

# Die Bildung von Konversionssalpeter aus Natronsalpeter und Pottasche vom Stand- punkt der Phasenlehre

von

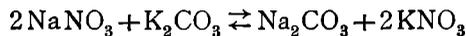
**R. Kremann und A. Žitek.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1909.)

Von den verschiedenen Darstellungsmethoden von Konversionssalpeter bietet die doppelte Umsetzung Natriumnitrat mit Kaliumcarbonat trotz der geringeren technischen Verbreitung dieses Prozesses deshalb ein gewisses Interesse, weil wir hier Soda als Nebenprodukt erhalten. Die nach dem Schema



verlaufende Reaktion stellt, theoretisch betrachtet, eine einfache Reaktion der doppelten Umsetzung vor. Je nach den äußeren Bedingungen geht obige Umsetzung von rechts nach links oder von links nach rechts vonstatten. Bei Anwendung der Phasenlehre auf derartige Reaktionen finden wir, daß wir es hier mit Gleichgewichtserscheinungen bei vier Stoffen zu tun haben. Die Kenntnis der Gleichgewichtserscheinungen obiger Reaktion bietet neben dem theoretischen auch ein technisches Interesse.

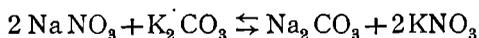
Wir werden unter Kenntnis derselben, wie wir im folgenden sehen werden, imstande sein auszusagen:

1. Welche Bedingungen müssen eingehalten werden, um die maximale Ausbeute an  $\text{KNO}_3$  zu erhalten?

2. Wie müssen wir verfahren, um möglichst günstige Ausbeuten an Soda als Nebenprodukt zu erhalten?

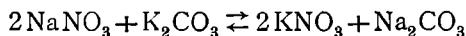
## Experimentell-theoretischer Teil.

Die theoretische Behandlung der Reaktion der doppelten Umsetzung



stellt, wie erwähnt, einen Fall reziproker Salzpaare dar und lehnt sich im allgemeinen an die Arbeiten van't Hoff's und seiner Schüler an. Zunächst sei bemerkt, daß vom Standpunkt der Phasenlehre die vier Salze obiger Gleichung nur drei unabhängige Bestandteile repräsentieren. Das vierte Salz läßt sich immer durch die drei anderen ausdrücken, beziehungsweise zum Verschwinden bringen. Wir haben also, da Wasser als vierter Bestandteil hinzutritt, vier unabhängige Bestandteile: Wasser und drei Salze. Beim vollständigen Gleichgewicht müssen alle drei Salze in fester Phase als »Bodenkörper«, wie man sich ausdrückt, vorhanden sein.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse des untersuchten Systems



wählten wir zunächst die Temperatur von  $24 \cdot 2^\circ$ , dann die Temperatur von  $10^\circ$  und ermittelten der Reihe nach die Löslichkeit der reinen Salze sowie die zweier gleichioniger Salze und dann die Löslichkeit der möglichen Kombinationen mit den Salzen.

Es wurde das betreffende Salz, beziehungsweise die betreffenden Salzkombinationen bei der entsprechenden Temperatur im Thermostaten in gut verschlossenen Fläschchen aus Jenaer Glas geschüttelt, bis Sättigung an den betreffenden Salzen eingetreten war. Um uns vom Krystallwassergehalt unabhängig zu machen, wurden die Carbonate stets in entwässertem Zustand verwendet. Nachdem Sättigung eingetreten war, wurde bei der Versuchstemperatur durch ein weites Glasrohr eine beliebige Menge der gesättigten Lösung aufgesaugt. Dasselbe trug an dem Ende, das in die Flüssigkeit tauchte, ein Wattefilter, um beim Aufsaugen der Lösung eventuelle Bodenkörperkrystalle nicht in die zu analysierende Flüssigkeit

gelangen zu lassen. Dann wurde rasch in ein gewogenes geschlossenes Wägegläschen übergossen, das Gewicht der Lösung ermittelt und die Lösung analysiert.

Die Menge der Kohlensäure wurde durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  normaler HCl unter Anwendung von Methylorange ermittelt. Lag in Lösung ein Nitrat und ein Carbonat vor, wurde die Menge der Kohlensäure durch Titration, die Menge des Kations durch direkte Trockenbestimmung oder durch Trockenbestimmung als Chlorid und die Menge von  $\text{NO}_3$  aus der Differenz bestimmt.

Bei Anwesenheit beider Nitrats in Lösung wurde eine Trockenbestimmung in Form der Chloride durchgeführt. Die Menge des Kaliums in dem nun vorliegenden Chloridgemisch wurde entweder durch Überführung in Sulfate auf indirektem Wege oder durch Bestimmung als Kaliumplatinchlorid ermittelt. In gleicher Weise wurde verfahren, wenn beide Carbonate in Lösung vorlagen. Nur trat hier noch die Bestimmung von  $\text{CO}_3$  durch Titration dazu.

Lagen drei Salze als Bodenkörper vor, wurde in der Lösung wie früher die Kohlensäure durch Titration bestimmt, in einer zweiten Partie die Menge von Kalium und Natrium in Form der Chloride. Durch Überführung in Sulfate auf indirektem Wege oder durch Bestimmung als Kaliumplatinchlorid direkt wurde die Menge Kalium und Natrium ermittelt. Der Fehlbetrag ergab dann als Differenz die Menge  $\text{NO}_3$ .

In allen Fällen wurde aus der Differenz der Menge der festen Bestandteile, wie sie die Analyse ergab, einerseits, der abgewogenen Menge der Lösung andererseits, die Menge des Lösungswassers bestimmt.

Aus diesen Daten wurde nun die Löslichkeit der einzelnen Salze in 1000 g Wasser in Grammen, beziehungsweise in Molen bestimmt. Die so erhaltenen Werte sind in den letzten beiden Hauptkolumnen der folgenden Tabellen eingetragen. Die Bedeutung der übrigen einzelnen Rubriken der Tabellen sind ohneweiters aus den Kopfüberschriften ersichtlich.

Wir lassen nun die Tabellen, die gegenseitige Löslichkeit je zweier Salze bei  $24 \cdot 2^\circ$ , folgen.

Tabelle 1.

Gegenseitige Löslichkeit von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei  $24 \cdot 2^\circ$ .

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Gelöste Substanz als		Menge von		In 1000 $\text{cm}^3$ $\text{H}_2\text{O}$		Löslichkeit in Mol	
			Chloride	Sulfate	$\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaNO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$2\text{NaNO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
4 a	$\text{NaNO}_3$	2·9312	—	1·17077	—	1·5297	916·2	—	5·383	—
b	»	3·3550	—	1·3360	—	1·7556	910·96	—	5·354	—
37 a	»	1·3815	0·4655	0·564	—	0·7182	844·5	59·61	4·962	0·562
b	»	1·2845	—	—	0·0225	—	—	—	—	—
34 a	$\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	1·8545	0·677	0·822	—	—	624·5	213·7	3·670	2·013
b	»	1·8745	—	0·835	—	—	—	—	—	—
c	»	2·235	—	—	0·1455	1·159	631	222	3·707	2·093
52 a	—	1·4935	—	0·677	—	—	544·3	246·3	3·198	2·322
b	—	1·8255	—	—	0·14199	1·0425	—	—	—	—
5 a	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	1·4675	—	0·6275	—	0·85176	459·6	263·3	2·701	2·482
b	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$	1·8310	—	—	0·15825	—	—	—	—	—
1 a	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$	3·0075	—	—	—	2·3497	—	28·55	—	2·691

Tabelle 2.

Gegenseitige Löslichkeit von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  bei  $24 \cdot 2^\circ$ .

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Gelöste Substanz als		$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	Menge $\text{H}_2\text{O}$	In 1000 $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$		Löslichkeit in Mol	
			Chloride	Sulfate			$\text{NaNO}_3$	$\text{KNO}_3$	2 $\text{NaNO}_3$	2 $\text{KNO}_3$
4 a	$\text{NaNO}_3$	2·9312	—	1·17077	—	1·5297	916·2	—	5·383	—
b	»	3·3550	—	1·3360	—	1·7556	910·96	—	5·354	—
45	»	1·953	0·6885	0·8325	—	0·9601	910·6	123·6	5·351	0·6107
38 a	$\text{NaNO}_3, \text{KNO}_3$	1·6080	0·6669	0·8005	—	0·6586	1010	432·3	5·900	2·136
b	» »	1·869	0·781	0·9375	—	0·757	1029·3	439·4	6·048	2·171
28 II	» »	5·372	2·2375	—	2·310	2·187	1018·4	437·7	5·982	2·162
32	$\text{KNO}_3$	2·1485	0·8685	1·04175	—	0·9138	931·3	422	5·600	2·08
46	»	2·6455	0·8015	0·9535	—	1·5233	346·7	390·0	2·038	1·93
7 a	»	2·6125	—	0·6170	—	1·89632	—	377·6	—	1·86
b	»	3·2733	—	0·77225	—	2·3770	—	377·1	—	1·86

Tabelle 3.

Gegenseitige Löslichkeit von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KCO}_3$  bei  $24 \cdot 2^\circ$ .

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Gelöste Substanz als		Menge von		In 1000 $\text{cm}^3$ $\text{H}_2\text{O}$		Löslichkeit in Mol	
			Chloride	Sulfate	$\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$2\text{KNO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$
7 a	$\text{KNO}_3$	2·6125	—	0·6170	—	1·89632	376·6	—	1·86	—
b	»	3·2733	—	0·77225	—	2·3770	377·1	—	1·86	—
42 a	»	1·5185	—	0·535	—	—	—	—	—	—
b	»	2·03075	—	—	0·051	1·4334	285	130·3	1·408	0·9422
15 a	»	1·5325	0·49775	0·580	—	1·0202	—	—	—	—
b	»	1·6272	—	—	0·1600	—	161·67	348·4	0·7938	2·520
27 a	»	1·6730	—	0·654	—	1·105	—	—	—	—
b	»	1·82925	—	—	0·195	—	141·8	371·9	0·7007	2·689
24 a	»	0·9795	—	0·5175	—	0·5562	—	—	—	—
b	»	1·0645	—	—	0·18045	—	73·04	688·1	0·3609	4·976
14 a	»	1·9335	0·9840	1·1505	—	1·009	—	—	—	—
b	»	1·9395	—	—	0·3855	—	38·78	878·3	0·1908	6·351
6 a	$\text{KNO}_3, \text{KCO}_3$	2·199	1·2535	1·46575	—	1·032	—	—	—	—
b	»	2·1208	—	—	0·4755	—	31·11	1112·2	0·153	8·040

Tabelle 4.

Gegenseitige Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  bei  $24 \cdot 2^\circ$ .

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Gramm	Gelöste Substanz als		$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	Menge von		In 1000 $\text{cm}^3$ $\text{H}_2\text{O}$		Löslichkeit in Mol	
			Chloride	Sulfate		$\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$
1 a	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	3·0075	—	—	—	—	2·3497	28·55	—	2·691	—
b	»	3·6645	—	—	—	0·45525	—	28·15	—	—	—
19 a	»	1·612	0·592	0·71125	—	—	1·0717	—	—	—	—
b	»	2·001	—	—	—	0·3435	—	354·2	150·03	3·338	1·085
56 a	»	2·216	—	—	1·105	—	1·388	—	—	—	—
b	»	2·2830	—	—	—	0·4390	—	369·7	226·6	3·484	1·639
51 a	»	2·7205	1·1245	1·3455	—	—	1·6949	—	—	—	—
b	Doppelsalz	2·7330	—	—	—	0·5310	—	363·0	243·5	3·422	1·760
53 a	»	1·6760	0·6815	0·814	—	—	—	—	—	—	—
b	»	1·6365	—	—	—	0·49275	—	330·8	282·7	3·118	2·045
21 a	»	1·51175	0·6295	0·74875	—	—	0·9339	—	—	—	—
b	»	1·857	—	—	—	0·36045	—	273·8	344·9	2·581	2·493
14 II	»	2·794	—	—	2·8425	0·4280	1·672	187·2	483·9	1·764	3·499
23 a	»	3·2725	1·820	2·1375	—	—	1·6001	—	—	—	—
b	»	3·07975	—	—	—	0·7260	—	130·0	921·5	1·225	6·663
49 a	»	1·218	—	—	2·055	—	0·5755	—	—	—	—
b	»	1·4165	—	—	—	0·3360	—	137·9	982·6	1·225	7·105

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Gelöste Substanz als		$K_2PtCl_6$	Menge von		In 1000 $cm^3$ $H_2O$		Löslichkeit in Mol	
			Chloride	Sulfate		$CO_3$	$H_2O$	$Na_2CO_3$	$K_2CO_3$	$Na_2CO_3$	$K_2CO_3$
55 a b	$Na_2CO_3$ Doppelsalz	1·7772	—	—	3·0667	—	0·8129	112·3	1074·0	1·058	7·766
		2·1180	—	—	—	0·50694	—				
9 II	»	3·196	—	—	1·1183	0·7677	1·467	95·2	1085·1	0·8976	7·846
20 a b	$K_2CO_3$ »	2·2077	1·267	1·482	—	—	1·0350	25·5	1108·6	0·241	8·016
		1·8155	—	—	—	0·420	—				
3	»	3·6565	—	—	—	0·840	1·7205	—	1125·7	—	8·140

Um die so erhaltenen experimentellen Daten anschaulich graphisch darzustellen, bedienen wir uns zweckmäßigerweise der von Löwenherz<sup>1</sup> angegebenen Methode.

Als Koordinatensystem wählen wir die vier Kanten eines halben Oktaeders, dessen Spitze nach abwärts gerichtet ist. Von dieser ausgehend tragen wir an den Kanten desselben die Löslichkeiten der reinen Salze in der Weise auf, daß je zwei gleichionige Salze auf je zwei direkt aneinander stoßende Kanten aufgetragen werden. Die vier Oktaederflächen entsprechen den Kombinationen von je zwei gleichionigen Salzen, während im Inneren des Oktaeders Kombinationen mit drei Salzen zur Darstellung gelangen. Da wir es hier mit der Bestimmung von Punkten, Linien und Flächen im Raume zu tun haben, bedienen wir uns zweckdienlicherweise der Projektion auf zwei zueinander senkrechten Flächen. Auf der horizontalen Projektion

<sup>1</sup> Zeitschrift für physik. Chemie, 13, 459.

erscheinen dann die Oktaederkanten, auf denen wir die Löslichkeiten der einzelnen Salze auftragen, als vier je unter einem Winkel von  $90^\circ$  liegende, von einem Punkte, der Projektion der Oktaederspitze, ausgehende Gerade. Der Maßstab, in dem dann die Löslichkeiten der Salze aufzutragen sind, erscheint dann um den  $\sqrt{2}$ ten Teil verkleinert.

Bei der vertikalen Projektion schneiden sich zwei Oktaederkanten, und zwar diejenigen, auf denen wir zwei ungleichionige Salze auftragen, unter einem Winkel von  $90^\circ$ . Auf diesen beiden ist der Maßstab, in dem die Löslichkeit der beiden ungleichionigen Salze aufgetragen werden soll, der gleiche wie bei der Darstellung im Raume. Die beiden anderen Oktaederkanten fallen in eine Gerade zusammen, die den Winkel der Projektion der beiden anderen Oktaederkanten von  $90^\circ$  halbiert. Auf diesen beiden letzten Projektionen ist der Maßstab wie bei der Horizontalprojektion gleichfalls der  $\sqrt{2}$ te Teil gegenüber der Darstellung im Raume.

Das nun folgende Diagramm stellt die erhaltenen experimentellen Daten nach eben besprochener Methode graphisch dar.

Wir bemerken hier, daß sich die molekulare Löslichkeit von Kaliumnitrat und Natriumnitrat auf  $2\text{KNO}_3$ , beziehungsweise  $2\text{NaNO}_3$  bezieht. Es erschien uns dies deshalb zweckmäßig, da ja in der Reaktionsgleichung 1 Mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2 Mol  $\text{NaNO}_3$  und 1 Mol  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 2 Mol  $\text{KNO}_3$  entsprechen. Wenn wir als Maßstab der Darstellung im Raume für 1 Mol pro 1000 g Wasser  $1 \cdot \sqrt{2}$  cm wählen, erscheint in der Horizontalprojektion jedes Mol dann gerade als 1 cm. In der Vertikalprojektion entspricht jedes Mol auf der  $2\text{KNO}_3$ -Achse ( $OB'$ ) und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Achse ( $OD'$ ) als 1 cm, auf der  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Achse ( $OC'$ ) und der  $2\text{NaNO}_3$ -Achse ( $OA'$ ) als  $1 \cdot \sqrt{2}$  cm.

Wenn wir nun unsere weitere Diskussion an die Horizontalprojektion knüpfen, bemerken wir folgendes:

Die Löslichkeit von reinem Natriumcarbonat, Punkt  $D$ , nimmt durch Zusatz von Natriumnitrat entsprechend dem Nernst'schen Löslichkeitsgesetz<sup>1</sup> ab, aber nicht stetig. Denn

<sup>1</sup> Nernst, Zeitschrift für physik. Chemie, 4, 372 (1889). Noyes, ibid., 6, 241 (1890); 9, 603 (1892); 26, 152 (1898).



Titration ermittelt, gaben. Hieraus berechnet sich für die Krystalle ein Wassergehalt von  $7\cdot3 \text{ H}_2\text{O}$ . Es liegt also unter Berücksichtigung  $0\cdot3$  anhaftenden Wassers bei den feinpulverig sich ausscheidenden Krystallen Soda mit 7 Wasser vor.

Der Umwandlungspunkt von  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  liegt in reinen Natriumcarbonatlösungen bei  $31\cdot85^\circ$ . Durch Zusatz eines zweiten Lösungsgenossen wird bekanntlich ganz allgemein die Umwandlungstemperatur erniedrigt. So erklärt es sich, daß eben bei  $24\cdot2^\circ$ , also nur  $8^\circ$  tiefer, von gewissen Konzentrationen des  $\text{NaNO}_3$  sich Natriumcarbonat mit 7 Wasser ausscheidet.

$Q_1$  stellt den Sättigungspunkt von Natriumcarbonat, und zwar mit  $7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaNO}_2$  dar. Hier liegen beide Salze als Bodenkörper vor.  $Q_1A$  stellt die an  $\text{NaNO}_3$  gesättigte Lösung dar. Man sieht, daß von  $A$ , dem Sättigungspunkt von reinem Natriumnitrat, die Löslichkeit desselben bei Zusatz von Natriumcarbonat, wie die allgemeine Regel ist, abnimmt.

Bei den Versuchsergebnissen der Tabelle 2, der gegenseitigen Löslichkeit von Kalium- und Natriumnitrat, bemerken wir ein ganz besonderes Verhalten. Nach der Annahme von Löwenherz<sup>1</sup> soll eine gegenseitige Löslichkeitserniedrigung stattfinden.

Wir fanden jedoch, daß sowohl bei Zugabe von Natriumnitrat zu einer gesättigten Kaliumnitratlösung als auch bei Zugabe von Kaliumnitrat zu einer gesättigten Natriumnitratlösung keine Löslichkeitserniedrigung eintrat, sondern Löslichkeitserhöhung, so daß der Sättigungspunkt an beiden Salzen,  $R$ , bei dem also beide Salze als Bodenkörper vorlagen, mehr von beiden Salzen in Lösung enthielt, als der Sättigung der beiden reinen Salze entsprach. Wir haben deshalb die Analyse der dem Sättigungspunkt  $R$  entsprechenden Lösung besonders häufig und genau wiederholt, sind aber stets zum gleichen Resultat gekommen.

Wir haben auch einmal die der Löslichkeit von reinem  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  entsprechenden Mengen mit der entsprechenden Menge Lösungsmittel geschüttelt, das andere Mal die

---

<sup>1</sup> Zeitschrift für physik. Chemie, 13, 459.

aus der Analyse der dem Punkte *R* entsprechenden Lösung ermittelten Mengen, das sind  $13\cdot31\text{ g KNO}_3$  und  $31\cdot2\text{ g NaNO}_3$ , mit  $33\cdot0\text{ g Wasser}$  bei  $24\cdot2^\circ$  geschüttelt. In beiden Fällen trat Lösung ein.

Von der letzteren Lösung wurden  $3\cdot452\text{ g}$  zur Trockene gedampft, der Rückstand bei  $105^\circ$  getrocknet und gewogen. Er betrug  $2\cdot0545\text{ g}$ .  $1\cdot3975\text{ g}$  Wasser lösten also  $2\cdot0545\text{ g}$ , während, wenn wir die unbeeinflusste Löslichkeit der reinen Salze in Rechnung ziehen,  $1\cdot3975\text{ g Wasser}$  nur  $1\cdot789\text{ g Salze}$  lösen würde.

Es ist also wohl die Löslichkeitszunahme beider Salze für den Sättigungspunkt einwandfrei bewiesen.

Wenn auch Unstetigkeiten in den Löslichkeitslinien von  $\text{NaNO}_3$  bei Zusatz von  $\text{KNO}_3$ , *AR*, und von  $\text{KNO}_3$  bei Zusatz von  $\text{NaNO}_3$  nicht zu beobachten waren, lag doch der Gedanke nahe, daß diese Löslichkeitszunahme vielleicht durch Bildung eines Doppelsalzes bedingt sei. Wir haben deshalb die sich aus verschiedenen Lösungen der Linien *AR* und *RB* ausscheidenden Krystalle analysiert.

I.  $0\cdot2995\text{ g}$  Krystalle aus einer Lösung, die  $91\text{ g NaNO}_3$  und  $12\cdot5\text{ g KNO}_3$  enthielt, also auf *AR* lag, geben beim Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure  $0\cdot205$  Chloride. Für  $0\cdot2995\text{ g NaNO}_3$  würde sich berechnen:  $0\cdot2059\text{ g}$  Natriumchlorid. Es scheidet sich also hier reines Natriumnitrat ab.

II. Eine Lösung, die  $34\cdot6\text{ g NaNO}_3$  und  $39\cdot0\text{ g KNO}_3$  in  $100\text{ g Wasser}$  enthielt, schied Krystalle aus, von denen  $0\cdot2205\text{ g}$   $0\cdot1645\text{ g}$  Chlorid gaben. Für reines  $\text{KNO}_3$  würden sich für  $0\cdot2205\text{ g}$   $0\cdot1625\text{ g}$  Kaliumchlorid berechnen.

III. Eine Lösung, die  $98\cdot0\text{ g NaNO}_3$  und  $42\cdot2\text{ g KNO}_3$  in  $100\text{ g Wasser}$  enthielt, schied Krystalle aus, von denen  $0\cdot1505\text{ g}$   $0\cdot1110\text{ g}$  Chlorid gaben. Für  $0\cdot1505\text{ g}$  reines  $\text{KNO}_3$  berechnet sich  $0\cdot1109\text{ g}$  Kaliumchlorid.

In beiden letzten Fällen waren die betreffenden Lösungen also gesättigt an  $\text{KNO}_3$ , es schieden sich Krystalle von reinem  $\text{KNO}_3$  aus.

Wir können die gegenseitige Löslichkeitszunahme dadurch erklären, daß sich in Lösung vielleicht ein Doppelsalz bildet, dessen Konzentration aber nie so groß wird, daß es zur Abscheidung des Doppelsalzes in fester Form kommt.

Gehen wir nun über zu den Resultaten der Tabelle 3. Zusatz von Kaliumcarbonat zu einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrat (Punkt *B*) bewirkt ziemlich starke stetige Abnahme des Gehaltes an Kaliumcarbonat. Erst nach Zusatz von der nur um wenig geringeren Menge Kaliumcarbonat, als dessen reiner Löslichkeit entspricht, ist der Sättigungspunkt an beiden

Salzen *S* erreicht. Die Verbindungslinie desselben mit dem Punkte der Löslichkeit an reinem Kaliumcarbonat *C* (*SC*) stellt die Reihe der an Kaliumcarbonat gesättigten Lösungen dar.

Verwickelter liegen die Fälle der Tabellè 4, der gegenseitigen Löslichkeit von Kalium- und Natriumcarbonat. Geben wir zu einer gesättigten Lösung von reinem Natriumcarbonat allmählich Kaliumcarbonat zu, so nimmt zunächst die Löslichkeit an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu, um im Punkte *U* ein Maximum zu erreichen, dann rapid zu fallen.

Längs *UD* scheidet sich reines Natriumcarbonat, und zwar solches mit  $10\text{H}_2\text{O}$ .

1. Eine Lösung, die auf 100 *g* Wasser 35·4 *g*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 15·0 *g*  $\text{KCO}_3$  enthält, schied Krystalle aus, von denen 0·6740 *g* als Trockensubstanz wasserfrei 0·38025 *g*  $\text{CO}_3$ , durch Titration ermittelt, ergaben. Hieraus berechnet sich 0·6718 *g*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Krystalle waren also reines  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

2. Eine Lösung, die 32 *g*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 6 *g*  $\text{K}_2\text{CO}_3$  auf 100 *g* Wasser enthält, gab Krystalle, von denen lufttrocken 0·7245 *g* 0·15075 *g*  $\text{CO}_3$ , durch Titration ermittelt, ergaben, woraus sich der Krystallwassergehalt zu  $10\text{H}_2\text{O}$  ergab.

3. Eine Lösung, die 37·0 *g*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthält und 22·5 *g*  $\text{KCO}_3$ , schied bei isothermer Einengung Krystalle aus, von denen wasserfrei 0·7075 *g* 0·39699 *g*  $\text{CO}_2$  ergaben. Hieraus berechnet sich 0·702 *g*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Die Löslichkeitszunahme von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei Zugabe von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ließ auf Bildung eines Doppelsalzes schließen. In der Literatur<sup>1</sup> wurde ein solches Doppelsalz der Zusammensetzung



beschrieben. Es war naheliegend, daß sich aus Lösungen, die mehr  $\text{K}_2\text{CO}_3$  enthielten, als dem Punkte *U* entspricht, dieses Doppelsalz als Bodenkörper vorliegt. Wir haben deshalb mit einzelnen Lösungen, die der Kurve *NT* entsprachen, Krystallisationsversuche ausgeführt.

1. Eine Lösung, durch Schütteln von 30 *g*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 33 *g*  $\text{K}_2\text{CO}_3$  hergestellt, wurde vom Bodenkörper abgegossen und isotherm eingengt. Von den entwässerten Krystallen gaben 1·1195 *g* 0·5445 *g*  $\text{CO}_3$  durch Titration. Für ein Doppelsalz  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$  berechnet sich hieraus 1·10896 *g* Doppelsalz.

2. Eine Lösung, durch Schütteln von 30 *g*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 45 *g*  $\text{K}_2\text{CO}_3$  hergestellt, wurde vom Bodenkörper abgegossen und isotherm eingengt. Von den erhaltenen, dann entwässerten Krystallen gaben 0·3455 *g* durch Titration

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 13, 738.

0·1598 g CO<sub>2</sub>. Hieraus berechnet sich von einem Doppelsalz Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0·3453 g.

3. Eine gewisse Menge Salzes, das nach obigem Versuch erhalten wurde, wurde nicht entwässert, sondern lufttrocken gemacht. Von dieser krystallwasserhaltigen Substanz wurden 3·093 g zur Gewichtskonstanz getrocknet und gaben 1·653 g Trockenrückstand, der nach der Titration 0·8115 g CO<sub>2</sub> enthielt.

Für die Menge des Krystallwassers berechnet sich 6H<sub>2</sub>O auf 1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Aus diesen Versuchen geht zur Genüge hervor, daß längs *UT* wir es mit Lösungen zu tun haben, die am Doppelsalz Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O gesättigt sind, gegen *T* mit wachsendem Gehalt an K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *T* stellt den Sättigungspunkt dar an Doppelsalz und Kaliumcarbonat, die Linien *TC* die Sättigungskurve an reinem Kaliumcarbonat bei Zusatz von Natriumcarbonat.

Gehen wir nun über zu den an zwei Salzen bei 10° gesättigten Lösungen.

Wir haben uns hier damit begnügt, die Sättigungspunkte an zwei Salzen festzulegen. Die Löslichkeiten der reinen Salze sind zumeist Literaturangaben entnommen. Die folgenden Tabellen geben die Versuchsdaten, die nach der ganz gleichen Methode, wie bei den Versuchen bei 24·2° angegeben, erhalten wurden.

Tabelle 5.

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Menge von			In 1000 cm <sup>3</sup> Wasser		Löslichkeit in Mol	
			K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
29	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2·4213	—	0·14646	2·1623	119·8	—	1·129	—
33 II	»	2·027	1·423	0·3357	1·3244	176·4	354·1	1·663	2·361
26 II	»	3·491	3·2192	0·6038	2·170	108·2	500·1	1·019	3·616
32 II	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2·6085	4·804	0·60639	1·234	61·19	1052·9	0·5767	7·61
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	1084	—	7·838

Tabelle 6.

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Gelöste Substanz als Chloride	Menge von			In 1000 $cm^3$ Wasser		Löslichkeit in Mol	
				$K_2PtCl_6$	$CO_3$	$H_2O$	$NaNO_3$	$KNO_3$	$2NaNO_3$	$2KNO_3$
—	$NaNO_3$	—	—	—	—	—	805	—	4·730	—
30	$NaNO_3, KNO_3$	4·431	1·694	1·5445	—	2·1125	848·3	301·9	4·949	1·497
—	$KNO_3$	—	—	—	—	—	—	208·9	—	—
—	$NaNO_3$	—	—	—	—	—	$NaNO_3$	$Na_2CO_3$	$2NaNO_3$	$Na_2CO_3$
—	$NaNO_3$	—	—	—	—	—	805	—	4·730	—
35	$NaNO_3, Na_2CO_3$	2·294	Trockenbestimmg. 1·014	—	0·06332	1·280	704·8	87·5	4·167	0·8247
29	$Na_2CO_3$	2·4213	—	—	0·14046	2·1623	—	119·8	—	1·129
—	$KNO_3$	—	—	—	—	—	$KNO_3$	$K_2CO_3$	$2KNO_3$	$K_2CO_3$
—	$KNO_3$	—	—	—	—	—	208·9	—	1·497	—
31	$KNO_3, K_2CO_3$	3·7910	—	—	0·8445	1·806	26·63	1076·0	0·1316	7·780
—	$K_2CO_3$	—	—	—	—	—	—	1084	—	7·838

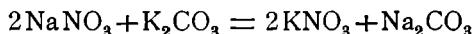
[73]

Bildung von Konversionsaltpeter.



nur relativ wenig mit sinkender Temperatur abnimmt, wie dies aus Fig. 2 ganz deutlich zu ersehen ist.

Gehen wir nun über zu den Systemen mit drei Körpern in fester Phase. Wir haben zunächst zu entscheiden, welche von den vier möglichen Kombinationen bei gegebenen Temperaturen existenzfähig sind. Wenn wir die Löslichkeiten der einzelnen Salze der Reaktion



nehmen, so können wir mit van't Hoff sagen, daß nur bei derjenigen Temperatur, für welche die Konzentrationsprodukte gleich sind, d. h.  $C_{2\text{NaNO}_3} \cdot C_{\text{K}_2\text{CO}_3} = C_{2\text{KNO}_3} \cdot C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ , die beiden reziproken Salzpaare, nebeneinander möglich sind. Bei allen anderen Temperaturen wird sich eines der beiden Systeme in das reziproke umwandeln, und zwar wird sich dasjenige mit dem größeren Konzentrationsprodukt dem anderen gegenüber als instabil zeigen. In unseren Fällen ist stets:

$$C_{2\text{NaNO}_3} \cdot C_{\text{K}_2\text{CO}_3} > C_{2\text{KNO}_3} \cdot C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

bei 25° . . . . .	$5 \cdot 4 \times 8 \cdot 1$	$>$	$1 \cdot 9 \times 2 \cdot 7$
bei 10° . . . . .	$4 \cdot 7 \times 7 \cdot 8$	$>$	$1 \cdot 4 \times 1 \cdot 1$

Es können also  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bei keiner der Versuchstemperaturen nebeneinander koexistieren.

Es sind daher nur gesättigte Lösungen denkbar, die neben  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entweder  $\text{NaNO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  enthalten.

Für die zweite Lösung sind noch zwei Möglichkeiten denkbar, da  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu einem Doppelsalz zusammentreten.

Es liegt entweder Doppelsalz mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Bodenkörper vor. Es sind also gesättigte Lösungen realisierbar, die folgende drei Bodenkörper enthalten:

1.  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ .
2.  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Doppelsalz.
3.  $\text{KNO}_3$ , Doppelsalz,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Wir haben diese an drei Salzen gesättigten Punkte realisiert und im Diagramm Fig. 2 als  $P_1, P_2, P_3$  der Reihe nach eingetragen.

Die folgende Tabelle 7, bei der die Bedeutung der Zahlenwerte der einzelnen Rubriken ohneweiters aus den Kopfüberschriften ersichtlich ist, gibt die entsprechenden Versuchsdaten wieder.

Tabelle 7.

## Löslichkeiten der Salzkombinationen mit drei Bodenkörpern.

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Chloride	Menge von			In 1000 $cm^3$ Wasser				Löslichkeit in Mol			
				$K_2PtCl_6$	$CO_3$	$H_2O$	$Na_2CO_3$	$NaNO_3$	$K_2CO_3$	$KNO_3$	$Na_2CO_3$	$2NaNO_3$	$K_2CO_3$	$2KNO_3$
20	$NaNO_3$ $Na_2CO_3$ $KNO_3$	3·474	1·4717	1·075	0·1935	1·572	217·7	708·8	—	283·4	2·055	4·165	—	1·400
17	$KNO_3$ u. $NaNO_3$	1·987	0·8333	0·6575	0·09299	0·8944	183·93	733·6	—	304·7	1·733	4·311	—	1·505
22	} $KNO_3$ $Na_2CO_3$ Doppelsalz	2·3368	0·870	0·8925	0·31725	1·4367	377·0	—	0·174	232·1	3·553	—	0·00126	1·291
6		1·7575	0·5475	0·5725	0·24342	1·0931	392·0	—	2·555	213·3	3·695	—	0·184	1·053
21	$K_2CO_3$ $KNO_3$	3·562	2·0200	6·1417	0·81375	1·677	77·87	—	1014·9	31·54	0·734	—	7·338	0·312

Im Punkte  $P_1$  (Versuch Nr. 20 durch Zusatz von  $KNO_3$  zu  $Q_1$  [Versuch Nr. 17 durch Zusatz von  $Na_2CO_3$  zu  $R$ . Die Lösung von Versuch 17 ist an  $Na_2CO_3$  noch nicht gesättigt]) liegt  $Na_2CO_3$  als Salz mit 1 Mol Wasser vor. Wir kommen auf die Feststellung dieser Tatsache noch im technischen Teile unserer Abhandlung zurück.

Punkt  $P_2$  (Versuch Nr. 22 und 6) wurde durch Zusatz von  $KNO_3$  zu einer dem Punkte  $U$  entsprechenden Lösung (Sättigung an  $Na_2CO_3$  und Doppelsalz) erhalten. Wir sehen, daß Zusatz von  $KNO_3$  in der Weise wirkt, daß fast alles Doppelsalz ausgeschieden wird, die Menge  $Na_2CO_3$  ziemlich unverändert bleibt. Gleichwohl haben wir es aber immer noch mit einem kongruent gesättigten Punkte zu tun, da ja auch der dritte Bodenkörper als Doppelsalz in Lösung vorhanden ist, wie durch den wenn auch geringen Gehalt der Lösung an  $K_2CO_3$  ersichtlich wird.

Eine dem Punkte  $P_3$  entsprechende Lösung wurde durch Zusatz von  $KNO_3$  zu einer an  $K_2CO_3$  und Doppelsalz gesättigten Lösung (Punkt  $T$ ) erhalten und sind diesbezügliche Versuchsdaten als Versuch Nr. 21 in Tabelle 7 eingetragen.

Erwähnt zu werden, daß wir uns natürlich stets überzeugten, ob auch Sättigung an allen Salzen vorlag, ist wohl nicht nötig.

Die Gleichgewichtsverhältnisse bei der von uns näher untersuchten Reaktion sind nun in großen Zügen zunächst bei  $25^\circ$  festgelegt.

Die Bedeutung der äußeren Grenzlinien unseres Diagrammes, die Löslichkeiten eines und zweier Salze entsprechen, haben wir schon früher diskutiert. Es erübrigt noch, die Bedeutung der folgenden Linien festzustellen:

$Q_1P_1$	Sättigung an $NaNO_3$ und $Na_2CO_3$ bei steigendem Zusatz von $KNO_3$ .
$RP_1$	» » $NaNO_3$ und $KNO_3$ » » » » $Na_2CO_3$ .
$UP_2$	» » Doppelsalz und $Na_2CO_3$ bei steigendem Zusatz von $KNO_3$ .
$TP_3$	» » Doppelsalz und $K_2CO_3$ » » » » $KNO_3$ .
$SP_3$	» » $K_2CO_3$ und $KNO_3$ bei steigendem Zusatz von Doppelsalz.
$P_1P_2$	» » $Na_2CO_3$ und $KNO_3$ » » » » $NaNO_3$ .
$P_2P_3$	» » Doppelsalz und $KNO_3$ bei steigendem Zusatz von $Na_2CO_3$ .

Die durch diese Linien abgegrenzten Felder entsprechen Sättigung an einem Salz.

So entspricht:

Feld: $RAQ_1P_1$	Sättigung an $NaNO_3$ :
» $RP_1P_2P_3SB$	» » $KNO_3$ .
» $SP_3CT$	» » $K_2CO_3$ .
» $TP_3P_2U$	» » Doppelsalz.
» $UP_2P_1Q_1Q_2D$	» » $Na_2CO_3$ .

Bezüglich des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Feldes ist noch zu bemerken, daß sich je nach den Konzentrationsbedingungen Carbonat mit 10, 7 und 1 Wasser ausscheidet. Wir müssen daher das Feld in drei Teile teilen. Wir ziehen etwa  $Q_2q$  und  $rs$ .

Dann würde

$Q_2D Uq$	Sättigung an $\text{Na}_2\text{CO}_3$ mit $10\text{H}_2\text{O}$ ,
$Q_2Q_1rsq$	> > $\text{Na}_2\text{CO}_3$ mit $7\text{H}_2\text{O}$ ,
$rsP_1P_2$	> > $\text{Na}_2\text{CO}_3$ mit $1\text{H}_2\text{O}$ ,

entsprechen. Die Punkte  $r, q, s$  sind willkürlich angenommen. Experimentell festgelegt haben wir nur den Umwandlungspunkt  $Q_2$  und die Tatsache, daß sich längs der Linie  $P_1P_2$  Soda mit nur  $1\text{H}_2\text{O}$  ausscheidet. Der Umwandlungspunkt der Soda mit  $1\text{H}_2\text{O}$  liegt in reinen Lösungen bei  $37\cdot 0^\circ$ . Durch die Anwesenheit von Lösungsgenossen in so hoher Konzentration, wie dies längs  $P_1P_2$  der Fall ist, wird eben der Umwandlungspunkt so weit herabgesetzt, daß sich längs  $P_1$  und  $P_2$  Soda mit  $1\text{H}_2\text{O}$  ausscheidet.

Ganz analog sind die Verhältnisse bei  $10^\circ$ . Wir begnügen uns damit, die entsprechenden Versuchsergebnisse tabellarisch mitzuteilen (siehe Tabelle 8).

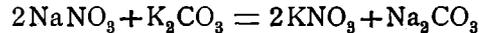
Die Bedeutung der einzelnen Linien und Felder geht ohneweiters aus dem Diagramm der Fig. 2 hervor. Es sind hier nämlich die gleichen Buchstaben für die korrespondierenden Punkte gewählt wie in dem die Versuche bei  $24\cdot 2^\circ$  veranschaulichenden Diagramm der Fig. 1 und nur mit einem Strich rechts oben versehen. Die eben mitgeteilte Diskussion der Bedeutung der Punkte, Linien und Felder des Diagrammes der Versuchsdaten bei  $24\cdot 2^\circ$  behält also auch seine Gültigkeit für  $10^\circ$ , wenn wir allen bezeichnenden Buchstaben rechts oben einen Strich beifügen.

Zu bemerken ist nur, daß beim Existenzfeld von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei  $10^\circ$  die Teilung in drei verschiedenen Hydraten dieses Stoffes entsprechende Felder fortfällt, indem sich im gesamten Existenzfeld von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $U'P'_2P'_1Q'D'$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit  $10\text{H}_2\text{O}$  ausscheidet. Als allgemeines Resultat wäre nur zu bemerken, daß beim Vergleich der Lage der Sättigungspunkte an drei Salzen, bei  $10^\circ P'_1P'_2P'_1$  und bei  $24\cdot 2^\circ P_1P_2P_2$ , letztere gegenüber den ersteren die Tendenz zeigen, näher aneinander zu rücken.

Tabelle 8.  
Löslichkeit dreier Salze bei 10°.

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Chloride	Menge von			In 1000 cm <sup>3</sup> Wasser				Löslichkeit in Mol			
				K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 NaNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 KNO <sub>3</sub>
27	a NaNO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> KNO <sub>3</sub>	2·308	0·8895	0·4875	—	1·175	65·68	762·2	—	216·3	0·619	4·479	—	1·069
	b ebenso	2·1667	—	—	0·0510	—								
44	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> KNO <sub>3</sub>	2·2735	0·520	0·705	0·17001	1·7198	160·6	—	18·46	142·8	1·513	—	0·1334	0·7057
24	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> KNO <sub>3</sub>	8·0415	4·495	13·98	1·8233	3·8435	52·85	—	1024·5	14·82	0·4981	—	7·408	0·0715

Dies hängt eben damit zusammen, daß es irgendeine, und zwar nur einzige höhere Temperatur gibt, bei der alle Salze gleichzeitig als Bodenkörper vorliegen, d. h. alle drei Punkte in einen zusammenfallen. Haben wir nun somit theoretisch die bei der Reaktion



obwaltenden Gleichgewichtsverhältnisse festgelegt, so gehen wir im folgenden zu deren technischer Diskussion sowie einschlägigen technischen Versuchen über.

## Technischer Teil.

Bringen wir, wie es bei der technischen Darstellung von  $\text{KNO}_3$  nach erwähntem Verfahren der Fall ist,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in geeignetem Verhältnis und entsprechender Konzentration zusammen, so scheidet sich  $\text{KNO}_3$  aus und wir erhalten nach dem Absitzen des in fester Form ausgeschiedenen  $\text{KNO}_3$  eine Lösung, die gewiß an  $\text{KNO}_3$  gesättigt ist und noch irgend zwei andere Salze in Lösung enthält. Halten wir daran fest, daß wir als Temperatur des Absitzens zunächst die Temperatur  $24 \cdot 2^\circ$  wählen, auf die sich der erste Teil unserer theoretischen Versuche bezieht, so erhalten wir also eine Lösung, die irgend einem Punkt des Existenzfeldes von  $\text{KNO}_3$  entspricht (Feld  $RP_1P_2P_3SB$ , Fig. 1).

Von der Wahl der gegenseitigen Konzentration der beiden Salze  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wird es abhängen, an welche Stelle des  $\text{KNO}_3$ -Feldes die Zusammensetzung der restierenden Lösung fallen wird. Wir können die Bedingungen auch so wählen, daß eine solche Lösung erhalten wird, daß sie irgendeine Zusammensetzung hat, wie sie Lösungen entspricht, deren geometrischer Ort die Linie  $P_1P_2$  ist. In diesem Falle ist nach Ausscheidung von  $\text{KNO}_3$  zugleich Sättigung an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vorhanden.

Es sei hier ein für allemal bemerkt, daß wir natürlich zu Lösungen gleicher Zusammensetzung kommen, wenn wir das eine Mal von einer an  $\text{KNO}_3$  gesättigten Lösung, die  $\text{NaNO}_3$  enthält (etwa nur die Hälfte der der Sättigung an  $\text{NaNO}_3$  entsprechenden Menge), ausgehen und so viel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zufügen, als der Sättigung eines Punktes der Linie  $P_1P_2$  entspricht, der gerade so viel  $\text{NaNO}_3$ , als wir annehmen, enthält, oder das andere Mal von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in geeignetem Verhältnis und geeigneter Konzentration ausgehen.

In beiden Fällen erhalten wir eine identische Lösung. Zur Dokumentation dieses Umstandes haben wir eine in der Nähe des Sättigungspunktes  $P_2$  (Sättigung an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  und Doppelsalz) auf der Linie  $P_2P_1$  (Sättigung an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$ ) liegende Lösung durch Zusammenbringen von  $30 \cdot 34 \text{ g}$   $\text{NaNO}_3$  und  $24 \cdot 20 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{CO}_3$  in  $50 \text{ cm}^3$  Wasser hergestellt. Nach

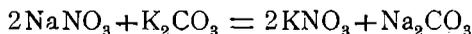
Abgießen vom ausgeschiedenen  $\text{KNO}_3$  erwies sich die Lösung gesättigt an  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

2·70225 g Lösung ergaben bei der Analyse:

Menge von				In 1000 $\text{cm}^3$ Wasser			Löslichkeit in Mol		
Chloride	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	$\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaNO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$2\text{NaNO}_3$	$2\text{KNO}_3$
1·000	0·8083	0·3516	1·654	375·9	24·72	235·3	3·543	0·1453	1·162

Wir sehen aus Fig. 2, daß dieser Punkt, der daselbst mit einem Ringelchen (°) eingetragen ist, gut dem Diagramm sich anpaßt und in die Linie  $P_1P_2$ , nahe an Punkt  $P_2$ , fällt.

Wir können also für die Diskussion des technischen Prozesses, bei dem wir von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ausgehen, diejenigen Daten zum Ausgangspunkt wählen, wie wir selbe bei der Bestimmung des Gleichgewichtes der untersuchten Reaktion



erhalten und im theoretischen Teile mitgeteilt haben.

Theoretisch können wir den Prozeß der doppelten Umsetzung von  $\text{NaCO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nach zwei Seiten hin charakterisieren:

1. in bezug auf die Ausnützung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,
2. in bezug auf die Ausnützung von  $\text{NaNO}_3$ .

Wenn die nach vollendeter Reaktion, nach Absitzen des ausgeschiedenen Kalisalpeters hinterbleibende Lösung auf 1000  $\text{cm}^3$  Wasser  $\text{CO}_3$ ,  $(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2$  und  $\text{Na}_2$  Grammäquivalente der entsprechenden Ionengattung enthalte, so können wir als den Utilisationskoeffizienten des Kaliums den Bruch

$$U_{\text{K}} = \frac{100(\text{CO}_3 - \text{K}_2)}{\text{CO}_3}$$

und als den Utilisationskoeffizienten von Natrium den Bruch

$$U_{\text{Na}} = \frac{100(\text{Na}_2 - (\text{NO}_3)_2)}{\text{Na}_2}$$

nennen. Da alles  $\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2$  in den Lösungen vom  $\text{K}_2\text{CO}_3$  stammt, so ist selbstredend, daß die Differenz  $\text{CO}_2 - \text{K}_2$  äquivalent ist dem in fester Form ausgeschiedenen Kalium (in Nitratform). Die für  $U_K$  oben gegebene Formel gibt diese Menge in Prozenten des ursprünglich vorhandenen Kaliums. Dasselbe gilt für die zweite Formel, die uns den Prozentsatz des ausgeschiedenen Radikals  $\text{NO}_3$  gibt. Da aber  $\text{Na}_2 = (\text{NO}_3)_2$  ist, so gibt die Formel die Prozente des für die  $\text{KNO}_3$ -Ausbeute nützlich verwandten Natriums.

Für den technischen Betrieb ist es wichtig, eine solche Lösung nach Absitzen von  $\text{KNO}_3$  zu erhalten, die möglichst an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gesättigt ist. Denn wir wollen ja die Mutterlauge zur Gewinnung von Natriumcarbonat verwenden. Wir werden also solche relative Mengen und Konzentrationen von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Anwendung bringen, daß nach dem Absitzen des ausgeschiedenen  $\text{KNO}_3$  Sättigung auch an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vorhanden ist, d. h. wir müssen Lösungen erhalten, die der Linie  $P_1P_2$  angehören, also Sättigung an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  entsprechen. Berechnen wir nun nach obigen Formeln die Utilisationskoeffizienten  $U_K$  und  $U_{\text{Na}}$ , die den Lösungen  $P_1$  und  $P_2$  entsprechen, so wie für einen nur an  $\text{KNO}_3$  gesättigten Punkt. Die Analyse dieses Punktes (2·171 g der Lösung) ergab:

Menge von				In 1000 $\text{cm}^3$ Wasser in Grammen gelöst			In 1000 $\text{cm}^3$ Wasser in Molen gelöst		
Chloriden	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	$\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaNO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	2 $\text{NaNO}_3$	2 $\text{KNO}_3$
0·8840	1·0975	0·2544	1·190	378·0	64·29	382·2	3·563	0·3778	1·888

Dieser Punkt (Versuch Nr. 3) ist in Fig. 2 mit  $\Delta$  eingetragen. Wir sehen aus der nun folgenden Zusammenstellung — die Bedeutung der einzelnen Zahlenwerte ist ohneweiters aus den Kopfüberschriften der Tabelle ersichtlich —, daß die Utilitätskoeffizienten für beide Ausgangsstoffe im Punkte  $P_2$  (Sättigung an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  und Doppelsalz) besser sind als im Punkte  $P_1$  (Sättigung an  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$ ). Auch

ein nur an  $\text{KNO}_3$  gesättigter Punkt, dessen Zusammensetzung nahe an Punkt  $P_2$  heranreicht, gibt gleichfalls ungünstigere Utilisation an beiden Ausgangsstoffen.

Nummer des Versuches	Löslichkeit in 1000 g Wasser von				Löslichkeit in 1000 $\text{cm}^3$ Wasser in Grammen				Löslichkeit in 1000 $\text{cm}^3$ Wasser in Molen				$U_K$	$U_{\text{Na}}$
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{NaNO}_3$	$\text{KNO}_3$	Na	K	$\text{CO}_3$	$\text{NO}_3$	$\text{Na}_2$	$\text{K}_2$	$(\text{NO}_3)_2$	$\text{CO}_3$		
20— $P_1$	21·7	—	709	282	286	109	123	704	6·22	1·40	5·68	2·05	31·7	8·6
40	37·6	—	25	235	170	91	213	162	3·69	1·17	1·31	3·55	67·1	64·5
22— $P_2$	37·7	2	—	232	164	90	213	142	3·57	1·15	1·14	3·55	67·6	68·0
3	37·8	—	64	382	182	148	214	281	3·96	1·90	2·27	3·57	46·8	30·3

Im Punkte  $P_2$  dürfte zweifelsohne das Maximum für die Utilisation liegen. Denn gegen Punkt  $P_3$  nimmt die Utilisation von Kalium wieder ab, wie beistehende Werte für Punkt  $P_3$  zeigen, eine Lösung, die übrigens für den technischen Vorgang belanglos ist.

Nummer des Versuches	Löslichkeit in 1000 g Wasser von			Löslichkeit in 1000 $\text{cm}^3$ Wasser in Grammen				Löslichkeit in 1000 $\text{cm}^3$ Wasser in Molen				$U_K$	$U_{\text{Na}}$
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{KNO}_3$	Na	K	$\text{NO}_3$	$\text{CO}_3$	$\text{Na}_2$	$\text{K}_2$	$(\text{NO}_3)_2$	$\text{CO}_3$		
21— $P_3$	7·787	101·49	3·154	33·8	586·8	19·4	484·4	0·74	7·52	0·16	8·07	6·8	78·4

Wir haben deshalb solche relative Mengen von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit der entsprechenden Menge Wasser zusammengebracht, daß die Lösung nach Abscheidung und nach dem Absitzen von  $\text{KNO}_3$  dem Punkte  $P_2$  entsprechen müßte.

Wir haben also 29·5 g  $\text{NaNO}_3$  und 24·5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit 50 g Wasser bei 24·2° geschüttelt und bei gleicher Temperatur absitzen lassen, den abgeschiedenen Kalisalpeter bei gleicher Temperatur abgesaugt und nach Möglichkeit durch Auspressen von der Mutterlauge befreit. Es wurden 24·1 g trockene Substanz erhalten, die 4·5% Carbonat enthielt.

0·819 g Trockensubstanz ergaben durch Titration 0·0389 g Carbonat, d. i. 4·5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Unter Berücksichtigung dieses Carbonatgehaltes berechnet sich die Menge des reinen Salpeters zu 23·0 g. Die Theorie berechnet 23·6 g.

Man sieht, die Übereinstimmung ist befriedigend. Der relativ hohe Carbonatgehalt erklärt sich eben dadurch, daß das Abpressen der Mutterlauge im kleinen schwieriger durchzuführen ist als im großen, im Fabriksbetrieb, wo Preßmaschinen diese Arbeit leisten.

Gehen wir nun zur Beantwortung der Frage der Sodagewinnung über.

Wir können Natriumcarbonat leicht erhalten, wenn wir zu der Mutterlauge, die wir nach dem Absitzen von  $\text{KNO}_3$  erhalten haben, deren Zusammensetzung dem Punkte  $P_2$  entspricht, Natriumnitrat zufügen. Wir bewegen uns dann, von Punkt  $P_2$  ausgehend, auf der Linie  $P_1P_2$  (Sättigung von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) gegen Punkt  $P_1$ . Punkt  $P_2$  enthält kein Nitrat in Lösung. Zusatz von  $\text{NaNO}_3$  wirkt in der Weise, daß die Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  abnimmt, sich also Soda ausscheidet. Denn während im Punkte  $P_2$  die Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  37·7 pro 1 l beträgt, beträgt sie im Punkte  $P_1$  nur 21·7 pro 1 l.

$\text{KNO}_3$  kann sich nicht ausscheiden. Denn die Löslichkeit von  $\text{KNO}_3$  nimmt ja gegen Punkt  $P_1$  zu. Ja wir müssen, um nach Abscheidung der Soda eine Lösung zu erhalten, die dem Punkt  $P_1$  entspricht, noch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zugeben, welches sich mit dem nun in großem Überschuß vorhandenen  $\text{NaNO}_3$  unter Bildung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  umsetzt. Ersteres scheidet sich

nunmehr aus; letzteres bleibt in Lösung und bewirkt, daß auch Sättigung an  $\text{KNO}_3$  erreicht wird.

Es wurden also 70 g der nach Absitzen von  $\text{KNO}_3$  erhaltenen Mutterlauge mit  $\text{NaNO}_3$  versetzt. Die 70 g Lösung enthielten 46 g Wasser und 24 g feste Substanz.

Der Unterschied der Zusammensetzung zwischen Lösung  $P_2$  und  $P_1$ , bezogen auf 1000  $\text{cm}^3$  Wasser, ist

$$\begin{array}{rcl} \text{bezüglich } \text{NO}_3 & \text{gleich } 562 \text{ g } \text{NO}_3 & = 77 \cdot 0 \text{ NaNO}_3, \\ \text{» } \text{K} & \text{» } 20 \text{ g } \text{K} & = 13 \cdot 7 \text{ K}_2\text{CO}_3. \end{array}$$

Auf 46 g Wasser beträgt dies 35·4 g  $\text{NaNO}_3$  und 0·6 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Diese Mengen fester Salze wurden nun zu den 70 g Lösung zugegeben. Der Unterschied der Löslichkeit von Natriumcarbonat zwischen  $P_2$  und  $P_1$  beträgt 160 g pro 1 l, pro 46 g Wasser also 7·36 g Soda. Dies wäre also die beim Prozeß theoretisch erreichbare Ausbeute.

Durch einen besonderen Versuch stellten wir fest, daß das längs  $P_1P_2$  sich ausscheidende Natriumcarbonat 1 Mol Wasser enthält.

0·2145 g abgepreßte, sich ausscheidende Substanz gab 0·1645 g Trockenrückstand, der sich als reine Soda erwies. Hieraus berechnet sich 1·5 Mol Wasser. Dies spricht, da nur Soda mit 1, 7 und 10 Wasser einwandfrei nachgewiesen wurde, also Soda mit 1 Wasser, wenn wir berücksichtigen, daß eine absolute Trocknung besonders bei der Kleinheit der ausgeschiedenen Krystalle unmöglich ist.

7·36 g Soda würden aus der Lösung 1·25 g Lösungswasser festnehmen. Wir haben zur Deckung dieses Verlustes also noch 1·25 g Wasser zur Lösung zugegeben und dann etwa einen Tag geschüttelt. Wir erhielten bei diesem Versuch 7·07 g krystallwasserfreie Soda vom Prozentgehalt 99·1%.

0·276 g dieser trockenen Soda verbrauchten 51·5  $\text{cm}^3$   $1/10$  normale Salzsäure, was 0·273 g Soda entspricht.

Die Ausbeute an Soda gibt also ein ganz befriedigendes Ergebnis.

Wir wollen nun den Einfluß der Temperatur auf den technischen Verlauf der Reaktion untersuchen, d. h. wir wollen annehmen, daß wir die Filtration der ausgeschiedenen Salze statt bei 24·2° bei 10° vornehmen wollen. Wir gehen wieder von

dem Sättigungspunkt an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  aus (nunmehr  $P'_2$ , Fig. 2), von dem wir gesehen hatten, daß bei  $24\cdot2^\circ$  die Utilisation an Kalium eine sehr günstige ist.

Berechnen wir die Utilisationskoeffizienten für diesen Punkt nach obigen Ausführungen.

Löslichkeit in 1000 $\text{cm}^3$ Wasser in Grammen von				Löslichkeit in 1000 $\text{cm}^3$ Wasser in Grammen von				Löslichkeit in 1000 $\text{cm}^3$ Wasser in Molen von				$U_K$	$U_{\text{Na}}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{NaNO}_3$	$\text{KNO}_3$	Na	K	$\text{CO}_3$	$(\text{NO}_3)$	$\text{Na}_2$	$\text{K}_2$	$\text{CO}_3$	$(\text{NO}_3)_2$		
160·6	18·46	—	142·8	74·1	70·6	106·2	91·9	1·61	0·91	1·77	0·74	48·6	54·0

Wir sehen, daß gegenüber  $25^\circ$  die Utilisationskoeffizienten für beide Ausgangsmaterialien geringer sind. Wir können also den Schluß ziehen, daß es für den technischen Betrieb günstiger sein wird, die Filtration bei höherer Temperatur, etwa bei  $25^\circ$ , vorzunehmen.

Um die Richtigkeit unseres Schlusses darzutun, haben wir noch einen technischen Versuch bei  $10^\circ$  im kleinen angestellt.

Um nach Absitzen des ausgeschiedenen  $\text{KNO}_3$  eine Lösung zu erhalten, die dem Punkte  $P'_2$  entspricht, haben wir  $12\cdot2\text{ g}$   $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $14\cdot7\text{ g}$   $\text{NaNO}_3$  mit  $50\text{ cm}^3$  Wasser bei  $10^\circ$  geschüttelt. Das ausgeschiedene  $\text{KNO}_3$  wurde absitzen gelassen, abgesaugt und getrocknet. Es waren  $8\cdot6\text{ g}$ .

$12\cdot2\text{ g}$   $\text{K}_2\text{CO}_3$  könnten bei vollständiger Umsetzung in  $\text{KNO}_3$   $17\cdot9\text{ g}$  geben. Da der Utilitätskoeffizient  $48\cdot6\%$  ausmacht, fordert die Theorie eine Ausbeute von  $8\cdot68\text{ g}$   $\text{KNO}_3$ . Die Übereinstimmung ist also eine recht gute.

Um nun aus dieser Mutterlauge Soda zu gewinnen, müssen wir uns wieder auf der Linie  $P'_2P'_1$  gegen  $P'_1$  (Sättigung an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) bewegen, was wir durch Zugabe von  $\text{NaNO}_3$  und einer kleinen Menge  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , die den Unterschied der Löslichkeit an  $\text{KNO}_3$  in den Punkten  $P'_2$  und  $P'_1$  decken soll, erreichen. Zur Mutterlauge, die 50 g Wasser entsprach, gaben wir 41·7 g Natriumnitrat zu.

Der Unterschied der Lösung  $P'_2$  gegen  $P'_1$  bezüglich des Radikals  $\text{NO}_3$  ist pro 1000 g Wasser 603, was 827 g  $\text{NaNO}_3$  pro 1000 g Wasser entspricht. Für 50 g Wasser sind dies 41·7 g.

Der Unterschied bezüglich Kalium beträgt pro 1000 g Wasser 16·7, was 29·6 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  entspricht. Für 50 g Wasser ist dies 1·5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , welche Menge auch der Mutterlauge zugefügt wurde.

Der Unterschied der Löslichkeit an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Punkte  $P'_2$  gegenüber Punkt  $P'_1$  beträgt pro 1000 g Wasser 95·1 g. Aus einer 50 g Wasser enthaltenden Lösung können sich daher beim Übergang von einer Lösung, die dem Punkte  $P'_2$  entspricht, zu einer solchen, die dem Punkte  $P'_1$  entspricht, 4·76 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ <sup>1</sup> ausgeschieden werden.

Wir konnten nun feststellen, daß sich bei 10° längs der Linie  $P'_1P'_2$  (Sättigung an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$ ) Soda mit 10  $\text{H}_2\text{O}$  ausscheidet.

0·406 g der ausgeschiedenen lufttrockenen Krystalle gaben durch Titration 0·155 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Hieraus berechnet sich der Wassergehalt der Krystalle zu einem solchen von 9·5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ . Es lag also zweifelsohne Soda mit 10 Mol Wasser vor.

Die sich nach der Theorie bei Zugabe von 41·7 g  $\text{NaNO}_3$  und 1·5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  aus obiger Mutterlauge ausscheidenden 4·76 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  würden, da sie mit 10 Mol Wasser sich ausscheiden, 8·1 g Wasser der Lösung entziehen. Um nun dieses Lösungswasser zu decken, wurden außer den 41·7 g  $\text{NaNO}_3$  und 1·5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  noch 8·1 g Wasser zugefügt.

Nach etwa eintägigem Schütteln erhielten wir eine Ausscheidung von Soda, die nach dem Trocknen 5·00 g betrug und 96% Soda enthielt.

<sup>1</sup> Dies bezieht sich natürlich auf krystallwasserfreies  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Denn  $0.497\text{ g}$  dieser trockenen Soda enthielten  $0.477\text{ g}$  Reinsoda, was einen Prozentgehalt von 96 berechnen ließ.

Die  $5.00\text{ g}$  ausgeschiedene trockene Substanz enthielten also  $4.8\text{ g}$  Soda, was mit der Theorie, die  $4.76\text{ g}$  verlangt, in bester Übereinstimmung steht.

---