

Die Bildung von Konversionssalpeter aus Natronsalpeter und Pottasche vom Standpunkt der Phasenlehre

von

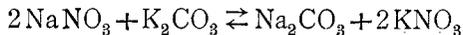
R. Kremann und A. Žitek.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1909.)

Von den verschiedenen Darstellungsmethoden von Konversionssalpeter bietet die doppelte Umsetzung Natriumnitrat mit Kaliumcarbonat trotz der geringeren technischen Verbreitung dieses Prozesses deshalb ein gewisses Interesse, weil wir hier Soda als Nebenprodukt erhalten. Die nach dem Schema



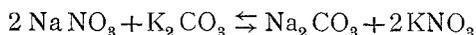
verlaufende Reaktion stellt, theoretisch betrachtet, eine einfache Reaktion der doppelten Umsetzung vor. Je nach den äußeren Bedingungen geht obige Umsetzung von rechts nach links oder von links nach rechts vorstatten. Bei Anwendung der Phasenlehre auf derartige Reaktionen finden wir, daß wir es hier mit Gleichgewichterscheinungen bei vier Stoffen zu tun haben. Die Kenntnis der Gleichgewichterscheinungen obiger Reaktion bietet neben dem theoretischen auch ein technisches Interesse.

Wir werden unter Kenntnis derselben, wie wir im folgenden sehen werden, imstande sein auszusagen:

1. Welche Bedingungen müssen eingehalten werden, um die maximale Ausbeute an KNO_3 zu erhalten?
2. Wie müssen wir verfahren, um möglichst günstige Ausbeuten an Soda als Nebenprodukt zu erhalten?

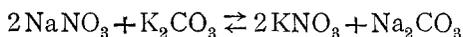
Experimentell-theoretischer Teil.

Die theoretische Behandlung der Reaktion der doppelten Umsetzung



stellt, wie erwähnt, einen Fall reziproker Salzpaare dar und lehnt sich im allgemeinen an die Arbeiten van't Hoff's und seiner Schüler an. Zunächst sei bemerkt, daß vom Standpunkt der Phasenlehre die vier Salze obiger Gleichung nur drei unabhängige Bestandteile repräsentieren. Das vierte Salz läßt sich immer durch die drei anderen ausdrücken, beziehungsweise zum Verschwinden bringen. Wir haben also, da Wasser als vierter Bestandteil hinzutritt, vier unabhängige Bestandteile: Wasser und drei Salze. Beim vollständigen Gleichgewicht müssen alle drei Salze in fester Phase als »Bodenkörper«, wie man sich ausdrückt, vorhanden sein.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse des untersuchten Systems



wählten wir zunächst die Temperatur von $24 \cdot 2^\circ$, dann die Temperatur von 10° und ermittelten der Reihe nach die Löslichkeit der reinen Salze sowie die zweier gleichioniger Salze und dann die Löslichkeit der möglichen Kombinationen mit den Salzen.

Es wurde das betreffende Salz, beziehungsweise die betreffenden Salzkombinationen bei der entsprechenden Temperatur im Thermostaten in gut verschlossenen Fläschchen aus Jenaer Glas geschüttelt, bis Sättigung an den betreffenden Salzen eingetreten war. Um uns vom Krystallwassergehalt unabhängig zu machen, wurden die Carbonate stets in entwässertem Zustand verwendet. Nachdem Sättigung eingetreten war, wurde bei der Versuchstemperatur durch ein weites Glasrohr eine beliebige Menge der gesättigten Lösung aufgesaugt. Dasselbe trug an dem Ende, das in die Flüssigkeit tauchte, ein Wattefilter, um beim Aufsaugen der Lösung eventuelle Bodenkörperkrystalle nicht in die zu analysierende Flüssigkeit

gelangen zu lassen. Dann wurde rasch in ein gewogenes geschlossenes Wägegläschen übergossen, das Gewicht der Lösung ermittelt und die Lösung analysiert.

Die Menge der Kohlensäure wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ normaler HCl unter Anwendung von Methylorange ermittelt. Lag in Lösung ein Nitrat und ein Carbonat vor, wurde die Menge der Kohlensäure durch Titration, die Menge des Kations durch direkte Trockenbestimmung oder durch Trockenbestimmung als Chlorid und die Menge von NO_3 aus der Differenz bestimmt.

Bei Anwesenheit beider Nitrats in Lösung wurde eine Trockenbestimmung in Form der Chloride durchgeführt. Die Menge des Kaliums in dem nun vorliegenden Chloridgemisch wurde entweder durch Überführung in Sulfate auf indirektem Wege oder durch Bestimmung als Kaliumplatinchlorid ermittelt. In gleicher Weise wurde verfahren, wenn beide Carbonate in Lösung vorlagen. Nur trat hier noch die Bestimmung von CO_3 durch Titration dazu.

Lagen drei Salze als Bodenkörper vor, wurde in der Lösung wie früher die Kohlensäure durch Titration bestimmt, in einer zweiten Partie die Menge von Kalium und Natrium in Form der Chloride. Durch Überführung in Sulfate auf indirektem Wege oder durch Bestimmung als Kaliumplatinchlorid direkt wurde die Menge Kalium und Natrium ermittelt. Der Fehlbetrag ergab dann als Differenz die Menge NO_3 .

In allen Fällen wurde aus der Differenz der Menge der festen Bestandteile, wie sie die Analyse ergab, einerseits, der abgewogenen Menge der Lösung andererseits, die Menge des Lösungswassers bestimmt.

Aus diesen Daten wurde nun die Löslichkeit der einzelnen Salze in 1000 g Wasser in Grammen, beziehungsweise in Molen bestimmt. Die so erhaltenen Werte sind in den letzten beiden Hauptkolumnen der folgenden Tabellen eingetragen. Die Bedeutung der übrigen einzelnen Rubriken der Tabellen sind ohneweiters aus den Kopfüberschriften ersichtlich.

Wir lassen nun die Tabellen, die gegenseitige Löslichkeit je zweier Salze bei $24 \cdot 2^\circ$, folgen.

Tabelle 1.
Gegenseitige Löslichkeit von NaNO_3 und Na_2CO_3 bei 24° .

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Gelöste Substanz als		Menge von		In 1000 cm^3 H_2O		Löslichkeit in Mol		
			Chloride	Sulfate	CO_3	H_2O	NaNO_3	Na_2CO_3	2NaNO_3	Na_2CO_3	
4 a	NaNO_3	2·9312	—	1·17077	—	1·5297	—	916·2	—	5·383	—
b	»	3·3550	—	1·3360	—	1·7556	—	910·96	—	5·354	—
37 a	»	1·3815	0·4655	0·564	—	0·7182	—	844·5	59·61	4·962	0·562
b	»	1·2845	—	—	0·0225	—	—	—	—	—	—
34 a	$\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	1·8545	0·677	0·822	—	—	—	624·5	213·7	3·670	2·013
b	»	1·8745	—	0·835	—	—	—	—	—	—	—
c	»	2·235	—	—	0·1455	1·159	—	631	222	3·707	2·093
52 a	—	1·4935	—	0·677	—	—	—	544·3	246·3	3·198	2·322
b	—	1·8255	—	—	0·14199	1·0425	—	—	—	—	—
5 a	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	1·4675	—	0·6275	—	0·85176	—	459·6	263·3	2·701	2·482
b	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$	1·8310	—	—	0·15825	—	—	—	—	—	—
1 a	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$	3·0075	—	—	—	2·3497	—	—	28·55	—	2·691

Tabelle 2.
Gegenseitige Löslichkeit von NaNO_3 und KNO_3 bei $24 \cdot 2^\circ$.

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Gelöste Substanz als		K_2PtCl_6	Menge H_2O	In 1000 cm^3 H_2O		Löslichkeit in Mol	
			Chloride	Sulfate			NaNO_3	KNO_3	2NaNO_3	2KNO_3
4 a b	NaNO_3 »	2·9312	—	1·17077	—	1·5297	916·2	—	5·383	—
		3·3550	—	1·3360	—	1·7556	910·96	—	5·354	—
45	»	1·953	0·6885	0·8325	—	0·9601	910·6	123·6	5·351	0·6107
38 a b	$\text{NaNO}_3, \text{KNO}_3$ »	1·6080	0·6669	0·8005	—	0·6586	1010	432·3	5·900	2·136
		1·869	0·781	0·9375	—	0·757	1029·3	439·4	6·048	2·171
28 II	»	5·372	2·2375	—	2·310	2·187	1018·4	437·7	5·982	2·162
32	KNO_3	2·1485	0·8685	1·04175	—	0·9138	931·3	422	5·600	2·08
46	»	2·6455	0·8015	0·9535	—	1·5233	346·7	390·0	2·038	1·93
7 a b	»	2·6125	—	0·6170	—	1·89632	—	377·6	—	1·86
		3·2733	—	0·77225	—	2·3770	—	377·1	—	1·86

Tabelle 3.
Gegenseitige Löslichkeit von KNO_3 und KCO_3 bei 24° .

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen		Gelöste Substanz als		Menge von		In 1000 cm^3 H_2O		Löslichkeit in Mol	
		Chloride	Sulfate	CO_3	H_2O	KNO_3	K_2CO_3	2KNO_3	K_2CO_3		
7 a b	KNO_3	—	0·6170	—	—	1·89632	—	376·6	—	1·86	—
		—	0·77225	—	—	2·3770	—	377·1	—	1·86	—
42 a b	»	—	0·585	—	—	—	—	285	130·3	1·408	0·9422
		—	—	0·051	—	1·4334	—	—	—	—	—
15 a b	»	0·49775	0·580	—	—	1·0202	—	161·67	348·4	0·7938	2·520
		—	—	0·1600	—	—	—	—	—	—	—
27 a b	»	—	0·654	—	—	1·105	—	141·8	371·9	0·7007	2·689
		—	—	0·195	—	—	—	—	—	—	—
24 a b	»	—	0·5175	—	—	0·5562	—	73·04	688·1	0·3609	4·976
		0·9795	—	0·18045	—	—	—	—	—	—	—
14 a b	»	0·9840	1·1505	—	—	1·009	—	88·78	878·3	0·1908	6·351
		—	—	0·3855	—	—	—	—	—	—	—
6 a b	$\text{KNO}_3, \text{KCO}_3$	1·2535	1·46575	—	—	1·032	—	31·11	1112·2	0·153	8·040
		2·199	—	0·4755	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 4.
Gegenseitige Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ bei $24 \cdot 2^\circ$.

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Gelbste Substanz als		K_2PtCl_6	Menge von		In 1000 cm^3 H_2O		Löslichkeit in Mol	
			Chloride	Sulfate		CO_3	H_2O	Na_2CO_3	K_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3
1 a	Na_2CO_3	3·0075	—	—	—	—	2·3497	28·55	—	—	—
b	»	3·6645	—	—	—	0·45525	—	28·15	—	—	—
19 a	»	1·612	0·592	0·71125	—	—	1·0717	354·2	150·03	—	—
b	»	2·001	—	—	—	0·3435	—	—	—	—	1·085
56 a	»	2·216	—	—	1·105	—	1·388	369·7	226·6	—	—
b	»	2·2830	—	—	—	0·4390	—	—	—	—	1·639
51 a	»	2·7205	1·1245	1·3455	—	—	1·6949	363·0	243·5	—	—
b	Doppelsalz	2·7580	—	—	—	0·5310	—	—	—	—	1·760
53 a	»	1·6760	0·6815	0·814	—	—	—	330·8	282·7	—	—
b	»	1·6365	—	—	—	0·49275	—	—	—	—	2·045
21 a	»	1·51175	0·6295	0·74875	—	—	0·9339	273·8	344·9	—	—
b	»	1·857	—	—	—	0·36045	—	—	—	—	2·493
14 II	»	2·794	—	—	2·8425	—	1·672	187·2	483·9	—	—
23 a	»	3·2725	1·820	2·1375	—	—	1·6001	130·0	921·5	—	—
b	»	3·07975	—	—	—	0·7260	—	—	—	—	6·663
49 a	»	1·218	—	—	2·055	—	0·5755	137·9	982·6	—	—
b	»	1·4165	—	—	—	0·3360	—	—	—	—	1·225

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Gelbste Substanz als		K ₂ PtCl ₆	Menge von		In 1000 cm ³ H ₂ O		Löslichkeit in Mol	
			Chloride	Sulfate		CO ₂	H ₂ O	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
55 a b	Na ₂ CO ₃ Doppelsalz	1·7772	—	—	3·0667	—	0·8129	112·3	1074·0	1·058	7·766
		2·1180	—	—	—	0·50694	—	—	—	—	—
20 a b	K ₂ CO ₃ »	3·196	—	—	1·1183	0·7677	1·467	95·2	1085·1	0·8976	7·846
		2·2077 1·8155	1·267 —	1·482 —	—	—	0·420	1·0350 —	25·5	1108·6	0·241
3	»	3·6565	—	—	—	0·840	1·7205	—	1125·7	—	8·140

Um die so erhaltenen experimentellen Daten anschaulich graphisch darzustellen, bedienen wir uns zweckmäßigerweise der von Löwenherz¹ angegebenen Methode.

Als Koordinatensystem wählen wir die vier Kanten eines halben Oktaeders, dessen Spitze nach abwärts gerichtet ist. Von dieser ausgehend, tragen wir an den Kanten desselben die Löslichkeiten der reinen Salze in der Weise auf, daß je zwei gleichionige Salze auf je zwei direkt aneinander stoßende Kanten aufgetragen werden. Die vier Oktaederflächen entsprechen den Kombinationen von je zwei gleichionigen Salzen, während im Inneren des Oktaeders Kombinationen mit drei Salzen zur Darstellung gelangen. Da wir es hier mit der Bestimmung von Punkten, Linien und Flächen im Raume zu tun haben, bedienen wir uns zweckdienlicherweise der Projektion auf zwei zueinander senkrechten Flächen. Auf der horizontalen Projektion

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, 13, 459.

erscheinen dann die Oktaederkanten, auf denen wir die Löslichkeiten der einzelnen Salze auftragen, als vier je unter einem Winkel von 90° liegende, von einem Punkte, der Projektion der Oktaederspitze, ausgehende Gerade. Der Maßstab, in dem dann die Löslichkeiten der Salze aufzutragen sind, erscheint dann um den $\sqrt{2}$ ten Teil verkleinert.

Bei der vertikalen Projektion schneiden sich zwei Oktaederkanten, und zwar diejenigen, auf denen wir zwei ungleichionige Salze auftragen, unter einem Winkel von 90° . Auf diesen beiden ist der Maßstab, in dem die Löslichkeit der beiden ungleichionigen Salze aufgetragen werden soll, der gleiche wie bei der Darstellung im Raume. Die beiden anderen Oktaederkanten fallen in eine Gerade zusammen, die den Winkel der Projektion der beiden anderen Oktaederkanten von 90° halbiert. Auf diesen beiden letzten Projektionen ist der Maßstab wie bei der Horizontalprojektion gleichfalls der $\sqrt{2}$ te Teil gegenüber der Darstellung im Raume.

Das nun folgende Diagramm stellt die erhaltenen experimentellen Daten nach eben besprochener Methode graphisch dar.

Wir bemerken hier, daß sich die molekulare Löslichkeit von Kaliumnitrat und Natriumnitrat auf 2KNO_3 , beziehungsweise 2NaNO_3 bezieht. Es erschien uns dies deshalb zweckmäßig, da ja in der Reaktionsgleichung 1 Mol Na_2CO_3 , 2 Mol NaNO_3 und 1 Mol K_2CO_3 , 2 Mol KNO_3 entsprechen. Wenn wir als Maßstab der Darstellung im Raume für 1 Mol pro 1000 g Wasser $1 \cdot \sqrt{2} \text{ cm}$ wählen, erscheint in der Horizontalprojektion jedes Mol dann gerade als 1 cm. In der Vertikalprojektion entspricht jedes Mol auf der 2KNO_3 -Achse (OB') und Na_2CO_3 -Achse (OD') als 1 cm, auf der K_2CO_3 -Achse (OC') und der 2NaNO_3 -Achse (OA') als $1 \cdot \sqrt{2} \text{ cm}$.

Wenn wir nun unsere weitere Diskussion an die Horizontalprojektion knüpfen, bemerken wir folgendes:

Die Löslichkeit von reinem Natriumcarbonat, Punkt D , nimmt durch Zusatz von Natriumnitrat entsprechend dem Nernst'schen Löslichkeitsgesetz¹ ab, aber nicht stetig. Denn

¹ Nernst, Zeitschrift für physik. Chemie, 4, 372 (1889). Noyes, *ibid.*, 6, 241 (1890); 9, 603 (1892); 26, 152 (1898).

Titration ermittelt, gaben. Hieraus berechnet sich für die Krystalle ein Wassergehalt von $7 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$. Es liegt also unter Berücksichtigung $0 \cdot 3$ anhaftenden Wassers bei den feinpulverig sich ausscheidenden Krystallen Soda mit 7 Wasser vor.

Der Umwandlungspunkt von $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ in $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ liegt in reinen Natriumcarbonatlösungen bei $31 \cdot 85^\circ$. Durch Zusatz eines zweiten Lösungsgenossen wird bekanntlich ganz allgemein die Umwandlungstemperatur erniedrigt. So erklärt es sich, daß eben bei $24 \cdot 2^\circ$, also nur 8° tiefer, von gewissen Konzentrationen des NaNO_3 sich Natriumcarbonat mit 7 Wasser ausscheidet.

Q_1 stellt den Sättigungspunkt von Natriumcarbonat, und zwar mit $7\text{H}_2\text{O}$ und NaNO_2 dar. Hier liegen beide Salze als Bodenkörper vor. Q_1A stellt die an NaNO_3 gesättigte Lösung dar. Man sieht, daß von A , dem Sättigungspunkt von reinem Natriumnitrat, die Löslichkeit desselben bei Zusatz von Natriumcarbonat, wie die allgemeine Regel ist, abnimmt.

Bei den Versuchsergebnissen der Tabelle 2, der gegenseitigen Löslichkeit von Kalium- und Natriumnitrat, bemerken wir ein ganz besonderes Verhalten. Nach der Annahme von Löwenherz¹ soll eine gegenseitige Löslichkeitserniedrigung stattfinden.

Wir fanden jedoch, daß sowohl bei Zugabe von Natriumnitrat zu einer gesättigten Kaliumnitratlösung als auch bei Zugabe von Kaliumnitrat zu einer gesättigten Natriumnitratlösung keine Löslichkeitserniedrigung eintrat, sondern Löslichkeitserhöhung, so daß der Sättigungspunkt an beiden Salzen, R , bei dem also beide Salze als Bodenkörper vorlagen, mehr von beiden Salzen in Lösung enthielt, als der Sättigung der beiden reinen Salze entsprach. Wir haben deshalb die Analyse der dem Sättigungspunkt R entsprechenden Lösung besonders häufig und genau wiederholt, sind aber stets zum gleichen Resultat gekommen.

Wir haben auch einmal die der Löslichkeit von reinem NaNO_3 und KNO_3 entsprechenden Mengen mit der entsprechenden Menge Lösungsmittel geschüttelt, das andere Mal die

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, 13, 459.

aus der Analyse der dem Punkte *R* entsprechenden Lösung ermittelten Mengen, das sind $13\cdot31\text{ g KNO}_3$ und $31\cdot2\text{ g NaNO}_3$, mit $33\cdot0\text{ g Wasser}$ bei $24\cdot2^\circ$ geschüttelt. In beiden Fällen trat Lösung ein.

Von der letzteren Lösung wurden $3\cdot452\text{ g}$ zur Trockene gedampft, der Rückstand bei 105° getrocknet und gewogen. Er betrug $2\cdot0545\text{ g}$. $1\cdot3975\text{ g}$ Wasser lösten also $2\cdot0545\text{ g}$, während, wenn wir die unbeeinflusste Löslichkeit der reinen Salze in Rechnung ziehen, $1\cdot3975\text{ g}$ Wasser nur $1\cdot789\text{ g}$ Salze lösen würde.

Es ist also wohl die Löslichkeitszunahme beider Salze für den Sättigungspunkt einwandfrei bewiesen.

Wenn auch Unstetigkeiten in den Löslichkeitslinien von NaNO_3 bei Zusatz von KNO_3 , *AR*, und von KNO_3 bei Zusatz von NaNO_3 nicht zu beobachten waren, lag doch der Gedanke nahe, daß diese Löslichkeitszunahme vielleicht durch Bildung eines Doppelsalzes bedingt sei. Wir haben deshalb die sich aus verschiedenen Lösungen der Linien *AR* und *RB* auscheidenden Krystalle analysiert.

I. $0\cdot2995\text{ g}$ Krystalle aus einer Lösung, die 91 g NaNO_3 und $12\cdot5\text{ g KNO}_3$ enthält, also auf *AR* lag, geben beim Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure $0\cdot205$ Chloride. Für $0\cdot2995\text{ g NaNO}_3$ würde sich berechnen: $0\cdot2059\text{ g}$ Natriumchlorid. Es scheidet sich also hier reines Natriumnitrat ab.

II. Eine Lösung, die $34\cdot6\text{ g NaNO}_3$ und $39\cdot0\text{ g KNO}_3$ in 100 g Wasser enthält, schied Krystalle aus, von denen $0\cdot2205\text{ g}$ $0\cdot1645\text{ g}$ Chlorid gaben. Für reines KNO_3 würden sich für $0\cdot2205\text{ g}$ $0\cdot1625\text{ g}$ Kaliumchlorid berechnen.

III. Eine Lösung, die $98\cdot0\text{ g NaNO}_3$ und $42\cdot2\text{ g KNO}_3$ in 100 g Wasser enthält, schied Krystalle aus, von denen $0\cdot1505\text{ g}$ $0\cdot1110\text{ g}$ Chlorid gaben. Für $0\cdot1505\text{ g}$ reines KNO_3 berechnet sich $0\cdot1109\text{ g}$ Kaliumchlorid.

In beiden letzten Fällen waren die betreffenden Lösungen also gesättigt an KNO_3 , es schieden sich Krystalle von reinem KNO_3 aus.

Wir können die gegenseitige Löslichkeitszunahme dadurch erklären, daß sich in Lösung vielleicht ein Doppelsalz bildet, dessen Konzentration aber nie so groß wird, daß es zur Abscheidung des Doppelsalzes in fester Form kommt.

Gehen wir nun über zu den Resultaten der Tabelle 3. Zusatz von Kaliumcarbonat zu einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrat (Punkt *B*) bewirkt ziemlich starke stetige Abnahme des Gehaltes an Kaliumcarbonat. Erst nach Zusatz von der nur um wenig geringeren Menge Kaliumcarbonat, als dessen reiner Löslichkeit entspricht, ist der Sättigungspunkt an beiden

Salzen *S* erreicht. Die Verbindungslinie desselben mit dem Punkte der Löslichkeit an reinem Kaliumcarbonat *C* (*SC*) stellt die Reihe der an Kaliumcarbonat gesättigten Lösungen dar.

Verwickelter liegen die Fälle der Tabelle 4, der gegenseitigen Löslichkeit von Kalium- und Natriumcarbonat. Geben wir zu einer gesättigten Lösung von reinem Natriumcarbonat allmählich Kaliumcarbonat zu, so nimmt zunächst die Löslichkeit an Na_2CO_3 zu, um im Punkte *U* ein Maximum zu erreichen, dann rapid zu fallen.

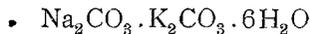
Längs *UD* scheidet sich reines Natriumcarbonat, und zwar solches mit $10\text{H}_2\text{O}$.

1. Eine Lösung, die auf 100 *g* Wasser 35·4 *g* Na_2CO_3 und 15·0 *g* KCO_3 enthält, schied Krystalle aus, von denen 0·6740 *g* als Trockensubstanz wasserfrei 0·38025 *g* CO_3 , durch Titration ermittelt, ergaben. Hieraus berechnet sich 0·6718 *g* Na_2CO_3 . Die Krystalle waren also reines Na_2CO_3 .

2. Eine Lösung, die 32 *g* Na_2CO_3 und 6 *g* K_2CO_3 auf 100 *g* Wasser enthielt, gab Krystalle, von denen lufttrocken 0·7245 *g* 0·15075 *g* CO_3 , durch Titration ermittelt, ergaben, woraus sich der Krystallwassergehalt zu $10\text{H}_2\text{O}$ ergab.

3. Eine Lösung, die 37·0 *g* Na_2CO_3 enthielt und 22·5 *g* KCO_3 , schied bei isothermer Einengung Krystalle aus, von denen wasserfrei 0·7075 *g* 0·39699 *g* CO_2 ergaben. Hieraus berechnet sich 0·702 *g* Na_2CO_3 .

Die Löslichkeitszunahme von Na_2CO_3 bei Zugabe von K_2CO_3 ließ auf Bildung eines Doppelsalzes schließen. In der Literatur¹ wurde ein solches Doppelsalz der Zusammensetzung



beschrieben. Es war naheliegend, daß sich aus Lösungen, die mehr K_2CO_3 enthielten, als dem Punkte *U* entspricht, dieses Doppelsalz als Bodenkörper vorliegt. Wir haben deshalb mit einzelnen Lösungen, die der Kurve *NT* entsprachen, Krystallisationsversuche ausgeführt.

1. Eine Lösung, durch Schütteln von 30 *g* Na_2CO_3 und 33 *g* K_2CO_3 hergestellt, wurde vom Bodenkörper abgegossen und isotherm eingengt. Von den entwässerten Krystallen gaben 1·1195 *g* 0·5445 *g* CO_3 durch Titration. Für ein Doppelsalz $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ berechnet sich hieraus 1·10896 *g* Doppelsalz.

2. Eine Lösung, durch Schütteln von 30 *g* Na_2CO_3 und 45 *g* K_2CO_3 hergestellt, wurde vom Bodenkörper abgegossen und isotherm eingengt. Von den erhaltenen, dann entwässerten Krystallen gaben 0·3455 *g* durch Titration

¹ Annalen der Chemie, 13, 738.

0·1598 g CO₂, Hieraus berechnet sich von einem Doppelsalz Na₂CO₃·K₂CO₃ 0·3453 g.

3. Eine gewisse Menge Salzes, das nach obigem Versuch erhalten wurde, wurde nicht entwässert, sondern lufttrocken gemacht. Von dieser krystallwasserhaltigen Substanz wurden 3·093 g zur Gewichtskonstanz getrocknet und gaben 1·653 g Trockenrückstand, der nach der Titration 0·8115 g CO₂ enthält.

Für die Menge des Krystallwassers berechnet sich 6H₂O auf 1 Na₂CO₃ +1 K₂CO₃.

Aus diesen Versuchen geht zur Genüge hervor, daß längs *UT* wir es mit Lösungen zu tun haben, die am Doppelsalz Na₂CO₃·K₂CO₃+6H₂O gesättigt sind, gegen *T* mit wachsendem Gehalt an K₂CO₃. *T* stellt den Sättigungspunkt dar an Doppelsalz und Kaliumcarbonat, die Linien *TC* die Sättigungskurve an reinem Kaliumcarbonat bei Zusatz von Natriumcarbonat.

Gehen wir nun über zu den an zwei Salzen bei 10° gesättigten Lösungen.

Wir haben uns hier damit begnügt, die Sättigungspunkte an zwei Salzen festzulegen. Die Löslichkeiten der reinen Salze sind zumeist Literaturangaben entnommen. Die folgenden Tabellen geben die Versuchsdaten, die nach der ganz gleichen Methode, wie bei den Versuchen bei 24·2° angegeben, erhalten wurden.

Tabelle 5.

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Menge von			In 1000 cm ³ Wasser		Löslichkeit in Mol	
			K ₂ PtCl ₆	CO ₂	H ₂ O	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
29	Na ₂ CO ₃	2·4213	—	0·14646	2·1623	119·8	—	1·129	—
33 II	»	2·027	1·423	0·3357	1·3244	176·4	354·1	1·663	2·561
26 II	»	3·491	3·2192	0·6038	2·170	108·2	500·1	1·019	3·616
32 II	Na ₂ CO ₃	2·6085	4·804	0·60639	1·234	61·19	1052·9	0·5767	7·61
	K ₂ CO ₃	—	—	—	—	—	1084	—	7·838

Tabelle 6.

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Gelöste Substanz als Chloride	Menge von			In 1000 cm ³ Wasser		Löslichkeit in Mol	
				K ₂ PtCl ₆	CO ₂	H ₂ O	NaNO ₃	KNO ₃	2 NaNO ₃	2 KNO ₃
—	NaNO ₃	—	—	—	—	—	805	—	4·730	—
30	NaNO ₃ , KNO ₃	4·431	1·694	—	2·1125	—	848·3	301·9	4·949	1·497
—	KNO ₃	—	—	—	—	—	—	208·9	—	—
—	NaNO ₃	—	—	—	—	—	NaNO ₃	Na ₂ CO ₃	2 NaNO ₃	Na ₂ CO ₃
—	NaNO ₃	—	—	—	—	—	805	—	4·730	—
35	NaNO ₃ , Na ₂ CO ₃	2·294	Trockenbestimmung. 1·014	—	1·280	—	704·8	87·5	4·167	0·8247
29	Na ₂ CO ₃	2·4213	—	—	2·1623	—	—	119·8	—	1·129
—	KNO ₃	—	—	—	—	—	KNO ₃	K ₂ CO ₃	2 KNO ₃	K ₂ CO ₃
31	KNO ₃ , K ₂ CO ₃	3·7910	—	—	1·806	—	208·9	—	1·497	—
—	K ₂ CO ₃	—	—	—	—	—	26·63	1076·0	0·1316	7·780
—	—	—	—	—	—	—	—	1084	—	7·838

Die Versuchsdaten sind in Fig. 2 in der Projektion in die Horizontalebene dargestellt, wobei vergleichsweise auch die Versuchsdaten bei $24 \cdot 2^\circ$ in der Horizontalprojektion an Fig. 2 eingetragen sind. Wir können uns hier ganz kurz fassen.

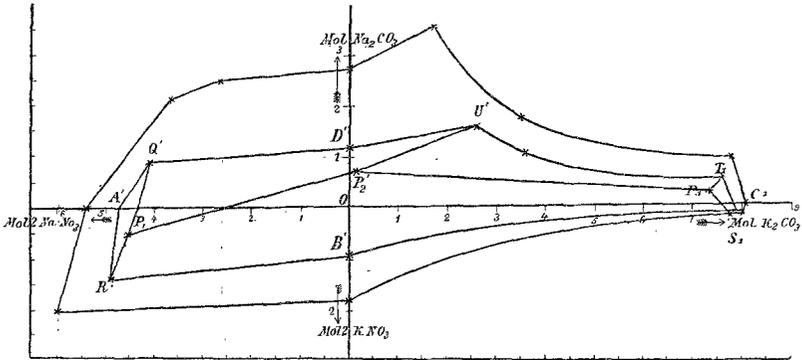


Fig. 2.

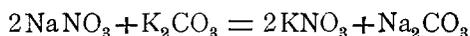
- Sättigung an NaNO_3 entsprechen die Linien $R'A'$ und $A'Q'$.
- » » NaNO_3 und Na_2CO_3 entspricht der Punkt Q' .
 - » » Na_2CO_3 entsprechen die Linien $Q'D'$ und $D'U'$.
 - » » Na_2CO_3 und Doppelsalz entspricht der Punkt U' .
 - » » Doppelsalz entspricht die Kurve $U'T'$.
 - » » Doppelsalz und K_2CO_3 entspricht der Punkt T' .
 - » » K_2CO_3 entsprechen die Linien $T'C'$ und $S'C'$.
 - » » K_2CO_3 und KNO_3 entspricht der Punkt S' .
 - » » KNO_3 entsprechen die Linien $S'B'$ und $R'B'$.
 - » » KNO_3 und NaNO_3 entspricht der Punkt R' .

Bemerkt sei hier, daß Na_2CO_3 immer mit $10\text{H}_2\text{O}$ am Boden liegt und der bei $24 \cdot 2^\circ$ beobachtete Umwandlungspunkt in das Salz mit 7 Wasser entfällt. Ferner sei hervorgehoben, daß wir auch bei 10° gegenseitige Löslichkeitszunahme von KNO_3 und NaNO_3 beobachteten, so daß der Sättigungspunkt R' an beiden Salzen sowohl an KNO_3 wie an NaNO_3 mehr enthält, als der Löslichkeit der reinen Salze entspricht.

Die Verschiebung der Löslichkeitsverhältnisse bei 10° gegenüber von 25° wird im allgemeinen vom Umstand beherrscht, daß die Löslichkeit von Na_2CO_3 und KNO_3 relativ stark, die der beiden anderen Salze, K_2CO_3 und NaNO_3 , jedoch

nur relativ wenig mit sinkender Temperatur abnimmt, wie dies aus Fig. 2 ganz deutlich zu ersehen ist.

Gehen wir nun über zu den Systemen mit drei Körpern in fester Phase. Wir haben zunächst zu entscheiden, welche von den vier möglichen Kombinationen bei gegebenen Temperaturen existenzfähig sind. Wenn wir die Löslichkeiten der einzelnen Salze der Reaktion



nehmen, so können wir mit van't Hoff sagen, daß nur bei derjenigen Temperatur, für welche die Konzentrationsprodukte gleich sind, d. h. $C_{2\text{NaNO}_3} \cdot C_{\text{K}_2\text{CO}_3} = C_{2\text{KNO}_3} \cdot C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, die beiden reziproken Salzpaare, nebeneinander möglich sind. Bei allen anderen Temperaturen wird sich eines der beiden Systeme in das reziproke umwandeln, und zwar wird sich dasjenige mit dem größeren Konzentrationsprodukt dem anderen gegenüber als instabil zeigen. In unseren Fällen ist stets:

$$C_{2\text{NaNO}_3} \cdot C_{\text{K}_2\text{CO}_3} > C_{2\text{KNO}_3} \cdot C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

bei 25°	5·4 × 8·1	>	1·9 × 2·7
bei 10°	4·7 × 7·8	>	1·4 × 1·1

Es können also NaNO_3 und K_2CO_3 bei keiner der Versuchstemperaturen nebeneinander koexistieren.

Es sind daher nur gesättigte Lösungen denkbar, die neben KNO_3 und Na_2CO_3 entweder NaNO_3 oder K_2CO_3 enthalten.

Für die zweite Lösung sind noch zwei Möglichkeiten denkbar, da Na_2CO_3 und K_2CO_3 zu einem Doppelsalz zusammentreten.

Es liegt entweder Doppelsalz mit Na_2CO_3 oder mit K_2CO_3 als Bodenkörper vor. Es sind also gesättigte Lösungen realisierbar, die folgende drei Bodenkörper enthalten:

1. KNO_3 , Na_2CO_3 , NaNO_3 .
2. KNO_3 , Na_2CO_3 , Doppelsalz.
3. KNO_3 , Doppelsalz, K_2CO_3 .

Wir haben diese an drei Salzen gesättigten Punkte realisiert und im Diagramm Fig. 2 als P_1, P_2, P_3 der Reihe nach eingetragen.

Die folgende Tabelle 7, bei der die Bedeutung der Zahlenwerte der einzelnen Rubriken ohneweiters aus den Kopfüberschriften ersichtlich ist, gibt die entsprechenden Versuchsdaten wieder.

Tabelle 7.
Löslichkeiten der Salzkombinationen mit drei Bodenkörpern.

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Gramm	Chloride	Menge von				In 1000 <i>cm</i> ³ Wasser				Löslichkeit in Mol			
				K ₂ PtCl ₆	CO ₂	H ₂ O	Na ₂ CO ₃	NaNO ₃	K ₂ CO ₃	KNO ₃	Na ₂ CO ₃	2NaNO ₃	K ₂ CO ₃	2KNO ₃	
20	NaNO ₃ , Na ₂ CO ₃ KNO ₃	3·474	1·4717	1·075	0·1935	1·572	217·7	708·8	—	283·4	2·055	4·165	—	1·400	
17	KNO ₃ u. NaNO ₃	1·987	0·8333	0·6575	0·09289	0·8944	183·93	733·6	—	304·7	1·733	4·311	—	1·505	
22	KNO ₃ Na ₂ CO ₃ Doppelsalz	2·3368	0·870	0·8925	0·31725	1·4367	377·0	—	0·174	232·1	3·553	—	0·00126	1·291	
6		1·7575	0·5475	0·5725	0·24342	1·0931	392·0	—	2·555	213·3	3·695	—	0·184	1·053	
21	K ₂ CO ₃ KNO ₃	3·562	2·0200	6·1417	0·81375	1·677	77·87	—	1014·9	31·54	0·734	—	7·338	0·312	

Im Punkte *P*₁ (Versuch Nr. 20 durch Zusatz von KNO₃ zu *Q*₁ [Versuch Nr. 17 durch Zusatz von Na₂CO₃ zu *R*. Die Lösung von Versuch 17 ist an Na₂CO₃ noch nicht gesättigt]) liegt Na₂CO₃ als Salz mit 1 Mol Wasser vor. Wir kommen auf die Feststellung dieser Tatsache noch im technischen Teile unserer Abhandlung zurück.

Punkt P_2 (Versuch Nr. 22 und 6) wurde durch Zusatz von KNO_3 zu einer dem Punkte U entsprechenden Lösung (Sättigung an Na_2CO_3 und Doppelsalz) erhalten. Wir sehen, daß Zusatz von KNO_3 in der Weise wirkt, daß fast alles Doppelsalz ausgeschieden wird, die Menge Na_2CO_3 ziemlich unverändert bleibt. Gleichwohl haben wir es aber immer noch mit einem kongruent gesättigten Punkte zu tun, da ja auch der dritte Bodenkörper als Doppelsalz in Lösung vorhanden ist, wie durch den wenn auch geringen Gehalt der Lösung an K_2CO_3 ersichtlich wird.

Eine dem Punkte P_3 entsprechende Lösung wurde durch Zusatz von KNO_3 zu einer an K_2CO_3 und Doppelsalz gesättigten Lösung (Punkt T) erhalten und sind diesbezügliche Versuchsdaten als Versuch Nr. 21 in Tabelle 7 eingetragen.

Erwähnt zu werden, daß wir uns natürlich stets überzeugten, ob auch Sättigung an allen Salzen vorlag, ist wohl nicht nötig.

Die Gleichgewichtsverhältnisse bei der von uns näher untersuchten Reaktion sind nun in großen Zügen zunächst bei 25° festgelegt.

Die Bedeutung der äußeren Grenzlinien unseres Diagrammes, die Löslichkeiten eines und zweier Salze entsprechen, haben wir schon früher diskutiert. Es erübrigt noch, die Bedeutung der folgenden Linien festzustellen:

Q_1P_1	Sättigung an NaNO_3 und Na_2CO_3 bei steigendem Zusatz von KNO_3 .
RP_1	» » NaNO_3 und KNO_3 » » » » Na_2CO_3 .
UP_2	» » Doppelsalz und Na_2CO_3 bei steigendem Zusatz von KNO_3 .
TP_3	» » Doppelsalz und K_2CO_3 » » » » KNO_3 .
SP_3	» » K_2CO_3 und KNO_3 bei steigendem Zusatz von Doppelsalz.
P_1P_2	» » Na_2CO_3 und KNO_3 » » » » NaNO_3 .
P_2P_3	» » Doppelsalz und KNO_3 bei steigendem Zusatz von Na_2CO_3 .

Die durch diese Linien abgegrenzten Felder entsprechen Sättigung an einem Salz.

So entspricht:

Feld: RAQ_1P_1	Sättigung an NaNO_3 .
» $RP_1P_2P_3SB$	» » KNO_3 .
» SP_3CT	» » K_2CO_3 .
» TP_3P_2U	» » Doppelsalz.
» $UP_2P_1Q_1Q_2D$	» » Na_2CO_3 .

Bezüglich des Na_2CO_3 -Feldes ist noch zu bemerken, daß sich je nach den Konzentrationsbedingungen Carbonat mit 10, 7 und 1 Wasser ausscheidet. Wir müssen daher das Feld in drei Teile teilen. Wir ziehen etwa Q_2q und rs .

Dann würde

Q_2DUq	Sättigung an Na_2CO_3 mit $10\text{H}_2\text{O}$,
Q_2Q_1rsq	» » Na_2CO_3 mit $7\text{H}_2\text{O}$,
rsP_1P_2	» » Na_2CO_3 mit $1\text{H}_2\text{O}$,

entsprechen. Die Punkte r, q, s sind willkürlich angenommen. Experimentell festgelegt haben wir nur den Umwandlungspunkt Q_2 und die Tatsache, daß sich längs der Linie P_1P_2 Soda mit nur $1\text{H}_2\text{O}$ ausscheidet. Der Umwandlungspunkt der Soda mit $1\text{H}_2\text{O}$ liegt in reinen Lösungen bei $37\cdot0^\circ$. Durch die Anwesenheit von Lösungsgenossen in so hoher Konzentration, wie dies längs P_1P_2 der Fall ist, wird eben der Umwandlungspunkt so weit herabgesetzt, daß sich längs P_1 und P_2 Soda mit $1\text{H}_2\text{O}$ ausscheidet.

Ganz analog sind die Verhältnisse bei 10° . Wir begnügen uns damit, die entsprechenden Versuchsergebnisse tabellarisch mitzuteilen (siehe Tabelle 8).

Die Bedeutung der einzelnen Linien und Felder geht ohneweiters aus dem Diagramm der Fig. 2 hervor. Es sind hier nämlich die gleichen Buchstaben für die korrespondierenden Punkte gewählt wie in dem die Versuche bei $24\cdot2^\circ$ veranschaulichenden Diagramm der Fig. 1 und nur mit einem Strich rechts oben versehen. Die eben mitgeteilte Diskussion der Bedeutung der Punkte, Linien und Felder des Diagrammes der Versuchsdaten bei $24\cdot2^\circ$ behält also auch seine Gültigkeit für 10° , wenn wir allen bezeichnenden Buchstaben rechts oben einen Strich beifügen.

Zu bemerken ist nur, daß beim Existenzfeld von Na_2CO_3 bei 10° die Teilung in drei verschiedenen Hydraten dieses Stoffes entsprechende Felder fortfällt, indem sich im gesamten Existenzfeld von Na_2CO_3 , $U'P'_2P'_1Q'D'$, Na_2CO_3 mit $10\text{H}_2\text{O}$ ausscheidet. Als allgemeines Resultat wäre nur zu bemerken, daß beim Vergleich der Lage der Sättigungspunkte an drei Salzen, bei $10^\circ P'_1P'_2P'_1$ und bei $24\cdot2^\circ P_1P_2P_2$, letztere gegenüber den ersteren die Tendenz zeigen, näher aneinander zu rücken.

Tabelle 8.
Löslichkeit dreier Salze bei 10°.

Nr.	Bodenkörper	Menge der Lösung in Grammen	Chloride	Menge von			In 1000 <i>cm</i> ³ Wasser				Löslichkeit in Mol			
				K ₂ PtCl ₆	CO ₂	H ₂ O	Na ₂ CO ₃	NaNO ₃	K ₂ CO ₃	KNO ₃	Na ₂ CO ₃	2NaNO ₃	K ₂ CO ₃	2KNO ₃
27 <i>a</i>	NaNO ₃ Na ₂ CO ₃ KNO ₃	2·308	0·8895	—	1·175	65·68	762·2	—	216·3	0·619	4·479	—	1·069	
<i>b</i>	ebenso	2·1667	—	—	0·0510	—	—	—	—	—	—	—	—	
44	Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃ KNO ₃	2·2735	0·520	0·17001	1·7198	160·6	—	18·46	142·8	1·513	—	—	0·1334 0·7057	
24	Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃ KNO ₃	8·0415	4·495	13·98	1·8233	3·8435	52·85	—	1024·5	14·82	0·4981	—	7·408 0·0715	

Dies hängt eben damit zusammen, daß es irgendeine, und zwar nur einzige höhere Temperatur gibt, bei der alle Salze gleichzeitig als Bodenkörper vorliegen, d. h. alle drei Punkte in einen zusammenfallen. Haben wir nun somit theoretisch die bei der Reaktion



obwaltenden Gleichgewichtsverhältnisse festgelegt, so gehen wir im folgenden zu deren technischer Diskussion sowie einschlägigen technischen Versuchen über.

Technischer Teil.

Bringen wir, wie es bei der technischen Darstellung von KNO_3 nach erwähntem Verfahren der Fall ist, NaNO_3 und K_2CO_3 in geeignetem Verhältnis und entsprechender Konzentration zusammen, so scheidet sich KNO_3 aus und wir erhalten nach dem Absitzen des in fester Form ausgeschiedenen KNO_3 eine Lösung, die gewiß an KNO_3 gesättigt ist und noch irgend zwei andere Salze in Lösung enthält. Halten wir daran fest, daß wir als Temperatur des Absitzens zunächst die Temperatur $24 \cdot 2^\circ$ wählen, auf die sich der erste Teil unserer theoretischen Versuche bezieht, so erhalten wir also eine Lösung, die irgend einem Punkt des Existenzfeldes von KNO_3 entspricht (Feld $RP_1P_2P_3SB$, Fig. 1).

Von der Wahl der gegenseitigen Konzentration der beiden Salze NaNO_3 und K_2CO_3 wird es abhängen, an welche Stelle des KNO_3 -Feldes die Zusammensetzung der restierenden Lösung fallen wird. Wir können die Bedingungen auch so wählen, daß eine solche Lösung erhalten wird, daß sie irgendeine Zusammensetzung hat, wie sie Lösungen entspricht, deren geometrischer Ort die Linie P_1P_2 ist. In diesem Falle ist nach Ausscheidung von KNO_3 zugleich Sättigung an Na_2CO_3 vorhanden.

Es sei hier ein für allemal bemerkt, daß wir natürlich zu Lösungen gleicher Zusammensetzung kommen, wenn wir das eine Mal von einer an KNO_3 gesättigten Lösung, die NaNO_3 enthält (etwa nur die Hälfte der der Sättigung an NaNO_3 entsprechenden Menge), ausgehen und so viel Na_2CO_3 zufügen, als der Sättigung eines Punktes der Linie P_1P_2 entspricht, der gerade so viel NaNO_3 , als wir annehmen, enthält, oder das andere Mal von NaNO_3 und K_2CO_3 in geeignetem Verhältnis und geeigneter Konzentration ausgehen.

In beiden Fällen erhalten wir eine identische Lösung. Zur Dokumentation dieses Umstandes haben wir eine in der Nähe des Sättigungspunktes P_2 (Sättigung an Na_2CO_3 , KNO_3 und Doppelsalz) auf der Linie P_2P_1 (Sättigung an Na_2CO_3 und KNO_3) liegende Lösung durch Zusammenbringen von $30 \cdot 34 \text{ g}$ NaNO_3 und $24 \cdot 20 \text{ g}$ K_2CO_3 in 50 cm^3 Wasser hergestellt. Nach

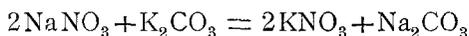
Abgießen vom ausgeschiedenen KNO_3 erwies sich die Lösung gesättigt an KNO_3 und Na_2CO_3 .

2·70225 g Lösung ergaben bei der Analyse:

Menge von				In 1000 cm^3 Wasser			Löslichkeit in Mol		
Chloride	K_2PtCl_6	CO_3	H_2O	Na_2CO_3	NaNO_3	KNO_3	Na_2CO_3	2NaNO_3	2KNO_3
1·000	0·8083	0·3516	1·654	375·9	24·72	235·3	3·543	0·1453	1·162

Wir sehen aus Fig. 2, daß dieser Punkt, der daselbst mit einem Ringelchen (°) eingetragen ist, gut dem Diagramm sich anpaßt und in die Linie P_1P_2 , nahe an Punkt P_2 , fällt.

Wir können also für die Diskussion des technischen Prozesses, bei dem wir von NaNO_3 und K_2CO_3 ausgehen, diejenigen Daten zum Ausgangspunkt wählen, wie wir selbe bei der Bestimmung des Gleichgewichtes der untersuchten Reaktion



erhalten und im theoretischen Teile mitgeteilt haben.

Theoretisch können wir den Prozeß der doppelten Umsetzung von NaCO_3 und K_2CO_3 nach zwei Seiten hin charakterisieren:

1. in bezug auf die Ausnützung von K_2CO_3 ,
2. in bezug auf die Ausnützung von NaNO_3 .

Wenn die nach vollendeter Reaktion, nach Absitzen des ausgeschiedenen Kalisalpeters hinterbleibende Lösung auf 1000 cm^3 Wasser CO_3 , $(\text{NO}_3)_2$, K_2 und Na_2 Grammäquivalente der entsprechenden Ionengattung enthalte, so können wir als den Utilisationskoeffizienten des Kaliums den Bruch

$$U_{\text{K}} = \frac{100(\text{CO}_3 - \text{K}_2)}{\text{CO}_3}$$

und als den Utilisationskoeffizienten von Natrium den Bruch

$$U_{\text{Na}} = \frac{100(\text{Na}_2 - (\text{NO}_3)_2)}{\text{Na}_2}$$

nennen. Da alles CO_3 und K_2 in den Lösungen vom K_2CO_3 stammt, so ist selbstredend, daß die Differenz $\text{CO}_2 - \text{K}_2$ äquivalent ist dem in fester Form ausgeschiedenen Kalium (in Nitratform). Die für U_K oben gegebene Formel gibt diese Menge in Prozenten des ursprünglich vorhandenen Kaliums. Dasselbe gilt für die zweite Formel, die uns den Prozentsatz des ausgeschiedenen Radikals NO_3 gibt. Da aber $\text{Na}_2 = (\text{NO}_3)_2$ ist, so gibt die Formel die Prozente des für die KNO_3 -Ausbeute nützlich verwandten Natriums.

Für den technischen Betrieb ist es wichtig, eine solche Lösung nach Absitzen von KNO_3 zu erhalten, die möglichst an Na_2CO_3 gesättigt ist. Denn wir wollen ja die Mutterlauge zur Gewinnung von Natriumcarbonat verwenden. Wir werden also solche relative Mengen und Konzentrationen von NaNO_3 und K_2CO_3 in Anwendung bringen, daß nach dem Absitzen des ausgeschiedenen KNO_3 Sättigung auch an Na_2CO_3 vorhanden ist, d. h. wir müssen Lösungen erhalten, die der Linie P_1P_2 angehören, also Sättigung an Na_2CO_3 und KNO_3 entsprechen. Berechnen wir nun nach obigen Formeln die Utilisationskoeffizienten U_K und U_{Na} , die den Lösungen P_1 und P_2 entsprechen, so wie für einen nur an KNO_3 gesättigten Punkt. Die Analyse dieses Punktes ($2 \cdot 171$ g der Lösung) ergab:

Menge von				In 1000 cm^3 Wasser in Grammen gelöst			In 1000 cm^3 Wasser in Molen gelöst		
Chloriden	K_2PtCl_6	CO_3	H_2O	Na_2CO_3	NaNO_3	KNO_3	Na_2CO_3	2NaNO_3	2KNO_3
0·8840	1·0975	0·2544	1·190	378·0	64·29	382·2	3·563	0·3778	1·888

Dieser Punkt (Versuch Nr. 3) ist in Fig. 2 mit Δ eingetragen. Wir sehen aus der nun folgenden Zusammenstellung — die Bedeutung der einzelnen Zahlenwerte ist ohneweiters aus den Kopfüberschriften der Tabelle ersichtlich —, daß die Utilitätskoeffizienten für beide Ausgangsstoffe im Punkte P_2 (Sättigung an Na_2CO_3 , KNO_3 und Doppelsalz) besser sind als im Punkte P_1 (Sättigung an NaNO_3 , Na_2CO_3 und KNO_3). Auch

ein nur an KNO_3 gesättigter Punkt, dessen Zusammensetzung nahe an Punkt P_2 heranreicht, gibt gleichfalls ungünstigere Utilisation an beiden Ausgangsstoffen.

Nummer des Versuches	Löslichkeit in 1000 g Wasser von				Löslichkeit in 1000 cm^3 Wasser in Grammen				Löslichkeit in 1000 cm^3 Wasser in Molen				U_K	U_{Na}
	Na_2CO_3	K_2CO_3	NaNO_3	KNO_3	Na	K	CO_3	NO_3	Na_2	K_2	$(\text{NO}_3)_2$	CO_3		
20— P_1	21·7	—	709	282	286	109	123	704	6·22	1·40	5·68	2·05	31·7	8·6
40	37·6	—	25	235	170	91	213	162	3·69	1·17	1·31	3·55	67·1	64·5
22— P_2	37·7	2	—	232	164	90	213	142	3·57	1·15	1·14	3·55	67·6	68·0
3	37·8	—	64	382	182	148	214	281	3·96	1·90	2·27	3·57	46·8	30·3

Im Punkte P_2 dürfte zweifelsohne das Maximum für die Utilisation liegen. Denn gegen Punkt P_3 nimmt die Utilisation von Kalium wieder ab, wie beistehende Werte für Punkt P_3 zeigen, eine Lösung, die übrigens für den technischen Vorgang belanglos ist.

Nummer des Versuches	Löslichkeit in 1000 g Wasser von				Löslichkeit in 1000 cm^3 Wasser in Grammen				Löslichkeit in 1000 cm^3 Wasser in Molen				U_K	U_{Na}
	Na_2CO_3	K_2CO_3	KNO_3	KNO_3	Na	K	NO_3	CO_3	Na_2	K_2	$(\text{NO}_3)_2$	CO_3		
21— P_3	7·787	101·49	3·154	—	33·8	586·8	19·4	484·4	0·74	7·52	0·16	8·07	6·8	78·4

Wir haben deshalb solche relative Mengen von NaNO_3 und K_2CO_3 mit der entsprechenden Menge Wasser zusammengebracht, daß die Lösung nach Abscheidung und nach dem Absitzen von KNO_3 dem Punkte P_2 entsprechen müßte.

Wir haben also 29·5 g NaNO_3 und 24·5 g K_2CO_3 mit 50 g Wasser bei 24·2° geschüttelt und bei gleicher Temperatur absitzen lassen, den abgeschiedenen Kalisalpeter bei gleicher Temperatur abgesaugt und nach Möglichkeit durch Auspressen von der Mutterlauge befreit. Es wurden 24·1 g trockene Substanz erhalten, die 4·5% Carbonat enthielt.

0·819 g Trockensubstanz ergaben durch Titration 0·0389 g Carbonat, d. i. 4·5% Na_2CO_3 .

Unter Berücksichtigung dieses Carbonatgehaltes berechnet sich die Menge des reinen Salpeters zu 23·0 g. Die Theorie berechnet 23·6 g.

Man sieht, die Übereinstimmung ist befriedigend. Der relativ hohe Carbonatgehalt erklärt sich eben dadurch, daß das Abpressen der Mutterlauge im kleinen schwieriger durchzuführen ist als im großen, im Fabriksbetrieb, wo Preßmaschinen diese Arbeit leisten.

Gehen wir nun zur Beantwortung der Frage der Sodagewinnung über.

Wir können Natriumcarbonat leicht erhalten, wenn wir zu der Mutterlauge, die wir nach dem Absitzen von KNO_3 erhalten haben, deren Zusammensetzung dem Punkte P_2 entspricht, Natriumnitrat zufügen. Wir bewegen uns dann, von Punkt P_2 ausgehend, auf der Linie P_1P_2 (Sättigung von KNO_3 und Na_2CO_3) gegen Punkt P_1 . Punkt P_2 enthält kein Nitrat in Lösung. Zusatz von NaNO_3 wirkt in der Weise, daß die Löslichkeit von Na_2CO_3 abnimmt, sich also Soda ausscheidet. Denn während im Punkte P_2 die Löslichkeit von Na_2CO_3 37·7 pro 1 l beträgt, beträgt sie im Punkte P_1 nur 21·7 pro 1 l.

KNO_3 kann sich nicht ausscheiden. Denn die Löslichkeit von KNO_3 nimmt ja gegen Punkt P_1 zu. Ja, wir müssen, um nach Abscheidung der Soda eine Lösung zu erhalten, die dem Punkt P_1 entspricht, noch K_2CO_3 zugeben, welches sich mit dem nun in großem Überschuß vorhandenen NaNO_3 unter Bildung von Na_2CO_3 und KNO_3 umsetzt. Ersteres scheidet sich

nunmehr aus; letzteres bleibt in Lösung und bewirkt, daß auch Sättigung an KNO_3 erreicht wird.

Es wurden also 70 g der nach Absitzen von KNO_3 erhaltenen Mutterlauge mit NaNO_3 versetzt. Die 70 g Lösung enthielten 46 g Wasser und 24 g feste Substanz.

Der Unterschied der Zusammensetzung zwischen Lösung P_2 und P_1 , bezogen auf 1000 cm^3 Wasser, ist

$$\begin{array}{rcl} \text{bezüglich } \text{NO}_3 & \text{gleich} & 562 \text{ g } \text{NO}_3 = 77 \cdot 0 \text{ NaNO}_3, \\ \text{» } \text{K} & \text{»} & 20 \text{ g } \text{K} = 13 \cdot 7 \text{ K}_2\text{CO}_3. \end{array}$$

Auf 46 g Wasser beträgt dies 35·4 g NaNO_3 und 0·6 g K_2CO_3 . Diese Mengen fester Salze wurden nun zu den 70 g Lösung zugegeben. Der Unterschied der Löslichkeit von Natriumcarbonat zwischen P_2 und P_1 beträgt 160 g pro 1 l, pro 46 g Wasser also 7·36 g Soda. Dies wäre also die beim Prozeß theoretisch erreichbare Ausbeute.

Durch einen besonderen Versuch stellten wir fest, daß das längs P_1P_2 sich ausscheidende Natriumcarbonat 1 Mol Wasser enthält.

0·2145 g abgepreßte, sich ausscheidende Substanz gab 0·1645 g Trockenrückstand, der sich als reine Soda erwies. Hieraus berechnet sich 1·5 Mol Wasser. Dies spricht, da nur Soda mit 1, 7 und 10 Wasser einwandfrei nachgewiesen wurde, also Soda mit 1 Wasser, wenn wir berücksichtigen, daß eine absolute Trocknung besonders bei der Kleinheit der ausgeschiedenen Krystalle unmöglich ist.

7·36 g Soda würden aus der Lösung 1·25 g Lösungswasser festnehmen. Wir haben zur Deckung dieses Verlustes also noch 1·25 g Wasser zur Lösung zugegeben und dann etwa einen Tag geschüttelt. Wir erhielten bei diesem Versuch 7·07 g krystallwasserfreie Soda vom Prozentgehalt 99·1%.

0·276 g dieser trockenen Soda verbrauchten 51·5 cm^3 $1/10$ normale Salzsäure, was 0·273 g Soda entspricht.

Die Ausbeute an Soda gibt also ein ganz befriedigendes Ergebnis.

Wir wollen nun den Einfluß der Temperatur auf den technischen Verlauf der Reaktion untersuchen, d. h. wir wollen annehmen, daß wir die Filtration der ausgeschiedenen Salze statt bei 24·2° bei 10° vornehmen wollen. Wir gehen wieder von

dem Sättigungspunkt an Na_2CO_3 , K_2CO_3 und KNO_3 aus (nunmehr P'_2 Fig. 2), von dem wir gesehen hatten, daß bei $24 \cdot 2^\circ$ die Utilisation an Kalium eine sehr günstige ist. Berechnen wir die Utilisationskoeffizienten für diesen Punkt nach obigen Ausführungen.

Löslichkeit in 1000 cm^3 Wasser in Gramm von				Löslichkeit in 1000 cm^3 Wasser in Gramm von				Löslichkeit in 1000 cm^3 Wasser in Molen von				U_K	U_{Na}
Na_2CO_3	K_2CO_3	NaNO_3	KNO_3	Na	K	CO_3	$(\text{NO}_3)_2$	Na_2	K_2	CO_3	$(\text{NO}_3)_2$		
160·6	18·46	—	142·8	74·1	70·6	106·2	91·9	1·61	0·91	1·77	0·74	48·6	54·0

Wir sehen, daß gegenüber 25° die Utilisationskoeffizienten für beide Ausgangsmaterialien geringer sind. Wir können also den Schluß ziehen, daß es für den technischen Betrieb günstiger sein wird, die Filtration bei höherer Temperatur, etwa bei 25° , vorzunehmen.

Um die Richtigkeit unseres Schlusses darzutun, haben wir noch einen technischen Versuch bei 10° im kleinen angestellt.

Um nach Absitzen des ausgedehnten KNO_3 eine Lösung zu erhalten, die dem Punkte P'_2 entspricht, haben wir $12 \cdot 2 \text{ g}$ K_2CO_3 und $14 \cdot 7 \text{ g}$ NaNO_3 mit 50 cm^3 Wasser bei 10° geschüttelt. Das ausgedehnte KNO_3 wurde absitzen gelassen, abgesaugt und getrocknet. Es waren $8 \cdot 6 \text{ g}$.

$12 \cdot 2 \text{ g}$ K_2CO_3 könnten bei vollständiger Umsetzung in KNO_3 $17 \cdot 9 \text{ g}$ geben. Da der Utilitätskoeffizient $48 \cdot 6\%$ ausmacht, fordert die Theorie eine Ausbeute von $8 \cdot 68 \text{ g}$ KNO_3 . Die Übereinstimmung ist also eine recht gute.

Um nun aus dieser Mutterlauge Soda zu gewinnen, müssen wir uns wieder auf der Linie $P_2'P_1'$ gegen P_1' (Sättigung an Na_2CO_3 , NaNO_3 , KNO_3) bewegen, was wir durch Zugabe von NaNO_3 und einer kleinen Menge K_2CO_3 , die den Unterschied der Löslichkeit an KNO_3 in den Punkten P_2' und P_1' decken soll, erreichen. Zur Mutterlauge, die 50 g Wasser entsprach, gaben wir 41·7 g Natriumnitrat zu.

Der Unterschied der Lösung P_2' gegen P_1' bezüglich des Radikals NO_3 ist pro 1000 g Wasser 603, was 827 g NaNO_3 pro 1000 g Wasser entspricht. Für 50 g Wasser sind dies 41·7 g.

Der Unterschied bezüglich Kalium beträgt pro 1000 g Wasser 16·7, was 29·6 g K_2CO_3 entspricht. Für 50 g Wasser ist dies 1·5 g K_2CO_3 , welche Menge auch der Mutterlauge zugefügt wurde.

Der Unterschied der Löslichkeit an Na_2CO_3 im Punkte P_2' gegenüber Punkt P_1' beträgt pro 1000 g Wasser 95·1 g. Aus einer 50 g Wasser enthaltenden Lösung können sich daher beim Übergang von einer Lösung, die dem Punkte P_2' entspricht, zu einer solchen, die dem Punkte P_1' entspricht, 4·76 g Na_2CO_3 ¹ ausgeschieden werden.

Wir konnten nun feststellen, daß sich bei 10° längs der Linie $P_1'P_2'$ (Sättigung an Na_2CO_3 und KNO_3) Soda mit 10 H_2O ausscheidet.

0·406 g der ausgeschiedenen lufttrockenen Krystalle gaben durch Titration 0·155 g Na_2CO_3 . Hieraus berechnet sich der Wassergehalt der Krystalle zu einem solchen von 9·5 Mol H_2O . Es lag also zweifelsohne Soda mit 10 Mol Wasser vor.

Die sich nach der Theorie bei Zugabe von 41·7 g NaNO_3 und 1·5 g K_2CO_3 aus obiger Mutterlauge ausscheidenden 4·76 g Na_2CO_3 würden, da sie mit 10 Mol Wasser sich ausscheiden, 8·1 g Wasser der Lösung entziehen. Um nun dieses Lösungswasser zu decken, wurden außer den 41·7 g NaNO_3 und 1·5 g K_2CO_3 noch 8·1 g Wasser zugefügt.

Nach etwa eintägigem Schütteln erhielten wir eine Ausscheidung von Soda, die nach dem Trocknen 5·00 g betrug und 96% Soda enthielt.

¹ Dies bezieht sich natürlich auf krystallwasserfreies Na_2CO_3 .

Denn 0.497 g dieser trockenen Soda enthielten 0.477 g Reinsoda, was einen Prozentgehalt von 96 berechnen ließ.

Die 5.00 g ausgeschiedene trockene Substanz enthielten also 4.8 g Soda, was mit der Theorie, die 4.76 g verlangt, in bester Übereinstimmung steht.
