

Das Verhalten des Thujamenthens spricht somit, ebenso wie viele andere, noch viel überzeugendere Thatsachen, zu Gunsten der Semmler'schen Thujonformel ¹⁾.

Moskau, März 1904.

232. E. Groschuff: Saure Nitrate.

Studien über die Löslichkeit der Salze. XIII.

[Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 31. März 1904.)

Unter den sauren Salzen einbasischer Säuren verdienen die sauren Nitrate besondere Aufmerksamkeit. Ditte ²⁾ giebt an, von Ammonium, Kalium, Rubidium und Thallium folgende saure Nitrate erhalten zu haben: $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$, $\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, $2\text{RbNO}_3 \cdot 5\text{HNO}_3$, $\text{TlNO}_3 \cdot 3\text{HNO}_3$. Wells und Metzger ³⁾ erhielten dagegen statt des sauren Thalliumnitrats $\text{TlNO}_3 \cdot 3\text{HNO}_3$ und statt des sauren Rubidiumnitrats $2\text{RbNO}_3 \cdot 5\text{HNO}_3$ die Salze $\text{TlNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, $\text{RbNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, $\text{RbNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$.

Während die neutralen Nitrate der Alkalimetalle auch in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser wohl untersucht sind, kennt man die Existenzbedingungen für die sauren Nitrate kaum, und insbesondere lassen auch die Angaben Ditte's noch manchen Zweifel übrig.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Gleichgewichtsverhältnisse der sauren Nitrate des Ammoniums und Kaliums kurz berichtet werden. Eine ausführliche Mittheilung, auf welche ich bezüglich der Einzelheiten verweise, wird an einem anderen Orte erscheinen.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nach der sogenannten thermometrischen Methode ausgeführt, indem bestimmt wurde, bei

¹⁾ Eine eingehende Besprechung verschiedener Thujonformeln findet sich in meiner bereits erwähnten Schrift über Terpen- und Campher-Verbindungen. Auf dieselbe sei deshalb verwiesen.

²⁾ Compt. rend. 89, 576 und 641 [1879]; Ann. chim. phys. [5] 18, 320 [1879].

³⁾ Am. Chem. Journ. 26, 271 [1901].

welcher Temperatur die zuvor aus einer Lösung von bekannter Zusammensetzung in möglichst fein vertheilter Form ausgeschiedene feste Phase wieder verschwindet. In Folge der Schwierigkeit, wasserfreie Salpetersäure darzustellen und unverändert aufzubewahren, haftet jedoch den Concentrationsangaben eine Unsicherheit an, die aus dem Zweifel darüber entsteht, wie nahe wasserfrei die Säure war.

Die für meine Versuche verwendete Salpetersäure habe ich dargestellt, indem ich rauchende Salpetersäure von Kahlbaum (spec. Gewicht 1.5) mit concentrirter Schwefelsäure im Vacuum destillirte. Sie besass ein spec. Gewicht von 1.514 bei 20° und enthielt danach gegen 0.2 pCt. Wasser¹⁾. Untersalpetersäure war nur in Spuren vorhanden; ich habe diese kleinen Verunreinigungen bei meinen Versuchen vernachlässigt.

1. Saure Ammoniumnitrate.

Ammoniumtrinitrat, $\text{NO}_3(\text{NH}_4).2\text{NO}_3\text{H}$,

lässt sich leicht darstellen, indem man, entsprechend seiner Zusammensetzung, 80 g Ammoniumnitrat in 126 g der oben erwähnten Salpetersäure löst und die Flüssigkeit in Eiswasser erstarren lässt. Das Präparat krystallisirt in prismatischen Nadeln und schmilzt constant bei 29—30°. Auf Zusatz von Salpetersäure, Ammoniumnitrat oder Wasser wird der Schmelzpunkt erniedrigt.

Das geschmolzene Ammoniumtrinitrat vermag, ein Molekül Ammoniumnitrat aufzunehmen. Je nach der Art des Abkühlens erhält man aus dieser Lösung verschiedene Producte.

Beim Abkühlen in Eis erstarrt die Lösung zu einer festen, weissen Masse, welche zwar die Zusammensetzung eines Dinitrates besitzt, in der That aber hauptsächlich aus einer in Nadeln krystallisirenden eutektischen Mischung von Ammonium-Trinitrat und -Mononitrat mit dem Schmp. 16° nebst einem Ueberschuss von neutralem Nitrat besteht.

Ein labiles

Dinitrat, $\text{NO}_3(\text{NH}_4).\text{NO}_3\text{H}$,

wird dagegen erhalten, indem man die Lösung erst rasch auf 10° und dann langsam weiter unter Umrühren bis höchstens 6° abkühlt. Die Bildung der vorerwähnten eutektischen Mischung lässt sich so bei einiger Vorsicht vermeiden. Das Dinitrat krystallisirt in Blättchen

¹⁾ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 2. Aufl. (1894), S. 199.

oder dünnen, unregelmässigen, sechseckigen Tafeln. Bei $11\frac{1}{2}^{\circ}$ wandelt es sich in neutrales Salz und seine Lösung um. Für den Schmelzpunkt des Dinitrates würde die Curvenzeichnung in Figur II (S. 1493) etwa 12° ergeben.

Löslichkeit des Ammoniumnitrates in Salpetersäure.

Bodenkörper	beobachtet	Gramme $\text{NO}_3\cdot\text{NH}_4$ in 100 g Lösung	Mol. $\text{NO}_3\cdot\text{H}$ auf 1 Mol. $\text{NO}_3\cdot\text{NH}_4$	Mol. $\text{NO}_3\cdot\text{NH}_4$ auf 100 Mol. $\text{NO}_3\cdot\text{H}$	Mol. $\text{NO}_3\cdot\text{NH}_4$ in 100 Gesamt- Mol. der Lösung	
$\text{NO}_3(\text{NH}_4)\cdot 2\text{NO}_3\text{H}$ (Lösung in Salpetersäure)	+ 8°	21.1	4.74	21.1	17.4	
	23°	28.7	3.16	31.6	24.0	
	28.5°	34.5	2.41	41.6	29.4	
	(Schmp.) 29.5°	38.8	2.00	50.0	33.3	
	27.5°	44.6	1.58	63.4	38.8	
$\text{NO}_3(\text{NH}_4)\cdot 2\text{NO}_3\text{H}$ (Lösung in NO_3NH_4)	27°	45.8	1.50	66.7	40.0	
	23.5°	49.4	1.30	76.8	43.4	
	23°	50.0	1.27	78.7	44.1	
	17.5°	54.0	1.08	92.4	48.0	
	16.5°	54.3	1.07	93.5	48.3	
	$\text{NO}_3(\text{NH}_4)\cdot\text{NO}_3\text{H}$ (labil)	4°	45.8	1.50	66.7	40.0
9.5°		49.4	1.30	76.8	43.4	
11°		51.7	1.19	84.3	45.7	
11.5°		52.7	1.14	87.7	46.7	
12°		54.3	1.07	93.5	48.3	
12°		54.7	1.05	95.1	48.8	
$\text{NO}_3(\text{NH}_4)\cdot\text{NO}_3\text{H}$ (Lösung in NO_3NH_4)	11.5°	57.6	0.93	108.0	51.9	
	$\text{NO}_3(\text{NH}_4)$ (labil)	11.5°	54.0	1.08	92.4	48.0
14.5°		54.3	1.07	93.5	48.3	
» (stabil)		17°	54.7	1.05	95.1	48.8
		26°	55.9	1.00	100.0	50.0
		27°	56.2	0.99	101.0	50.3
		33.5°	57.5	0.95	105.0	51.3
		49°	60.4	0.83	120.0	54.6
		79°	68.1	0.59	168.0	62.7

Verhalten der sauren Ammoniumnitratre gegen Wasser.

Durch Wasser wird das Ammoniumdinitrat zersetzt, das Trinitrat dagegen nicht.

Hydrate der sauren Salze konnten nicht aufgefunden werden.

In folgender Tabelle gebe ich die Löslichkeit des Ammoniumtrinitrates in Wasser wieder.

Bodenkörper	beobachtet	Gramme $\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4$ in 100 g Lösung	Gramme $\text{NO}_3 \text{H}$ in 100 g Lösung	Mol. H_2O auf 1 Mol. $\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4$ bzw. $\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4 \cdot 2\text{NO}_3 \text{H}$	Mol. $\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4$ bzw. $\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4 \cdot 2\text{NO}_3 \text{H}$ auf 100 Mol. H_2O	Mol. $\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4$ in 100 Gesamt-Mol. der Lösung
$\text{NO}_3(\text{NH}_4) \cdot 2\text{NO}_3 \text{H}$	— 8°	34.2	53.9	1.55	64.3	23.0
	2.5°	34.8	54.8	1.33	75.1	23.1
	+ 3°	35.4	55.8	1.11	90.0	24.3
	8.5°	36.0	56.8	0.89	113.0	25.7
	19.5°	37.4	58.9	0.44	225.0	29.0
	25°	38.1	60.0	0.22	450.0	31.0
	(Schmp.)	29.5°	38.8	61.2	0	∞

2. Saure Kaliumnitrate.

Kaliumtrinitrat, $\text{NO}_3\text{K} \cdot 2\text{NO}_3\text{H}$,

wurde hergestellt durch Lösen von 101.6 g Kaliumnitrat in 126.1 g Salpetersäure und Erstarrenlassen in einer Kältemischung. Das Salz krystallisiert in Prismen, die denen des Ammoniumsalzes ähnlich, meist jedoch etwas flacher ausgebildet sind. Es schmilzt bei 22°. Durch Salpetersäure, Wasser, sowie neutrales Salz, von dem die Schmelze jedoch nur verhältnismässig wenig aufnimmt, wird die Schmelztemperatur erniedrigt. Mit neutralem Kaliumnitrat bildet das Trinitrat eine eutektische Mischung von der Zusammensetzung 49.4 pCt. KNO_3 und 50.6 pCt. HNO_3 und mit dem Schmp. 21°. Letzterer wird schon durch geringe Mengen Wasser merkbar herabgedrückt.

Kaliumdinitrat, $\text{NO}_3\text{K} \cdot \text{NO}_3\text{H}$.

Dieses Salz ist bisher noch nicht beschrieben worden. Seine Darstellung bereitete besondere Schwierigkeiten, da es leicht übersättigte Lösungen bildet, stark hygroskopisch ist, schon durch wenig Wasser zersetzt wird und an der Luft schnell verwittert. Die freiwillige Ausscheidung des Kaliumdinitrates, welches zwischen etwa 22° und 28° stabil ist, aus seiner übersättigten Lösung konnte vielfach durch längeres Stehenlassen bei etwa 23° erzielt werden. Sicherer verfuhr man, indem durch starke locale Unterkühlung oder gänzlich Erstarren in einer Kältemischung aus Kohlensäure und Aether ein festes Krystallconglomerat erzeugt, die Masse möglichst rasch über 23° hinaus erwärmt und einige Zeit bei dieser Temperatur stehen gelassen wurde. Durch Zusammenbringen der Componenten in äquimolekularem Verhältnis kann das Salz nicht erhalten werden, da einerseits eine Lösung von der Zusammensetzung des Dinitrates nicht darstellbar ist,

andererseits die vollständige Umwandlung der Mischung in das Din-
nitrat durch beträchtliche Klumpenbildung verhindert wird.

Für die Analyse ist das Salz durch scharfes Absaugen und
rasches Abpressen zwischen Fliesspapier möglichst von der Mutter-
lauge befreit worden:

9.582 g Subst.: 5.816 g KNO_3 .

$\text{NO}_3\text{K} \cdot \text{NO}_3\text{H}$. Ber. KNO_3 61.62. Gef. KNO_3 60.70.

Längeres Trocknen war nicht zulässig, da sich das Salz dabei
zersetzte oder verwitterte.

Das Kaliumdinitrat krystallisirt, wie das entsprechende Ammonium-
salz, in Blättchen. Für die chemische Individualität des Salzes spricht
vor allem die Existenz einer besonderen Curve für die Löslichkeit
desselben in Salpetersäure. Mit dem Trinitrat bildet es eine eutek-
tische Mischung, welche bei 22° schmilzt. Bei $28-29^\circ$ wandelt es
sich in neutrales Salz und saure Lösung um.

Löslichkeit des Kaliumnitrates in Salpetersäure.

Bodenkörper	beob- achtet	Gramme NO_3K in 100 g Lösung	Mol. NO_3H auf 1 Mol. NO_3K	Mol. NO_3K auf 100 Mol. NO_3H	Mol. NO_3K in 100 Gesamt-Mol. der Lösung
$\text{NO}_3\text{K} \cdot 2\text{NO}_3\text{H}$ (stabil; Lösung in Salpetersäure)	-6°	24.4	4.96	20.2	16.8
	$+14^\circ$	32.6	3.32	30.1	23.2
	17°	34.8	3.00	33.3	25.0
	19.5°	37.2	2.71	36.9	27.0
	(Schmp.) 22°	44.5	2.00	50.0	33.3
$\text{NO}_3\text{K} \cdot 2\text{NO}_3\text{H}$ (labil; Lösung in NO_3K)	21.5°	47.8	1.75	57.1	36.3
	21.5°	48.6	1.70	58.8	37.0
	20°	50.9	1.55	64.5	39.2
$\text{NO}_3\text{K} \cdot \text{NO}_3\text{H}$ (labil)	-4°	37.2	2.71	36.9	27.0
	$+16.5^\circ$	41.5	2.00	50.0	33.3
$\text{NO}_3\text{K} \cdot \text{NO}_3\text{H}$ (stabil)	22.5°	47.2	1.80	55.6	35.7
	23.5°	47.8	1.75	57.1	36.3
	25.5°	48.6	1.70	58.8	37.0
	27°	49.4	1.65	60.7	37.8
$\text{NO}_3\text{K} \cdot \text{NO}_3\text{H}$ (labil)	29°	50.1	1.60	62.6	38.5
	30.5°	50.9	1.55	64.5	39.2
NO_3K (labil)	21°	49.4	1.65	60.7	37.8
NO_3K (stabil)	39°	50.9	1.55	64.5	39.2
	50°	51.7	1.50	66.7	40.0

Verhalten der sauren Kaliumnitrate gegen Wasser.

Das Kaliumdinitrat ist, wie bereits erwähnt, gegen Wasser sehr empfindlich; kleinere Mengen werden schon während weniger Minuten durch das aus der Luft aufgenommene Wasser in neutrales Salz und saure Lösung zersetzt.

Das Trinitrat löst sich in wenig Wasser ohne Zersetzung, durch viel Wasser wird es dagegen unter Ausscheidung von neutralem Salz zersetzt. Ich habe diese Erscheinung eingehend studirt, indem ich einer dem Trinitrat in seiner Zusammensetzung entsprechenden Lösung verschiedene Mengen Wasser zufügte und untersuchte, bei welcher Temperatur die darauf ausgeschiedene feste Phase, Mononitrat oder Trinitrat, verschwand. Ein Auftreten von Dinitrat wurde niemals beobachtet. Auch auf feste Hydrate bin ich nicht gestossen.

In folgender Tabelle ist ein Theil der stets übereinstimmenden Versuche zusammengestellt.

Bodenkörper	beobachtet to	Gramme NO_3K in 100 g Lösung	Gramme NO_3H in 100 g Lösung	Gramme H_2O auf 100 g $\text{NO}_3\text{K} \cdot 2\text{NO}_3\text{H}$	Mol. NO_3K (bezw. $\text{NO}_3\text{K} \cdot 2\text{NO}_3\text{H}$) auf 100 Mol. H_2O	Mol. NO_3K in 100 Gesamt-Mol. der Lösung	Mol. H_2O in 100 Gesamt-Mol. der Lösung
$\text{NO}_3\text{K} \cdot 2\text{NO}_3\text{H}$ (Schmp.)	+22°	44.5	55.5	0	∞	33.3	0
	20.5°	44.1	55.0	0.88	901	32.1	3.55
	18°	43.8	54.5	1.76	451	31.0	6.88
	12°	43.0	53.6	3.51	226	29.0	12.9
	6°	42.3	52.7	5.27	150	27.3	18.1
	0°	41.6	51.8	7.03	113	25.7	22.8
NO_3K	12°	41.3	51.4	7.91	100	25.0	24.9
	22°	40.9	51.0	8.79	90.2	24.3	27.0
	40°	39.9	49.8	11.5	68.9	22.5	32.6
	50°	38.7	48.3	14.9	53.1	20.5	38.6
	61°	36.0	44.8	23.7	33.4	16.7	49.9
	62°	35.5	44.2	25.5	31.1	16.1	51.7
	63°	34.5	43.0	29.0	27.3	15.0	54.9
	68°	34.0	42.4	30.8	25.8	14.5	56.4
	62.5°	33.2	41.3	34.3	23.1	13.7	59.0
	60.5°	30.9	39.5	43.9	18.0	11.7	64.9
	56°	27.6	34.4	61.5	12.9	9.51	71.5
	43°	20.8	25.9	114	6.94	5.74	82.8
	17°	11.7	14.6	281	2.82	2.60	92.2
	-5°	5.54	6.91	703	1.13	1.09	96.7

In Figur I (S. 1492) ist das Verhalten des Kaliumtrinitrates gegen Wasser unter Benutzung der beiden letzten Spalten der Tabelle graphisch dargestellt. Man sieht zwei Curven, von denen die eine die Löslichkeit des unzersetzten Trinitrates in Wasser wiedergibt, die andere die

Grenze für das links von ihr gelegene Gebiet der Ausscheidungen von Kaliummononitrat bildet. Durch Wasser kann hiernach aus Verhalten von $\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ gegen Wasser.

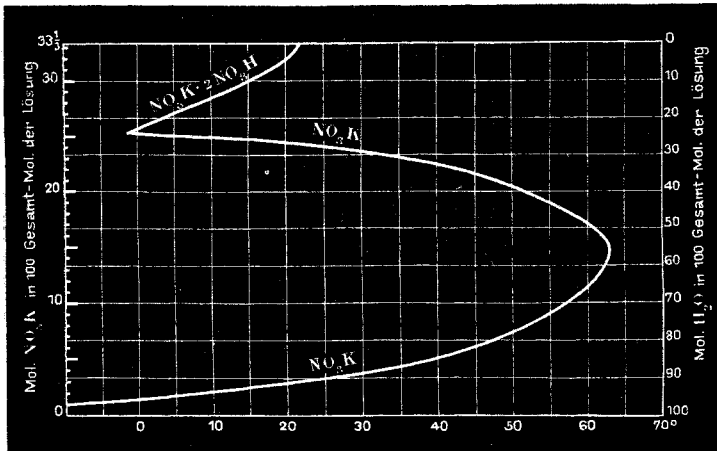


Fig. I.

einer Schmelze des Trinitrates neutrales Salz bis 63° ausgeschieden werden. Der Schnittpunkt beider Curven giebt den eutektischen Punkt für Kalium-Trinitrat und -Mononitrat bei Gegenwart von Wasser wieder. In Berührung mit seiner gesättigten Lösung bleibt das Trinitrat also nur oberhalb ca. 1° unzersetzt. Unterhalb dieser Temperatur ist es als Bodenkörper wässriger Lösungen nur neben neutralem Salz beständig, befindet es sich also in seinem »Umwandlungsintervall«.

Durch Zusatz von Salpetersäure wird sowohl diese Umwandlungstemperatur herabgedrückt, als auch die Menge der Ausscheidung von neutralem Salz vermindert. Ein Zusatz von Letzterem bewirkt natürlich das Gegentheil.

Vergleichende Bemerkungen.

In Figur II (S. 1493) ist die Löslichkeit des Kalium- und des Ammonium-Nitrates und ihrer sauren Salze als Bodenkörper in Salpetersäure, sowie der Trinitrate in Wasser, ähnlich wie bei meinen früheren Untersuchungen nach Molekularprocenten graphisch dargestellt.

Wie man sieht, ist die Löslichkeit in allen Fällen beträchtlich. Sie nimmt mit der Temperatur in steigendem Maasse zu. Bei denjenigen Lösungen, welche durch die rückläufigen Curventheile zum Ausdruck kommen, nimmt allerdings die auf neutrales Salz bezogene Concentration mit steigender Temperatur ab. Es ist dies jedoch nur eine Folge davon, dass die Lösung weniger Salpetersäure enthält als der Zusammensetzung des zugehörigen Bodenkörpers entspricht; that-

sächlich löst sich der Bodenkörper auch in diesem Falle mit der Temperatur zunehmend. Man kann eine solche Lösung darum nicht Löslichkeit des Ammonium- und des Kalium-Nitrates und ihrer sauren Salze in Salpetersäure und der Trinitrate in Wasser.

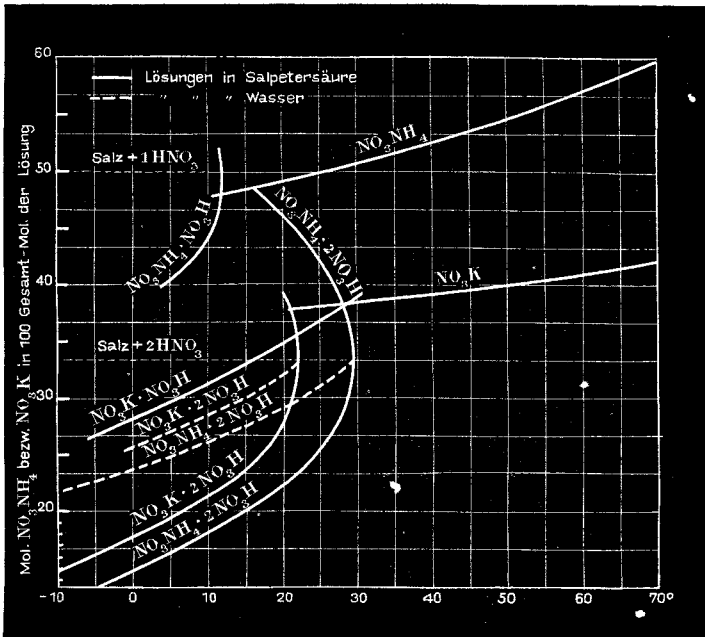


Fig. II.

als Lösung des Bodenkörpers in Salpetersäure ansprechen; besser bezeichnet man sie als wechselseitige Lösung des betreffenden sauren Nitrates in neutralem Salz. Solche rückläufige Curven zeigen die beiden Trinitrate und das Ammoniumdinitrat. Die Schmelzpunkte der Trinitrate sind in der Zeichnung doppelt charakterisirt, nämlich einerseits als Scheitelpunkte von rückläufigen Curven, andererseits als Endpunkte der Linien für die Löslichkeit dieser Salze in Wasser. Im Ganzen genommen, zeigen die Curven einen analogen, fast parallelen Verlauf. Auffallend ist darum, dass die Löslichkeit des Ammoniumtrinitrates in Salpetersäure und in Wasser kleiner, die der übrigen Modificationen grösser ist als die der entsprechenden Kaliumsalze. Infolgedessen zeigen auch die Umwandlungs- und Schmelzpunkte keine allgemeine Regelmässigkeit in ihrer Reihenfolge.

Charlottenburg, den 25. März 1904.