

Fig. 4.
Das System $K'-NH_4'-Na'-Cl'-NO_3'-H_2O$.

Tabelle II.

Lösung	Bodenkörper	Mole/1000 Mole H_2O				
		K'	NH_4'	Na'	Cl'	NO_3'
P	$KCl + NH_4Cl + NaCl$	26,1	66,9	73,1	166,1	—
Q	$KNO_3 + NH_4NO_3 + NaNO_3$. . .	91	320	160	—	571
X	$KCl + NH_4Cl + NaCl + KNO_3$. . .	65,6	99,7	104,6	158,7	111,2
Y	$NH_4Cl + NaCl + NaNO_3 + KNO_3$.	80	202	181	114	349
Z	$NH_4Cl + KNO_3 + NH_4NO_3 + NaNO_3$	95	415	172	100	582

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

28. Lösungsgleichgewichte in wässrigen Systemen.

(2. Mitteilung)

Das System $K-NH_4-Na-Cl-HCO_3-H_2O$ 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: $KCl-NH_4Cl-H_2O$, $KCl-NaCl-H_2O$, $NH_4Cl-NaCl-H_2O$ ¹⁾, $KCl-KHCO_3-H_2O$ ²⁾, $NH_4Cl-NH_4HCO_3$

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.

—H₂O, NaCl—NaHCO₃—H₂O¹⁾, KHCO₃—NaHCO₃—H₂O²⁾, NH₄HCO₃—NaHCO₃—H₂O¹⁾ und ferner das reziproke Salzpaar NH₄Cl + NaHCO₃ = NH₄HCO₃ + NaCl¹⁾. Die Zusammensetzung der Lösungen, die alle 5 Ionen enthalten, wurde teilweise von *Jatlow*³⁾ untersucht. Um jedoch die ganze Isotherme des Systems K—NH₄—Na—Cl—HCO₃—H₂O aufstellen zu können, war es notwendig noch einige weitere Gleichgewichte zu bestimmen.

Die Versuchsmethodik war im wesentlichen dieselbe, wie sie bereits früher angegeben wurde⁴⁾. Wegen der Zersetzlichkeit der Hydrogencarbonate wurden aber die Proben in einem Kolben mit Quecksilberverschluss unter ständigem Durchleiten von Kohlendioxyd gerührt und die Lösungen zur Analyse nicht in die Pipette gesaugt, sondern mit Druckluft eingepresst. Die untersuchten Gleichgewichte beziehen sich daher auf die mit Kohlendioxyd unter Atmosphärendruck gesättigten Lösungen.

Die Zusammensetzung der Neubestimmten monovarianten Lösungen gibt Tabelle I an:

Tabelle I.

Lösung	Bodenkörper	Mole/1000 Mole H ₂ O				
		K'	NH ₄ '	Na'	Cl'	HCO ₃ '
M	KHCO ₃ + NH ₄ HCO ₃	53,5	34,3	—	—	87,8
Q	KHCO ₃ + NH ₄ HCO ₃ + NaHCO ₃	51,9	34,4	11,1	—	97,4
R	KCl + KHCO ₃ + NH ₄ HCO ₃	84,4	48,1	—	88,3	44,2
S	KCl + NH ₄ Cl + NH ₄ HCO ₃	47,3	117,2	—	143,5	21,0
T	KCl + KHCO ₃ + NaHCO ₃	72,4	—	27,1	69,1	30,4
U	KCl + NaCl + NaHCO ₃	36,0	—	93,0	126,6	2,4
X	KCl + NH ₄ Cl + NaCl + NaHCO ₃	27,0	70,3	74,8	167,1	5,0
Y	KCl + NH ₄ Cl + NH ₄ HCO ₃ + NaHCO ₃	45,8	106,9	19,6	148,6	23,7
Z	KCl + KHCO ₃ + NH ₄ HCO ₃ + NaHCO ₃	76,5	50,7	12,8	92,9	47,1

Fig. 1 stellt die Gleichgewichtsverhältnisse im ternären System KHCO₃—NH₄HCO₃—H₂O und im quaternären System KHCO₃—NH₄HCO₃—NaHCO₃—H₂O dar. Im reziproken Salzpaar KCl + NH₄HCO₃ = KHCO₃ + NH₄Cl (Fig. 2) sind 2 Dreisalzpunkte R und S neu bestimmt worden. Die Lösung R ist inkongruent, S kongruent gesättigt; KCl und NH₄HCO₃ bilden das stabile Salzpaar.

¹⁾ *Fedotieff*, Z. physikal. Ch. **49**, 162 (1904); *Toporescu*, C. r. **174**, 870 (1922), **175**, 268 (1922).

²⁾ *N. E. Oglesby*, Am. Soc. **51**, 2352 (1929); *A. E. Hill* und *S. B. Smith*, Am. Soc. **51**, 1630 (1929).

³⁾ *W. S. Jatlow*, J. chim. promyschl. **7**, 752 (1930); C. **1930**, II, 2933.

⁴⁾ *Helv.* **26**, 233 (1943).

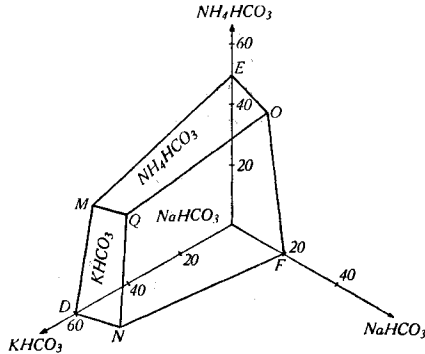


Fig. 1.

Das System NH_4HCO_3 — NaHCO_3 — KHCO_3 (Mole Salz/1000 Mole H_2O).

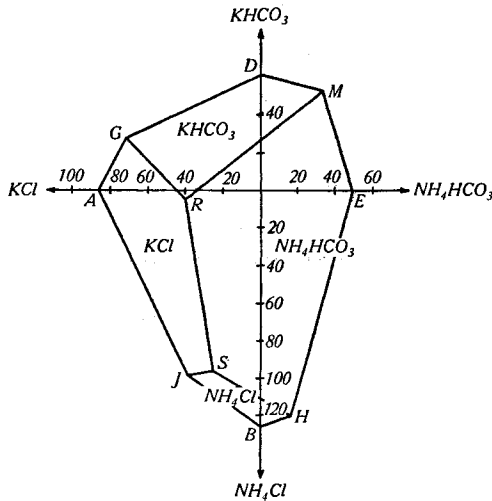


Fig. 2.

Das System KHCO_3 — NH_4HCO_3 — NH_4Cl — KCl (Mole Salz/1000 Mole H_2O).

Im reziproken Salzpaar $\text{KCl} + \text{NaHCO}_3 = \text{KHCO}_3 + \text{NaCl}$ (Fig. 3) sind beide monovarianten Lösungen kongruent; KCl und NaHCO_3 bilden das stabile Salzpaar.

Das ganze doppelt-ternäre System ist in Fig. 4 nach der früher beschriebenen Methode¹⁾ dargestellt. Die Lösungen X und Y sind kongruent, Z inkongruent gesättigt.

Die Herstellung von Kaliumhydrogencarbonat durch doppelte Umsetzung von Kaliumchlorid mit Ammoniumhydrogencarbonat ist mehrmals in der Literatur erwähnt worden, und zwar in dem Sinne, dass diese Umsetzung im Prinzip möglich ist und analog dem Solvayprozess verläuft. Die nunmehr festgelegten Gleichgewichtsverhältnisse geben jetzt die Möglichkeit, die Aussichten eines solchen Pro-

¹⁾ Helv. 26, 233 (1943).

zesses auch quantitativ zu überblicken. Man kann aus der Zusammensetzung der Lösung R berechnen, dass die Ausbeute bei der Umsetzung für K' ca. 4,5% und für HCO₃' ca. 8% beträgt. Diese Zahlen beweisen tatsächlich, dass diese Umsetzung keine technische Anwendung finden kann.

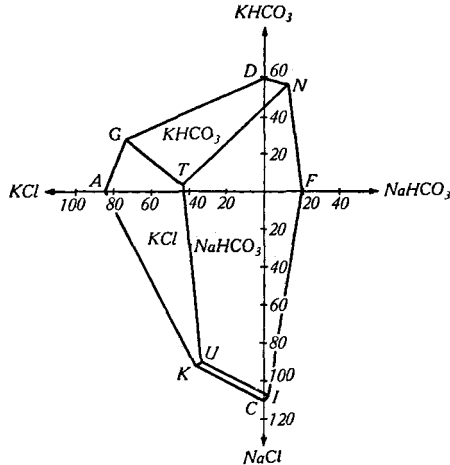


Fig. 3.

Das System KHCO₃—NaHCO₃—NaCl—KCl (Mole Salz/1000 Mole H₂O).

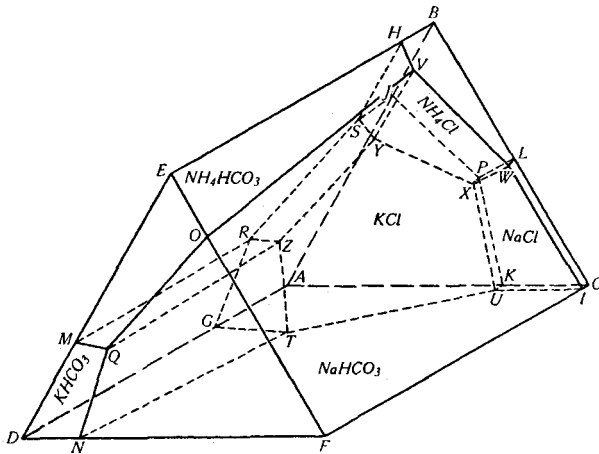


Fig. 4.

Das System K—NH₄—Na—Cl—HCO₃'—H₂O.

Die Ammoniak sodaherstellung wird jetzt oft nach einem, von Schreib (D.R.P. 36 093) zuerst angegebenen Verfahren ausgeführt; nach diesem Verfahren kann man in geschlossenem Kreislauf Natriumhydrogencarbonat und Ammoniumchlorid, beide mit 100% Ausbeute, gewinnen. Die Ausbeute ist also von der Zusammensetzung der Endlage unabhängig. Dieses Verfahren wird jedoch nur durch den

Umstand ermöglicht, dass im reziproken Salzpaar $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3 = \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NaCl}$ Natriumhydrogencarbonat und Ammoniumchlorid das stabile Salzpaar bilden. Im reziproken Salzpaar $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{KHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ bilden aber beide darzustellenden Salze das instabile Salzpaar, daher ist in diesem Falle das *Schreib'sche* Verfahren nicht anwendbar.

Die Lösungen, welche die 5 Ionen K' , NH_4' , Na' , Cl' und HCO_3' enthalten, resultieren aus der Umsetzung zwischen Sylvinit und Ammoniumhydrogencarbonat, die dem Potazote-Verfahren (*Air Liquide*, D.R.P. 536 046) zugrunde liegt. In der erwähnten Patentschrift ist darauf hingewiesen worden, dass das Verhältnis $\text{K}:\text{Na}$ in der Lösung eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf, wenn Natriumhydrogencarbonat frei von KHCO_3 sein soll. Die Ursache der Mitabscheidung von Kaliumhydrogencarbonat sehen die Patentnehmer „entweder in der Bildung eines Doppelsalzes, oder in der Unlöslichkeit von Kaliumbicarbonat in den Salzlösungen oder in einfacher Verunreinigung“. Die Bestimmung der Gleichgewichte lässt jetzt dieses Problem phasentheoretisch erklären, was für das technische Verfahren von Bedeutung sein kann.

In Fig. 5 ist die Zusammensetzung aller an KCl gesättigten Lösungen dargestellt. Wenn in die Lösung K (an KCl und NaCl gesättigt) Ammoniumhydrogencarbonat eingeführt wird, so wird sich die Zusammensetzung der Lösung (unter Abscheidung von

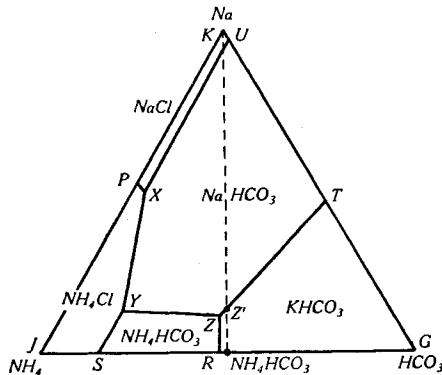


Fig. 5.

NaHCO_3) längs der Geraden KZ' ändern. Im Punkt Z' trifft diese Gerade das Kaliumhydrogencarbonatfeld, und weitere NH_4HCO_3 -Zugabe muss die Mitabscheidung von KHCO_3 bewirken. Die Ursache der Kaliumhydrogencarbonatabscheidung liegt also weder in Doppelsalzbildung, noch in einfacher Verunreinigung, sondern in der Inkongruenz der Lösung Z .

Techn. Chem. Laboratorium der
Eidgen. Technischen Hochschule, Zürich.