den Randsystemen bis 26,6 bzw. 50,4 Mol-% NH_4^+ erfolgen, im Innern des Diagramms sogar bis zu 62,1%. Das NH_4^+ -Ion ist zu dieser Mischkrystallbildung befähigt dank seines dem K^+ -Ion nahe kommenden Radius. Die unvollkommene Symmetrie des NH_4^+ ist hiefür nicht störend, sondern lediglich belanglos.

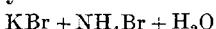
Dagegen geht die Aufnahme des K^+ in das Gitter der NH_4^+ -Halogenide höchstens bis 3%. Diese Grenze ist deshalb so überraschend niedrig, weil für das K^+ -Ion die wesentlichste Voraus-setzung zum Ersatz des NH_4^+ nicht erfüllt ist, nämlich die be-sondere Symmetrieeigenschaft des NH_4^+ , die, wie oben gezeigt, dafür verantwortlich ist, dass der CsCl-Typ auftritt.

2. Einfluss der „Ionenunordnung“ der Lösung auf die Bodenkörperzusammensetzung.

Die Zweisalzlinie, die vom Zweisalzpunkt des Systems



zum Zweisalzpunkt des Systems



führt, zeigt einen durchaus normalen Verlauf. Dass deren Projektion AB im Löslichkeitsquadrat (Fig. 2) keine Gerade ist, war zu erwarten. Die leichte Ausbuchtung nach der Ammoniumseite hin ist nichts Aussergewöhnliches und erfordert deshalb keine besondere theo-retische Erörterung.

Dagegen überrascht der Kurvenverlauf CD der zugehörigen Bodenkörperlinie auf der Seite der Kaliumsalze. Es erscheint in der Tat auf den ersten Blick sonderbar, dass diese Linie von 26,6 Mol-% NH_4^+ für das Chloridsystem bis zum hohen Wert von 62,1 Mol-% NH_4^+ ansteigt und dann wiederum zurückgeht bis 50,4 Mol-% NH_4^+ im Bromidrandsystem.

Beim näheren Zusehen erweist sich dieser weit gegen die NH_4^+ -Seite ausholende Kurvenverlauf als durchaus normal und ist einer einfachen theoretischen Erklärung zugänglich.

Hiezu sei vorerst das Randsystem $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ herangezogen.

Es ist festgestellt, dass im Existenzgebiet des Kaliumsalzes eine gegebene Lösung einen Bodenkörper liefert, der zwar nicht reines KCl ist, aber doch reicher an KCl ist als die Lösung selbst. Bei der Krystallisation besteht also die Tendenz, im Bodenkörper die eine Komponente, nämlich das KCl , anzureichern. Diese Anreicherung ist nicht nur absolut, sondern auch relativ umso wirkungsvoller, je reicher an KCl die Lösung selbst schon ist. Während beispielsweise eine Lösung mit 25,8 Mol-% K^+ (also 74,2 Mol-% NH_4^+) einen Bodenkörper von 73,4% K^+ (also 26,6% NH_4^+) gibt, wobei der „Anreicherungsfaktor“ $74,2 : 26,6 = 2,8$ beträgt, liefert eine Lösung mit 75% K^+ (25% NH_4^+) einen Bodenkörper von 98% K^+ (2% NH_4^+), was einem „Anreicherungsfaktor“ von $25 : 2 = 12,5$ entspricht.

Wenn man in einer gesättigten Lösung von KCl einen Teil des K^+ durch NH_4^+ ersetzt, so wird sie ungesättigt, und es muss zuerst ein Teil des Lösungsmittels entfernt werden, damit die Möglichkeit des Krystallaufbaus wieder erreicht wird. Das bedeutet, dass bei teilweisem Ersatz des K^+ durch NH_4^+ die Krystallisation erschwert wird.

Nimmt man beide Feststellungen zusammen, so erkennt man, dass beim Übergang von einer Lösung mit einheitlichen Kationen (Lösung mit hoher „Ionenordnung“) zu einer Lösung mit Kationen, die zwar vertretbar, aber doch nicht einander gleich sind (Lösung mit geringerer „Ionenordnung“),

1. die Krystallbildung erschwert wird, und
2. die Tendenz zum Aufbau reiner Bodenkörper (d. h. mit möglichst wenig Fremdion) weniger zur Auswirkung kommt, und zwar um so ausgesprochener, je grösser die „Ionenunordnung“ ist.

Was hier für das System der Chloride gesagt wurde, gilt in gleicher Weise für das System $\text{KBr} + \text{NH}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ und auch für das System $\text{KCl} + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$. In letzterem kann bei sehr grosser „Ionenunordnung“ sogar der Fall eintreten, dass im Bodenkörper überhaupt keine Anreicherung einer Komponente mehr erfolgen kann. Das trifft im Löslichkeitsmaximum, d. h. im Minimum der Kurve des Randsystems $\text{KCl} + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ zu, denn diese Lösung liefert einen Bodenkörper, der gleiches Verhältnis $\text{Br}' : \text{Cl}'$ aufweist wie die Lösung selbst.

Im Zweisalzpunkt des Systems $\text{KBr} + \text{NH}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ ist die Tendenz zum Aufbau eines reinen Kaliumsalzes so weit wirksam, dass bei einem Gehalt von 25 Mol-% K^+ und 75 Mol-% NH_4^+ in der Lösung der K^+ -Gehalt des Bodenkörpers bis auf 50% gesteigert werden kann. Ersetzt man in dieser Lösung einen Teil des Br' durch Cl' , d. h. rückt man vom Randsystem ab gegen das Innere des Systems, so muss man erwarten,

1. dass die Löslichkeit zunimmt, d. h. dass das Sättigungsfeld an dieser Stelle abfällt, was auch wirklich zutrifft (siehe Fig. 3), und
2. dass infolge Erhöhung der „Ionenumordnung“ die Tendenz zum Aufbau eines reinen Kaliumsalzes geschwächt wird, d. h. dass der Bodenkörper das K⁺ nicht mehr bis zu 50% anreichern kann, also mehr als 50% NH₄⁺ aufnehmen muss, was ebenfalls mit dem experimentellen Befund übereinstimmt.

Die gleiche Überlegung gilt auch für den Zweisalzpunkt des Systems KCl + NH₄Cl + H₂O. Auch an dieser Stelle sinkt das Löslichkeitsfeld gegen das Innere ab, und der Einbau des NH₄⁺ im Kaliumsalz steigt mit zunehmendem Ersatz des Cl⁻ durch Br⁻.

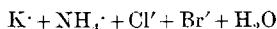
Es ist somit festgestellt, dass die starke Durchbiegung der Bodenkörperlinie CD (Fig. 2) für die Mischkristalle des Steinsalztyps in voller Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Kurvenverlauf steht.

Für das Krystallisationsgebiet der Ammoniumsalze gilt folgendes.

Die Bodenkörperlinie EF geht von den Randsystemen aus deutlich nach links, wie dies in Übertragung der Betrachtungen für die Kaliumsalzseite erwartet werden muss. Dann wird jedoch gegen die Mitte des Feldes der Einbau des Kaliums wieder geringer. Dieser zweite Effekt röhrt daher, dass die Zweisalzlinie AB nicht unwesentlich gegen die NH₄⁺-Seite ausgebuchtet ist. In den zugehörigen Lösungen wird also gegen die Mitte das Verhältnis K⁺ : NH₄⁺ zugunsten der NH₄⁺-Seite verschoben, wodurch die Bedingungen zum K⁺-Einbau ungünstiger werden.

Zusammenfassung.

1. Das vollständige Löslichkeitsdiagramm des quaternären Systems



wird für 25° aufgestellt. Es zeigt sich, dass in diesem System nur zwei Bodenkörpertypen auftreten und dass daher das Diagramm aus zwei Feldern besteht, die sich in einer Zweisalzlinie schneiden.

2. Die Zusammensetzung der in diesem System als Bodenkörper auftretenden ternären Mischkristalle wird ermittelt.

3. Es wird darauf hingewiesen, dass die Bodenkörperlinien, die den zweisalzgesättigten Lösungen zugeordnet sind, so verlaufen, wie auf Grund allgemein gültiger theoretischer Überlegungen erwartet werden muss.

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