

b) 2-proz. Lösung.

2 g Desoxy-corticosteron- β -*d*-glucosid wurden wie bei a) in 100 cm³ einer 10-proz. wässrigen Glycerinlösung aufgenommen. Die Lösung füllte man in Ampullen ab und sterilisierte sie bei 100°. Die so erhaltenen übersättigten Lösungen waren bei 20° während der über mehrere Monate sich erstreckenden Beobachtungszeit haltbar. Übrigens lässt sich ausgefallenes Glucosid durch Erhitzen der Ampullen wieder ohne weiteres in Lösung bringen.

Die Analysen und Drehungen wurden unter der Leitung von Hrn. Dr. *Gysel* in unserer analytischen Abteilung ausgeführt.

Wissenschaftliche Laboratorien der Ciba in
Basel, Pharmazeutische Abteilung.

27. Lösungsgleichgewichte in wässrigen Systemen.

(I. Mitteilung)

Das System K—NH₄—Na—Cl—NO₃—H₂O bei 20°

von H. Schütze, T. Piechowicz und B. Wahl.

(28. XII. 42.)

Die Umsetzung von Sylvinit mit Ammoniumnitrat, die in den letzten Jahren viel bearbeitet worden ist¹⁾, erfolgt in Lösungen, die in der Hauptsache 5 Ionen: K⁺, NH₄⁺, Na⁺, Cl⁻ und NO₃⁻ enthalten. Die für diese Umsetzung wichtigen Gleichgewichte sind bis heute nicht bekannt, dagegen sind die binären und ternären Randsysteme alle eingehend untersucht worden²⁾. Auch für die reziproken Salzpaare KCl + NH₄NO₃ = KNO₃ + NH₄Cl und KCl + NaNO₃ = KNO₃ + NaCl liegen mehrere Gleichgewichtsbestimmungen vor²⁾. Das reziproke Salzpaar NH₄Cl + NaNO₃ = NH₄NO₃ + NaCl ist von *E. Rengade*³⁾ bei 15° und 20° und von *Frl. Wurmser*⁴⁾ bei 100° untersucht worden; die Isothermen bei 15° und 20° stimmen jedoch nicht gut überein⁵⁾. In der vorliegenden Arbeit wurden daher die Gleich-

¹⁾ *Chemieverfahren* G.m.b.H., D.R.P. 579 649 (1930); *J. Aichenbaum*, F.P. 703 319 (1930); *I. G. Farbenindustrie A.G.*, F.P. 754 095 (1933); *T. Kuczynski* und *T. Piechowicz*, Poln.P. 24 786 (1935); *T. Kuczynski*, Poln.P. 24 870 (1936) und 25 519 (1936); *Soc. d'Etudes pour la Fabr. et l'Emploi des Engr. Chim.*, D.R.P. 711 538 (1937); *Office Nat. Ind. de l'Azote*, F.P. 852 210 (1938); s. auch *T. Piechowicz*, *Przeglad Chem.* **1**, 232 (1937); *J. Zaba*, *Przeglad Chem.* **1**, 235 (1937); *T. Kuczynski*, *Atti X° Congr. Int. Chim. Rom 1938*, Vol. II, 308; *Przemysl Chem.* **22**, 421 (1938).

²⁾ Die sehr umfangreiche Literatur ist in *Gmelin's Handbuch* und in den *International Critical Tables*, Bd. IV, zusammengestellt.

³⁾ *Chim. Ind.* **7**, 300 T (1922); *C. r.* **172**, 345 (1921); *Rev. Mét.* **18**, 147 (1921).

⁴⁾ *C. r.* **174**, 1466 (1922).

⁵⁾ *Gmelin's Handbuch*, 8. Aufl., Bd. **23** (Ammonium), 473.

gewichte in diesem Salzpaar nochmals untersucht und ferner alle noch fehlenden monovarianten Punkte bestimmt, um die vollständige Isotherme des Systems zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Die Salze wurden mit dem Lösungswasser in kleinen Rundkolben, die sich in einem Wasserthermostaten (Temperaturkonstanz $\pm 0,1^\circ$) befanden, bis zur Erreichung der Sättigung (ca. 24 Stunden) intensiv gerührt. Die Proben wurden mit einer Pipette mit Wattefilter entnommen und in üblicher Weise analysiert.

Die Bestimmung des Bodenkörpers erfolgte mikroskopisch und zwar nach einer Methode, die bereits früher (*Piechowicz*) ausgearbeitet worden war. Diese Methode besteht in der Anwendung der gesättigten Salzlösungen als Reagenzien, welche die Bestandteile eines Salzgemisches erkennen lassen.

Wenn in einem Salzgemisch z. B. Kaliumchlorid und Natriumchlorid nebeneinander vorhanden sein können, bringt man eine kleine Probe auf den Objektträger und versetzt mit einem Tropfen gesättigter Kaliumchloridlösung. Wenn sich darin alles auflöst, was im Mikroskop bequem beobachtet werden kann, so ist in der Probe nur Natriumchlorid vorhanden. Bleibt dagegen etwas Salz ungelöst, so muss es Kaliumchlorid sein. Um in diesem Falle noch die Anwesenheit des Natriumchlorids festzustellen, versetzt man eine zweite

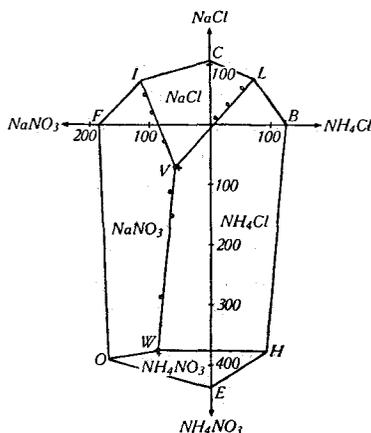


Fig. 1.

Das System $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{NaNO}_3$ (Mole Salz/1000 Mole H_2O).

+ Bestimmungen von *Rengade*.

o neue Bestimmungen.

Probe mit gesättigter Natriumchloridlösung. Löst sich jetzt alles auf, dann enthält die Probe nur KCl , im anderen Falle sind beide Chloride vorhanden. In manchen Fällen kann man auch eine Um-

setzung auf dem Objektträger ausführen. Z. B. reagiert ein KCl-NaCl-Gemisch mit einer an NaCl und NaNO₃ gesättigten Lösung versetzt, unter Ausscheidung von KNO₃-Krystallen, die sich von den NaCl-Krystallen sehr leicht unterscheiden lassen. Diese Methode liefert stets sehr rasch zuverlässige Resultate und ist besonders zur Untersuchung der komplizierten, drei oder vier Salze enthaltenden Bodenkörper geeignet.

In dem reziproken Salzpaar NH₄Cl + NaNO₃ = NH₄NO₃ + NaCl wurden nicht nur die beiden monovarianten Punkte V und W, sondern auch mehrere Punkte auf den Zweisalzzlinien NaCl—NaNO₃, NH₄Cl—NaCl und NH₄Cl—NaNO₃ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt, während in Fig. 1 die Sättigungsfelder nach der Methode von Löwenherz dargestellt wurden. Die gefundenen Gleichgewichtswerte stimmen gut mit den Angaben von Rengade (loc. cit.) für 20° überein.

Tabelle I.

Lösung	Bodenkörper	Mole/1000 Mole H ₂ O			
		NH ₄ '	Na'	Cl'	NO ₃ '
	NaCl+ NaNO ₃	34,5	198,1	86,2	146,4
	NaCl+ NaNO ₃	69,8	189,8	93,1	166,5
	NaCl+ NaNO ₃	134,5	184,2	107,2	211,5
	NH ₄ Cl+ NaCl	82,9	95,3	146,6	31,6
	NH ₄ Cl+ NaCl	99	108	140	67
	NH ₄ Cl+ NaCl	121	125	131	115
	NH ₄ Cl+ NaNO ₃	221	178	109	290
	NH ₄ Cl+ NaNO ₃	252	166	101	317
	NH ₄ Cl+ NaNO ₃	371	165	81	455
V	NH ₄ Cl+ NaCl+ NaNO ₃	184	178	116	246
W	NH ₄ Cl+ NH ₄ NO ₃ + NaNO ₃	465	177	90	552

Die Zusammensetzung der anderen monovarianten Lösungen ist in Tabelle II angegeben. Durch die Bestimmung der Punkte P und Q sind die Gleichgewichte in beiden quaternären Systemen KCl—NH₄Cl—NaCl—H₂O und KNO₃—NH₄NO₃—NaNO₃—H₂O vollständig festgestellt worden. (Fig. 2 und 3.)

Das ganze System K—NH₄—Na—Cl—NO₃—H₂O ist in Fig. 4 in einem dreieckigen Prisma dargestellt. Die Lösungen X und Y sind inkongruent, die Lösung Z kongruent gesättigt.

Das Diagramm (Fig. 4) besteht aus 2 Dreiecken und 3 Quadraten. Jedes Dreieck stellt die Lösungen der 3 Salze mit einem gemeinsamen Anion dar, z. B. Dreieck ABC entspricht den Lösungen, die als Anion nur Cl' enthalten. Jeder Punkt des Dreiecks stellt die Zusammensetzung einer gesättigten Lösung in Mol-Prozenten bezogen

auf die wasserfreien Salze dar; der Wassergehalt der Lösung wird dabei nicht berücksichtigt. Man setzt daher $K \cdot + NH_4 \cdot + Na \cdot = 100$ (oder $KCl + NH_4Cl + NaCl = 100$, da Prozentgehalt $K \cdot =$ Prozentgehalt KCl). Dasselbe gilt in bekannter Weise auch für die Darstellung der reziproken Salzpaare in den Quadraten. Im Quadrat ABED liegen z. B. auf einer Linie parallel AB alle Punkte von der gleichen Zusammensetzung $NO_3' : (Cl' + NO_3')$ und auf einer Linie parallel AD sämtliche Punkte von der gleichen Zusammensetzung $NH_4' : (K \cdot + NH_4 \cdot)$.

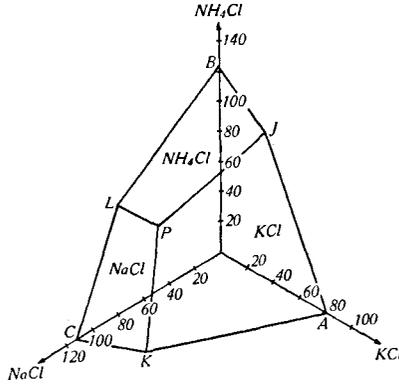


Fig. 2.

Das System $NH_4Cl-KCl-NaCl$ (Mole Salz/1000 Mole H_2O).

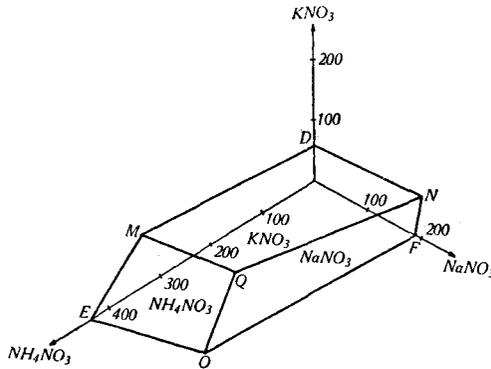


Fig. 3.

Das System $KNO_3-NaNO_3-NH_4NO_3$ (Mole Salz/1000 Mole H_2O).

Um die Lage eines beliebigen Punktes im Innern des Prismas zu finden, konstruiert man ein den ABC- und DEF-Flächen paralleles Dreieck, dessen Abstand von ABC durch das Verhältnis $NO_3' : (Cl' + NO_3')$ gegeben wird. In diesem Dreieck findet man den verlangten Punkt aus dem Verhältnis $K \cdot : NH_4 \cdot : Na \cdot$. Zur Konstruktion eines solchen Diagrammes ist es natürlich notwendig, die in den Tabellen angegebenen Zahlen entsprechend umzurechnen.

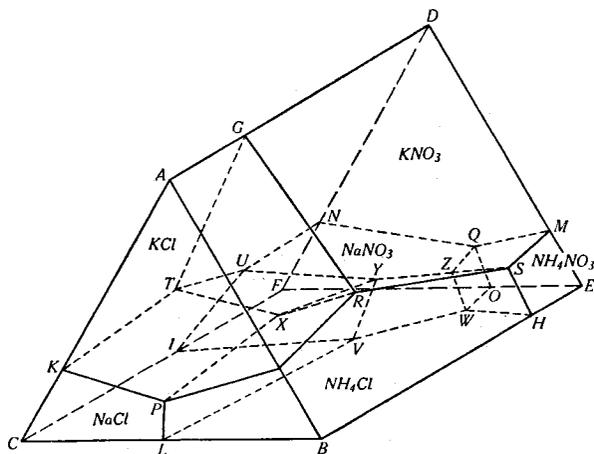


Fig. 4.
Das System K'—NH₄'—Na'—Cl'—NO₃'—H₂O.

Tabelle II.

Lösung	Bodenkörper	Mole/1000 Mole H ₂ O				
		K'	NH ₄ '	Na'	Cl'	NO ₃ '
P	KCl + NH ₄ Cl + NaCl	26,1	66,9	73,1	166,1	—
Q	KNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + NaNO ₃ . . .	91	320	160	—	571
X	KCl + NH ₄ Cl + NaCl + KNO ₃ . . .	65,6	99,7	104,6	158,7	111,2
Y	NH ₄ Cl + NaCl + NaNO ₃ + KNO ₃ .	80	202	181	114	349
Z	NH ₄ Cl + KNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + NaNO ₃	95	415	172	100	582

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

28. Lösungsgleichgewichte in wässrigen Systemen.

(2. Mitteilung)

Das System K—NH₄—Na—Cl—HCO₃—H₂O bei 20°

von H. Schütze, T. Piechowicz und W. Pustelnik.

(28. XII. 42.)

Von den sog. Randsystemen sind ausser den binären auch folgende ternäre Systeme bekannt: KCl—NH₄Cl—H₂O, KCl—NaCl—H₂O, NH₄Cl—NaCl—H₂O¹⁾, KCl—KHCO₃—H₂O²⁾, NH₄Cl—NH₄HCO₃

¹⁾ Zusammenstellung der Literatur in *Gmelin's Handbuch* und in den *International Critical Tables* Bd. IV.

²⁾ R. Paris und P. Mondain-Monval, *Bl.[5]5*, 1142 (1938); G. Gloss, *Diss.* Berlin 1938.