

## 29. Lösungsgleichgewichte in wässrigen Systemen.

(3. Mitteilung.)

### Das System $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$

von H. Schütze und T. Piechowicz.

(28: XII. 42.)

Das System  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{CO}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  ist bei Atmosphärendruck einerseits durch die an Kohlensäure, andererseits durch die an Ammoniak gesättigten Lösungen begrenzt. Die  $\text{CO}_2$ -Sättigungsgrenze fällt fast mit dem Schnitt  $\text{NH}_4\text{HCO}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  zusammen und ist schon früher untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit wurden die Gleichgewichte an der  $\text{NH}_3$ -Sättigungsgrenze bestimmt.

In Lösungen, die an Ammoniak gesättigt sind, kann von sämtlichen  $\text{NH}_3-\text{CO}_2$ -Verbindungen nur das Ammoniumcarbamat als Bodenkörper auftreten, während das Ammoniumcarbonat nur bei niedrigeren Ammoniakkonzentrationen stabil ist. *E. Jänecke*<sup>1)</sup> stellte diese Tatsache fest, jedoch ohne zahlenmässige Angaben über den Verlauf der  $\text{NH}_3$ -Sättigungsgrenze zu machen, so dass eine genaue Bestimmung dieser Linie notwendig erschien.

Die Löslichkeit des Ammoniumsulfats in wässrigen Ammoniaklösungen ist von *J. D'Ans* und *O. Schreiner*<sup>2)</sup> bei 25°, von *H. Stamm*<sup>3)</sup> bei 15,5°, von *E. Terres* und *W. Schmidt*<sup>4)</sup> bei 0°, 20°, 40° und 60°, von *A. P. Belopolski* und Mitarbeitern<sup>5)</sup> bei 0°, 5°, 10°, 15°, 20°, 25°, 30° und 35°, von *A. E. Hill* und *C. M. Loucks*<sup>6)</sup> bei 25° und von *A. Guyer*, *A. Bieler* und *E. v. Orelli*<sup>7)</sup> bei -30°, -10°, 0° und 23° untersucht worden. Es existieren also mehrere Löslichkeitsisothermen des Ammoniumsulfats. Über die Zusammensetzung von Lösungen, die mit gasförmigem Ammoniak unter Atmosphärendruck im Gleichgewicht stehen, wurden Angaben von *D'Ans*, *Stamm* und *Hill* gemacht, aus denen sich jedoch, da nur Bestimmungen bei 15,5° und 25° vorliegen, der Verlauf der Polytherme nicht festlegen lässt. Über die Zusammensetzung von Lösungen, die Ammoniumcarbamat und Ammoniumsulfat gleichzeitig als Bodenkörper enthalten, wurden in der einschlägigen Literatur keine Angaben gefunden.

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **35**, 716 (1929).

<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. **67**, 438 (1910).

<sup>3)</sup> Diss. Halle-Wittenberg 1926.

<sup>4)</sup> Gas Wasserfach **70**, 725 (1927).

<sup>5)</sup> J. prikladnoj Ch. **4**, 570 (1931), C. **1932**, I, 2001; J. prikladnoj Ch. **5**, 294 (1932), C. **1933**, II, 197.

<sup>6)</sup> Am. Soc. **59**, 2094 (1937).

<sup>7)</sup> Helv. **23**, 28 (1940) und Diss. E.T.H. Zürich 1940.

### Experimenteller Teil.

Ammoniumcarbamat wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd und gasförmigem Ammoniak in eine wässrige Ammoniaklösung bei 40° dargestellt. Ammoniak wurde stets im Überschuss eingeleitet und nach einigen Stunden die Lösung im Ammoniakstrom auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhält so das Salz in grossen (1—2 mm) klaren Krystallen, die nach dem Absaugen die Zusammensetzung

42,0% NH<sub>3</sub>, 53,8% CO<sub>2</sub>, 4,2% H<sub>2</sub>O (Theoret. 43,6% NH<sub>3</sub>, 56,4 % CO<sub>2</sub>)

aufweisen und sich in geschlossenen Gefässen sehr gut aufbewahren lassen.

Für die Bestimmungen wurden die Salze zusammen mit der wässrigen Ammoniaklösung in einen Dreihalskolben, der sich in einem Wasserthermostaten befand, gebracht und bis zur Einstellung des Gleichgewichtes ca. acht Stunden bei tieferen (20° und 30°), bzw. sechs Stunden bei höheren Temperaturen gerührt und zwar unter ständigem Durchleiten von Ammoniakgas. Die Lösung war also stets mit Ammoniak unter Atmosphärendruck gesättigt. Der Barometerstand schwankte während der Versuche zwischen 716 und 730 mm Hg und betrug im Mittel ca. 720 mm Hg. Zur Entnahme der Analysenproben gelangte eine Hahnpipette mit Wattefilter zur Verwendung. Die Lösung wurde mit Druckluft in diese hineingespresst und hierauf gewogen.

Die Bestimmungen wurden für Lösungen mit Ammoniumsulfat als Bodenkörper im Temperaturbereich von 20—80° durchgeführt, für Lösungen, die Ammoniumcarbamat enthielten, nur bis 50°, da sich dieses Salz bereits unterhalb 60° zersetzt.

Die in Tabelle I aufgeführten Resultate stellen Zahlenwerte dar, die durch graphische Interpolation ausgeglichen wurden. Die unmittelbaren Analysenresultate weichen von den angegebenen Zahlen meistens nicht mehr als 1—2% ab.

Die Lage der NH<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>—NH<sub>3</sub>-Sättigungskurve stimmt besser mit den früheren Angaben von *Terres* und *Weiser*<sup>1)</sup> als mit denjenigen von *Jänecke* (loc. cit.) überein.

Fig. 1 stellt die Gleichgewichte im System (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O graphisch dar. Die stark ausgezogene Kurve ist die Polytherme der Ammoniumsulfatlöslichkeit in gesättigten Ammoniaklösungen; sie wurde nach oben bis zum Siedepunkt der wässrigen Ammoniumsulfatlösung verlängert. Die Lage der Ammoniumsulfatisothermen (dünn ausgezogene Linien) stimmt gut mit den Angaben von *Stamm*, *Belopolski* und *Hill* überein. Die gestrichelten Linien stellen die Isothermen der an Ammoniak gesättigten Lösungen dar.

<sup>1)</sup> Z.EI.Ch. 27, 177 (1921).

Tabelle I.  
Versuchsergebnisse.

Bodenkörper	°C	Mole/1000 Mole H <sub>2</sub> O		
		NH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>
NH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> . . . . .	20	234	—	400
	30	283	—	285
	40	331	—	187
	50	382	—	100
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	20	—	15,3	498
	30	—	41,3	331
	40	—	64,0	214
	50	—	83,8	138
	60	—	100,7	88
	70	—	114,6	54
	80	—	125,7	33
NH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	230	29	400
	30	279	35	285
	40	325	40	187
	50	375	45	100

Mole (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/1000 Mole H<sub>2</sub>O

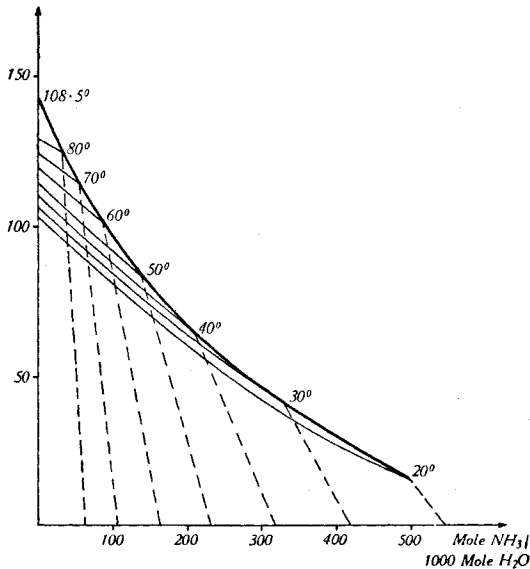


Fig. 1.

Die Bestimmungen bestätigen die bekannte Tatsache, dass bei tiefen Temperaturen Ammoniak in Ammoniumsulfatlösungen stark aussalzend wirkt, bei höheren Temperaturen infolge seiner geringen Löslichkeit nur wenig wirksam ist. Mit Hilfe der Polytherme ist

es möglich, für jede Temperatur zu berechnen, wieviel Ammoniumsulfat aus seiner wässrigen Lösung mit Ammoniak gefällt werden kann. (Die Ausfällung mit Ammoniak wurde in einigen Patenten für die Ammoniumsulfatherstellung aus Gips vorgeschlagen, z. B. *Lonza*, S.P. 114 699; *Union Chim. Belge*, F.P. 650 516 und 667 897; *O. Piette*, E.P. 327 488.)

Im quaternären System  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $\text{NH}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 2) ist die Löslichkeit des Ammoniumsulfats bei niedrigen Temperaturen grösser, oberhalb  $25^\circ$  aber kleiner als im ternären System

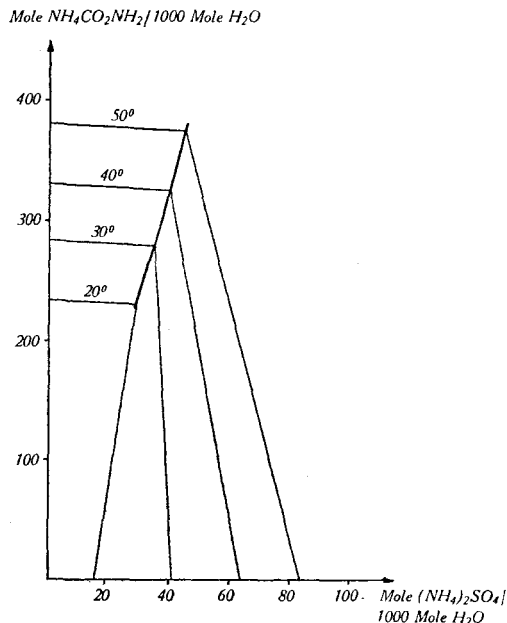


Fig. 2.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $\text{NH}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ . Die Anwesenheit von Ammoniumsulfat hat hier keinen merklichen Einfluss auf die Löslichkeit des Ammoniaks und nur einen sehr geringen Einfluss auf die Löslichkeit des Ammoniumcarbamats.

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