

PHASENDIAGRAMM DES SYSTEMS $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ BEI 100°C J. BALEJ^a und V. G. ŠEVČUK^b^aInstitut für Anorganische Chemie,

Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 160 00 Prag 6,

^bInženerno-strojitel'nij institut, Poltava 11, UdSSR

Eingegangen am 19. Februar 1974

Es wurde das Phasendiagramm des Systems $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 100°C untersucht. Wie festgestellt wurde, entsteht ähnlich wie bei 25°C in der festen Phase eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen, die in die zweite Gruppe der Roozeboomschen Klassifikation gehören, wobei die kongruent kristallisierende Lösung eine dem Molbruch $x_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 0,5$ entsprechende Zusammensetzung aufweist.

Die Phasendiagramme der Alkalimetall- und Ammoniumsulfat enthaltenden Polykomponentensysteme haben neben theoretischer auch praktische Bedeutung, und zwar namentlich für die Isolierung ihrer Komponenten aus ihren verschiedenen technischen Gemischen. Beim System Ammoniumsulfat-Cäsiumsulfat-Wasser wurde bisher die Löslichkeitsisotherme bei 25°C (siehe^{1,2}) und bei 0°C (siehe³) publiziert. Die Angaben hinsichtlich der Zusammensetzung der gesättigten Mischlösungen stimmen bei 25°C auf Grund beider Quellen sehr gut überein; bezüglich der Zusammensetzung der koexistierenden festen Phasen haben Calvo und Simons¹ festgestellt, daß in diesem System eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen entsteht, während Ševčuk² aus seinen Ergebnissen die Existenz reiner, fester Komponenten bei geringem Gehalt an der zweiten Komponente in der gesättigten Lösung deduziert. Von Ušakov³ wird lediglich das Entstehen einer kontinuierlichen Reihe fester Lösungen angeführt, seine Ergebnisse hinsichtlich der Zusammensetzung der gesättigten Lösungen weisen jedoch eine außerordentlich hohe Streuung der Versuchsdaten auf. Auch der von ihm festgestellte Verlauf der die Zusammensetzung der gesättigten Lösung und der koexistierenden festen Phase verbindenden Konoden ist von bei 25°C festgestelltem Verlauf vollständig verschieden. Während sich bei 25°C dieses System auf Grund der Form der Distributionskurve beider Komponenten zwischen der flüssigen und festen Phase in die zweite Gruppe nach Roozeboom⁴ einreicht, wobei die kongruent sich lösende feste Lösung bei dieser Temperatur eine durch den Molbruch $x_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 0,49$ angegebene Zusammensetzung aufweist, zeigt die auf Grund der Daten von Ušakov³ konstruierte Distributionskurve für 0°C im ganzen Konzentrationsbereich nur geringe Abweichungen vom Idealverhalten. Es wurde daher eine

weitere Untersuchung des angeführten Systems bei höheren Temperaturen von uns als nützlich erachtet. Mit Rücksicht auf die geringe Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der einzelnen Komponenten in reinem Wasser^{5,6} wurde daher die Temperatur von 100°C gewählt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind Gegenstand der vorliegenden Mitteilung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagenzien. Zur Löslichkeitsmessung wurden analysenreine Präparate (Lachema, Brno) herangezogen. Ammoniumsulfat wurde vorher noch umkristallisiert, Cäsiumsulfat gelangte ohne weitere Reinigung zur Anwendung.

TABELLE I

Zusammensetzung der gesättigten flüssigen Lösungen und der koexistierenden festen Phasen im System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 100°C

Gesättigte wäßrige Lösung			Zusammensetzung des nassen Rückstandes		Feste Phase		
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Gew. %	Cs_2SO_4 Gew. %	$x_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(1)}^a$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Gew. %	Cs_2SO_4 Gew. %	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Gew. %	Cs_2SO_4 Gew. %	$x_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(s)}$
50,8	0,0	1,000	—	—	100,00	0,00	1,0000
48,07	4,45	0,9667	92,44	1,18	99,00	1,00	0,9963
44,23	11,10	0,9161	85,19	4,77	97,00	3,00	0,9888
39,59	19,44	0,8480	84,87	10,44	90,6	9,4	0,9635
36,50	24,23	0,8049	58,41	19,31	86,9	13,1	0,9478
36,29	24,47	0,8024	63,08	18,90	86,4	13,6	0,9456
32,21	32,11	0,7331	69,5	21,60	82,0	18,0	0,9258
28,85	36,76	0,6825	59,86	26,82	79,3	20,7	0,9117
26,22	41,57	0,6333	44,60	37,05	68,5	31,5	0,8562
25,07	44,21	0,6083	38,96	42,62	60,4	39,6	0,8068
24,67	44,83	0,6011	39,99	42,70	60,0	40,0	0,8042
22,50	48,11	0,5645	41,90	48,30	51,62	48,38	0,7450
19,91	51,71	0,5132	30,35	58,43	37,1	62,9	0,6176
19,87	50,50	0,5187	27,85	55,82	37,5	62,5	0,6217
16,80	53,80	0,4600	21,30	71,75	83,57	16,43	0,3501
11,16	58,68	0,3424	7,27	83,68	5,8	94,2	0,1443
9,52	61,32	0,2983	7,20	76,45	4,08	95,92	0,1043
4,39	64,73	0,1567	4,01	78,80	3,35	96,65	0,0301
0,00	68,70	0,000	—	—	0,00	100,00	0,000

^a $x_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(1)}$ ist lediglich auf den Gesamtgehalt der gelösten Salze bezogen.

Arbeitsgang. Die gesättigten Lösungen wurden durch Rühren einer überschüssigen Menge beider vorher gewogener, reiner, trockener Sulfate mit Wasser während der Dauer von mindestens 24 Stunden in Glaskolben, die in einen bei $100 \pm 0,05^\circ\text{C}$ gehaltenen Thermostaten versenkt waren, hergestellt. Der Schliffdeckel des Kolbens sowie der Rührer waren mit einem mit Glycerol gefüllten hydraulischen Verschuß versehen. Der aus dem Thermostatendeckel herausragende Kolbendeckel wurde zwecks Vermeidung von Dämpfekondensation mittels einer Infralampe erhitzt. Im Kolbendeckel befand sich auch eine Öffnung zur Probenahme der gesättigten Lösung, die während der Gleichgewichtseinstellung geschlossen war. Die Probenahme der gesättigten Lösung wurde durch schnelles Ansaugen über einen vorerwärmten Wattefilter in einem dünnwandigen Röhrchen in ein vorgewärmtes dünnwandiges Kölbchen durchgeführt, das sofort nach der Entnahme der erforderlichen Probemenge mittels Stichflamme in der Weise verschmolzen wurde, daß praktisch keine Änderung der Probezusammensetzung im Kölbchen erfolgte. Die Probe der koexistierenden festen Phase wurde zusammen mit einem Teil der gesättigten Lösung schnell mit einem Löffel in ein Wägegläschen gebracht. Die zum Erreichen des Gleichgewichts nötige Zeitdauer wurde in einigen Fällen mittels Analyse der in mehrstündigen Intervallen entnommenen Proben festgestellt.

Analytischer Teil. Die gewogenen Proben der gesättigten Lösung und der koexistierenden festen Phase, in Form des sog. feuchten Rückstandes, wurden in Meßkolben überführt, aus denen die aliquoten Anteile einerseits zur Bestimmung der Ammoniumionen mittels Titration nach Hanuš⁷, andererseits zur Bestimmung des Gehalts der gelösten Salze nach Verdampfen allen Wassers pipettiert wurden. Von dem Gesamtgewicht der Trockensubstanz wurde die Menge des entsprechenden Ammoniumsulfats subtrahiert und der Rest auf den Cäsiumsulfatgehalt umgerechnet. Dieser analytische Vorgang, der sich schon früher bei ähnlichen untersuchten Phasengleichgewichten in Systemen von Sulfaten und Peroxodisulfaten der Alkalimetalle und des Ammoniums⁸ voll

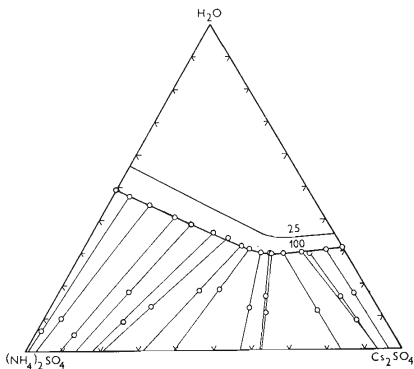


ABB. 1

Phasendiagramm des Systems $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 100°C (eigene Messung) und bei 25°C (siehe¹)

bewährt hatte, erwies sich als weit präziser als die ursprünglich gewählte Cäsiumbestimmung mit Hilfe der Flammenphotometrie. Die Zusammensetzung der trockenen festen Lösung wurde mittels Linearextrapolation nach Schreinemakers⁹ aus dem Schnittpunkt der Geraden, die im Phasendiagramm den Punkt der gesättigten Lösung und den Punkt des sog. feuchten Rückstandes mit der Seite $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ verbindet, ermittelt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Ergebnisse der Zusammensetzung der gesättigten Lösungen mit verschiedenem Gehalt an den einzelnen Komponenten und die Zusammensetzung der mit ihnen koexistierenden festen Phase im trockenen Zustand sind in Tabelle I angeführt. In dieser Tabelle sind auch die Molbrüche des Ammoniumsulfats in den gesättigten Lösungen, bezogen aber nur auf die Gesamtzahl der Mole der gelösten Salze ($x_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(1)}$), und die Molbrüche des Ammoniumsulfats in der trockenen koexistierenden festen Phase ($x_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(s)}$) angeführt. Die Löslichkeit des reinen Ammoniumsulfats in Wasser bei 100°C wurde Tabellen entnommen⁵, die Löslichkeit des reinen Cäsiumsulfats bei dieser Temperatur wurde auf Grund der bisher publizierten, in Tabellen⁶ zusammengetragenen Daten auf Grund der abgeleiteten Korrelationsgleichung in der Form (relative Genauigkeit $\pm 0,3\%$)

$$\log m = -122,9/T + 1,1122, \quad (1)$$

errechnet, wo m die Molalität des Cäsiumsulfats (mol/1000 g H_2O) bedeutet.

Wie aus den in Tabelle I angeführten Ergebnissen ersichtlich ist, stehen mit den gesättigten, verschiedene Mengen beider Sulfate enthaltenden Lösungen feste Lösungen beider Salze mit unbegrenzter Mischbarkeit im Gleichgewicht. Dies bedeutet, daß sich Ammonium und Cäsium in den Sulfaten vollkommen isomorph vertreten können. Diese Tatsache ist dadurch umso begreiflicher, als beide reinen Salze im gleichen kristallographischen System kristallisieren, ihre Elementarzellen in dieselbe Raumgruppe gehören und ihre Gitterkonstanten zahlenmäßig sehr nahe sind^{10,11}.

Wie aus Abb. 1, wo die Löslichkeitsisothermen bei 100°C auf Grund unserer Messungen und bei 25°C auf Grund der früher gefundenen Werte^{1,2} veranschaulicht werden, hervorgeht, ist in beiden Fällen der Charakter der Löslichkeitskurve analog. Zuzufolge des Ausdrucks der Löslichkeit in Gewichtsprozenten besteht die Löslichkeitskurve aus zwei linearen Abschnitten mit verhältnismäßig engem Übergangsbereich, wodurch eine einfache Korrelation der Versuchsdaten mittels empirischer Beziehungen möglich ist. Bei den gesättigten Lösungen mit überwiegendem Ammoniumsulfatgehalt in der festen Phase ($x_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(s)} > 0,5$) kann die Abhängigkeit des Gehalts dieser Komponente in der gesättigten Lösung vom Cäsiumsulfatgehalt durch die Beziehung

$$y = 50,80 - 0,5812 z, \quad (2)$$

die für 100°C bis zum Cäsiumsulfatgehalt in der gesättigten Lösung $z \leq 42$ Gew.% gilt, ausgedrückt werden; demgegenüber kann für die Abhängigkeit des Cäsiumsulfatgehalts in der gesättigten Lösung vom Ammoniumsulfatgehalt im Löslichkeitsbereich mit Cäsiumsulfatüberschuß in der festen Phase die Beziehung

$$z = 68,70 - 0,885 y, \quad (3)$$

die für diese Temperatur bis zum Ammoniumsulfatgehalt $y \leq 20$ Gew.% gilt, abgeleitet werden. Analog können die publizierten Löslichkeitsdaten^{1,2} für 25°C durch die Korrelationsbeziehungen

$$y = 43,41 - 0,5368 z, \quad (4)$$

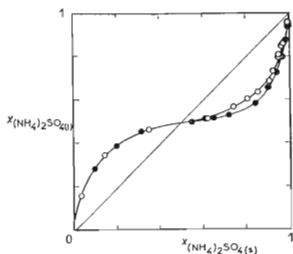


ABB. 2.

Distributionskurve des Ammoniumsulfats zwischen der festen und flüssigen Phase im System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 100°C (\circ) und bei 25°C (\bullet)

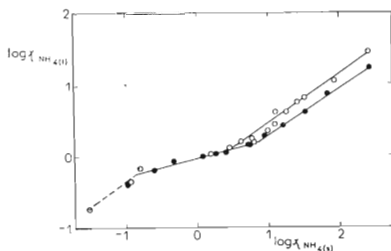


ABB. 3

Abhängigkeit des $\log \chi_{\text{NH}_4(l)}$ versus $\log \chi_{\text{NH}_4(s)}$ im System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 100°C (\circ) und bei 25°C (\bullet)

bzw.

$$z = 64,54 - 0,9259 y, \quad (5)$$

die für den Gehalt an Cäsiumsulfat in gesättigter, wäßriger Lösung $z \leq 46$ Gew.% (Gl. (4)), bzw. an Ammoniumsulfat $y \leq 15,5\%$ (Gl. (5)) gelten, ausgedrückt werden.

Die Distributionskurve (Abb. 2), durch die die verhältnismäßige Verteilung des Ammoniumsulfats zwischen die flüssige und feste Lösung veranschaulicht wird, deutet darauf hin, daß sich dieses System bei 100°C analog verhält wie bei 25°C, es sich also in die zweite Gruppe der Roozeboomschen Klassifikation der Systeme mit festen Lösungen einreihet. Der Einfluß des verhältnismäßig großen Temperaturunterschiedes auf den Verlauf dieser Kurve erweist sich als nur geringfügig, ein Umstand, der gut begreiflich erscheint, da die Angaben hinsichtlich der Elementarzellen der Kristallgitter beider Komponenten sehr nahe sind. Der Schnittpunkt der Distributionskurve mit der Diagonale $x_{\text{NH}_4(1)} = x_{\text{NH}_4(s)}$, der die Zusammensetzung der kongruent sich lösenden festen Lösung bestimmt, wo das Molverhältnis beider Salze in der festen und koexistierenden gesättigten flüssigen Lösung gleich ist, ändert sich bei beiden Temperaturen nicht und ist durch die Zusammensetzung $x_{\text{NH}_4} = 0,49$ gegeben. Der Verlauf der Distributionskurve im Bereich $x_{\text{NH}_4(s)} < 0,49$ ist für beide Temperaturen identisch, im Bereich $x_{\text{NH}_4(s)} > 0,49$ ist er bei 100°C mit dem ersten Bereich symmetrischer als bei 25°C. Im Licht dieser Ergebnisse überrascht daher sehr die Feststellung von Ušakov¹, aus dessen Ergebnissen sich für 0°C ein vollkommen unterschiedlicher Verlauf der Distributionskurve dieses Systems ergibt. Eine Erklärung dieser Unterschiede kann vorläufig auf Grund der bisherigen Versuchsdaten nicht gegeben werden und es scheint vom theoretischen Gesichtspunkt aus zweckvoll, die Löslichkeitsverhältnisse dieses Systems in Temperaturintervallen von 25°–0°C eingehender zu messen.

Von Calvo und Simons¹ wird für den Verlauf der Distributionskurve bei 25°C die Korrelationsgleichung in der Form

$$\log \chi_{\text{NH}_4(1)} = -0,03 + 0,22 \log \chi_{\text{NH}_4(s)}, \quad (6)$$

wobei

$$\chi_{\text{NH}_4(1)} = x_{\text{NH}_4(1)} / (1 - x_{\text{NH}_4(1)}) \text{ und } \chi_{\text{NH}_4(s)} = x_{\text{NH}_4(s)} / (1 - x_{\text{NH}_4(s)}). \quad (7a,b)$$

die im begrenzten Bereich $x_{\text{NH}_4(s)} = 0,25-0,85$ gültig ist, angeführt; hier bezeichnet $x_{\text{NH}_4(1)}$, bzw. $x_{\text{NH}_4(s)}$ die in beiden Fällen nur auf den Gehalt der trockenen Salze bezogenen Molbrüche des Ammoniumsulfats in der flüssigen, bzw. festen Lösung. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, zeigen die Punkte für beide äußeren Zusammensetzungsbereiche beider Phasen eine verhältnismäßig erhebliche Abweichung vom mittleren,

durch die angeführte Gleichung (6) ausgedrückten Teil. Wie aus Abb. 3 weiter hervorgeht, kann durch dieselbe Gleichung (6) der Verlauf der Distributionsabhängigkeit auch für die Temperatur von 100°C , u. zw. im Konzentrationsbereich $x_{\text{NH}_4(s)} = 0,25 - 0,73$, ausgedrückt werden. Die Gestalt der Korrelationsgleichung (6) stützt sich auf die Ableitung auf Grund bestimmter thermodynamischer Vorstellungen von Hill, Durham und Ricci¹², die sie auch überwiegend an den in die erste Gruppe der Roozeboomschen Klassifikation fallenden Systemen überprüften. Es scheint daher, daß für die Systeme der zweiten Roozeboomschen Gruppe, als deren typischer Repräsentant gerade das untersuchte System Ammoniumsulfat-Cäsiumsulfat-Wasser bei 25°C aufgefaßt werden kann, die angeführte Allgemeinform der Gleichung (6) für den Gesamtkonzentrationsbereich nicht genügend zutreffend ist.

Abschließend sprechen wir Dr. J. Eyseltová, Karlsuniversität, Prag, für die wertvollen Bemerkungen zu dieser Arbeit unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Calvo C., Simons E. L.: J. Am. Chem. Soc. 74, 1202 (1952).
2. Ševčuk V. G.: Ž. Neorg. Chim. 13, 1162 (1968).
3. Ušakov J. V.: Ž. Neorg. Chim. 18, 273 (1973).
4. Roozeboom H. W. B.: Z. Physik. Chem. 8, 504 (1891).
5. Seidell A.: *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, 3. Ausg., S. 1122. D. Van Nostrand, New York 1940.
6. *Spravočnik po Rastvorivosti Solevych Sistem*, B. 3, S. 2167. Goschimizdat, Moskau 1961.
7. Čůta F.: *Analytická chemie odměrná*, S. 295. Herausgegeben vom Nakladatelství ČSAV, Prag 1956.
8. Balej J.: *Dissertation*. Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 1966.
9. Schreinemakers F. A. H.: Z. Physik. Chem. 11, 81 (1891); 55, 73 (1906).
10. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Syst. Nr. 23, *Ammonium*, 8. Ausg. S. 262. Verlag Chemie, Berlin 1936.
11. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Syst. Nr. 25, *Caesium*, 8. Ausg., S. 219. Verlag Chemie, Berlin 1938.
12. Hill A. E., Durham G. S., Ricci J. E.: J. Am. Chem. Soc. 62, 2723 (1940).

Übersetzt von K. Grundfest.