

## 50. Lösungsgleichgewichte in wässrigen Systemen.

(5. Mitteilung).

### Das System $\text{CO}_2\text{—NH}_3\text{—(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei $20^\circ\text{—}50^\circ$

von A. Guyer und T. Piechowicz.

(13. II. 45)

Über den ersten Teil der Untersuchung des Systems  $\text{CO}_2\text{—NH}_3\text{—(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  ist bereits früher berichtet worden<sup>1)</sup>. Nach der Abklärung der Gleichgewichtsverhältnisse im Randsystem  $\text{CO}_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup> wurde die Untersuchung des gesamten Systems mit Ammoniumsulfat weiter verfolgt. Es wurde nun die Polytherme der mit Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniumsulfat unter Atmosphärendruck im Gleichgewicht stehenden Lösungen bestimmt und die Grenzen des Ammoniumsulfatfeldes bei zwei Temperaturen ( $20^\circ$  und  $40^\circ$ ) vollständig festgelegt.

Die gleichzeitige Löslichkeit von Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniumsulfat bestimmte *Nishizawa*<sup>3)</sup> bei  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  und  $40^\circ$ , *Fedotieff* und *Kolossof*<sup>4)</sup> bei  $35^\circ$ , *Woljkowitsch*, *Belopolski* und *Lebedev*<sup>5)</sup> bei  $15^\circ$ , *Belopolski*, *Schpunt* und *Sserebrenikowa*<sup>6)</sup> bei  $0^\circ$ . In allen diesen Arbeiten wurde die kongruente Löslichkeit des Ammoniumhydrogencarbonats vorausgesetzt, was aber bei höheren Temperaturen (oberhalb  $15^\circ$ ) nur unter ziemlich hohem  $\text{CO}_2$ -Druck zutrifft. Die Angaben von *Fedotieff* und von *Nishizawa* bei  $30^\circ$  bis  $40^\circ$  sind nicht übereinstimmend.

Unsere Bestimmungen wurden unter Atmosphärendruck nach der in früheren Mitteilungen<sup>7)</sup> beschriebenen Methode ausgeführt. Die Lösungen wurden mit beiden Bodenkörpern bis zur Erreichung des Gleichgewichtes unter gleichzeitiger Durchleitung von Kohlendioxyd gerührt.

Die Polytherme dieser Lösungen (DD, Fig. 1) ist also eine „ $\text{CO}_2$ -Sättigungskurve“. Es ist aber eine Eigentümlichkeit der Systeme mit Ammoniumhydrogencarbonat, dass solche Lösungen einen Überschuss nicht an Kohlendioxyd, sondern an Ammoniak aufweisen.

Die Zahlenergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt. Sie sind mit den von oben zitierten Autoren bei  $30^\circ\text{—}40^\circ$  gefundenen Zahlen nicht vergleichbar. Die Punkte bei  $0^\circ$  und  $15^\circ$  dagegen bilden eine glatte Verlängerung der von uns festgelegten Polytherme. Das

<sup>1)</sup> 3. Mitteilung, *Helv.* **26**, 242 (1943).

<sup>2)</sup> 4. Mitteilung, *Helv.* **27**, 858 (1944).

<sup>3)</sup> *J. Soc. chem. Ind. Japan* **23**, 25 (1920); *Intern. Crit. Tables* IV, 326.

<sup>4)</sup> *Z. anorg. Ch.* **130**, 39 (1923).

<sup>5)</sup> *Ž. prikl. Chim.* **4**, 177 (1931); *C.* **1932** I. 367.

<sup>6)</sup> *Ž. prikl. Chim.* **7**, 674 (1934); *C.* **1935** II. 2991.

<sup>7)</sup> *Helv.* **26**, 242 (1943) und **27** 858 (1944).

ist verständlich, da bei diesen Temperaturen das Ammoniumhydrogencarbonat kongruent löslich ist.

**Tabelle I.**  
Bodenkörper:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $\text{CO}_2$ -Sättigungskurve)

° C	Zusammensetzung der Lösung					
	%			%		
	$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
20	2,54	1,03	39,4	0,05	4,6	39,4
30	3,80	1,75	38,4	0,3	6,8	38,4
40	6,87	3,78	35,5	1,1	12,3	35,5
50	11,50	7,13	29,6	2,7	20,6	29,6

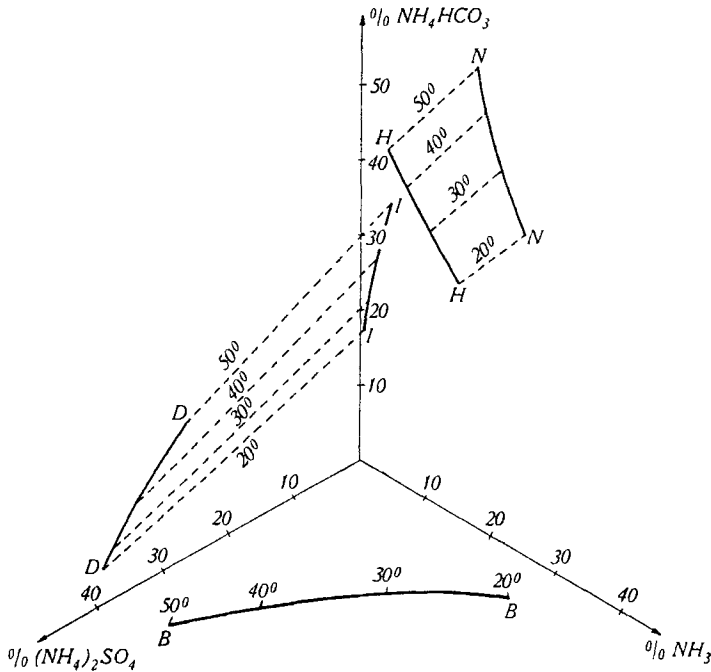


Fig. 1.  
Polythermen.

Die Fig. 1 enthält noch vier andere, auf Grund von früheren Bestimmungen<sup>1)</sup> eingetragene Polythermen. II und NN sind die  $\text{CO}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -Sättigungskurven in Ammoniumsulfat-freiem System. Kurven DD und HH sind entsprechende Sättigungslinien bei der Sättigung an Ammoniumsulfat. Die fünfte stark ausgezogene Kurve (BB)

<sup>1)</sup> Helv. **26**, 242 (1943) und **27**, 858 (1944).

stellt die Löslichkeit von Ammoniumsulfat bei Sättigung an Ammoniak dar.

Die Fläche DDII ist die Polytherme der Löslichkeit von Ammoniumhydrogencarbonat unter Atmosphärendruck bei verschiedenen Gehalten an Ammoniumsulfat von Null (II) bis zur Sättigung (DD). Die Fläche HHNN stellt die Löslichkeit von Ammoniumcarbaminat bei Sättigung an Ammoniak unter Atmosphärendruck und bei verschiedenen Gehalten an Ammoniumsulfat dar.

Zwischen diesen beiden Flächen erstreckt sich ein Raum, in welchem alle Gleichgewichte von  $\text{CO}_2\text{-NH}_3$ -Verbindungen und Ammoniumsulfat mit gesättigten Lösungen unter den 1 Atm. nicht überschreitenden Drucken dargestellt werden können. Da aber das vollständige Diagramm unübersichtlich wäre, sind diese Gleichgewichte in Fig. 1 vernachlässigt worden.

Aus der Fig. 1 ist ersichtlich, dass Ammoniumsulfat viel stärker die Löslichkeit von Ammoniumhydrogencarbonat als die von Ammoniumcarbaminat vermindert. Umgekehrt ist die Löslichkeit von Ammoniumsulfat in den an Ammoniumhydrogencarbonat gesättigten Lösungen viel grösser als in denen, die mit Ammoniumcarbaminat im Gleichgewicht stehen, was mit dem Ammoniakgehalt der Lösungen im Zusammenhang steht.

Ausser den oben besprochenen Polythermen wurden zwei vollständige Isothermen des Systems bestimmt, und zwar bei  $20^\circ$  und  $40^\circ$ . Die Zahlenergebnisse sind in Tabellen II und III angegeben. Die Tabellen enthalten alle monovarianten Punkte an den Grenzen des Ammoniumsulfat-Sättigungsfeldes. Die Löslichkeit von Ammoniumsulfat (Punkt A) ist aus den Literaturangaben interpoliert, die Gleichgewichte an der  $\text{NH}_3$ -Sättigungsgrenze (Punkte B und H) sind der Mitteilung von *Schütze* und *Piechowicz*<sup>1)</sup> entnommen worden.

Tabelle II.  
Isotherme  $20^\circ$ .

Punkt	Bodenkörper	Zusammensetzung der Lösung in % %		
		$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
A	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	—	—	43,0
D	$\text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ( $\text{CO}_2$ -Sättigungspunkt) . . . . .	2,5	1,0	39,4
E	$\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{„P“} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	15,1	11,5	22,1
F	„P“ + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	19,0	15,6	17,1
G	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	22,4	30,0	8,9
H	$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ( $\text{NH}_3$ -Sättigungspunkt) . . . . .	21,7	31,4	8,2
B	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ( $\text{NH}_3$ -Sättigungspunkt) . . . . .	—	29,8	7,1

<sup>1)</sup> l. c.

**Tabelle III.**  
Isotherme 40°.

Punkt	Bodenkörper	Zusammensetzung der Lösung in %%		
		CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
A	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	—	—	44,8
D	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (CO <sub>2</sub> -Sättigungspunkt) . . . . .	6,9	3,8	35,5
T	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> + „R“ + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	23,4	18,1	15,6
U	„R“ + NH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	27,8	24,4	11,4
H	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> -Sättigungspunkt) . . . . .	27,6	27,5	10,2
B	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> -Sättigungspunkt) . . . . .	—	12,5	28,5

Die Diagramme (Fig. 2 und 3) enthalten nicht nur die Grenzen des Ammoniumsulfatfeldes, sondern auch die Sättigungsfelder aller CO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-Verbindungen, welche mit Hilfe von früher bestimmten Gleichgewichten im ternären System CO<sub>2</sub>—NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O (Punkte I, K, L, M, N, V, W) konstruiert worden sind. Für die Konstruktion der Diagramme wurden als Komponenten NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub> anstatt CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> angenommen und die Zahlen entsprechend umgerechnet.

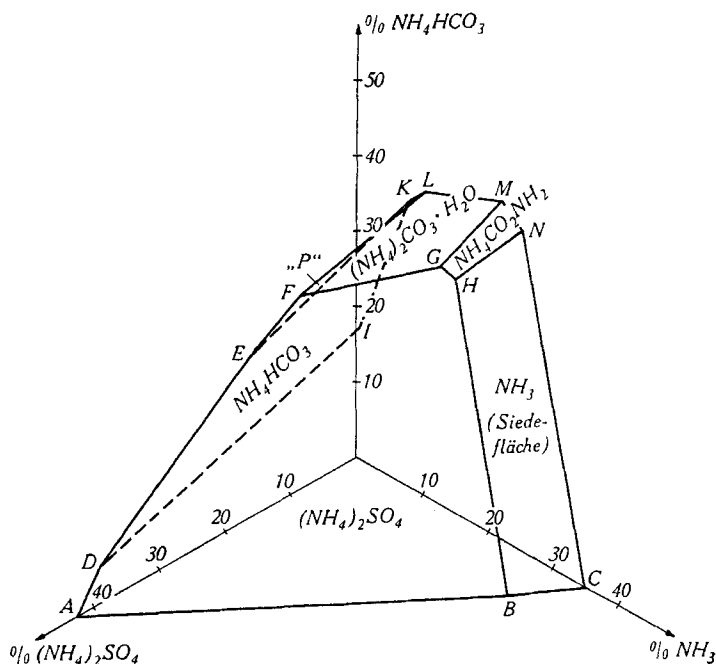


Fig. 2.  
Isotherme 20°.

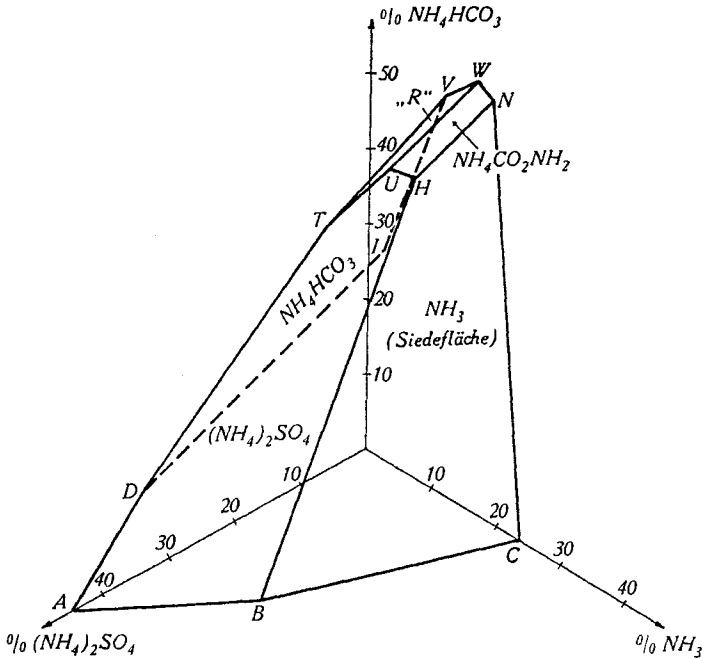


Fig. 3.  
Isotherme 40°.

Wie aus den Diagrammen ersichtlich ist, treten bei Sättigung an Ammoniumsulfat die gleichen Salze als Bodenkörper auf, welche im ternären System  $\text{CO}_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$  gefunden worden sind. Die Gleichgewichte im quaternären System erscheinen also ziemlich einfach, umso mehr als von keiner der  $\text{CO}_2\text{—NH}_3$ -Verbindungen ein Doppelsalz mit Ammoniumsulfat gebildet wird.

Technisch-chemisches Laboratorium der  
Eidgen. Technischen Hochschule, Zürich.