

Über Systeme $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und das Existenzgebiet der Trona

Von

Rudolf Wegscheider, w. M. d. Akad. d. Wissensch., und Josef Mehl

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1928)

Mit 2 Textfiguren

Gelegentlich der Bearbeitung der Natriumkarbonate für das Handbuch der Mineralchemie von Dölter¹ wurde der eine von uns darauf aufmerksam, daß über das Existenzgebiet der Trona nichts Zuverlässiges bekannt war. Daher haben wir in den Jahren 1911 und 1912 eine Bearbeitung der Systeme $\text{Na}_2\text{O-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ durchgeführt. Die Ergebnisse hat der eine von uns auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien 1913 vorgetragen. Ein kurzer Auszug dieses Vortrages erschien in den Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte². Da diese Druckschrift selten in die Hände der Chemiker kommt und über sie auch im Chemischen Zentralblatt nicht berichtet wurde, setzen wir diesen Auszug hierher:

„Nach Versuchen, die Herr Dr. Josef Mehl im Laboratorium des Verfassers ausgeführt hat, liegt der Umwandlungspunkt der Trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$ bei 21°. Das Umwandlungsintervall der Trona ist viel größer, als nach den vorliegenden Angaben zu erwarten war, da es sich bis über 95° erstreckt. Diese Feststellungen stehen in Einklang mit den Beobachtungen über die Tronabildung in der Natur, da sie sich nur in wärmeren Ländern findet und nur aus Lösungen mit überschüssigem Natriumkarbonat bildet. Bei 90° treten zwischen der Trona und dem Natriumhydrokarbonat noch zwei weitere Doppelsalze auf, die wahrscheinlich die Formeln $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ haben. Neben kochsalzreichen Lösungen ist das Existenzgebiet der Trona wesentlich ausgedehnter. Dies ist (mindestens qualitativ) auf Grund des Massenwirkungsgesetzes erklärlich, welches erwarten läßt, daß das Kochsalz die Löslichkeit der Trona am meisten herabdrückt, weniger die des Natriumkarbonats und noch weniger die des Natriumhydrokarbonats. Es braucht also die bekannte, die Tronabildung fördernde Wirkung des Kochsalzes nicht irgendeiner spezifischen Wirkung zugeschrieben zu werden. Bei der Zersetzung der Trona durch Wasser bildet sich ein bisher nicht bekanntes labiles Natriumkarbonat³.“

¹ Band I, 141 (1911).

² 85. Versammlung zu Wien, September 1913, II. Teil, I. Hälfte, S. 366.

³ Es sollte genauer heißen „Natriumhydrokarbonat“.

An diesem Auszug würden wir heute nur die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, die Angaben über die neuen Doppelkarbonate ändern. Einige Zahlen aus dieser Arbeit sind bereits in Dölter's Handbuch der Mineralchemie⁴ veröffentlicht worden.

Kürzlich erschien eine Arbeit von Arthur E. Hill und Leslie R. Bacon⁵ über denselben Gegenstand. Da unsere Messungen sich auf zahlreichere Temperaturen und einen größeren Temperaturbereich beziehen als die der amerikanischen Forscher und außerdem zur Auffindung eines labilen Natriumhydrokarbonats und mindestens eines von der Trona verschiedenen Doppelsalzes aus Na_2CO_3 und NaHCO_3 geführt haben, teilen wir sie nunmehr ausführlicher mit.

Methoden.

Wasser, festes Natriumkarbonat und Natriumhydrokarbonat (oder, wenn dies besonders angegeben ist, Trona) wurden in einen Rundkolben von 100 cm^3 Inhalt gebracht. Dieser wurde an der Rührvorrichtung eines Ostwald'schen Thermostaten in der Regel zwölf Stunden geschüttelt. Den Verschluss bildeten bei niedrigerer Temperatur Gummistopfen und Gummikappe. Bei höherer Temperatur wurde eine dünne Eisenplatte über den Stopfen gebunden und eine dickwandige Glaskappe mittels eines durchschnittenen Korkes wasserdicht über den Hals des Kolbens befestigt.

Für die Dichtebestimmung der Lösung wurde eine 10 cm^3 fassende, mit zwei Hähnen versehene Pipette verwendet. An sie war ein längeres Kugelhörnchen angeschliffen, welches mit Watte gefüllt wurde. Durch diese hindurch wurde die Lösung bis oberhalb des zweiten Hahnes in die Pipette gesaugt; die Hähne wurden geschlossen und die beiden Röhrenden mit Wasser, Alkohol und Äther ausgespült und dann getrocknet. Der Innenraum zwischen den Hähnen samt deren Bohrungen war genau kalibriert worden, so daß durch Wägung der Pipette vor und nach der Füllung die Dichte bestimmt war.

Für die Analyse der Lösung wurde bei Temperaturen bis 40° in der Regel aus dieser Pipette ein Teil in einen 100-cm^3 -Meßkolben abgelassen und die mit einer aufgeschliffenen Glaskappe versehene Pipette zurückgewogen. Von der auf 100 cm^3 aufgefüllten Lösung wurden je 20 cm^3 (entsprechend $0,5$ bis 2 g der ursprünglichen Lösung) genommen. Bei höheren Temperaturen ist diese Art der Probenahme wegen des Auskristallisierens von Salzen in der Pipette nicht anwendbar. Dann wurde für die Analyse eine besondere Probe mit einer gewöhnlichen Pipette entnommen, deren Öffnung mit Watte

⁴ I. 958 (1912).

⁵ J. am. chem. soc. 49 (1927) 2487.

sorgfältig umwickelt war, dann nach Entfernung der Watte in den Meßkolben gegeben, der bereits zur Hälfte mit kohlendioxidfreiem Wasser gefüllt war. Der Kolben wurde vor und nach Eintragen der Lösung gewogen. Alle Wägungen wurden auf den leeren Raum reduziert.

Nach der Entnahme der Proben wurden die Inhalte der Versuchskolben in der Regel zu weiteren Versuchen verwendet, indem die Zusammensetzung durch Hinzufügung von Natriumkarbonat, Natriumhydrokarbonat oder Wasser verändert wurde. Zu dieser absichtlich herbeigeführten Änderung des Kolbeninhaltes kam insbesondere bei höherer Temperatur eine von selbst eintretende, nämlich das Entweichen von Kohlendioxid beim Öffnen. Dieser Umstand verhinderte es auch, die Erreichung des Gleichgewichtes in der Weise zu prüfen, daß man nach der Probenahme neuerdings schüttelt und dann wieder eine Probe analysiert.

Die Analysen wurden im wesentlichen nach Cl. Winkler unter Berücksichtigung der Arbeit von Sørensen und Andersen⁶ ausgeführt. Einerseits wurde das gesamte Natrium mit 0.1 n. Salzsäure und Methylorange titriert (im folgenden als Ges. Na bezeichnet), andererseits nach Zusatz einer gemessenen Menge einer zur Überführung des NaHCO_3 in Na_2CO_3 ausreichenden CO_2 -freien 0.1 n. Natronlauge mit Bariumchlorid gefällt, dann der noch vorhandene Überschuß von Natriumhydroxyd mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Hiedurch ergibt sich der Gehalt an Natrium im Bikarbonat (im folgenden als Bik. Na bezeichnet). Der Überschuß an NaHO betrug höchstens 0.5 cm^3 . Die Fällung wurde so vorgenommen, daß sowohl die mit NaHO versetzte Lösung als die Chlorbariumlösung vor der Mischung bis zum Sieden erhitzt und dann das Gemisch im CO_2 -freien Luftstrom abgekühlt wurde. Besonders großes Gewicht muß nach unseren Erfahrungen auf den Ausschluß des Kohlendioxids der Luft gelegt werden (auch während des Titrierens). Daher wurde durch einen Titrierkolben schon einige Zeit vor dem Versuch und während des Titrierens selbst ein kohlendioxidfreier Luftstrom eingeleitet. Der Kolben war durch einen Korkstopfen lose verschlossen, welcher einen Einschnitt für das Einleitungsrohr hatte. Letzteres war derart gebogen, daß die Luft schräg gegen die Flüssigkeitsoberfläche strömte. Beim Titrieren wurde der Kork entfernt und die Ausflußspitze der Bürette möglichst tief in den Kolben eingeführt. Wir sind geneigt, anzunehmen, daß manche Unstimmigkeiten zwischen den Angaben früherer Bearbeiter dieser Analysenmethode darauf beruhen, daß das Kohlendioxid nicht völlig ferngehalten wurde. Auf Grund von Versuchen haben wir von der Anwendung einer Vergleichslösung abgesehen und nur einen Tropfen der üblichen Phenolphthaleinlösung zugesetzt.

⁶ Z. anal. Ch. 47, 279 (1908).

Als Beleg für die erreichte Genauigkeit sei eine Untersuchung von reinem NaHCO_3 angeführt. NaHCO_3 zur Analyse mit Garantieschein von Kahlbäum wurde mit wenig Wasser versetzt und unter häufigem Umrühren CO_2 eingeleitet. Dann wurde abfiltriert, mit CO_2 -haltigem Wasser und mit Alkohol gewaschen, mehrere Tage im CO_2 -Strom trocken gelassen, dann im Exsikkator aufbewahrt. Titrationen des Gesamtnatriums mit Methylorange und Phenolphthalein gaben 100·08 und 99·96% NaHCO_3 . Für die Bestimmung nach Winkler wurde das Präparat trocken in den Titrierkolben gebracht, in etwas mehr als der zur Überführung in Na_2CO_3 nötigen Menge Natronlauge gelöst, dann mit BaCl_2 heiß gefällt, wobei die ersten Teile dieser Lösung benutzt wurden, um die am Glas haftende Lauge hinabzuspülen. Zwei Bestimmungen gaben 99·97, 100·00% NaHCO_3 .

Nimmt man an, daß die Titration auf höchstens 0·1 cm^3 unsicher ist, so können dadurch höchstens Fehler von 0·0015 bis 0·0005 Molen in 100 g Lösung (je nach der angewendeten Menge) entstehen. Einzelne der im folgenden mitgeteilten Beobachtungen fallen allerdings aus dem regelmäßigen Gang der Werte stärker heraus. Dies muß durch unvollständige Gleichgewichtseinstellung oder zufällige, unbemerkt gebliebene größere Beobachtungsfehler bewirkt worden sein.

Bisweilen wurden auch die Bodenkörper nach denselben Methoden analysiert. Sie wurden zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Wenn sie außerdem gewaschen wurden, ist dies anzugeben.

Die Molenzahlen gründen sich auf die Wägung von Na_2CO_3 als Ursubstanz und auf die Atomgewichte $\text{Na} = 23\cdot00$, $\text{C} = 12\cdot00$, $\text{O} = 16\cdot00$.

Die in den Tabellen enthaltenen eingeklammerten Zahlen für reine Na_2CO_3 - und NaHCO_3 -Lösungen sind der Literatur entnommen. Soweit nicht Angaben für die gewünschte Temperatur vorlagen, wurden sie durch lineare Interpolation aus den benachbarten Werten abgeleitet. Für NaHCO_3 wurden die Zahlen der Tabellen von Landolt-Börnstein (5. Aufl., I, 672) benutzt, für Na_2CO_3 die von dem einen von uns im Handbuch der Mineralchemie von Dölter (I, 170) zusammengestellten, die übrigens keinen ganz regelmäßigen Gang zeigen.

Über Natriumkarbonathydrate.

Zur Zeit der Ausführung dieser Versuche lag kein genügender Grund vor, andere Natriumkarbonathydrate als die mit 1, 7 und 10 H_2O in Betracht zu ziehen⁷. Es lag auch Grund vor, die Existenz des Hemipentahydrats trotz der vorliegenden Kristallmessung zu bezweifeln⁸. Da die Existenzbedingungen der sichergestellten Hydrate genügend bekannt waren, lag keine Veranlassung vor, die Natriumkarbonatbodenkörper genauer zu untersuchen.

Seither sind aber weitere Angaben über zwischenliegende Hydrate gemacht worden. Blasdale⁹ nimmt bei seinen bei

⁷ Vgl. Wegscheider in Dölter's Handbuch der Mineralchemie I, 168.

⁸ Vgl. Wegscheider, Z. anorg. Ch. 73 (1912), 256.

⁹ J. am. chem. soc., 45 (1923), 2935.

25° ausgeführten Versuchen über die Systeme $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ das Auftreten des Hemipentahydrats an. Er identifiziert es unter dem Mikroskop und hat eine Anzahl von Wasserbestimmungen gemacht, die meist etwas zu hoch ausfielen. Die Schwierigkeiten der Analyse solcher Stoffe hebt er selbst hervor. Einen stabilen Bereich für dieses Hydrat hat er nicht finden können. Seine Lösungen hatten eine hohe Gesamtkonzentration und waren mindestens zum Teil wahrscheinlich imstande, das Heptahydrat zu Thermonatrit zu entwässern. Auch hat er die Proben mit Alkohol gewaschen.

Isnard¹⁰ hat ein karbonathaltiges Bikarbonat analysiert und schließt daraus, daß das im Bikarbonat enthaltene Natriumkarbonat „s'y trouve à l'état de sel hydraté à 3 H_2O environ et non à 5 H_2O “. Es ist klar, daß das kein Beweis für die Existenz eines definierten Trihydrats ist. Überdies berechnen wir aus dem angegebenen Gehalt an NaHCO_3 und Gesamtalkali für das beigemengte Karbonat die Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,35 \text{H}_2\text{O}$.

Rakusin und Brodski¹¹ ließen das Dekahydrat und das Monohydrat 45 Tage an der Luft liegen. Die Rückstände hatten nach ihrer Angabe in beiden Fällen ungefähr die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und blieben bei längerem Liegen unverändert. Die Verfasser bezeichnen sie als das „beständige Dihydrat“. Die experimentelle Unterlage für diese Annahme ist dürftig. Dazu kommt aber noch, daß die Zahlen für das Monohydrat durch Schreib- oder Rechenfehler entstellt sind. Aus den angegebenen Gewichten ergibt sich nur die Aufnahme von 0,46 Molen Wasser.

J. W. Bain¹² gibt an, daß ein Trihydrat existiert, welches durch Analysen gestützt ist. Es geht unter Wärmenentwicklung in das Monohydrat über; die Umwandlungstemperatur liegt bei 39,8°; oberhalb dieser Temperatur ist das Trihydrat beständig. Man hat also die sehr auffällige Erscheinung, daß das inkongruente Schmelzen eines Hydrats durch Temperaturerniedrigung, das Erstarren durch Temperaturerhöhung bewirkt wird. Auffällig sind auch die mitgeteilten Löslichkeitskurven. Während die Löslichkeit des Thermonatrits durch steigenden K_2CO_3 -Zusatz fortwährend sinkt, nimmt die Löslichkeit des Trihydrats zuerst ab, dann aber wieder zu. Das ist unerwartet, da die Löslichkeitszunahme wohl nur durch Komplexbildung oder nach der Theorie von Debye-Hückel erklärt werden kann. Im ersteren Falle ist das so stark verschiedene Verhalten der beiden Hydrate nicht, im zweiten nicht leicht verständlich. Dagegen kann es kein Bedenken erregen, daß die Löslichkeit des Trihydrats in reinem Wasser bei 40° innerhalb der Versuchs-

¹⁰ Ann. des falsifications 18, 596; Chem. Zentr. 1926, I, 2391.

¹¹ Z. angew. Chem. 39 (1926), 1347.

¹² J. am. chem. soc. 49 (1927), 2734.

fehler mit der des Monohydrats übereinstimmt, da in der Nähe des Umwandlungspunktes der Löslichkeitsunterschied nicht groß sein kann. Das Trihydrat bildet sich nach Bain nur bei mindestens sechstägigem Schütteln. Die älteren Angaben, welche er als Stütze für das Trihydrat anführt, sind nicht beweisend. Die Proben von Schickendantz boten gar keine Gewähr für Einheitlichkeit. Die Probe von Daintree hatte einen höheren CO_2 -Gehalt als Trona. Andere Beobachter haben das Trihydrat nicht erhalten; allerdings dürften sie nicht so lang geschüttelt haben, als nach Bain nötig ist. So haben Richards und Fiske¹³ bei Abwesenheit von K_2CO_3 oberhalb 40° Thermonatrit erhalten. Ferner haben Arthur E. Hill und F. W. Miller¹⁴ bei ihren Untersuchungen über das System K_2CO_3 - Na_2CO_3 - H_2O bei 36° und bei 50° nur das Hepta- und das Monohydrat erhalten.

Unsere Versuche geben keine Veranlassung, von 40° aufwärts ein anderes Hydrat als Thermonatrit als Bodenkörper anzunehmen, da die Abhängigkeit der Zusammensetzung der an Natriumkarbonathydrat und Trona gesättigten Lösung und der Löslichkeit des Hydrats selbst von der Temperatur regelmäßige Kurven geben. Die Frage der Existenz von Natriumkarbonathydraten mit Wassergehalten zwischen 1 und 7 Molen Wasser dürfte also für unsere Versuche belanglos sein, wenn sie auch noch nicht völlig geklärt ist.

Allgemeine Übersicht über die Versuche.

Die erhaltenen Löslichkeitskurven sind graphisch ausgeglichen im Schaubild 1 dargestellt. Natürlich kann eine solche Darstellung in kleinem Maßstab nicht auf große Genauigkeit Anspruch machen. Die Konzentrationsangaben sind Mole in 100 g Lösung. Die drei Kurvenzüge in der Ecke links unten stellen Versuche mit Kochsalzzusatz dar. Labile Gleichgewichte sind gestrichelt eingetragen. Die gestrichelte 22° -Kurve ohne ausgezogene Fortsetzung hat labiles NaHCO_3 als Bodenkörper. Die mit Buchstaben bezeichneten Punkte sind Gleichgewichte mit zwei Bodenkörpern, u. zw.

A stabiles NaHCO_3 und Trona,

B stabiles NaHCO_3 und sogenanntes Trisalz (siehe die Versuche bei 89.5°),

C Tri- und Disalz?,

D Trisalz (oder Disalz) und Trona,

E Trona und Natriumkarbonathydrate,

F stabiles NaHCO_3 und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Demgemäß entsprechen die Kurven folgenden Bodenkörpern: von der Ordinatenachse bis *A* oder *B* oder *F* stabiles NaHCO_3 , von *A* oder *D* bis *E* Trona, von *B* bis *D* Trisalz und

¹³ J. am. chem. soc. 36 (1914), 487.

¹⁴ J. am. chem. soc. 49 (1927), 682.

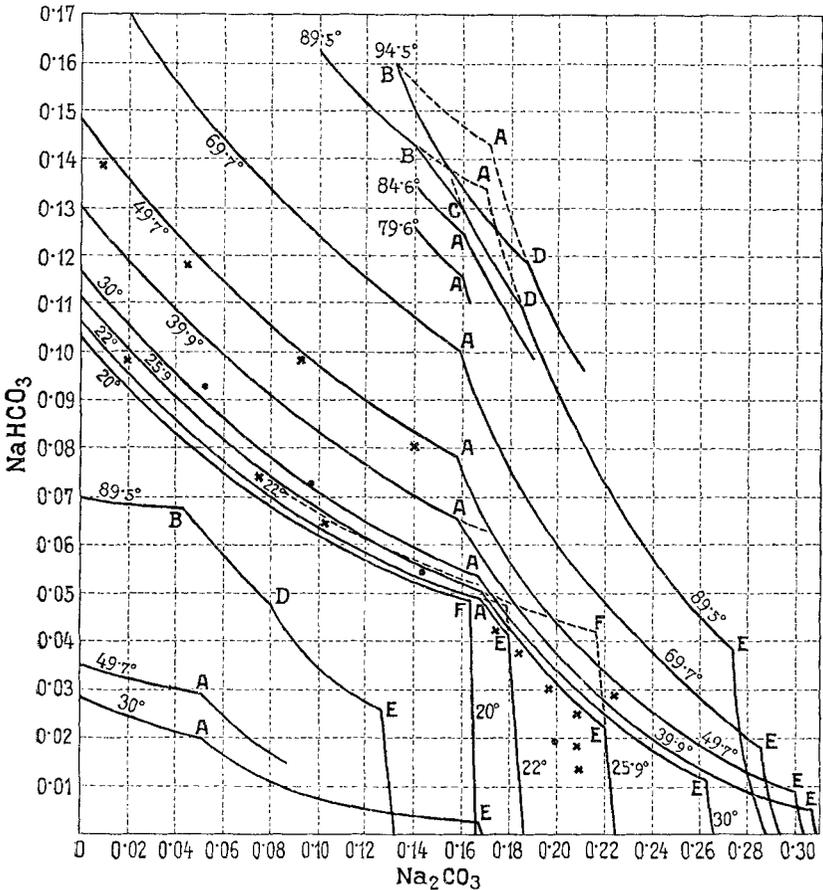


Fig. 1.

gegebenenfalls Disalz, von *E* oder *F* bis zur Abszissenachse Hydrate des Natriumkarbonats.

Einige Beobachtungen von de Paepé bei 25° sind als dicke Punkte eingetragen, einige Beobachtungen von Hill und Bacon bei 24.87° und 50.00° als liegende Kreuze; zu welcher Temperatur sie gehören, ergibt sich genügend deutlich aus ihrer Lage.

I. Versuche ohne Kochsalzzusatz.

1. Temperatur 20.0°.

Nr.	d_4^{20}	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter	
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
—	—	0	(0.104)	—	—
1	1.063	0.0007	0.1034	0.008	1.099
2	1.094	0.0393	0.0823	0.430	0.900

Nr.	d_4^{20}	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter	
		Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃
3	1·131	0·0801	0·0683	0·906	0·772
8	1·213	0·1573	0·0500	1·908	0·607
9	1·218	0·1640	0·0482	1·998	0·587
10	1·219	0·1632	0·0497	1·991	0·606
4	1·218	0·1633	0·0482	1·989	0·587
7	1·216	0·1623	0·0495	1·973	0·602
6	1·213	0·1650	0·0404	2·000	0·490
5	1·192	0·1688	0·0022	2·011	0·027
—	—	(0·1663) ¹⁵			

Die Versuche 2 und 3 entstanden aus 1, 9 und 10 aus 8 durch Zusatz von Na₂CO₃, 6 und 7 aus 5 durch Nachfüllen von NaHCO₃. Da 10 ungefähr dieselbe Zusammensetzung zeigt wie 9, entsprechen diese Versuche einem Gleichgewicht mit zwei Bodenkörpern. Mit ihnen stimmen auch die Versuche 4 und 7 überein. Im Mittel ergibt sich für die an Na₂CO₃·10 H₂O und NaHCO₃ gesättigte Lösung Na₂CO₃ 0·1632, NaHCO₃ 0·0489 Mole in 100 g Lösung, $d^{20} = 1·218$.

Ein Doppelsalz trat nicht auf.

2. Temperatur 22·0°.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, solche, bei denen von Na₂CO₃ und NaHCO₃ ausgegangen wurde, und solche, bei denen auch fertige Trona in das Gefäß gebracht wurde. Bei den ersteren Versuchen blieb die Bildung von Trona bisweilen auch in dem Bereich aus, in welchem das Doppelsalz stabil ist. Dem entspricht es, daß de P a e p e¹⁶ selbst bei 25° keine Tronabildung erhielt.

Die Versuche, bei denen von Trona ausgegangen wurde und NaHCO₃ als Bodenkörper übrigblieb, gaben in der Mehrzahl der Fälle eine höher liegende Löslichkeitskurve als die, bei welchen von Na₂CO₃ und NaHCO₃ ausgegangen wurde. Es muß daher angenommen werden, daß sich beim Zerfall der Trona ein labiles Natriumhydrokarbonat bildet. Das bekannte stabile Natriumhydrokarbonat soll als α -, das aus Trona entstehende labile als β -Natriumhydrokarbonat bezeichnet werden.

Die Dreiphasengleichgewichte liegen bei folgenden Konzentrationen (Mole in 100 g Lösung):

	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃
Trona- α -NaHCO ₃ -Lösung ¹⁷	0·1675	0·049
Trona-Soda-Lösung	0·1791	0·0417
α -NaHCO ₃ -Soda-Lösung ¹⁷	0·178	0·048

¹⁵ Flöttmann (Z. anal. Ch. 73 [1928], 27) fand 0·170, was zu unseren Beobachtungen besser paßt.

¹⁶ Bull. soc. chim. de Belgique 25 (1911), 174.

¹⁷ Graphisch geschätzt.

Bodenkörper $\alpha\text{-NaHCO}_3$.

Nr.	d_4^{22}	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter	
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
—	—	0	(0·107)	—	—
1	1·064	0·0022	0·1047	0·023	1·115
25	1·067	0·0038	0·1037	0·041	1·106
32	1·133	0·0806	0·0697	0·913	0·790
33	1·147	0·0953	0·0669	1·094	0·767
34	1·153	0·1006	0·0643	1·160	0·741
24	1·178	0·1258	0·0573	1·449	0·659
35	1·206	0·1515	0·0516	1·786	0·608
8	—	0·1686	0·0490	—	—
23	1·231	0·1748	0·0484	2·152	0·595

Die Versuche 32—35 gingen von Trona (bei 35 unter Na_2CO_3 -Zusatz) aus. Bei ihnen ist die Umwandlung des $\beta\text{-NaHCO}_3$ in das stabile schon während des Versuchs eingetreten, u. zw. mit Ausnahme von Nr. 32 von selbst. Bei Nr. 32 wurde die Umwandlung durch Impfen mit $\alpha\text{-NaHCO}_3$ eingeleitet. Dieser Versuch ging nämlich aus Nr. 31, bei dem $\beta\text{-NaHCO}_3$ Bodenkörper war, durch Zusatz des stabilen Salzes hervor. Bei Nr. 25 wurde aus Trona hergestelltes NaHCO_3 verwendet; es ist also auch hier Umwandlung eingetreten. Bei den übrigen Versuchen (1, 24, 8, 23) wurde $\alpha\text{-NaHCO}_3$ verwendet.

Nr. 23 und wahrscheinlich auch Nr. 8 beziehen sich auf gegen Trona instabile Gleichgewichte zwischen $\alpha\text{-NaHCO}_3$ und Lösung.

Bodenkörper $\beta\text{-NaHCO}_3$.

Nr.	d_4^{22}	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter	
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
31	1·134	0·0797	0·0740	0·904	0·839
36	1·136	0·0825	0·0717	0·937	0·815
37	—	0·0921	0·0691	—	—
38	—	0·1004	0·0667	—	—
26	1·201	0·1459	0·0558	1·753	0·671
19	1·214	0·1587	0·0531	1·926	0·645
20	1·213	0·1582	0·0538	1·919	0·653
21	1·214	0·1591	0·0526	1·930	0·638
22	1·223	0·1671	0·0518	2·045	0·634

Bei allen diesen Versuchen wurde von Trona, gegebenenfalls unter Hinzufügung von Na_2CO_3 ausgegangen. Versuch 20 entstand aus Nr. 19, indem die Probe nochmals ohne absichtliche Veränderung der Zusammensetzung geschüttelt und analysiert wurde.

Bei Nr. 21 erwies sich der Bodenkörper als NaHCO_3 (gef. 26·7% Ges. Na, 26·1 Bik. Na, ber. für NaHCO_3 27·4, für $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 22·5%).

Versuch 22 dürfte sehr nahe dem Gleichgewicht Trona- $\beta\text{-NaHCO}_3$ -Lösung liegen.

Bodenkörper Trona.

Nr.	d_4^{22}	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter	
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
7	1·222	0·1688	0·0475	2·062	0·580
29	1·224	0·1697	0·0461	2·078	0·564
3	1·225	0·1702	0·0472	2·084	0·578
6	1·229	0·1756	0·0443	2·158	0·545
30	1·230	0·1764	0·0433	2·170	0·532

Bei den Versuchen 3, 6, 7 wurde von Na_2CO_3 und NaHCO_3 , bei 29 und 30 von Trona und Na_2CO_3 ausgegangen.

Bodenkörper Trona und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Nr.	d_4^{22}	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter	
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
9	1·232	0·1792	0·0420	2·208	0·518
12	1·232	0·1795	0·0414	2·212	0·510
18	—	0·1785	0·0417	—	—

Der Bodenkörper von Nr. 18 gab 28·36% Ges. Na, 9·22% Bik. Na, entsprechend 44·11% Na_2CO_3 , 33·67% NaHCO_3 oder einem Gemisch von 89·7% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 0·6% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und 9·7% gesättigter Lösung.

Dem Schnittpunkt der Soda- und Tronakurve entspricht in der Zeichnung am besten Versuch 12. Betrachtet man diesen Punkt als Schnittpunkt, so gehört Nr. 9 auf die labile Soda-kurve, 18 auf die Tronakurve. Letztere Annahme ist zulässig, da der gefundene Sodagehalt innerhalb der Versuchsfehler liegt. Wir nehmen das Mittel aller drei Versuche, welches mit dem Wert von Nr. 12 praktisch identisch ist (Na_2CO_3 0·1791, NaHCO_3 0·0417).

Bodenkörper $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Nr.	d_4^{22}	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter	
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
5	1·233	0·1796	0·0474	2·215	0·585
4	1·232	0·1763	0·0466	2·172	0·574
17	1·236	0·1799	0·0458	2·224	0·567
28	1·234	0·1794	0·0457	2·214	0·564
27	1·233	0·1776	0·0454	2·190	0·559
10	1·233	0·1806	0·0403	2·227	0·497
11	1·234	0·1814	0·0394	2·238	0·485
16	1·230 (?)	0·1809	0·0391	2·225	0·481
15	1·225	0·1811	0·0265	2·219	0·325
14	1·218	0·1840	0·0130	2·241	0·158
13	1·212	0·1858	0·0033	2·252	0·040
—	—	(0·186) ¹⁸	0	—	—

Die Versuche 27, 28, 17, 4, 5 liegen in dem gegen Trona instabilem Gebiet.

¹⁸ Aus den Zahlen von Flöttmann linear interpoliert 0·187.

3. Umwandlungspunkt der Trona.

Aus den Löslichkeitsbestimmungen bei 20 und 22° wurde geschlossen, daß der Umwandlungspunkt der Trona bei ungefähr 21° liegen werde¹⁹. Daher wurden 20 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und 5.88 g NaHCO_3 gut gemischt und unter stetigem Umrühren mehrmals sehr langsam erwärmt und wieder abgekühlt. Hierbei wurde beobachtet, daß beim Erwärmen zwischen 21.0 und 21.3° die Temperatur langsamer anstieg und Wasserabspaltung eintrat, während beim Abkühlen das Erstarren bei 20.6—20.7° begann. Da beim Abkühlen leichter Überschreitungerscheinungen eintreten als beim Erwärmen, stimmen unsere Beobachtungen genügend mit der genaueren Bestimmung von Hill und Bacon (21.26° ± 0.10) überein.

Aus der Lage des Umwandlungspunktes folgt, daß manche ältere Angaben über die Bildung der Trona²⁰ ungenau sind. Ziemlich exakt ist die Vorschrift von de Mondésir²¹, daß bei der Darstellung der Trona die Temperatur nicht unter 20° fallen soll.

4. (Labiles) β -Natriumhydrokarbonat.

Die aus den Gleichgewichtsversuchen erschlossene Bildung eines labilen Natriumhydrokarbonats aus Trona wurde durch Dichtebestimmungen geprüft. Zu diesem Zweck wurde Trona mit Wasser behandelt, dann der Bodenkörper abgesaugt, mit CO_2 -gesättigtem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Die Dichtebestimmungen wurden im Pyknometer mit Xylol bei 20° ausgeführt und auf Wasser von 4° bezogen. Folgende Dichten wurden gefunden:

	Probe I	II	III	IV	
Nach dem Trocknen	2.210	2.2117	2.2114	2.2145	2.2147
Nach weiteren 24 Stunden . .	2.212	—	—	2.218	2.2161

Probe I und IV wurden durch mindestens einstündiges Schütteln mit der dreifachen Menge Wasser hergestellt, Probe II und III durch Verreiben der Trona mit der zwei- bis zweieinhalbfachen Menge Wasser in der Reibschale bei 22°.

Analysen: Probe II. 0.2611 g verbrauchten mit Methylorange 31.18 cm^3 0.099319 n. HCl, entsprechend 99.64% NaHCO_3 .

0.2249 g brauchten nach Winkler 26.82 cm^3 0.099238n. NaHO, entsprechend 99.42% NaHCO_3 .

Probe IV. 0.2168 g brauchten 25.96 cm^3 obiger HCl, entsprechend 99.91% NaHCO_3 . 0.2240 g brauchten 27.04 cm^3 obiger NaHO, entsprechend 100.64% NaHCO_3 .

Zum Vergleich wurde auch die Dichte des gewöhnlichen Natriumhydrokarbonats bestimmt. Zu diesem Zweck wurde

¹⁹ Wegscheider in Dölters Handbuch der Mineralchemie I, 959.

²⁰ Vgl. Wegscheider in Dölters Handbuch der Mineralchemie I, 191.

²¹ Comptes rendus 104 (1837), 1505.

reines NaHCO_3 mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt, CO_2 eingeleitet, abfiltriert und wie früher gewaschen und getrocknet. Die Analyse gab mit Methylorange 100.29, nach Winkler 100.19% NaHCO_3 , die Dichtebestimmungen $d_4^{20} = 2.2177$, 2.2175. Die älteren Angaben über die Dichte sind niedriger.

Demgegenüber kann die Dichte des β -Natriumhydrokarbonats zu 2.211 gesetzt werden. Die Probe IV ist hiebei nicht berücksichtigt, da ihre Dichte mit der Zeit beträchtlich ansteigt. Man darf daher annehmen, daß sie schon bei der ersten Dichtebestimmung zum Teil in α - NaHCO_3 umgelagert war.

Vermutlich beruht die Bildung eines labilen Natriumhydrokarbonats aus der Trona darauf, daß sein Gitter dem der Trona nähersteht als das der α -Form.

5. Temperatur 25.9°.

Nr.	$d_4^{25.9}$	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter	
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
—	—	0	(0.113)	—	—
1	1.070	0.0019	0.1102	0.021	1.178
2	1.108	0.0505	0.0862	0.559	0.955
3	1.131	0.0756	0.0763	0.855	0.863
5	1.181	0.1280	0.0612	1.512	0.723
6	1.209	0.1533	0.0558	1.852	0.674
7	1.228	0.1706	0.0501	2.094	0.615
8	1.220	0.1664	0.0514	2.030	0.627
		0.1668	0.0498	—	—
10	—	0.1661	0.0517	—	—
11	—	0.1740	0.0461	—	—
14	1.266	0.2190	0.0242	2.773	0.306
		0.2194	0.0220	2.782	0.279
16	—	0.2194	0.0226	—	—
17	—	0.2197	0.0221	—	—
13	1.263	0.2197	0.0183	2.775	0.230
12	1.254	0.2214	0.0026	2.777	0.033
—	—	(0.224) ²²	0	—	—

Bodenkörper war bei Nr. 1—7 NaHCO_3 , bei 11 Trona, bei 12 und 13 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Die Versuche 7—9 gingen aus 6 durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz hervor. Da 7 von den beiden folgenden im Na_2CO_3 -Gehalt merklich abweicht, gehört er wohl der labilen Fortsetzung der α - NaHCO_3 -Kurve an. Versuch 10 entstand aus 9 durch Zusatz von NaHCO_3 . Da die Versuche 8—10 ungefähr dieselbe Zusammensetzung geben, entsprechen sie dem Dreiphasengleichgewicht mit Trona und NaHCO_3 . Für dieses Dreiphasengleichgewicht ergibt sich als Mittel aus Nr. 8 bis 10 Na_2CO_3 0.1664, NaHCO_3 0.0510 Mole in 100 g Lösung.

²² Aus der Beobachtung von Flöttmann bei 25° und der älteren Beobachtung für 27.84° würde sich 0.221 ergeben.

Die Versuche 14—17 entstanden aus 13, bei dem Soda Bodenkörper war, durch steigenden NaHCO_3 -Zusatz. Sie entsprechen daher dem Dreiphasengleichgewicht mit Soda und Trona. Scheidet man den stärker abweichenden Versuch 14 aus, so erhält man im Mittel Na_2CO_3 0·2195, NaHCO_3 0·0222.

6. Temperatur 30·0°.

Nr.	d_4^{30}	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter		
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3	
—	—	0	(0·118)	—	—	
1	1·069	0·0019	0·1157	0·020	1·237	
3	1·082	0·0171	0·1065	0·185	1·151	
2	1·116	0·0575	0·0873	0·642	0·974	
6	1·137	0·0812	0·0783	0·923	0·891	
7	1·182	0·1269	0·0642	1·501	0·758	
10	1·216	0·1624	0·0557	1·975	0·677	
4	1·220	0·1635	0·0544	1·995	0·664	
	5	1·220	0·1635	0·0543	1·993	0·662
	8	1·219	0·1638	0·0542	1·997	0·660
	9	1·219	0·1636	0·0538	1·992	0·656
	11	1·220	0·1636	0·0542	1·997	0·661
16	1·232	0·1821	0·0478(?)	2·244	0·588	
15	—	0·2087	0·0281	—	—	
20	1·292	0·2450	0·0151	3·164	0·195	
13	1·308	0·2586	0·0110	3·381	0·143	
17	—	0·2656	0·0116	—	—	
	12	1·314	0·2630	0·0114	3·456	0·149
	14	1·314	0·2621	0·0108	3·442	0·141
19	—	0·2667(?)	0·0104	—	—	
18	—	0·2651	0·0052	—	—	
21	1·310	0·2666	0·0030	3·492	0·040	
—	—	(0·266)	0	—	—	

Bei Nr. 10 wurde Trona mit Wasser zusammengebracht. Aus 10 entstand durch Na_2CO_3 -Zusatz Nr. 11. In allen anderen Fällen wurde von Na_2CO_3 und NaHCO_3 ausgegangen.

Die Versuche 1, 2, 3, 6, 7 haben $\alpha\text{-NaHCO}_3$ als Bodenkörper. Bei dem unter Anwendung von Trona erhaltenen Versuch 10 ist der Bodenkörper vielleicht $\beta\text{-NaHCO}_3$, da der NaHCO_3 -Gehalt der Lösung verhältnismäßig hoch ist.

Die Versuche 4, 5, 8, 9, 11 entsprechen dem Dreiphasengleichgewicht $\alpha\text{-NaHCO}_3$ -Trona-Lösung. 5 entstand aus 4, 9 aus 8 (wobei 4 und 8 durch Na_2CO_3 -Zusatz aus Nr. 3 und 7 mit NaHCO_3 als Bodenkörper hervorgegangen waren) durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz. Da die Zusammensetzung dadurch nicht geändert wurde, sind diese Punkte als Schnittpunkt von Löslichkeitskurven gekennzeichnet. Die gleiche Zusammensetzung zeigt auch 11, welches aus 10 durch Na_2CO_3 -Zusatz hervorgegangen war. Hierbei hat sich also das bei 10 vielleicht vorhandene $\beta\text{-NaHCO}_3$ in die α -Verbindung verwandelt. Im

Mittel ist die Zusammensetzung der Lösung Na_2CO_3 0·1636, NaHCO_3 0·0541 Mole in 100 *g* Lösung.

Die Versuche 13, 15, 16, 20 liegen auf der Tronakurve.

Nr. 12 und 14 mußten Trona und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper enthalten, da auf 80 *g* Wasser 42 *g* Na_2CO_3 und 2, bzw. 5 *g* NaHCO_3 angewendet wurden und letzteres nur zum kleineren Teil in Lösung blieb. Mit diesen zwei Versuchen stimmt auch 17 ungefähr überein, welcher aus 16 (also einem Versuch mit Trona als Bodenkörper) durch Zusatz von Na_2CO_3 erhalten wurde. Da 17 immerhin etwas stärker abweicht, kann man für das Dreiphasengleichgewicht das Mittel aus 12 und 14 annehmen (Na_2CO_3 0·2625, NaHCO_3 0·0111 Mole für 100 *g* Lösung).

Bei den Versuchen 18, 19, 21 war $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Bodenkörper. Um das Vorliegen eines wasserärmeren Hydrats auszuschließen, wurde ein Gemisch wie bei Nr. 19 hergestellt. Der Bodenkörper enthielt 38·6% Na_2CO_3 (berechnet für $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 37·0%). Übrigens kommt das Heptahydrat bei 30° nicht in Betracht, da der kleine NaHCO_3 -Gehalt den Umwandlungspunkt nur um einige Hundertelgrade erniedrigen kann²³.

7. Temperatur 39·9°.

Nr.	$d_4^{39.9}$	Mol/100 <i>g</i> Lösung		Mol/Liter	
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
—	—	0	(0·134)	—	—
1	1·075	0·0025	0·1290	0·027	1·387
5	1·088	0·0168	0·1207	0·183	1·313
2	1·097	0·0279	0·1146	0·306	1·257
3	1·124	0·0583	0·1003	0·655	1·128
14	1·145	0·0836	0·0908	0·957	1·039
4	1·155	0·1219	0·0758	1·408	0·875
6	1·218	0·1566	0·0667	1·908	0·813
19	1·222	0·1623	0·0643	1·982	0·786
22	1·226	0·1678	0·0626	2·057	0·768
{ 7	1·220	0·1593	0·0650	1·942	0·793
{ 8	1·220	0·1585	0·0650	1·934	0·793
23	1·221	0·1616	0·0637	1·973	0·779
20	1·221	0·1627	0·0633	1·987	0·773
24	1·225	0·1648	0·0606	2·019	0·742
25	1·238	0·1844	0·0457	2·284	0·565
21	1·254	0·2058	0·0335	2·581	0·420
13	1·276	0·2288	0·0245	2·920	0·312
12	1·323	0·2743	0·0107	3·630	0·141
11	1·349	0·3040	0·0074	4·100	0·100
{ 9	—	0·3062	0·0064	—	—
{ 10	1·358	0·3040	0·0063	4·129	0·086
{ 16	—	0·3074	0·0060	—	—
{ 17	1·360	0·3068	0·0060	4·174	0·081

²³ Vgl. die Angaben über die Erniedrigung des Umwandlungspunktes in Dölters Handbuch der Mineralchemie I, 176.

Nr.	$d_4^{30.0}$	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter	
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
15	1.361	0.3072	0.0079	4.180	0.108
18	1.359	0.3093	0.0020	4.203	0.028
---	---	(0.309) ²⁴	0	---	---

Bei den Versuchen 1—6 und 14 war $\alpha\text{-NaHCO}_3$ Bodenkörper. Die Bodenkörperanalyse von Nr. 14 gab 27.7% Ges. Na, 27.03% Bik. Na.

Nr. 7 und 8 entstanden aus 6 durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz. Sie entsprechen daher dem Dreiphasengleichgewicht $\alpha\text{-NaHCO}_3$ -Trona-Lösung mit im Mittel Na_2CO_3 0.1589, NaHCO_3 0.0650 Molen in 100 g Lösung.

Die Versuche 19 und 22 wurden mit Na_2CO_3 und NaHCO_3 frisch angesetzt. Die hohen Na_2CO_3 -Werte der Lösung zeigen, daß hier die Tronabildung ausgeblieben ist und die Versuche zur labilen Fortsetzung der $\alpha\text{-NaHCO}_3$ -Kurve gehören.

Bei Nr. 18 ist Thermonatrit Bodenkörper. Die Analyse gab 74.9% Na_2CO_3 , entsprechend $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.97 \text{H}_2\text{O}$. Daß der Wassergehalt für Thermonatrit zu hoch ist, kommt wohl von anhaftender Mutterlauge und Bildung wasserreicherer Hydrate beim Abkühlen. Jedenfalls ist das Heptahydrat ausgeschlossen, aber auch das Trihydrat von Bain. Auf der labilen Fortsetzung der Thermonatritkurve liegt der frisch angesetzte Versuch 15, bei dem die Tronabildung ausblieb.

Das Gleichgewicht Thermonatrit-Trona-Lösung liegt bei Nr. 9, 10, 16 und 17 (Na_2CO_3 0.3061, NaHCO_3 0.00617 Mole in 100 g Lösung). Für 9 und 10 geht dies daraus hervor, daß 9 frisch angesetzt wurde und 10 daraus durch NaHCO_3 -Zusatz hervorging, für 16 und 7 daraus, daß aus 15 (wo wahrscheinlich Thermonatrit Bodenkörper war) durch steigenden NaHCO_3 -Zusatz zuerst unter Sinken des NaHCO_3 -Gehaltes (eintretende Tronabildung) 16 und dann ohne Änderung der Zusammensetzung 17 hervorging.

Auf der Tronakurve liegen Nr. 11—13, 20, 21, 23—25. Bei Versuch 25 gab die Bodenkörperanalyse 29.90% Ges. Na, 9.68% Bik. Na, entsprechend $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.957 \text{NaHCO}_3 \cdot 2.27 \text{H}_2\text{O}$.

8. Temperatur 49.7°.

Nr.	$d_4^{49.7}$	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter	
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
---	---	0	(0.1505)	---	---
1	1.088	0.0047	0.1439	0.051	1.565
2	1.132	0.0603	0.1159	0.682	1.312
3	1.194	0.1320	0.0878	1.575	1.049
4	1.212	0.1468	0.0811	1.778	0.983

²⁴ Hiemit stimmt auch die von J. W. Bain (J. am. chem. soc. 49 [1927], 2734) bei 40° gefundene Löslichkeit (0.3094) überein.

Nr.	$d_4^{40.7}$	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter	
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
5	1.222	0.1588	0.0768	1.940	0.938
6	1.222	0.1585	0.0774	1.936	0.945
7	1.221	0.1584	0.0778	1.934	0.950
8	1.230	0.1691	0.0676	2.080	0.831
9	1.242	0.1879	0.0514	2.334	0.638
15	1.255	0.2056	0.0418	2.581	0.525
14	—	0.2326	0.0280	—	—
13	—	0.2839	0.0127	—	—
12	1.349	0.2986	0.0095	4.028	0.128
11	1.350	0.2988	0.0100	4.034	0.135
10	1.348	0.3002	0.0061	4.045	0.082
—	—	(0.304)	0	—	—

Die Versuche 4—8 entstanden aus 3 durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz. Da die Zusammensetzung bei 5—7 konstant blieb, entsprechen diese Versuche dem Gleichgewicht mit NaHCO_3 und Trona (im Mittel Na_2CO_3 0.1586, NaHCO_3 0.0773 Mole in 100 g Lösung). Nr. 11—14 entstanden aus 10 durch steigenden NaHCO_3 -Zusatz. Daher entsprechen 11 und 12 dem Gleichgewicht Trona-Thermonatrit-Lösung (im Mittel Na_2CO_3 0.2987, NaHCO_3 0.00976 Mole/100 g). Bei Nr. 1—4 war NaHCO_3 Bodenkörper, bei 8, 9, 13—15 Trona, bei 10 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dem entsprechend gab die Bodenkörperanalyse bei Nr. 9 29.5% Ges. Na, 9.7% Bik. Na oder $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.99 \text{ NaHCO}_3 \cdot 2.45 \text{ H}_2\text{O}$.

9. Temperatur 69.7°.

Nr.	$d_4^{69.7}$	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter	
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
1	1.188	0.1088	0.1210	1.292	1.437
2	1.215	0.1446	0.1058	1.756	1.285
3	1.231	0.1593	0.1004	1.961	1.236
4	1.230	0.1593	0.0999	1.959	1.229
5	1.234	0.1662	0.0924	2.050	1.139
6	1.242	0.1818	0.0774	2.258	0.961
10	1.274	0.2205	0.0491	2.809	0.626
11	1.283	0.2367	0.0380	3.038	0.488
9	1.330	0.2841	0.0175	3.778	0.232
8	1.329	0.2849	0.0187	3.787	0.248
7	1.326	0.2917	0.0026	3.867	0.035
—	—	(0.296)	0	—	—

Bei den Versuchen 1 und 2 war NaHCO_3 Bodenkörper. 2—6 entstanden aus 1 durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz. 3 und 4 entsprechen daher dem Gleichgewicht mit NaHCO_3 und Trona (im Mittel Na_2CO_3 0.1593, NaHCO_3 0.1002 Mol in 100 g Lösung). Bei 5, 6, 10, 11 ist Trona Bodenkörper, bei 7 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 8 und 9 entstanden aus 7 durch steigenden NaHCO_3 -Zusatz. Daher entsprechen sie dem Gleichgewicht mit Thermonatrit und Trona (im Mittel Na_2CO_3 0.2845, NaHCO_3 0.0181 Mole in 100 g Lösung).

10. Temperatur 79·6°.

Nr.	Mol/100 g Lösung	
	Na_2CO_3	NaHCO_3
1	0·1493	0·1227
{ 2	0·1606	0·1161
{ 3	0·1604	0·1159

Da 2 und 3 durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz aus 1 entstanden, ergibt sich für das Gleichgewicht mit NaHCO_3 und Trona Na_2CO_3 0·1605, NaHCO_3 0·1160 g in 100 g Lösung.

11. Temperatur 84·6°.

Nr.	Mol/100 g Lösung	
	Na_2CO_3	NaHCO_3
1	0·1435	0·1336
2	0·1492	0·1300
{ 3	0·1613	0·1246
{ 4	0·1611	0·1255
{ 5	0·1615	0·1246
6	0·1624	0·1246
8	0·1705	0·1163
7	0·1900	0·0986

Nr. 2—5 entstanden aus 1 durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz. Nr. 3—5 kennzeichnen daher das Gleichgewicht NaHCO_3 -Trona-Lösung (Na_2CO_3 0·1613, NaHCO_3 0·1249 Mole in 100 g Lösung). Die Natur des neben NaHCO_3 vorhandenen Bodenkörpers wurde hier und bei 79·6° nicht untersucht. Daß er Trona ist, geht daraus hervor, daß die beobachteten Dreiphasengleichgewichte sich gut in die Reihe der Natriumhydrokarbonat-Trona-Gleichgewichte einordnen. Versuch 6, der frisch angesetzt wurde, kann dem Dreiphasengleichgewicht entsprechen oder schon auf der Tronakurve liegen, der jedenfalls Nr. 7 und 8 angehören.

12. Temperatur 89·5°.

Bei 89·5° schieben sich zwischen die Löslichkeitskurven des Natriumhydrokarbonats und der Trona jedenfalls eine, vielleicht aber zwei weitere Löslichkeitskurven ein, welche dem Pentanatriumtrihydrokarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (im folgenden kurz Trisalz genannt) und vielleicht dem Tetranatriumdihydrokarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (kurz Disalz genannt) angehören. Der Wassergehalt des Disalzes ist ebenfalls sehr unsicher. Verbindungen mit einem Mol Karbonat mit drei Molen Bikarbonat scheinen bei den anderen Alkalien nicht bekannt zu sein. Wohl aber ist unser Trisalz bereits in der Patentliteratur aufgetaucht²⁵. Es steht mit unseren Befunden im Einklang, daß man zu seiner Herstellung

²⁵ H. Cocksedge, Chem. Zentr. 1924 I, 697 nach Engl. Pat. 206372; Carl Sundstrom und George N. Terziev, Chem. Zentr. 1924 I, 824 nach Am. Pat. 1473259.

höhere Temperaturen angewendet hat. Cocksedge leitet bei 95° mit Wasser bei 82° gesättigtes CO₂ über reines trockenes Na₂CO₃; Sundstrom und Terziev erhitzen ein Gemenge von NaHCO₃ und Na₂CO₃. Die Bildung der neuen Doppelsalze bleibt nicht selten aus. Daher konnten die Löslichkeitskurven des Natriumhydrokarbonats und der Trona bis zu ihrem Schnittpunkt beobachtet werden.

Analyse der neuen Bodenkörper.

Die Bodenkörper wurden meist in einem erwärmten Trichter abgesaugt und dann entweder mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen oder ohne Waschen teils frisch, teils nach längerem Liegen an der Luft analysiert; das letztere geschah, um gegebenenfalls Schlüsse auf den Kristallwassergehalt ziehen zu können. Es hat sich aber herausgestellt, daß die Ergebnisse infolge der Zersetzlichkeit der Doppelsalze und wohl auch infolge unvollständiger Gleichgewichtseinstellung nicht eindeutig waren. Unvollständige Gleichgewichtseinstellung kann insbesondere in der Weise zustande kommen, daß zuerst ein unter den Versuchsbedingungen labiler Bodenkörper entsteht, der sich erst während des Schüttelns in den stabilen umzuwandeln beginnt. Daher konnte die Zusammensetzung der Bodenkörper nicht nach dem Verfahren von Schreinemakers ermittelt werden. Unter dem Mikroskop sah man im Bereich der neuen Bodenkörper längliche schmale Blättchen, die an den Enden teils rechtwinklig, teils schräg begrenzt waren; bei Zusatz von Wasser gingen sie unter Bildung von Gasblasen in Lösung.

Gut auf das Trisalz stimmende Analysen wurden nur beim Waschen mit Alkohol und Äther erhalten. Hierbei kann aber der Kristallwassergehalt nicht ermittelt werden, da der Alkohol entwässernd wirken und beim Verdunsten des Äthers Wasser zurückbleiben kann. In dieser Weise wurden vier Analysen ausgeführt. Drei davon beziehen sich auf Bodenkörper von den Gleichgewichtsversuchen. Die mit *A* bezeichnete Probe wurde deutlich kristallinisch erhalten, als 37 g Na₂CO₃, 25 g NaHCO₃ und 142 g H₂O in einem starkwandigen verschlossenen Glasgefäß bis zur völligen Lösung erhitzt und dann bis 90° abgekühlt wurden. Vermutlich ist dieses Mengenverhältnis für die präparative Darstellung nicht das günstigste.

Probe	% Ges. Na	% Bik. Na	NaHCO ₃ Mole für 1 Mol Na ₂ CO ₃	H ₂ O
<i>A</i>	31·48	18·83	2·98	0·41
Nr. 55	31·26	18·98	3·09	0·51
„ 61	30·78	18·70	3·09	0·83
„ 57	28·94	18·57	3·58	2·0

Die Analysen *A*, 55 und 61 können als Beweis für die Formel Na₂CO₃ · 3NaHCO₃ · *x* H₂O betrachtet werden. Wir ver-

muten, insbesondere mit Rücksicht auf die folgende Analyse im lufttrockenen Zustand, daß das Salz wasserfrei ist. Nr. 57 weicht ab. Wahrscheinlich ist infolge zu langen Waschens mit Wasser Zersetzung eingetreten. *A* wurde nochmals nach 24 Stunden untersucht, wobei es an der Luft ungefähr gewichtskonstant geworden war. Von Nr. 55 wurde ferner eine Analyse mit einer Probe ausgeführt, die bloß abgesaugt, aber nicht gewaschen und 24 Stunden an der Luft gelegen war. Die Ergebnisse zeigen, daß die wenig feuchte Probe *A* einen geringen, die lediglich abgesaugte und daher stark feuchte Probe von Nr. 55 dagegen einen starken CO_2 -Verlust erlitten hatte.

Probe	% Ges. Na	% Bik. Na	NaHCO_3 Mole für 1 Mol Na_2CO_3	H_2O
<i>A</i>	32·14	18·88	2·85	0·09
Nr. 55	30·55	16·43	2·33	1·35

Wenn die Bodenkörper abgesaugt, aber nicht gewaschen und dann bis zur ungefähren Gewichtskonstanz an der Luft liegen gelassen werden, erhält man Ergebnisse, die zwar das Vorliegen von Doppelsalzen anzeigen, die CO_2 -reicher sind als Trona, aber keine genauen Zahlen geben. Dies wird durch das Anhaften der bikarbonatarmen Mutterlauge und den CO_2 -Verlust beim Liegen bewirkt.

	Nr. 23	29	34 I.	34 II.	56	57	58	59	60
Dauer des Liegens, Stunden	0	24	3	24	?	0	?	?	?
Gewichtsverlust %	0	?	?	?	12·7	0	4·5	14·3	5·7

Gehalt in % des Substanzgewichtes nach dem Liegen:

	Nr. 23	29	34 I.	34 II.	56	57	58	59	60
Ges. Na	25·51	29·01	28·53	29·97	29·67	29·44	29·93	29·88	31·15
Bik. Na	13·07	17·01	15·16	15·88	14·09	15·65	16·75	15·06	17·31

Daher auf ein Mol Na_2CO_3 :

	Nr. 23	29	34 I.	34 II.	56	57	58	59	60
Mole NaHCO_3	2·10	2·84	2·27	2·25	1·81	2·27	2·54	2·03	2·50
Mole H_2O	4·84	2·16	2·63	1·73	2·07	2·05	1·64	1·88	0·90

Bei Nr. 59 wurde die Flüssigkeit nach dem Schütteln mit dem Bodenkörper verrieben, dann neuerdings geschüttelt und noch zwei Tage im Thermostaten stehen gelassen.

Die Analysen 23, 56 und 59 überschreiten das Verhältnis $\text{NaHCO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 : 1$ nicht wesentlich und scheinen daher die Annahme des Disalzes zu stützen. Aber das Bild ändert sich, wenn man berücksichtigt, daß die nicht gewaschenen Präparate die bikarbonatärmere Mutterlauge enthalten mußten. Die Versuche wurden daher auch in folgender Weise berechnet. Der eingetretene Gewichtsverlust wurde als Wasser dazugeschlagen (bei 34 I. wurde er zu 1% angenommen) und die Zu-

sammensetzung der frisch abgessaugten Substanz berechnet (p_1 % Na_2CO_3 , p_2 % NaHCO_3). Aus dieser Zusammensetzung wurde berechnet, wie viele Mole (A) eines Doppelsalzes $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot m \text{NaHCO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (wobei n willkürlich gewählt wurde) und wie viele Gramm (B) Mutterlauge (welche m_1 Mole Na_2CO_3 und m_2 Mole NaHCO_3 in 100 g enthält) in 100 g Präparat vorhanden sein mußten, m ergibt sich aus der Gleichung

$$m \left\{ \frac{p_2/84 - m_2}{p_1/106 - m_1} \cdot \frac{84 m_1}{100} + 1 - 0.84 m_2 \right\} = \frac{m_2}{100} (106 + 18n) + \frac{p_2/84 - m_2}{p_1/106 - m_1} \left[1 - \frac{m_1}{100} (106 + 18n) \right].$$

Dann ist

$$A = \frac{p_1/106 - m_1}{1 - \frac{m_1}{100} (106 + 84m + 18n)}, \quad B = 100 - A (106 + 84m + 18n).$$

So ergab sich

Nr.	23	34 I.	34 I.	56	56	57	57	58	59	59	60
n	0	0	2	0	2	0	2	0	0	2	0
m	2.41	2.46	2.32	2.06	1.95	2.40	2.27	2.72	2.37	2.23	2.63
A	0.218	0.255	0.277	0.240	0.262	0.276	0.299	0.247	0.220	0.241	0.26
B	32.6	20.3	6.5	33.1	19.9	15.3	0.37	17.4	32.8	20.8	14.1

Hienach blieb nur Nr. 56 als Stütze für das Disalz übrig. Nimmt man aber eine Disalzkurve an, so muß man ihrem stabilen Teil auch Nr. 34 und 59, ihrem labilen Teil 29 zuweisen. Die Analysenergebnisse bedürfen dann einer besonderen Erklärung.

Bodenkörper NaHCO_3 .

Nr.	Mol/100 g Lösung		Nr.	Mol/100 g Lösung	
	Na_2CO_3	NaHCO_3		Na_2CO_3	NaHCO_3
21	0.0993	0.1623	32	0.1520	0.1381
11	0.1010	0.1612	14	0.1534	0.1367
1	0.1236	0.1488	30	0.1554	0.1354
12	0.1358	0.1457	54	0.1561	0.1354
37	0.1356	0.1440	22	0.1561	0.1374
52	0.1382	0.1435	38	0.1570	0.1346
13	0.1444	0.1409	31	0.1606	0.1350
53	0.1468	0.1403	33	0.1634	0.1348

Bei Nr. 1 wurde auch die Dichte bestimmt ($d_4^{89.5} = 1.213$).

Nr. 52 entspricht ungefähr dem Schnittpunkt der NaHCO_3 - und Trisalzkurve, hatte aber noch NaHCO_3 als Bodenkörper, da es bei weiteren Zusätzen 53 und 54 lieferte. 33 liegt nahe dem Schnittpunkt der NaHCO_3 - und Tronakurve. Von Nr. 13 bis 33 (in der hier gegebenen Reihenfolge) sind daher die Gleichgewichte gegen das Trisalz labil. Daß bei Nr. 31 NaHCO_3 Bodenkörper war, zeigte die Analyse (27.6% Ges. Na, 26.4%

Bik. Na). Nr. 38 und 54 könnten auch der etwaigen Disalzkurve zugerechnet werden. Die etwas schlecht in die Reihe passenden Nr. 14 und 30 haben dagegen jedenfalls NaHCO_3 als Bodenkörper, da sie beim Nachfüllen Punkte der labilen NaHCO_3 - oder Tronakurve gaben (Nr. 31, 15).

Die labilen Gleichgewichte halten sich oft recht lang. Z. B. gingen die Versuche 12—14 aus 11 durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz hervor, und weiterer Na_2CO_3 -Zusatz gab Nr. 15, welcher Versuch wahrscheinlich der labilen Tronakurve angehört. 30 und 32 waren frisch angesetzt und gingen bei Zusatz von Na_2CO_3 in 31, bzw. 33 über.

Aus der graphischen Darstellung wurde der Schnittpunkt der NaHCO_3 - und der Trisalzkurve zu Na_2CO_3 0·138, NaHCO_3 0·144, der der NaHCO_3 - und der Tronakurve zu Na_2CO_3 0·165, NaHCO_3 0·134 geschätzt.

Bodenkörper Trisalz (oder Disalz?).

Nr.	Mol/100 g Na_2CO_3	Lösung NaHCO_3	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5	Δ_6
5	0·1418	0·1404	— 8	— 5	0	—	—	—
4	0·1450	0·1382	— 7	— 4	0	—	—	—
60	0·1480	0·1363	— 4	— 1	+ 1	—	—	—
2	0·1490	0·1354	— 6	— 3	— 2	—	—	—
55	0·1521	0·1339	+ 2	+ 5	+ 4	—	—	—
58	0·1525	0·1343	+ 9	+ 12	+ 11	—	—	—
39	0·1528	0·1337	+ 5	+ 8	+ 7	—	—	—
61	0·1538	0·1319	— 6	— 2	— 4	—	—	—
57	0·1578	0·1297	+ 1	+ 5	0	—	—	—
43	0·1584	0·1287	— 4	— 1	— 6	—	—	—
23	0·1595	0·1286	+ 3	+ 6	+ 1	—	—	—
54	0·1561	0·1354	—	—	—	+ 23	+ 2	+ 44
38	0·1570	0·1346	—	—	—	+ 23	+ 7	+ 42
29	0·1586	0·1320	+ 30	+ 34	—	+ 10	+ 1	+ 29
28	0·1601	0·1297	+ 18	+ 22	—	0	— 3	+ 17
34	0·1610	0·1256	— 16	— 13	—	— 33	— 32	— 17
44	0·1639	0·1260	+ 9	+ 13	—	— 4	+ 5	+ 9
56	0·1685	0·1231	+ 14	+ 17	—	+ 6	+ 22	+ 15
45	0·1688	0·1209	— 6	— 2	—	— 13	+ 3	— 5
59	0·1704	0·1204	0	+ 4	—	— 4	+ 12	+ 2
20	0·1731	0·1171	— 13	— 9	—	— 14	+ 3	— 10
3	0·1738	0·1159	— 20	— 16	—	— 20	— 9	— 17
51	0·1747	0·1158	— 14	— 10	—	— 13	+ 3	— 11
46	0·1749	0·1172	+ 1	+ 5	—	+ 3	+ 18	+ 4
50	0·1787	0·1136	— 7	— 3	—	— 1	+ 8	— 3
48	0·1854	0·1093	— 1	+ 3	—	+ 14	— 2	+ 5
49	0·1863	0·1092	+ 4	+ 9	—	+ 21	0	+ 11

Die beobachteten Punkte sind im Schaubild 2 dargestellt. Bei den Versuchen 2 und 3 wurden auch die Dichten bestimmt ($d_4^{89.5} = 1\cdot230$, bzw. $1\cdot250$). Die Bodenkörperanalysen sind bereits mitgeteilt. Die Versuche 54 und 38 gehören nur hierher, wenn eine Disalzkurve angenommen wird.

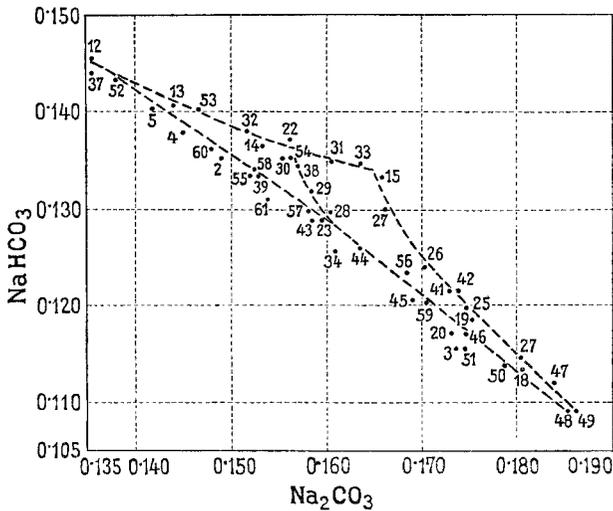


Fig. 2.

Aus einem stabilen Gleichgewichte mit NaHCO_3 (Nr. 1) entstanden 2—5 (in dieser Reihenfolge), u. zw. 2 und 3 durch Zusatz von Na_2CO_3 , 4 und 5 durch Zusatz von NaHCO_3 . Aus labilen Gleichgewichten mit NaHCO_3 entstanden durch Na_2CO_3 -Zusatz 23, 34, 39, 55 (aus 22, 33, 38, 54)²⁶. Aus labilen Gleichgewichten mit Trona entstanden durch NaHCO_3 -Zusatz: 20 aus 19, 48 und 49 aus 47; ferner aus 27, 28 durch Na_2CO_3 - und dann 29 durch NaHCO_3 -Zusatz. Durch weiteren NaHCO_3 -Zusatz entstanden aus 49, 50 und 51. 43—46 entstanden aus 39 durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz. 57—61 waren frisch angesetzt.

Um über die Wahrscheinlichkeit einer Disalzkurve ein Urteil zu gewinnen, wurden verschiedene Rechnungen ausgeführt. Zunächst wurde unter der Voraussetzung gerechnet, daß nur ein neues Doppelsalz existiert. Auf Grund der graphisch geschätzten Schnittpunkte mit der NaHCO_3 - und der Tronakurve ergab sich die lineare Gleichung I: $y = 0.24462 - 0.72917x$, wo y und x Mole NaHCO_3 , bzw. Na_2CO_3 in 100 g Lösung bedeuten. Die Differenzen $10^4 (y_{\text{gef.}} - y_{\text{ber.}})$ sind in der Tabelle unter Δ_1 verzeichnet. Ferner wurde aus allen in der Tabelle angeführten Werten mit Ausnahme von 28, 29, 56, 54 und 38 nach der Methode der kleinsten Quadrate die Formel II: $y = 0.24460 - 0.72937x - 0.01145x^2$ erhalten (Differenzen Δ_2), also eine gegen die Koordinatenachsen konkave Kurve, während sie konvex sein sollte. Dabei waren schon diejenigen Werte weggelassen, welche die Konkavität besonders erhöhen konnten. Beide Gleichungen unterscheiden sich sehr wenig und stellen die meisten Punkte innerhalb der möglichen Analysenfehler dar. Nr. 54 und 38 müssen dabei außer Betracht bleiben, da sie in dem hier behandelten Fall der NaHCO_3 -Kurve zuzuweisen wären. Aber eine gute Darstellung liegt nicht vor, da in der Mitte die positiven Abweichungen stark überwiegen; dieser Mangel würde noch stärker bei einer Kurve hervortreten, welche, entsprechend der theoretischen Erwartung, gegen die Achsen konvex ist. Wenn man trotzdem eine einheitliche Kurve annimmt, so müßten die Versuche mit starker positiver Abweichung (29, 28, 56) das Gleich-

²⁶ 38 und 54 könnten auch der Disalzkurve angehören.

gewicht nicht erreicht haben. Das ist immerhin möglich. 28 ging aus einem Versuch hervor, bei dem Trona Bodenkörper war, 56 war frisch angesetzt: es konnte sich zuerst das labile Gleichgewicht mit Trona gebildet haben, welches bei Beendigung des Schüttelns erst teilweise in das stabile Gleichgewicht übergegangen war; in diesem Sinn könnte der im Bodenkörper gefundene niedrige Bikarbonatgehalt gedeutet werden. Bei 29 müßte angenommen werden, daß das frisch zugesetzte Bikarbonat in Lösung ging und die Wiederausscheidung in Form des Trisalztes noch nicht beendet war.

Ferner wurden Kurven für das Tri- und das Disalz gesondert gerechnet. Für das Trisalz gab die Methode der kleinsten Quadrate III: $y = 0\cdot23447 - 0\cdot658695x - 0\cdot03427x^2$ (Differenzen Δ_3). Benutzt wurden alle Werte, für die die Differenzen angegeben sind, mit Ausnahme von 58. Trotz dieser Weglassung ist die Kurve konkav. Sie unterscheidet sich in ihren Ergebnissen übrigens kaum von der aus Nr. 5 und 43 berechneten linearen Formel III a: $y = 0\cdot2349 - \frac{2}{3}x$. Die Darstellung der Versuche ist befriedigend.

Für die Disalzkurve wurde aus allen in Betracht kommenden Werten nach der Methode der kleinsten Quadrate erhalten IV: $y = 0\cdot26088 - 0\cdot78351x - 0\cdot22554x^2$ (Differenzen Δ_4). Die aus Nr. 50 und 28 erhaltene lineare Gleichung IV a: $y = 0\cdot26828 - 0\cdot86559x$, gibt nur wenig verschiedene Werte. Etwas willkürlich, nämlich mit Hinweglassung von Nr. 46, 56, 59, und indem man Nr. 29 und 38 das dreifache Gewicht beilegt, erhält man V: $y = 0\cdot75658 - 6\cdot5980x + 16\cdot76455x^2$ (Differenzen Δ_5). Diese Gleichung stellt die Versuche ziemlich gut dar. Daß einzelne Werte herausfallen, ist bei der starken Streuung unvermeidlich.

Läßt man die Versuche 54, 38, 29 weg, welche einer einheitlichen, auch das zweifelhafte Trisalz umfassenden Kurve nicht angehören könnten, so erhält man aus sämtlichen Versuchen von Nr. 28 bis Nr. 49 VI: $y = 0\cdot25123 - 0\cdot78011x + 0\cdot064649x^2$ (Differenzen Δ_6). Diese Formel stellt die weggelassenen Versuche schlecht dar und die zur Rechnung benutzten Versuche auch kaum besser als die vorige.

Gleichgültig, welche Berechnung man benutzt, immer erweist sich die Disalzkurve in der Gegend des Schnittpunktes stärker geneigt als die Trisalzkurve, wie es bei Existenz des Disalzes sein muß. Das gilt auch für Gleichung VI, die ohne irgendeine willkürliche Wahl abgeleitet wurde.

Existiert das Disalz?

Für die Existenz des Disalzes sprechen zwei Gründe:

1. Wie aus dem Vorigen hervorgeht, bekommt man sowohl durch graphische Darstellung als durch Rechnung in dem in Betracht kommenden Bereich zwei Kurven mit dem erwarteten Neigungsunterschied, wenn auch die Darstellung durch eine einzige Kurve nicht unmöglich ist.

2. Bei Na_2CO_3 -Gehalten zwischen 0·156 und 0·160 tritt eine auffällige Streuung der Werte ein, welche durch eine labile Fortsetzung der Disalzkurve erklärt werden könnte (vgl. Schaubild 2 und Gleichung V).

Zugunsten des Disalzes könnte auch noch darauf hingewiesen werden, daß beim Kalium und Ammonium Doppelsalze bekannt sind, welche Karbonat und Bikarbonat im Verhältnis 1:2 enthalten. Die auf Disalz stimmenden alten Analysen von Kunstprodukten haben für die Frage kaum Bedeutung, da sich aus unseren Versuchen für die Existenz des Disalzes bei niedrigeren Temperaturen kein Anhaltspunkt er-

geben hat. Wohl aber befinden sich unter den Analysen der natürlichen Trona immerhin zwei, welche auf Disalz bezogen werden könnten²⁷. Die eine Probe (Popp) wird als Aggregat durchsichtiger Kristalle beschrieben, die andere (Daintree) war ein Absatz heißer Quellen. Die Proben entsprachen ungefähr der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, wo n bei Popp 5, bei Daintree 6 ist. Für wahrscheinlich halten wir es aber nicht, daß Disalz vorlag.

Der Disalzkurve wären die Nummern der Tabelle von 54 bis 49 (in der dortigen Reihenfolge) zuzuweisen, u. zw. bis 28 dem labilen, von 34 an dem stabilen Teil. Der Schnittpunkt der Tri- und Disalzkurve liegt nach der graphischen Schätzung bei Na_2CO_3 0·161, NaHCO_3 0·128. Die gegebenen Formeln sind zum Teil für die Berechnung des Schnittpunktes ungeeignet, da sie nicht die richtige Krümmung zeigen. Ungefähr richtige Werte bekommt man, wenn man für das Disalz Formel V oder VI benutzt, welche die richtige Konvexität zeigen. Ein weiteres Dreiphasengleichgewicht wäre der Schnittpunkt der Disalz- und der labilen NaHCO_3 -Kurve, der bei ungefähr Na_2CO_3 0·156, NaHCO_3 0·136 liegt.

Von den Bodenkörperanalysen fallen in den Bereich des Disalzes 29, 34, 56, 59. Da nur 56 auf Disalz stimmt, erfordern die anderen eine besondere Deutung, die allerdings nicht unmöglich ist. Bei 29 müßte man Umwandlung des hier labilen Disalzes in das Trisalz während des Absaugens annehmen. Bei 34, welches aus einem System mit NaHCO_3 als Bodenkörper entstand, und bei dem frisch angesetzten 59 müßten Einschlüsse von NaHCO_3 angenommen werden. Eine, wenn auch nicht entscheidende Schwierigkeit besteht darin, daß gerade bei 59 dem Fortbestehen von Einschlüssen durch Verreiben des Bodenkörpers mit der Lösung und neuerliches Schütteln entgegenwirkt wurde.

Gegen die Existenz des Disalzes spricht, daß es analytisch nicht genügend sichergestellt ist und daß es bei 94·5° sowie bei 89·5° unter Kochsalzzusatz nicht gefunden wurde. Ein entscheidender Grund ist das nicht. Daß labile Gleichgewichte recht haltbar sind, hat sich bei unseren Versuchen mehrfach gezeigt.

Bodenkörper Trona.

Nr.	Mol/100 g Lösung		Nr.	Mol/100 g Lösung	
	Na_2CO_3	NaHCO_3		Na_2CO_3	NaHCO_3
15	0·1657	0·1335	42	0·1733	0·1219
27	0·1661	0·1300	25	0·1747	0·1199
26	0·1703	0·1238	19	0·1755	0·1188
41	0·1729	0·1218	24	0·1801	0·1145

²⁷ Vgl. Wegscheider in Dölters Handbuch der Mineralchemie I, 186 bis 189, insbesondere die Analysen Nr. 2 und 13.

Nr.	Mol/100 g Lösung		Nr.	Mol/100 g Lösung	
	Na_2CO_3	NaHCO_3		Na_2CO_3	NaHCO_3
18	0·1805	0·1131	16	0·2061	0·0868
47	0·1837	0·1121	17	0·2254	0·0684
48	0·1854	0·1093	} 8 9 10	0·2727	0·0381
49	0·1863	0·1092		0·2745	0·0384
40	0·1972	0·0964		0·2744	0·0383

8, 9 und 10 gingen der Reihe nach aus 7 (Bodenkörper Thermonatrit) durch steigenden NaHCO_3 -Zusatz hervor. Sie entsprechen daher dem Gleichgewicht mit Thermonatrit und Trona (im Mittel Na_2CO_3 0·2739, NaHCO_3 0·0383).

Da 49 aus 48 durch NaHCO_3 -Zusatz entstand, liegt hier der Schnittpunkt mit der Tri- oder Disalzkurve vor (Mittelwert Na_2CO_3 0·186, NaHCO_3 0·109). Die ersten Versuche der Tabelle bis Nr. 47 beziehen sich daher auf labile Gleichgewichte. Die Zugehörigkeit von Nr. 15 zu dieser Reihe ist zweifelhaft; der Versuch könnte auch zur labilen NaHCO_3 -Kurve gehören. Der Bodenkörper von Nr. 17 erwies sich als Trona (30·42% Ges. Na, 10·64% Bik. Na, entsprechend Na_2CO_3 ·1·075 NaHCO_3 ·2·004 H_2O).

Die Trona bildet sich direkt im labilen Gebiet. Dies zeigen die frisch angesetzten Versuche 18 und 24, aus denen noch 19 und 25—27 erhalten wurden. Hierin zeigt sich die Haltbarkeit der Trona im labilen Gebiet, ebenso darin, daß aus dem im stabilen Gebiet liegenden Versuch 40 durch Zusätze 41 und 42 erhalten wurden.

Bodenkörper Thermonatrit.

Nr.	d_4^{80-5}	Mol/100 g Lösung		Mol/Liter	
		Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
7	1·3205	0·2758	0·0377	3·641	0·499
6	1·312	0·2877	0·0024	3·774	0·032
--	--	(0·2937)	0	--	--

13. Temperatur 94·5°.

Bodenkörper NaHCO_3 .

Nr.	Mol/100 g Lösung	
	Na_2CO_3	NaHCO_3
1	0·1404	0·1535
2	0·1465	0·1535
3	0·1570	0·1478

Nr. 1 war frisch angesetzt, 2 und 3 gingen daraus durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz hervor. Die Lage der Punkte 2 und 3 zeigt, daß sie zu der gegen Trisalz instabilen NaHCO_3 -Kurve gehören. Dasselbe muß dann für 1 gelten, obwohl es aus der Reihe etwas herausfällt.

Bodenkörper NaHCO_3 und Trisalz.

Nr.	Mol/100 g Lösung	
	Na_2CO_3	NaHCO_3
4	0·1312	0·1597
5	0·1313	0·1620
6	0·1325	0·1596
7	0·1310	0·1604

Nr. 5—7 gingen aus 4 durch aufeinanderfolgende Zusätze von 1 g NaHCO_3 , 0·5 g Na_2CO_3 , 1 g Na_2CO_3 hervor. Daher lag ein Gleichgewicht mit zwei Bodenkörpern vor (im Mittel Na_2CO_3 0·1315, NaHCO_3 0·1604). Ein weiterer Zusatz von 2 g Na_2CO_3 führte zu der abweichenden Zusammensetzung von Nr. 8.

Bodenkörper Trisalz.

Nr.	Mol/100 g Lösung	
	Na_2CO_3	NaHCO_3
14	0·1546	0·1382
21	0·1561	0·1393
9	0·1600	0·1348
13	0·1617	0·1339
8	0·1638	0·1348
12	0·1708	0·1293

Hiezu kommen noch die Schnittpunkte mit der Trona-kurve 10 und 11, welche dort eingereiht sind. Disalz wurde nicht gefunden. Doch könnte es zwischen Nr. 10 und 12 auftreten, wo Beobachtungen fehlen. Dann würde der Schnittpunkt der Di- und Trisalzkurve ungefähr bei Nr. 12 liegen.

Die Bodenkörperanalyse von Nr. 9 erwies das Vorliegen von Trisalz.

Nachdem die Probe an der Luft 5% verloren hatte, enthielt sie 30·82% Ges. Na, 17·93% Bik. Na, entsprechend $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \cdot 79 \text{ NaHCO}_3 \cdot 0 \cdot 948 \text{ H}_2\text{O}$. Nach Hinzurechnung des Gewichtsverlustes als Wasser entspricht dies 0·2444 Molen $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \cdot 959 \text{ NaHCO}_3$ und 13·36 g Lösung in 100 g Präparat.

Bodenkörper Trona.

Nr.	Mol/100 g Lösung		Nr.	Mol/100 g Lösung	
	Na_2CO_3	NaHCO_3		Na_2CO_3	NaHCO_3
18	0·1760	0·1324	10	0·1880	0·1186
19	0·1847	0·1231	11	0·1882	0·1159
20	0·1871	0·1149	16	0·1948	0·1113
17	0·1887	0·1187	15	0·2098	0·0960

Die Bodenkörperanalyse von Nr. 16 gab 30·25% Ges. Na, 10·52% Bik. Na, entsprechend $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1 \cdot 067 \text{ NaHCO}_3 \cdot 2 \cdot 085 \text{ H}_2\text{O}$.

Nr. 11 entstand aus 10 durch Zufügung von 2 g NaHCO_3 ; daher liegt hier der Schnittpunkt der Trona- und Trisalzkurve (im Mittel Na_2CO_3 0·1881, NaHCO_3 0·1173). Die vorherstehenden Versuche gehören dem Gebiet an, in dem Trona labil ist. Nr. 17

gehört zur Tronakurve, da es durch NaHCO_3 -Zusatz in 18 überging. Das gegen Trisalz labile Gleichgewicht mit NaHCO_3 und Trona liegt bei ungefähr Na_2CO_3 0·172, NaHCO_3 0·143. Die Schätzung ist unsicher, weil die Beobachtungen nicht bis in die Nähe dieses Punktes reichen.

14. Vergleich mit anderen Beobachtungen.

In dem untersuchten Temperaturgebiet liegen die Beobachtungen von de P a e p e²⁸, M e C o y und T e s t²⁹ und A. E. Hill und L. R. B a c o n³⁰. Die durch die Gegenwart von CuCO_3 verwickelten Versuche von A p p l e b e y und L a n e³¹ wurden bei 18° ausgeführt und daher nicht in den Vergleich einbezogen.

D e P a e p e hat bei 25° gearbeitet. Die Analysenmethode ist nicht angegeben. Er konnte das NaHCO_3 -Sodagleichgewicht beobachten, da die Tronabildung ausblieb.

M e C o y und T e s t haben ebenfalls bei 25° gearbeitet. Sie geben Zahlen nur für die Dreiphasengleichgewichte an. Die übrigen Beobachtungen sind nur in Form von Kurven mitgeteilt und können daher nur ungenau entnommen werden; sie scheinen übrigens mit den unseren ziemlich gut zu stimmen. Bikarbonat wurde nach W i n k l e r bestimmt, die Gehalte auf Raunteile bezogen. Wir haben die Zahlen auf Mol/100 g Lösung umgerechnet. Auf Grund unserer Beobachtungen haben wir die Dichte beim NaHCO_3 -Trona-Gleichgewicht zu 1·221, beim Soda-Trona-Gleichgewicht zu 1·259 angenommen.

H i l l und B a c o n haben die Isothermen für 24·87, 30 und 50° untersucht; das Ges. Na wurde mit Methylorange, CO_2 durch Absorption mit Natronkalk bestimmt.

Die Zahlen von d e P a e p e, von denen einige in das Schaubild 1 eingetragen sind, stimmen mit denen der anderen Beobachter nicht gut überein; insbesondere geben sie ein schärferes Abfallen der NaHCO_3 -Kurve.

Die Kurven von H i l l und B a c o n liegen bei 24·87 und 50° etwas tiefer als die unseren, während bei 30° die Übereinstimmung besser ist. Das geht aus dem Schaubild 1 hervor, auf dem einige Beobachtungen von H i l l und B a c o n eingetragen sind, ferner aus folgender Zusammenstellung:

Na_2CO_3 -Gehalt	0·04569	0·09471	0·1406
NaHCO_3 nach Hill und Bacon bei 50° . .	0·1182	0·09845	0·08095
NaHCO_3 nach Wegscheider und Mehl bei 49·7°	0·1235	0·1024	0·0839

²⁸ Bull. soc. chim. de Belgique 25 (1911), 174.

²⁹ J. am. chem. soc. 33 (1911), 473.

³⁰ J. am. chem. soc. 49 (1927), 2487.

³¹ J. chem. soc. London Trans. 113 (1918), 616.

Die vorstehenden Zahlen von Hill und Bacon sind beobachtet, die unseren aus benachbarten Werten interpoliert. Der Temperaturunterschied von 0.3° macht ungefähr vier Einheiten der vierten Dezimale aus.

Auch die folgende Zusammenstellung der Dreiphasengleichgewichte zeigt, daß insbesondere bei 24.87° und 50° die NaHCO_3 -Gehalte von Hill und Bacon niedriger sind als die unsrigen. Dies muß wohl auf die Verschiedenheit der Analysenmethoden zurückgeführt werden. Vom Standpunkt der Fehlerrechnung ist die von Hill und Bacon angewendete Bestimmung der Kohlensäure ungünstiger als die von McCoy und Test sowie von uns angewendete Bestimmung des NaHCO_3 . Bezeichnet man das gefundene Ges. Na in Grammatomen/100 g Lösung mit d , die Mole CO_2 mit c , so ergeben sich die Mole NaHCO_3 (b) und Na_2CO_3 (a) aus $b = 2c - d$ und $a = d - c$. Ist $a + b = c$ von der Größenordnung $0.2-0.3$ und hat die CO_2 -Bestimmung einen Fehler von 1%, also $0.002-0.003$ Molen für 100 g Lösung, so wird der Fehler im NaHCO_3 -Gehalt $0.004-0.006$ Mole/100 g Lösung. Bestimmt man dagegen NaHCO_3 , so muß bei einem Gehalt von $0.01-0.05$ Molen NaHCO_3 der Fehler der Bestimmung 20 bis 4% sein, um einen Fehler von 0.002 Molen zu erzeugen.

15. Zusammenstellung der Dreiphasen-Gleichgewichte.

Um die Vergleichung mit den Beobachtungen anderer Autoren zu ermöglichen, haben wir aus unseren Beobachtungen durch lineare Interpolation die Werte für 24.87° , 25° und 50° gebildet und in die folgende Zusammenstellung aufgenommen. Die Werte der anderen Beobachter sind durch P (de Paeppe), H (Hill und Bacon) und C (McCoy und Test), labile Gleichgewichte durch \times gekennzeichnet. Die Konzentrationen sind Mole in 100 g Lösung.

Temp.	Na_2CO_3	NaHCO_3	Temp.	Na_2CO_3	NaHCO_3
$\alpha\text{-NaHCO}_3$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$			$\alpha\text{-NaHCO}_3$ und Trisalz		
20°	0.163	0.0489	89.5°	0.138	0.144
$\times 22^{\circ}$	0.178	0.048	94.5°	0.1315	0.1604
$\times 25^{\circ}$	0.207	0.043	Tri- (oder Di-)Salz und Trona		
$\times 25^{\circ}$	P 0.1912	0.0382	89.5°	0.186	0.109
$\times 25.9^{\circ}$ ³²	0.216	0.042	94.5°	0.188	0.117
$\alpha\text{-NaHCO}_3$ und Trona			Trona und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		
22°	0.1675	0.049	22°	0.1791	0.0417
24.87°	0.1667	0.050	24.87°	0.2088	0.0274
24.87°	H 0.1684	0.0476	24.87°	H 0.2084	0.0249
25°	0.1667	0.051	25°	0.2102	0.0267
25°	C 0.1674	0.0495	25°	C 0.2070	0.0261
25.9°	0.1664	0.0510	25.9°	0.2195	0.0222
30°	0.1636	0.0541			

Fortsetzung siehe nächste Seite.

³² Aus dem Kurvenverlauf geschätzt.

Temp.	Na_2CO_3 $\alpha\text{-NaHCO}_3$ und Trona	NaHCO_3	Temp.	Na_2CO_3 Trona und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3
30°	H 0·1653	0·0530	30°	0·2625	0·0111
39·9°	0·1589	0·0650	30°	H 0·2650	0·0091
49·7°	0·1586	0·0773			
50°	0·1586	0·0776			
50°	H 0·1601	0·0748			
69·7°	0·1593	0·1002	39·9°	0·3061	0·0062
79·6°	0·1605	0·1160	49·7°	0·2987	0·0098
84·6°	0·1613	0·1249	50°	0·2985	0·0099
× 89·5°	0·165	0·134	50°	H 0·3012	0·0057
× 94·5°	0·172	0·143	69·7°	0·2845	0·0181
			89·5°	0·274	0·0383

Bei den Gleichgewichten mit $\alpha\text{-NaHCO}_3$ und Trona zeigt der Na_2CO_3 -Gehalt in der Gegend von 50° ein Minimum. Aus den Zahlen geht hervor, daß die Trona sich bei 94·5° noch im Umwandlungsintervall befindet. Die Krümmung der durch diese Gleichgewichte gehenden Kurve (vgl. Schaubild 1) macht es wahrscheinlich, daß die Grenze des Umwandlungsintervalls (wenn eine solche überhaupt existiert) weit oberhalb 95° liegt.

In dem einen Fall, wo ein Vergleich unserer Zahlen für Dreiphasen-Gleichgewichte von denen von de Pa e p e möglich ist, zeigt sich keine ausreichende Übereinstimmung. Man bemerkt ferner, daß unsere NaHCO_3 -Gehalte mit denen von M e C o y und T e s t ziemlich übereinstimmen, daß sie aber in der Regel nicht unerheblich höher sind als die von Hill und B a c o n. Besonders auffallend ist der Unterschied beim Trona-Thermonatrit-Gleichgewicht bei 50°. Unser Wert wird durch die benachbarten Punkte der Löslichkeitskurven gestützt, während bei Hill und B a c o n genügend benachbarte Punkte fehlen.

Wenn das Disalz existiert, so kommen zu den hier verzeichneten Dreiphasen-Gleichgewichten noch die mit Tri- und Disalz sowie die labilen mit Disalz und NaHCO_3 .

15. Das Existenzgebiet der Trona.

Das starke Ansteigen der Löslichkeit der Soda mit der Temperatur bewirkt eine rasche Erweiterung des Existenzgebietes der Trona nach der Sodaseite hin. Da aber oberhalb 36° der Thermonatrit stabil ist, dessen Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt, tritt dann wieder eine, wenn auch kleine Einengung des Existenzgebietes der Trona ein. Von den untersuchten Temperaturen ist rund 40° für die Trona-Bildung am günstigsten, da sie schon aus einer Lösung auskristallisieren kann, welche auf ein Mol Na_2CO_3 wenig mehr als 0·01 Mole CO_2 enthält. Dieses Verhalten ist sicherlich für die Bildung in der Natur von Bedeutung.

Nach der anderen Seite wird das Existenzgebiet der Trona durch einen oberhalb 30° mit der Temperatur nur wenig

veränderlichen Na_2CO_3 -Gehalt abgegrenzt, während der NaHCO_3 -Gehalt der Grenzlösung mit der Temperatur stark ansteigt. In der Gegend von 90° machen sich Einflüsse bemerkbar, welche für die Existenz der Trona ungünstig sind. Erstens wird durch das starke Anwachsen der Löslichkeit des NaHCO_3 die Annäherung des Verhältnisses $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3$ in der Grenzlösung an die Zusammensetzung der Trona verlangsamt und daher das Heraustreten der Trona aus dem Umwandlungsintervall erschwert. Zweitens wird das Existenzgebiet der Trona durch das Stabilwerden anderer Doppelsalze eingeschränkt. Über das Existenzgebiet dieser Doppelsalze besteht noch keine Sicherheit, da ihre Bildung auch unter Bedingungen, bei denen sie stabil sind, ausgeblieben sein kann. Aber es ist nicht wahrscheinlich, daß sie bei der Bildung der Trona in der Natur eine erhebliche Rolle spielen, zumal da die labilen Gleichgewichte mit Trona auch in jenen Bereichen leicht auftreten, in denen andere Doppelsalze stabil sind.

II. Versuche bei Gegenwart von Kochsalz.

Für die Bildung der Trona in der Natur kommt es nicht nur auf ihr Verhalten neben Lösungen an, die nur Na_2CO_3 und NaHCO_3 enthalten. Vielmehr sind die Natriumkarbonate meist mit anderen Salzen vergesellschaftet. Es wurden daher auch einige orientierende Versuche bei Gegenwart von NaCl gemacht. Die Versuche wurden immer mit 16.8 g NaCl und 70 g Wasser angesetzt und zu dieser Lösung die Natriumkarbonate hinzugegeben. Ebenso wie bei den früheren Versuchen wurde nicht jede Probe frisch angesetzt, sondern es wurden nach Entnahme der Probe neuerdings Natriumkarbonate zugesetzt und eine neue Gleichgewichtseinstellung bewirkt. Es kann daher nicht mit Sicherheit behauptet werden, daß das Verhältnis $\text{NaCl} : \text{H}_2\text{O}$ streng konstant blieb.

1. Temperatur 30.0° .

Nr.	Mol/100 g Lösung		Nr.	Mol/100 g Lösung	
	Na_2CO_3	NaHCO_3		Na_2CO_3	NaHCO_3
1	0.00096	0.02671	8	0.07054	0.01453
2	0.02117	0.02488	9	0.08546	0.01098
3	0.04525	0.02081	10	0.1100	0.00677
4	0.05452	0.02193(?)	11	0.1306	0.00511
5	0.05039	0.01992	12	0.1653	0.00255
6	0.04970	0.01937	13	0.1680	0.00277
7	0.05494	0.01992(?)	14	0.1691	0

Die Versuche 2—6 entstanden aus 1, 8—13 aus 7 durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz. Die ungefähre Übereinstimmung von 5 und 6 einerseits, 12 und 13 andererseits berechtigt, sie den Schnittpunkten der Löslichkeitskurven zuzuordnen. Demgemäß ist die Konzentration der Lösung im Gleichgewicht mit

NaHCO_3 und Trona Na_2CO_3 0·05005, NaHCO_3 0·01964, mit Trona und einem Natriumkarbonathydrat Na_2CO_3 0·1667, NaHCO_3 0·00266. Welches Natriumkarbonathydrat vorlag, wurde nicht untersucht. Die starke Erniedrigung der Umwandlungspunkte, welche Kremann und Žitek³³ bei Zusatz von NaNO_3 fanden, macht das Vorliegen von Thermonatrit wahrscheinlich. Andererseits ist aber die Löslichkeitsverminderung beim Übergang von 30° auf 89·5° bei Gegenwart von NaCl größer, als den Beobachtungen an Thermonatrit bei Abwesenheit von NaCl entspricht. Das kann aber auf der Abhängigkeit der Kochsalzwirkung von der Temperatur beruhen. Versuch 4 ist wohl der labilen Fortsetzung der NaHCO_3 -Kurve zuzurechnen. Die Löslichkeit des NaHCO_3 wird durch den hier angewendeten Kochsalzzusatz auf $\frac{1}{4}$, die des Na_2CO_3 auf 54—64% herabgedrückt, je nachdem man mit der Löslichkeit des Thermonatrits oder der Soda vergleicht.

2. Temperatur 49·7°.

Nr.	Mol/100 g Lösung		Nr.	Mol/100 g Lösung	
	Na_2CO_3	NaHCO_3		Na_2CO_3	NaHCO_3
1	0·0008	0·0348	4	0·05007	0·02918
2	0·03496	0·0316		5	0·04844
3	0·04547 (?)	0·02656 (?)	6		0·08646

Die Versuche 2—5 entstanden aus 1 durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz. Dadurch werden 4 und 5 als Schnittpunkt der NaHCO_3 - und der Trona-Kurve gekennzeichnet (im Mittel Na_2CO_3 0·0493, NaHCO_3 0·02916). Versuch 3 fällt stark heraus.

Die Bodenkörperanalyse des frisch angesetzten Versuches 6 gab, nachdem die Probe an der Luft 5% verloren hatte, 29·35% Ges. Na, 10·51% Bik. Na, entsprechend Na_2CO_3 ·1·116 NaHCO_3 ·2·467 H_2O . Rechnet man den Gewichtsverlust als Wasser hinzu, so sind in 100 g 0·3815 Mole Na_2CO_3 ·1·163 NaHCO_3 ·2 H_2O und 8·55 g Mutterlauge enthalten. Wahrscheinlich enthielt die Trona etwas NaHCO_3 eingeschlossen.

3. Temperatur 89·5°.

Ebenso wie bei den Versuchen ohne NaCl tritt auch hier das Trisalz auf. Das Disalz wurde dagegen nicht beobachtet.

Nr.	Mol/100 g Lösung		Nr.	Mol/100 g Lösung	
	Na_2CO_3	NaHCO_3		Na_2CO_3	NaHCO_3
1	0·0053	0·0681	13	0·0787	0·0456
2	0·0294	0·0687		14	0·0802
3	0·0569	0·0654	12		0·0804
5	0·0667	0·0656		15	0·0847
10	0·0424	0·0672	16	0·0925	0·0389
9	0·0449	0·0652	17	0·1024	0·0330
4	0·0514 (?)	0·0555 (?)	18	0·1256	0·0235
6	0·0528	0·0615	21	0·1263	0·0253
11	0·0659	0·0543		20	0·1278
7	0·0680 (?)	0·0605 (?)	19		0·1331
8	0·0726	0·0530			

³³ Monatsh. f. Chemie 30 (1909) 311.

Die Versuche 2 bis 4 entstanden aus 1 durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz, 6 aus 5 durch Zusatz von NaHCO_3 , 7 und 8 aus 6 durch Zusätze von Na_2CO_3 , 10 aus 9 durch Zusatz beider Salze, 11—13 aus 10 und 15—18 aus 14 durch steigenden Na_2CO_3 -Zusatz, 20 und 21 aus 19 durch steigenden NaHCO_3 -Zusatz. Der Umstand, daß weiterer Zusatz die Zusammensetzung nicht wesentlich änderte, kennzeichnet Nr. 12 und 13 sowie 20 und 21 als Schnittpunkte von Löslichkeitskurven. Die Analyse erwies den Bodenkörper von Nr. 8 als Trisalz, den von 18 als Trona.

Der Bodenkörper von Nr. 8 verlor an der Luft 2·5% und enthielt dann 30·72% Ges. Na, 18·23% Bik. Na und 2·49% NaCl, entsprechend Na_2CO_3 · 2·92 NaHCO_3 · 0·44 H_2O . Rechnet man den Wasserverlust hinzu und das NaCl ab, so sind in 100 g enthalten 0·2677 Mole Na_2CO_3 · 2·95 NaHCO_3 und 5·29 g Lösung.

Der Bodenkörper von Nr. 18 enthielt 29·05% Ges. Na, 9·28% Bik. Na und 2·55% NaCl, entsprechend 0·437 Molen Na_2CO_3 · 0·945 NaHCO_3 · 2 H_2O und 3·24 g Mutterlauge in 100 g Präparat.

Hieraus ergibt sich folgende Zuweisung zu den einzelnen Löslichkeitskurven. Auf der stabilen NaHCO_3 -Kurve liegen Nr. 1 und 2, auf ihrer labilen Fortsetzung 3 und 5. Die starke Zusammensetzungsänderung beim Übergang von 3 in 4 sowie von 5 in 6 entspricht dem Übergang des labilen Systems in das stabile mit Trisalz als Bodenkörper.

Der Schnittpunkt der NaHCO_3 - und der Trisalkurve liegt nach der graphischen Darstellung ungefähr bei Nr. 10 (Na_2CO_3 0·0424, NaHCO_3 0·0672).

Auf der Trisalkurve liegen Nr. 10, 9, 4, 6, 11, 7, 8. Nr. 4 und 7 fallen stark heraus. Nr. 7 hatte aber jedenfalls Trisalz als Bodenkörper, da es aus 6 entstand und in 8 (mit analysiertem Bodenkörper) überging. Bei 10 muß Trisalz als Bodenkörper angenommen werden, weil dieser Versuch aus 9 entstand und in 11 überging.

Nr. 12 und 13 sowie die dicht dabeiliegende Nr. 14 kennzeichnen den Schnittpunkt der Trisalz- und Tronakurve (im Mittel Na_2CO_3 0·0798, NaHCO_3 0·0477).

Auf der Tronakurve liegen Nr. 15—18. Der Schnittpunkt der labilen Trona- mit der labilen NaHCO_3 -Kurve liegt nach der graphischen Darstellung bei der Zusammensetzung von Nr. 5. Man würde sich also bei 89·5° und Gegenwart der angewendeten Kochsalzmenge ungefähr an der Grenze des Umwandlungsintervalls der Trona befinden. Aber die Trona ist hier nicht stabil.

Für den Schnittpunkt der Trona- und der Thermonatritkurve ergibt sich aus Nr. 20 und 21 Na_2CO_3 0·1271, NaHCO_3 0·0251. Das Vorliegen von Thermonatrit darf wohl angenommen werden, da nach J ä n e c k e³⁴ die Umwandlung von Thermo-

³⁴ Z. phys. Ch. 90 (1915), 269.

natrit in wasserfreies Natriumkarbonat (allerdings unter einem Druck von 3000 Atmosphären) erst bei 107° erfolgt und der Siedepunkt einer gesättigten Thermonatritlösung nach W. A. Caspari³⁵ bei 105.6° liegt.

Die Löslichkeit des Thermonatrits wird bei 89.5° durch den NaCl-Zusatz auf 45% herabgedrückt, also stärker als bei 30° .

4. Zusammenstellung der Schnittpunkte bei 24 g NaCl auf 100 g Wasser.

Temp.	Bodenkörper	Mol/100 g Lösung	
		Na_2CO_3	NaHCO_3
30°	NaHCO_3 , Trona	0.0500	0.01964
49.7°	NaHCO_3 , Trona	0.0493	0.02916
$\times 89.5^\circ$	NaHCO_3 , Trona	0.0667	0.0656
89.5°	NaHCO_3 , Trisalz	0.0424	0.0672
89.5°	Trisalz, Trona	0.0798	0.0477
30°	Trona, Thermonatrit(?)	0.1667	0.00266
89.5°	Trona, Thermonatrit	0.1271	0.0251

Zusammenfassung.

Es werden die Gleichgewichte zwischen wässrigen Lösungen von Na_2CO_3 und NaHCO_3 und den sich ausscheidenden festen Stoffen ohne Kochsalz bei elf Temperaturen zwischen 20° und 94.5° , unter Kochsalzzusatz bei drei Temperaturen untersucht. Bei 90° treten ein oder zwei Doppelsalze auf, die CO_2 -reicher sind als Trona. Trona gibt bei der Zersetzung durch Wasser ein labiles Natriumkarbonat.

³⁵ J. chem. soc. London 125 (1924), 2384.