

4. Die Löslichkeit von Alkalisulfaten und Alkalicarbonaten in Ammoniak-Wasser-Gemischen

von A. Guyer, A. Bieler und E. v. Orelli.

(6. XII. 39.)

Die bereits veröffentlichten Versuche¹⁾ über die Löslichkeit von Alkalichloriden und Alkalinitraten in Ammoniak-Wasser-Gemischen wurden in entsprechender Weise auch mit den Alkalisulfaten und Alkalicarbonaten durchgeführt. Es handelt sich dabei im Gegensatz zu den Chloriden und Nitraten um Salze, die in reinem flüssigem Ammoniak praktisch unlöslich sind; ferner sind bei den Sulfaten und Carbonaten keine Ammoniakate bekannt, welche, wie z. B. beim Natriumchlorid, Knickpunkte in den Löslichkeitskurven ergeben.

Von den erwähnten Salzen wurde zuerst das Natriumsulfat von *Jakowkin*²⁾ auf seine Löslichkeit in Lösungen von 5—35 g Ammoniak in 100 g Wasser untersucht. Es wurde dabei gefunden, dass die Löslichkeit nur wenig von der Temperatur abhängt, dass sie hingegen schon bei geringen Ammoniak-Konzentrationen stark vermindert wird. *Belopolski* und Mitarbeiter³⁾ bestätigen diese Ergebnisse und führten Löslichkeitsbestimmungen von Natrium- und Ammoniumsulfat in grössern Konzentrationsbereichen der Ammoniak-Wasser-Gemische durch. Bei höhern Ammoniak-Konzentrationen zeigte sich eine starke Angleichung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen. Der Zweck dieser Untersuchungen war die Ausarbeitung von Methoden für das Aussalzen der Sulfate aus ihren wässrigen Lösungen, sowie die Gewinnung von wasserfreiem Natriumsulfat aus Glaubersalz.

Über Natriumcarbonat liegen Löslichkeits-Isothermen in Ammoniak-Wasser-Gemischen bei 0—20° von *Achumow* und *Jeserowa*⁴⁾ vor, welche eine stark aussalzende Wirkung des Ammoniaks auf Natriumcarbonat in wässrigen Lösungen feststellten.

Die nachstehend beschriebenen Versuche geben einen vollständigen Überblick über die Löslichkeit der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsulfate der Schwefelsäure und Kohlensäure in Ammoniak-Wasser-Gemischen bei Konzentrationen von 0—100 % Ammoniak und im Temperaturbereich von + 20° bis — 30°.

¹⁾ *Guyer, Bieler und Schmid*, *Helv.* **17**, 1530 (1934).

²⁾ U.S.S.R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 214. *Transact. Inst. Appl. Chem.* Nr. 8, 5—13 (1927).

³⁾ *Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem.* **4**, 569, 576 (1931); **5**, 293 (1932).

⁴⁾ *Chem. J., Ser. B., J. angew. Chem.* **9**, 1173 (1936).

Die Methoden der Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeitsbestimmungen in verdünnten Ammoniaklösungen wurden unter gutem Rühren in weiten Reagensgläsern mit Quecksilber-Verschluss ausgeführt. Die gesättigte Lösung wurde zur Klärung stehen gelassen und davon eine bestimmte Menge zur Analyse abpipettiert. Diese Methode ist je nach der angewandten Temperatur für Konzentrationen von 30—60 % Ammoniak anwendbar.

Für die unter Druck ausgeführten Versuche mit hochkonzentrierten Ammoniak-Lösungen wurde zuerst eine früher beschriebene Apparatur¹⁾, dann eine solche mit verbesserter Konstruktion²⁾ benützt. Diese besteht aus einem gut eingeschliffenen eisernen Durchgangshahn, der auf der einen Seite mit dem Lösungsgefäss aus Jenaer Glas verkittet ist und auf der andern Seite ein Gewinde zum Anschluss der Filtriervorrichtung trägt. Von vielen untersuchten Bindemitteln bewährte sich für die Verbindung zwischen Eisenhahn und Glas ein Brei von wasserfreiem Glycerin und feingepulvertem Bleioxyd, der zu einer steinharten ammoniakbeständigen Masse wird.

Das Salz wird zusammen mit dem Wasser in das Lösungsgefäss eingefüllt und darin nach Abkühlung und Anschluss an eine Ammoniak-Destillationsapparatur die gewünschte Menge Ammoniak kondensiert. Das Gefäss wird geschlossen und im Thermostaten längere Zeit bei der Versuchstemperatur geschüttelt. Dann wird ein zweites Gefäss mit einer Doppelmutter, die das auf einem Drahtnetz liegende Papierfilter enthält, an das Gewinde am Eisenhahn angeschlossen, das Ganze im Thermostaten umgestülpt, die Lösung nach Öffnen des Hahns filtriert und nach bekannten Methoden analysiert.

Natriumsulfat.

Die Löslichkeits-Isothermen (Fig. 1) lassen sich im gesamten Konzentrationsbereich von 0—100 % Ammoniak deutlich in drei Abschnitte einteilen. Die Abgrenzung dieser Abschnitte ist umso deutlicher, je höher die Temperatur ist, während bei Temperaturen unter 0°, bei denen die Wasserlöslichkeit des Natriumsulfats nur gering ist, eher ein allmählicher Übergang erfolgt. Die Löslichkeit nimmt bis zu einer Konzentration von ca. 25 % Ammoniak sehr rasch ab, bleibt im Bereich von 25—75 % Ammoniak nahezu unverändert und sinkt dann gleichmässig bis Null ab. Aus der unveränderten Löslichkeit in einem grossen Konzentrationsbereich ergibt

¹⁾ *Guyer, Bieler und Schmid*, *Helv.* **17**, 1530 (1934).

²⁾ Über genaue Beschreibung der Apparatur, der Arbeits- und Analysemethoden, sowie das umfangreiche Zahlenmaterial über die Löslichkeitsbestimmungen vgl. *Diss. v. Orelli*, E.T.H. Zürich, 1940.

sich, dass man beim Aussalzen von Natriumsulfat mit einer Ammoniak-Konzentration von ca. 25 % denselben Effekt erzielt wie mit einer solchen von 75 %. Der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit wird umso geringer, je höher die Ammoniak-Konzentration ist. Die geringste Löslichkeit wurde bei -10° beobachtet.

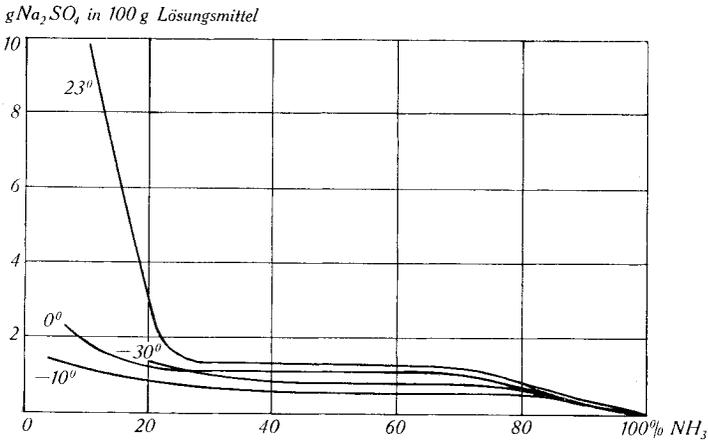


Fig. 1.

Löslichkeit von Natriumsulfat in Ammoniak-Wasser-Gemischen.

Kaliumsulfat.

Die bei den Versuchen mit Natriumsulfat gemachten Beobachtungen treffen im allgemeinen auch für Kaliumsulfat (Fig. 2) zu. Bei diesem ist der Konzentrationsbereich, in welchem die Löslichkeit unverändert bleibt, noch grösser und erstreckt sich von 20 bis über 80 % Ammoniak. Der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit ist noch geringer als bei Natriumsulfat. Die geringste Löslichkeit wurde ebenfalls bei -10° festgestellt.

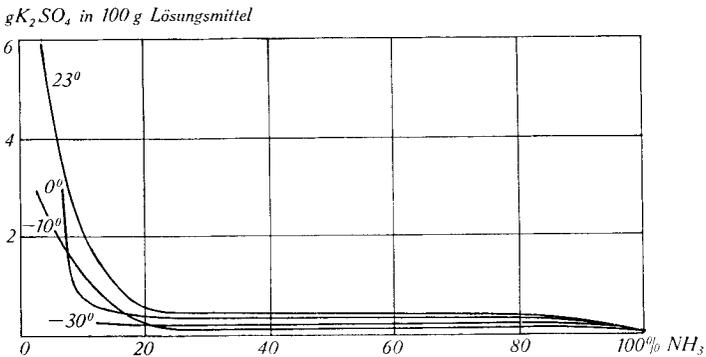


Fig. 2.

Löslichkeit von Kaliumsulfat in Ammoniak-Wasser-Gemischen.

Ammoniumsulfat.

Beim Ammoniumsulfat (Fig. 3) fällt im Vergleich zu Natrium- und Kaliumsulfat vor allem der Verlauf der Löslichkeits-Isotherme bei 23° auf. Die Löslichkeit sinkt bis zu einer Ammoniak-Konzentration von ca. 60% ziemlich gleichmässig. Bei Temperaturen von 0° und tiefer verhält sich die Löslichkeit hingegen sehr ähnlich derjenigen der Alkalisulfate.

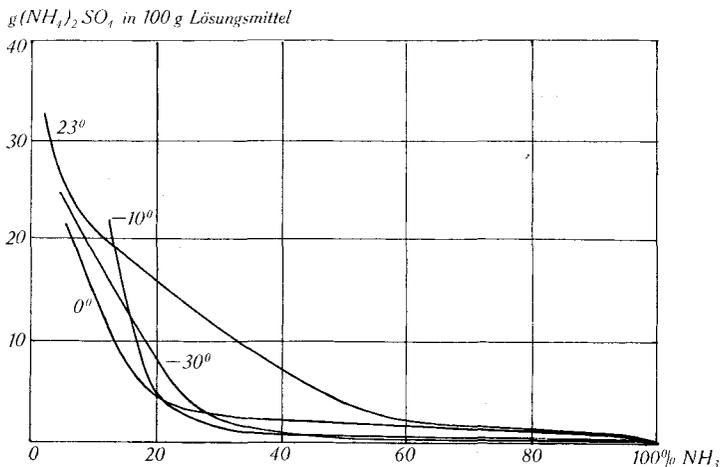


Fig. 3.

Löslichkeit von Ammoniumsulfat in Ammoniak-Wasser-Gemischen.

Natriumcarbonat.

Natriumcarbonat (Fig. 4) verhält sich in bezug auf seine Löslichkeit in Ammoniak-Wasser-Gemischen dem Natriumsulfat auffallend ähnlich, indem ebenfalls durch verhältnismässig geringe Ammoniak-Mengen eine starke Abnahme der Löslichkeit erfolgt, worauf ein

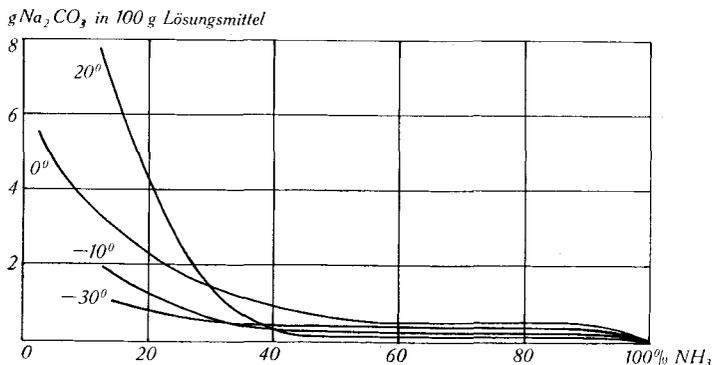


Fig. 4.

Löslichkeit von Natriumcarbonat in Ammoniak-Wasser-Gemischen.

Zustand eintritt, der sich mit steigender Ammoniakkonzentration nicht mehr wesentlich ändert. Die Abnahme der Löslichkeit erfolgt jedoch beim Natriumcarbonat bis zu einer Konzentration von ca. 40% Ammoniak, worauf sie bis zu einer Konzentration von über 90% Ammoniak annähernd konstant bleibt.

Kaliumcarbonat.

Kaliumcarbonat ist eines jener anorganischen Salze, deren ammoniakhaltigen wässrigen Lösungen bei gewissen Ammoniak-Konzentrationen Entmischungerscheinungen zeigen. Es bildet sich eine obere Schicht, welche die Hauptmenge des Ammoniaks enthält und eine untere, die aus einer konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat besteht. Diese Entmischungerscheinungen und die Zusammensetzung der Schichten wurden bereits von *Jänecke*¹⁾ sowie von *Applebey* und *Leishman*²⁾ eingehend untersucht. Bei den vorliegenden Versuchen wurden daher nur die einheitlichen Lösungen von Kaliumcarbonat in Ammoniak-Wasser-Gemischen berücksichtigt, deren Isothermen in Fig. 5 ausgezogen sind. Unter Berücksichtigung der mehrfach grössern Löslichkeit nehmen die Isothermen von Kaliumcarbonat einen ähnlichen Verlauf wie diejenigen von Kaliumsulfat einerseits und von Natriumcarbonat andererseits. Ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber diesen Salzen liegt nur darin, dass Ammoniak-Konzentrationen bis zu ca. 10% die Löslichkeit des Kaliumcarbonats nicht wesentlich reduzieren.

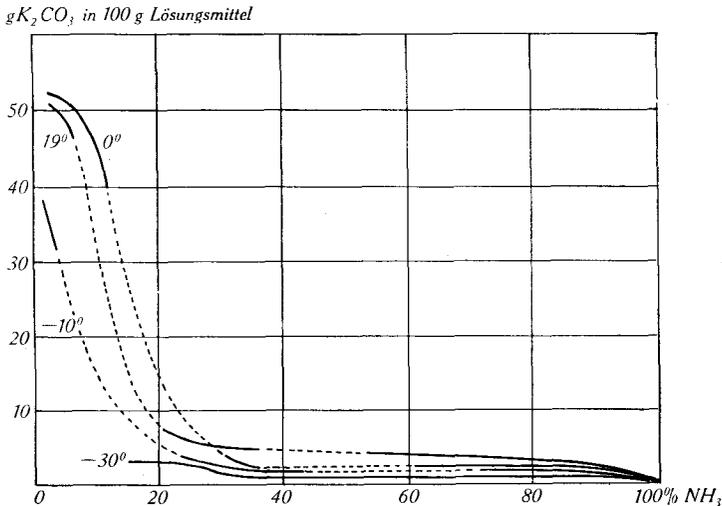


Fig. 5.

Löslichkeit von Kaliumcarbonat in Ammoniak-Wasser-Gemischen.

¹⁾ Z. El. Ch. 33, 518 (1927).

²⁾ Soc. 1932, 1603.

Ammoniumcarbonat.

Die Löslichkeits-Isothermen des Ammoniumcarbonats (Fig. 6) unterscheiden sich von denjenigen der bereits beschriebenen Salze durch auffallende Unregelmässigkeiten. Diese sind darauf zurückzuführen, dass Ammoniumcarbonat in wässrig-ammoniakalischen Lösungen im Gleichgewicht mit andern Salzen, wie Ammoniumcarbamat, Ammoniumcarbonat, Doppelsalzen und Sesquicarbonaten,

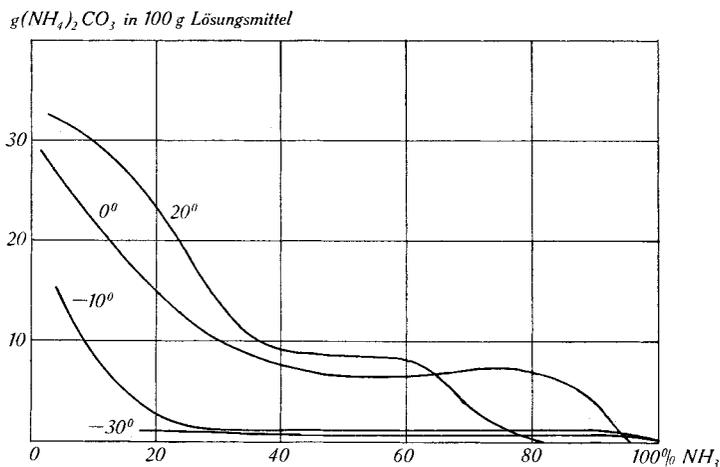


Fig. 6.

Löslichkeit von Ammoniumcarbonat in Ammoniak-Wasser-Gemischen.

steht. Es handelt sich um ein System $CO_2-NH_3-H_2O$, bei welchem sich für jedes Ammoniak-Wasser-Gemisch eine bestimmte Löslichkeit von Kohlendioxyd ergibt. Bei den vorliegenden Versuchen wurde ohne Berücksichtigung der verschiedenen Gleichgewichte das gelöste Kohlendioxyd als Ammoniumcarbonat berechnet, woraus sich die Möglichkeit ergibt, Vergleiche mit andern Ammoniumsalzen zu ziehen. Die Löslichkeits-Isothermen des Ammoniumcarbonats bei -10° und -30° unterscheiden sich nur wenig von denjenigen der Alkalicarbonate. Hingegen zeigt der unregelmässige Verlauf der Isothermen bei 0° und 20° deutlich den Einfluss anderer Salze. Bis zu einer Konzentration von ca. 40% Ammoniak ist ähnlich wie beim Ammoniumsulfat eine regelmässige Abnahme der Löslichkeit festzustellen. Diese beträgt jedoch bei Konzentrationen von ca. 40 bis 70, bzw. 80% Ammoniak immer noch 5—10% und sinkt erst bei sehr hohen Ammoniak-Konzentrationen rasch ab.

Techn. Chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich.