

*Herrn Dr. Bieler
mit bestem Dank gewidmet,
Emil Schmid.*

Über die Umsetzung von Alkalichloriden mit Calciumnitrat in flüssigem Ammoniak

Von der

**Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich**

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

No. 803.

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Emil Schmid, dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Richterswil (Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer.

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Baur.

Dai Nippon Printing Co., Ltd. Tokyo 1934.

Meiner lieben Mutter !

Herrn Prof. Dr. A. Guyer

spreche ich für sein reges Interesse und seine grosszügige, wohlwollende Unterstützung, die er mir und der vorliegenden Arbeit zuteil werden liess, meinen herzlichen Dank aus.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einleitung	1
II. Übersicht der bisher über flüssiges Ammoniak publizierten Arbeiten.....	4
A) Allgemeines über flüssiges Ammoniak	4
B) Lösungen von Metallen	9
C) Ammoniakate.....	10
D) Löslichkeit von Salzen	11
III. Experimenteller Teil	19
Herstellung und Prüfung der Ausgangsmateria- lien	20
Methoden und Apparate für die Löslichkeits- bestimmungen	24
Löslichkeitsbestimmungen	
von Natriumchlorid.....	33
von Kaliumchlorid	44
von Natriumnitrat	45
von Kaliumnitrat	47
von Natriumchlorid in Gegenwart von Na- triumnitrat.....	49
Umsetzungen.....	52
Calciumnitrat mit Natriumchlorid	56
Calciumnitrat mit Kaliumchlorid	57
Dampfdruckbestimmungen.....	59
IV. Berechnung der Wärmetönungen	66
V. Zusammenfassung	71
VI. Literaturzusammenstellung	73

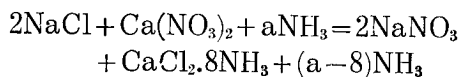
I. Einleitung.

Die Wahl eines Lösungsmittels richtet sich in erster Linie nach dem chemischen und physikalischen Verhalten der zu lösenden Substanz oder des zur Trennung oder Umsetzung vorliegenden Substanzgemisches. Daher werden je nach dem Zweck, der durch den Lösungsvorgang erreicht werden soll, für ein und dasselbe Salz verschiedene Lösungsmittel verwendet. Für deren Beurteilung sind folgende Eigenschaften ausschlaggebend: Lösevermögen, Temperaturkoeffizient der Löslichkeit, Schmelzpunkt, Siedepunkt und chemische Reaktionsfähigkeit, bei technischer Verwendung auch Brennbarkeit, Lagerfähigkeit und Preis. Die chemische Reaktionsfähigkeit muss meist nur berücksichtigt werden, wenn sich schwer zersetzbare Verbindungen bilden, die Entstehung von blossen Anlagerungsprodukten, wie Hydrate oder Ammoniakate, ist für die Brauchbarkeit der Substanz als Lösungsmittel für das betreffende Salz meist ohne Bedeutung. Auf Grund solcher Überlegungen werden in der organischen Chemie schon lange die verschiedenartigsten Lösungsmittel verwendet. Im Gegensatz dazu kannte man in der anorganischen Chemie bis vor kurzem als einziges Lösungsmittel nur das Wasser. Es ist zum Lösen der meisten anorganischen Stoffe geeignet und auch die übrigen von einem idealen Lösungsmittel geforderten Eigenschaften sind bei ihm in hohem Masse vereinigt.

Erst in neuerer Zeit wurde versucht, verflüssigte Gase als Lösungsmittel zu benutzen. Ihre Verwendung als solche hinderten aber vor allem der hohe Preis und die durch den tiefen Siedepunkt erschwerte Handhabung, sowie die Unkenntnis ihrer Lösefähigkeit. Durch die grosstechnische Herstellung der beiden hauptsächlich in Frage kommenden Gase, des Ammoniaks und des Schwefeldioxyds, hat sich deren Preis ausserordentlich erniedrigt, sodass mit zuneh-

mender Verbesserung der Kältetechnik ihre Verwendung als Lösungsmittel ermöglicht worden ist. Das Schwefeldioxyd wird schon in grossen Mengen zum Reinigen und Trennen von Erdöl gebraucht (Edeleanu-Prozess). Dagegen scheint Ammoniak bisher grosstechnisch noch nirgends zum Lösen, Trennen oder zu Umsetzungen benützt zu werden. Dass es aber zu solchen Zwecken verwendet könnte, zeigen verschiedene in den letzten dreissig Jahren gemachte Untersuchungen. Danach ist flüssiges Ammoniak für viele, sowohl anorganische als auch organische Stoffe ein geeignetes Lösungsmittel, besonders in Fällen, in welchen Wasser nicht brauchbar ist. So können z. B. Lösungen organischer Substanzen in Ammoniak mit Natrium in homogener Phase reduziert werden. Auch können, infolge Fehlens der Hydrolyse und infolge der verschiedenen Löslichkeiten der Salze in Ammoniak und in Wasser neue interessante Umsetzungen erzielt werden. So bildet sich z. B. beim Versetzen einer Lösung eines beliebigen Erdalkalisalzes mit Ammonsulfid ein Niederschlag des in Ammoniak unlöslichen Erdalkalisulfids. Natriumkarbammat, das in wässriger Lösung hydrolysiert wird, kann aus einer Lösung von Natriumchlorid in Ammoniak durch Einpressen von Kohlensäure in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden.

Im hiesigen Laboratorium wurde vor kurzem versucht, Natriumnitrat durch Umsetzung von Natriumchlorid mit Calciumnitrat in Ammoniak zu gewinnen, wobei folgende Reaktion stattfindet:



Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die letzterwähnte Umsetzung zu studieren und die wissenschaftlichen Grundlagen zu dieser Reaktion zu liefern. Ferner soll geprüft werden, ob die analoge Reaktion mit Kaliumchlorid als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Kaliumnitrat ver-

wendet werden kann. Für die technische Auswertung des Verfahrens ist es notwendig, zu untersuchen, ob und wie weit Wasser die Reaktion beeinflusst, da als Ausgangsprodukt Calciumnitrat verwendet wird, welches meist bis vier Moleküle Kristallwasser enthält und sehr schwer in wasserfreier Form zu erhalten ist. Es ist anzunehmen, dass Wasserzusatz die Löslichkeit des Natrium- resp. Kaliumchlorids erhöht, wobei durch das bessere Lösen die für die Umsetzung benötigte Zeit verkürzt werden könnte. Andererseits aber muss der Wassergehalt so niedrig sein, dass die Löslichkeit des Calciumchlorides infolge Zersetzung des Ammoniakates nicht zu gross wird.

II. Übersicht der bisher über flüssiges Ammoniak publizierten Arbeiten.

Alle exakten Untersuchungen über flüssiges Ammoniak stammen erst seit dem Jahre 1905. Die schon früher gemachten orientierenden Versuche wurden von Bronn in seinem Buche: "Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel" ausführlich zusammengestellt. Es handelt sich aber durchwegs nur um qualitative Angaben. Bei den seither publizierten Arbeiten lassen sich hauptsächlich vier Gruppen unterscheiden, die ich nachstehend der besseren Übersicht halber getrennt behandeln werde. Es sind dies:

- A) Allgemeines über flüssiges Ammoniak, Zusammenstellungen, Arbeiten über Leitfähigkeiten, Molekulargewichtsbestimmungen, Korrosion und Wärmetönungen.
- B) Metallösungen in flüssigem Ammoniak.
- C) Ammoniakate.
- D) Löslichkeit von Salzen in flüssigem Ammoniak.

A) Allgemeines über flüssiges Ammoniak.

Ammoniak und Wasser haben sehr viele ähnliche physikalische Eigenschaften. Es zeigt sich das am besten bei einer Vergleichung der entsprechenden Daten.

	Ammoniak :	Wasser :
Siedepunkt 760 mm	-33,35°	+100°
Schmelzpunkt	-77,7°	0°
Spezifische Wärme	1,13	1,0
Spezifisches Gewicht bei 20°	0,607	0,9982
Kritische Temperatur	+131°	+365°

	Ammoniak :	Wasser :
Kritischer Druck	112 Atm.	195 Atm.
Dielektrizitätskonstante	22	81,7
Molare Smp.—Konstante	0,98	1,858
Molare Sdp.—Konstante	0,34	0,52
Verdampfungswärme beim Sdp.	337 cal	536 cal
Schmelzwärme	108 cal	79,5 cal
Spezifische Leitfähigkeit	$5 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-8}$
	bei $-33,4^\circ$	bei $+18^\circ$

Im Lösungsvermögen für anorganische Salze ist flüssiges Ammoniak allen Flüssigkeiten mit Ausnahme des Wassers überlegen. Die Übereinstimmung wird besonders von Fernelius und Johnson¹⁾ in ihrer Zusammenstellung hervorgehoben. Die Autoren geben ferner eine umfassende Übersicht über alle Reaktionen und Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks, insbesondere über die Resultate amerikanischer Arbeiten. 1932 veröffentlichte Audrieth²⁾ eine weitere Zusammenstellung. Er weist darauf hin, dass das Ammoniak als Stammsubstanz eines Ammonosystems von Verbindungen aufgefasst werden kann, in welchem sich die sonstigen Stickstoffverbindungen so verhalten, wie die Sauerstoffsäuren, Basen und Salze zu Wasser im Aquosystem. Ammoniak kann als ionogenes (bei Salzen) oder als solvolytisches (bei Metallen) Lösungsmittel benützt werden, ferner auch zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen oder Radikalen dienen.

Für die elektrische Leitfähigkeit von Ammoniak geben die älteren Arbeiten meist zu hohe Werte an (Frenzel³⁾). Es

-
- 1) Fernelius & Johnson: Liquid Ammonia as a solvent and the ammonia system of compounds. Journ. chem. Education 5 No. 6 (1928) ff.
 - 2) Audrieth: Reaktionen in flüssigem Ammoniak. Fortschrittsbericht. Z. angew. Ch. 45 385, (1932)
 - 3) Frenzel: Über einige Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks. Z. El. Ch. 6 477, 485, 499, (1900)

liegt dies wohl daran, dass kleinere Verunreinigungen, wie Kohlensäure, Wasser etc., die bei den früheren Darstellungsmethoden mit in Lösung kamen, ungenügend entfernt worden sind. Solche Beimengungen ergeben analog wie beim Wasser eine relativ starke Steigerung der Eigenleitfähigkeit. Im Anschluss an die Bestimmung der Leitfähigkeit des reinen Ammoniaks mass Fredenhagen¹⁾ auch diejenige von gesättigten Salzlösungen. Er berechnete aus den so erhaltenen spezifischen Leitfähigkeiten mit Hilfe der Wanderungsgeschwindigkeiten die Ionenkonzentrationen. Dabei erhielt er aber, wie aus Untersuchungen anderer Autoren hervorgeht, keine genauen Absolutwerte.

Immerhin konnte er Vergleiche ziehen zwischen der Löslichkeit von Salzen in Wasser und in Ammoniak. Er fand, dass sich die Nitate in beiden Flüssigkeiten ungefähr gleich gut lösen, dass die Jodide in Ammoniak bedeutend besser löslich sind als in Wasser, während sich die Fluoride durch völlige Unlöslichkeit in Ammoniak auszeichnen. Die Löslichkeiten der Chloride und der Bromide liegen zwischen den beiden letztgenannten Extremwerten.

Die Molekulargewichtsbestimmungen waren sämtlich nach der Dampfdruckmethode ausgeführt worden. Schattenstein und Monossohn²⁾ geben ein Differentialmanometer an, mit welchem sie die Molekulargewichte von Harnstoff, Chinhydron, Ammonchlorid und Ammonnitrat in flüssigem Ammoniak bei $+10^{\circ}$ bestimmen. Andere Autoren haben bei tieferen Temperaturen gearbeitet und hauptsächlich Molekulargewichte von organischen Verbindungen wie Inulin untersucht.

-
- 1) Fredenhagen: Löslichkeitsprodukte in flüssigem Ammoniak.
Z. anorg. Ch. **186** 1, (1930)
 - 2) Schattenstein & Monossohn: Die Bestimmung des Molekulargewichtes von in flüssigem Ammoniak gelösten Verbindungen.
Z. physikal. Ch. **165** 147, (1933)

Über die Messung von Wärmetönungen beim Lösen von Salzen in flüssigem Ammoniak liegen nur wenige Arbeiten aus neuester Zeit vor. Chall & Doepke¹⁾ bestimmten in einem eigens konstruierten Druckkalorimeter die Lösungswärme des Kochsalzes bei +20°. Sie erklären das Auftreten einer positiven Wärmetönung als Folge der Ammoniakatbildung. Da aber das Natriumchloridpentaammoniakat schon bei -9,7° zerfällt, so ist die positive Wärmetönung nicht damit, sondern nach Braun-Le Chatelier durch den negativen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit erklärbar. Kraus und Ridderhof²⁾ bestimmten die Lösungswärmen verschiedener Salze beim Siedepunkt des Ammoniaks. Als Mass für die Wärmemenge diente ihnen die Menge des beim Lösen verdampfenden oder sich kondensierenden Ammoniaks.

Im Gegensatz zu Wasser zeigen die meisten Salze in Ammoniak eine positive Wärmetönung. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet das Kaliumnitrat und nach Patscheke³⁾ für Temperaturen unterhalb -9,7° auch das Natriumchlorid. Diese Verhältnisse sind von Wichtigkeit für die technische Durchführung der hier zu bearbeitenden Reaktion. Je nach der Wärmebilanz für die Lösung und Umsetzung der Salze ist es bei kleinem oder vielleicht sogar negativem Wert möglich, die Umsetzung in offenen Gefässen vor sich gehen zu lassen, während andernfalls, um einen zu grossen Ammoniakverlust durch Verdampfen zu verhüten, mit Vorteil Druckgefässe verwendet würden.

Das System Ammoniak-Wasser war Gegenstand von

-
- 1) Chall & Doepke: Ein Kalorimeter zur Messung von Wärmetönungen in verflüssigten Gasen. Z. El. Ch. **37** 357, (1931)
 - 2) Kraus & Ridderhof: Heats of solution and heats of reaction in liquid ammonia. Am. soc. **56** 79, (1934)
 - 3) Patscheke: Die Löslichkeit des Kochsalzes in flüssigem Ammoniak. Z. physikal. Ch. **163** 340, (1933)

Untersuchungen von Smits & Postma¹⁾ und von Rupert & Jänecke²⁾. Durch die Schmelzpunktkurve können zwei Verbindungen nachgewiesen werden, nämlich $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ und NH_4OH . Es wäre möglich, dass sich diese beiden Verbindungen auch im Verhalten der Löslichkeitsdiagramme bemerkbar machen würden. In einer umfassenden Arbeit behandelte Ruff³⁾ das System Ammoniak-Schwefel. Die Löslichkeit des Schwefels nimmt mit sinkender Temperatur rasch zu, trotzdem bietet die Auflösung Schwierigkeiten, da die Lösegeschwindigkeit unterhalb $-11,5^\circ$ sehr minim ist. Ruff mass ferner die Lichtdurchlässigkeit der Schwefelösungen und brachte sie in Beziehung zur Konzentration der Lösung. Dasselbe machten Garner & Gillbe⁴⁾ mit Lösungen von aromatischen Nitroverbindungen. Sie brachten die Lichtabsorption der Lösungen mit der Ionisation der Verbindungen in Zusammenhang und bestimmten so den Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser ist gleich wie bei wässrigen Lösungen, d.h. die Reaktion verläuft mit je 10° Temperaturerhöhung ungefähr doppelt so rasch.

Über die Stärke der Korrosion von Salzlösungen in Ammoniak machte Davis⁵⁾ Untersuchungen. Er prüfte den Angriff von Eisen und Stahl sowie deren Legierungen durch reine und wässrige Ammoniaklösungen. Nach seinen Ergebnissen werden Stahl und Nickelstahl von Calciumnitrat oder

-
- 1) Smits & Postma: Über die Verbindungen von Ammoniak mit Wasser. Z. anorg. Ch. **71** 250, (1927)
 - 2) Rupert & Jänecke: The solid hydrates of ammonia. Am. soc. **31** 866, (1909)
 - 3) Ruff & Hecht: Über das Sulfammonium. Z. anorg. Ch. **70** 49, (1911)
 - 4) Garner & Gillbe: The ionisation of aromatic nitrocompounds in liquid ammonia. I. Soc. **127** 1227, (1925) II. Soc. **131** 2889, (1928)
 - 5) Davis, Olmstead & Lundstrum: Vapor pressure of Lithiumnitrate. Ammonia-system. Am. soc. **43** 1575, (1921) Vapor pressure of Ammonia-salt solutions. Am. soc. **43** 1780, (1921)

Natriumjodid in ammoniakalischer Lösung mit oder ohne Wasserzusatz während drei Monaten nicht angegriffen, gewöhnliches Eisen dagegen ziemlich rasch. Calciumchlorid in absolut-ammoniakalischer Lösung greift Eisen und Stahl nur wenig an. Die Korrosion erfolgt hier jedoch auf Wasserzusatz ziemlich rasch. Als am meisten korrodierend wirkend bezeichnet Davis Ammonchlorid oder Ammoncyanatlösungen, die mit oder ohne Wassergehalt Stahl, Eisen und alle gebräuchlichen Legierungen mit grosser Schnelligkeit angreifen. Diese Lösungen wirken infolge der Dissoziation wie starke Säuren.

B) Metallösungen in flüssigem Ammoniak.

Es war schon lange bekannt, dass sich die Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak solvolytisch zu lösen vermögen. Diese interessante Tatsache rief zahlreichen Untersuchungen schon bevor die übrigen Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks bekannt waren. An solchen Versuchen hat sich hauptsächlich die Technik des Arbeitens mit verflüssigten Gasen entwickelt und in dieser Beziehung geben die Untersuchungen für die Löslichkeitsbestimmungen aufschlussreiche Hinweise. Kraus¹⁾ hat das ganze Gebiet erfolgreich und umfassend bearbeitet. Er bestimmte die Löslichkeiten der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak, ferner die Leitfähigkeiten und Dichten der Lösungen. Es zeigte sich, dass Ammoniak beim Lösen von Metallen einen beträchtlichen Volumenzuwachs erfährt. Salzlösungen verhalten sich normal. Dieser Unterschied rührt her von der Bildung von

1) Kraus: Solutions of metals in non-metallic solvents. I. General properties of solutions of metals in liquid ammonia. Am. soc. 29 1557, (1907) II. On the formation of compounds between metals and ammonia. Am. soc. 30 653, (1908) III. The apparent weight of sodium dissolved in liquid ammonia. Am. soc. 30 1197, (1908)

Anlagerungsprodukten, die sich sehr langsam in die entsprechenden Metallamide umlagern.

C) Ammoniakate.

In analoger Weise wie anorganische Verbindungen Wasser zu Hydraten anlagern können, so bilden sie unter Ammoniak-anlagerung die Ammoniakate. Diese Eigenschaft ist besonders ausgeprägt bei den Halogeniden der Erdalkalimetalle. Es können je nach der Temperatur verschiedene Ammoniakate des gleichen Salzes existieren; so bildet z.B. das Calciumchlorid ein 1, 2, 4 und 8-Ammoniakat. Die Fähigkeit, Ammoniak anzulagern, steigert sich bei den Halogeniden vom Fluorid, das kaum Ammoniakate bildet, bis zum Jodid, dessen Komplexverbindung mit dem Ammoniak ausserordentlich beständig ist. Von den hier interessierenden Salzen bildet das Calciumchlorid die oben erwähnten Komplexe und das Natriumchlorid ein oberhalb $-9,7^{\circ}$ unbeständiges Pentaammoniakat. Die übrigen, wie Natrium-, Kalium- und Calciumnitrat, ferner das Kaliumchlorid bilden keine Ammoniakate. Das von Friedrichs¹⁾ erwähnte $2\frac{1}{2}$ Ammoniakat des Natriumchlorides konnte von andern Forschern nicht nachgewiesen werden und scheint nicht zu existieren.

Biltz²⁾ untersuchte die verschiedenartigsten Salze in Bezug auf ihre Fähigkeit, Ammoniakate zu bilden und bestimmte deren Zersetzungsdrucke. Daraus berechnete er die Bildungswärmen. Eine modifizierte Methode geben Gillespie & Gerry zur Tensionsbestimmung der Ammoniakate an, wobei sie die reinen Verbindungen nicht zu isolieren brauchen.

-
- 1) Friedrichs: Über kritische Erscheinungen in binären Systemen. Z. anorg. Ch. **84** 373, (1914)
Ammonate als binäre Systeme. Z. anorg. Ch. **116** 141, (1921)
 - 2) Biltz: Über Ammoniakate der Alkalimetallhalogenide. Z. anorg. Ch. **127** 1, (1923)

Hüttig¹⁾ untersuchte hauptsächlich die Calciumhalogenid-ammoniakate. Nach seiner Arbeit erreichen die verschiedenen Ammoniakate bei folgenden Temperaturen einen Ammoniakdampfdruck von 760 mm :

$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$:	+ 32°
.4NH ₃	:	+ 42°
.2NH ₃	:	+ 180°
.1NH ₃	:	ca. + 205°

D) Löslichkeit von Salzen in flüssigem Ammoniak.

Fast alle Arbeiten über dieses Gebiet wurden in den letzten drei bis vier Jahren ausgeführt. Mit Ausnahme einiger Japaner, die in ihren Untersuchungen die Bildung von Natriumkarbamat aus Kochsalz und Kohlensäure in ammoniakalischer Lösung und dessen Umwandlung in Soda studieren, verfolgen die Autoren keine technisch durchführbaren Reaktionen. Die Löslichkeit der einzelnen Salze unter sich wird verglichen, auch mit derjenigen in Wasser, jedoch ohne dass die Löslichkeitsbestimmungen in Mischungen der beiden Lösungsmittel durchgeführt wurden. Die von den verschiedenen Autoren angewandten Methoden der Löslichkeitsbestimmung sind die folgenden :

1. nach Ruff²⁾. Schattenstein & Monossohn³⁾, Hunt³⁾. In einem durch ein Filter in zwei Räume getrenntes Glasrohr wird das vorgelegte Salz mit dem kondensierten Ammoniak im Thermostaten geschüttelt, hierauf isotherm

1) Hüttig: Über die Ammoniakate der Calciumhalogenide.

.Z anorg. Ch. 123 31, (1922)

2) loc. cit.

3) Hunt: Liquid ammonia as a solvent. I. The solubility of inorganic salts at 25°. Am. soc. 54 3509, (1932)

filtriert und das ganze System durch Tiefkühlung eingefroren. Dann wird das Filtrat enthaltende Rohrende abgeschnitten und die Lösung analysiert. Bei dieser Methode ist die Gefahr des Nachfiltrierens gross, da sich die Glaswände rascher abkühlen als das abgenutzte Salz, besonders wenn dasselbe, wie es bei Ammoniakaten meist der Fall ist, sehr voluminös ist.

2. Nach Abe & Hara¹⁾. Das in ein feines Platindrahtnetz eingeschlossene Salz wird elektromagnetisch in einem bei konstanter Temperatur gehaltenen geschlossenen Gefäss bewegt. Das Filtrieren erfolgt durch einfaches Hochheben des Netzes. Diese Methode hat den Nachteil, dass Salze, die wie Calciumchlorid sehr fein verteilte Ammoniakate bilden, aus dem Filtersack austreten können. Ferner muss der Dampfdruck der Lösungen bekannt sein oder gleichzeitig mitbestimmt werden, da das Volumen des überstehenden Ammoniaks ziemlich gross ist und zur Korrektur beigezogen werden muss. Dasselbe gilt für die ähnliche, etwas modifizierte Bestimmungsart, die Johnson & Krumboltz²⁾ anwenden.

3. Nach Hunt.³⁾ Hunt gibt neben der oben erwähnten Methode noch eine weitere an, bei welcher die Filtrationsfehler ausgeschaltet sind. In ein mit einem Hahn versehenes Reagenrohr wird Salz eingewogen und darüber ein Überschuss an Ammoniak kondensiert. Dann wird im Thermostaten soviel Ammoniak verdampfen gelassen, bis ein Salzkristall ausfällt. Abgesehen von der Schwierigkeit, diesen Punkt genau zu bestimmen, fallen die Löslichkeitswerte

1) Abe & Hara: The solubility of sodium chloride and the saturated vapor pressure of the solution in liquid ammonia.

J. soc. chem. ind. Japan (suppl.) **36** 557 B, (1933)

2) Johnson & Krumboltz: Über die Löslichkeit einiger anorganischer Salze in flüssigem Ammoniak. Z. physikal. Ch. **167** 249, (1933)

3) loc. cit.

besonders bei gut löslichen Salzen infolge der nicht zu vermeidenden Übersättigung zu hoch aus.

4. Linhard & Stephan¹⁾ konstruierten ein Löslichkeitsgefäß, das die Fehler der Ruff'schen Methode ausschaltet. Anstatt die Trennung des Filtrates vom Rückstand durch Einfrieren der Lösung und nachfolgendes Auseinander-schneiden der Glasröhre zu bewerkstelligen, kann hier durch Schliessen eines dazwischen befindlichen Hahnes Lösungs- und Filtrationsraum getrennt werden. Nachteilig ist die Zerbrechlichkeit des Apparates und seine Form, die nicht gestattet, diese Methode für tiefere Temperaturen als 0° zu verwenden, wobei mit Dewargefässen gearbeitet werden müßte.

5. Methode nach Kuriloff²⁾, Patscheke³⁾, Scherer⁴⁾. In kleine Glaskölbchen wird Salz und Ammoniak eingeschmolzen und die Temperatur ermittelt, bei welcher völlige Lösung des Salzes eintritt. Nach Bestimmung dieses Punktes wird das Ganze eingefroren, die Spitze mit einer Flamme geöffnet und die Ammoniakmenge durch Titrieren analysiert. Die Salzmenge ist durch Einwage bekannt. Da das Volumen des Gasraumes über der Lösung sehr klein ist, ausgemessen und damit in Rechnung gezogen werden kann, so ist die Genauigkeit der Methode nur begrenzt durch Fehler in der Temperaturablesung. Wurden die Temperaturänderungen in der Nähe des Auflösungspunktes genügend langsam vorgenommen, so konnten die Ablesungen auf 0,2° genau reproduziert

-
- 1) Linhard & Stephan: Über die Löslichkeit anorganischer Verbindungen in flüssigem Ammoniak. I. Z. physikal. Ch. **163** 185, (1933)
II. Z. physikal. Ch. **167** 87, (1933)
 - 2) Kuriloff: Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Ammonnitrat und Ammoniak. Z. physikal. Ch. **25** 109, (1898)
 - 3) loc. cit.
 - 4) Scherer: Solubility of salts in liquid ammonia. Am. soc. **53** 3694, (1931)

werden. Gute Resultate verspricht diese Methode hauptsächlich bei mittleren Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit zu geben, da bei kleinen Werten die Einwage schwer gut zu treffen ist und bei zu grossen die Löslichkeit innerhalb der Temperaturfehlergrenze zu stark variiert.

Löslichkeiten von anorganischen Salzen in reinem Ammoniak.

Von verschiedenen Autoren, wie z.B. Hunt, Linhard & Stephan, Johnson, Scherer, wurden die Löslichkeiten von verschiedenartigen Salzen bei einer bestimmten Temperatur bestimmt, um Vergleichsmöglichkeiten innerhalb des periodischen Systems zu erhalten.

Die Anionen verhalten sich danach, dass die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht in derselben Reihe zunimmt.

Ein Vergleich zeigt z.B. bei den Natriumhalogeniden folgendes Bild.

Werte bei 0° von Linhard & Stephan :

NaF	0	%
NaCl	11,37	%
NaBr	39,0	%
NaJ	56,88	%

Die Löslichkeit der Nitrate ist meist in der Grössenordnung der Löslichkeit der Jodide. Unlöslich sind die meisten Fluoride, Karbonate, Oxyde, Sulfate und Sulfide.

Bei den Kationen verläuft die Löslichkeit insofern unregelmässig, als die Lithiumsalze weniger löslich sind als die Natriumverbindungen, die ihrerseits eine höhere Löslichkeit zeigen als die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze. Durchgängig am besten löslich sind die Ammoniumsalze. Ammonnitrat z.B. absorbiert schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur Ammoniakgas und verflüssigt sich dadurch zur sogenannten Divers'schen Flüssigkeit. Diese scheint eine reine Lösung mit einem Siedepunkt von $23,7^{\circ}$ zu sein. Der hohe Siedepunkt würde demnach durch die Siedepunkterhöhung des enorm löslichen Ammonitrats bewirkt werden (Kuriloff¹⁾, Halla & Hirschko²⁾). Die Metallsalze der zweiten senkrechten Reihe des periodischen Systems haben mit Ausnahme der Nitate eine sehr geringe Löslichkeit. Die Chloride sind bei allen diesen Erdmetallsalzen unlöslich, die Bromide haben eine Löslichkeit von ca. 1/100%, die Jodide eine solche von 3,8% beim Calcium-, bis 0,23% beim Bariumsalz, während sich die Nitate zu 45,13%, resp. 17,88% lösen. (Werte bei 0° , Linhard & Stephan¹⁾).

Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit.

Die meisten Salze lösen sich in flüssigem Ammoniak besser bei tiefer Temperatur als bei höherer. Vergleichswerte durch Bestimmung der Löslichkeit desselben Salzes bei verschiedenen Temperaturen sind zwar ziemlich selten, da die meisten Autoren bei konstanter Temperatur gearbeitet haben.

Je nach der verwendeten Methode fallen die Werte aber etwas verschieden aus, sodass bei Salzen mit kleinem Temperaturkoeffizienten nach der bis jetzt vorliegenden Literatur nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, ob derselbe positiv oder negativ ist. Jedoch besteht nach den Löslichkeitsbestimmungen die grössere Wahrscheinlichkeit für Abnahme der Löslichkeit bei steigenden Temperaturen, besonders wenn man die Werte von Hunt¹⁾, die von Linhard & Stephan¹⁾ als zu niedrig beanstandet werden, als richtig betrachtet. Das bei allen Temperaturen am besten unter-

1) loc. cit.

2) Halla & Hirschko: Zur Kenntnis des Systems Ammonitrat-Ammoniak. Z. anorg. Ch. 127 137, (1923)

suchte Salz, das Natriumchlorid, zeigt ein von andern Verbindungen verschiedenes Verhalten. Bei $-9,7^{\circ}$ besitzt die Löslichkeitskurve ein spitzes, stabiles Löslichkeitsmaximum. Es rührt dies davon her, dass bis zu dieser Temperatur das Pentaammoniakat, welches einen hohen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt, die stabile Form darstellt. Oberhalb dieser Temperatur zerfällt das Ammoniakat in Ammoniak und ammoniakfreies Natriumchlorid, welches sich bei steigender Temperatur weniger gut löst. (Patscheke¹⁾, Abe & Hara²⁾).

Löslichkeit von Mischungen verschiedener Salze.

Wenn die Salze in flüssigem Ammoniak wie in Wasser ionisiert sind, so sollten Salze mit gemeinsamen Ionen sich gegenseitig die Löslichkeit zurückdrängen. Salzmischungen mit ungleichen Ionen können durch die Gegenwart fremder Ionen höhere Löslichkeitswerte erhalten. Wie weit diese Verhältnisse bei Ammoniak zutreffen, untersuchten Hunt und Boneyk²⁾ bei $+25^{\circ}$. Sie fanden, dass beim Salzpaar Natriumnitrat-Natriumchlorid die Forderungen der Dissoziationstheorie erfüllt sind, die Löslichkeit des einen Salzes also durch die Gegenwart des andern verringert wird. Die gleichen Verhältnisse fanden sie für das Paar Ammonchlorid-Ammonnitrat. Bei den ungleichionigen Salzen Natriumchlorid-Ammonnitrat trat die vermutete Löslichkeitszunahme ein.

Im hiesigen Laboratorium war die Beobachtung gemacht worden, dass die Löslichkeit des Natriumnitrats durch Zufügung von verschiedenen Mengen Calciumnitrat bei allen Temperaturen (-40° bis $+30^{\circ}$) verringert wird. Danach

1) loc. cit.

2) Hunt & Boneyk: II. The solubility of inorganic salts at 25° .
Am. soc. 55 3528, (1933)

würden auch diese beiden Salze ionisiert sein. Weiter war das Verhalten des Salzpaares Natriumchlorid-Natriumnitrat bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden und es konnten die Resultate von Hunt & Boneyk für $+25^{\circ}$ bestätigt werden. Bei tieferen Temperaturen ergaben sich jedoch Unregelmässigkeiten, indem die Löslichkeit des Natriumchlorids beim Zufügen von Nitrat konstant blieb, unter Umständen sogar zunahm. Diese Tatsache ist wohl durch die Bildung des Natriumchloridpentaammoniakates zu erklären, indem dieses überhaupt nicht, oder bei höheren Temperaturen nur in geringem Masse ionisiert zu sein scheint.

Löslichkeiten in wässrigem Ammoniak.

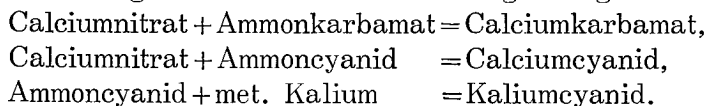
Über dieses Gebiet liegt erst eine Veröffentlichung vor von Hunt, der die Beeinflussung der Löslichkeit einer Ammonitratlösung in flüssigem Ammoniak durch Wasserzusatz für die Temperatur von $+25^{\circ}$ untersuchte. Er fand durch Zufügen von Wasser eine fortlaufende Löslichkeitsverminderung ohne Knickpunkt, konnte jedoch keine gesetzmässige Beziehung zwischen Wassergehalt und Löslichkeit aufstellen.

Im hiesigen Institut war die Löslichkeit des Calciumchlorids in wässrigem Ammoniak bestimmt worden. In reinem Ammoniak war in Übereinstimmung mit schon früher erwähnten Arbeiten die Löslichkeit bei allen Temperaturen praktisch null. Bei zunehmendem Wasserzusatz steigt die Löslichkeit anfänglich sehr langsam und zeigt bei 10% Wasser einen Wert von 0,1%, bei 20% von 0,35% und bei 33% 1% Calciumchlorid. Oberhalb dieses Wertes scheint sich das Oktaammoniakat zu zersetzen. Dadurch nimmt die Löslichkeit sehr rasch zu. Sie beträgt bei 40% Wasser schon ca. 10%. Wie zu erwarten ist, zeigt sich im untersuchten Temperaturintervall nur eine geringe Temperaturabhän-

gigkeit, da in erster Linie die Löslichkeit durch den Wasserzusatz und die damit verbundene Zersetzung des Ammoniakates erfolgt und die eigene Löslichkeit, die stärker temperaturabhängig sein könnte, sehr klein ist.

Reaktionen in flüssigem Ammoniak.

Auch hierüber existieren nur sehr wenige Veröffentlichungen. Als erster beschrieb Franklin¹⁾ 1905 einige Umsetzungen in flüssigem Ammoniak, die aber nur qualitative Versuche umfassen. Erst in den letzten Jahren sind einige Patente²⁾ erschienen, die folgende Reaktionen beschreiben, jedoch keine grosse technische Bedeutung erlangen dürften:



1) Franklin: Reaktionen in flüssigem Ammoniak.

Z. anorg. Ch. **46** 1, (1905)

2) Patente: D.R.P. 406 294 (1922) BASF. D.R.P. 529 601 (1929) BASF.
Durchführung doppelter Umsetzungen in fl. Ammoniak. E. P. 303 366
(1927) J. G. Ausfällung von Metallsalzen durch flüssiges Ammoniak.
C I 3024, (1929) F.P. 730 759 (1931) J. G. Verfahren zur Durchführung
von Reaktionen in flüssigem Ammoniak. C II 3929, (1932)

III. Experimenteller Teil.

Um die Umsetzung des Calciumnitrates mit Natrium- resp. Kaliumchlorid zu Calciumchlorid und den entsprechenden Nitraten studieren zu können, waren Löslichkeitsbestimmungen der einzelnen Salze bei variierendem Wassergehalt und verschiedener Temperatur auszuführen. Ferner musste die Einwirkung der Salze aufeinander bei den obigen Bedingungen studiert werden. Aus diesen Resultaten kann die günstigste Temperatur und der vorteilhafteste Wassergehalt für die Umsetzung herausgelesen werden. Zur Bestätigung dieser Schlussfolgerung war die Durchführung einiger Umsetzungen erforderlich. Bei einer praktischen Verwendung der Reaktion liegt die Temperatur vorteilhaft entweder beim Siedepunkt der Lösung oder dann bei Zimmertemperatur, falls bei diesen beiden Bedingungen die Löslichkeiten nicht sehr ungünstig liegen. Im ersten Fall ändert sich die Temperatur je nach der Konzentration der gelösten Salze und dem Wassergehalte der Lösung infolge der dadurch bewirkten Siedepunktserhöhung. Aus diesem Grunde wurden Dampfdruckbestimmungen vorgenommen und daraus die Siedepunkte für 760 mm Dampfdruck interpoliert.

Der experimentelle Teil der Arbeit zerfällt nach Vorstehendem in folgende Abschnitte :

A. Bestimmungen der Löslichkeiten des Kochsalzes und des Kaliumchlorides in wässrigem Ammoniak.

Die Grösse dieser beiden Werte ist massgebend für die Schnelligkeit der Auflösung und damit für die Geschwindigkeit der Umsetzung. Diese ist daneben noch abhängig von der Kristallgrösse, der Temperatur und dem mechanischen Rühren während des Lösevorganges.

B. Löslichkeitsbestimmungen des Natrium- resp. des Kaliumnitrates in wässrigem Ammoniak.

Zur Umsetzung darf nur soviel Alkalichlorid eingetragen werden, dass höchstens eine gesättigte Lösung von Alkalinitrat entsteht, da andernfalls die Reaktion nicht zu Ende verläuft. Aus diesem Grunde war die Konzentration der gesättigten Lösungen dieser Salze zu bestimmen.

Die Löslichkeitswerte des Calciumnitrates wurden nicht bestimmt. Sie sind so gross, dass ihre Kenntnis für die Reaktion nicht benötigt wird und sind wenigstens für 0° und 25° hinreichend genau bekannt. Es lösen sich nach Hunt bei 25° 44,6% und nach Linhard & Stephan bei 0° 45,13%. Da die zu verwendende Salzmenge nur ca. 10% des Ammoniaks beträgt, ist die Lösung in jedem Fall in Bezug auf das Calciumnitrat ungesättigt.

C. Beeinflussung der Löslichkeit des Natriumchlorides in wässrigem Ammoniak durch Zusätze von wechselnden Mengen Natriumnitrat. Bei ionogener Lösung der einzelnen Komponenten wird sich die Löslichkeit des Natriumchlorids verringern. Dies ist wichtig für die Umsetzung, da bei zurückgedrängter Löslichkeit die Lösungsgeschwindigkeit abnimmt. Die Beeinflussung des Calciumnitrates durch das entstehende Natriumnitrat ist von keiner praktischen Bedeutung, da in der Masse, wie Alkalinitrat gebildet wird, die Konzentration an Calciumnitrat abnimmt und daher die Summe der gelösten Stoffe annähernd gleich bleibt.

D. Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen Alkalichlorid und Calciumnitrat.

E. Dampfdruckmessungen.

Herstellung und Prüfung der Ausgangsmaterialien.

1. Ammoniak.

Es wurde durch Synthese hergestelltes Ammoniak ver-

wendet. Dasselbe wurde flüssig einer Bombe entnommen und war völlig klar und farblos. Bei der Entnahme ist darauf zu achten, dass die Bombe nicht senkrecht gestellt wird, sodass der Ammoniakausfluss sich nicht an der tiefsten Stelle befindet, da sonst eventuell vorhandene Verunreinigungen, wie Öl oder Rostteilchen herausgespritzt werden können. Die Analyse des direkt der Bombe entnommenen Ammoniaks zeigte folgende Resultate:

Analytische Prüfung: Ungefähr $\frac{1}{2}$ ccm Ammoniak wurde in kleine gewogene Glaskügelchen eingefüllt. Diese wurden tiefgekühlt, zugeschmolzen, gefüllt gewogen, hierauf in eine Flasche mit einem Überschuss an titrierter Säure geworfen und zertrümmert. Der Säureüberschuss wurde zurücktitriert.

- a) 0,4450 gr NH_3 verbrauchen 26,15 ccm 1 n H_2SO_4 :
100,00% NH_3
- b) 0,6641 gr NH_3 verbrauchen 39,0 ccm 1 n H_2SO_4 :
99,97% NH_3

Technische Prüfung: Zur Bestimmung des Verdampfungsrückstandes dient ein ca. 3 cm weites, 75 ccm fassendes Reagensrohr, das unten zu einer graduierten weiten Kapillare verengt ist. In diesem Gefäss wird Ammoniak an der Luft verdunsten gelassen und der Rückstand gemessen. Die Werte variieren naturgemäss mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft und der Geschwindigkeit des Abdunstens, da dadurch mehr oder weniger Feuchtigkeit aus der Luft aufgenommen werden kann. Der Rückstand war durch Spuren von Öl, die mit Äther ausziehbar waren, ganz schwach gelblich gefärbt. Im übrigen bestand er aus einer konzentrierten Lösung von Ammoniak in Wasser.

- a) 75 ccm Ammoniak wurden über Nacht verdunsten gelassen. Rückstand : 0,44 ccm = 0,6 Volum %.
- b) 75 ccm Ammoniak während 3 Stunden verdampft :
Rückstand : 0,20 ccm = 0,27 Volum %.

Zur Löslichkeitsbestimmung in Mischungen mit Wasser wurde Ammoniak direkt der Bombe entnommen und ohne weitere Reinigung verwendet. Für Bestimmungen in reinem Ammoniak wurde die der Bombe entnommene Flüssigkeit in ein Gefäß mit metallischem Natrium gegossen und während minimal einer Stunde darauf einwirken gelassen. Nachher wurde die benötigte Menge in das mit Alkohol-Kohlensäure-Mischung gekühlte Löslichkeitsbestimmungsgefäß destilliert. Auf diese Weise erhält man sehr reines Ammoniak, das frei von Wasser und Kohlensäure ist. Auch Öl konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

2. Natriumchlorid.

Herstellung: 100 gr des käuflichen reinen Natriumchlorids wurden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung mit 50 ccm Alkohol versetzt und nach dem Erkalten filtriert. Das Filtrat wird mit weiteren 400 ccm reinem Alkohol versetzt. Dabei fällt reines Natriumchlorid fein kristallisiert aus. Es wird abgenutscht, mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Auf diese Art erhält man ohne weiteres Pulverisieren ein sehr feines Mehl von ziemlich grosser Reinheit.

Analyse: Die quantitative Bestimmung geschah durch Titrieren des Cl' mit Silbernitratlösung unter Verwendung von Bichromat als Indikator (Methode von Fr. Mohr, Treadwell II 615, (1927)). Auf diese Art wurde die Reinheit des Natriumchlorids in zwei Proben zu:

1.	99,20 %	
2.	99,46 %	
		im Mittel zu 99,33 % gefunden.

3. Kaliumchlorid.

“Kaliumchlorid rein zur Analyse” wurde bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und feinst pulverisiert.

Für die Analyse wurde die gleiche Methode wie beim Natriumchlorid verwendet. Reinheit des KCl:

	1.	99,93 %
	2.	99,98 %
im Mittel		99,95 %.

4. Natrium- und Kaliumnitrat.

Die käuflichen reinen Salze wurden in kochendem Wasser gelöst, heiss filtriert und möglichst rasch erkalten gelassen. Dabei fällt das Nitrat fein kristallisiert aus. Nach dem Abfiltrieren und dem Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol und Äther wurde derselbe bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Für die Löslichkeitsbestimmungen wurden die Salze in einer Achatreibschale zu feinem Pulver verrieben.

Analyse: Das Nitrat wurde in alkalischer Lösung mit Dewardalegierung zu Ammoniak reduziert, dieses mit zwei Dritteln der Flüssigkeitsmenge in titrierte überschüssige Schwefelsäure abdestilliert und durch Zurücktitrieren der Säure bestimmt. Bei Verwendung von Natronlauge ergaben sich stets schwankende Werte, während Kalilauge bei sorgfältiger Ausführung der Bestimmungen gut übereinstimmende Resultate lieferte.

		NaNO ₃	KNO ₃
Reinheit:	1.	99,85 %	99,87 %
	2.	99,69 %	99,63 %
Mittel:		99,77 %	99,75 %

5. Calciumnitrat.

Das Calciumnitrat ist schon an der Luft zerfliesslich und kann seiner grossen Wasserlöslichkeit wegen nicht umkristallisiert werden. Das trockene Salz wird unter sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluss aufbewahrt. Zufolge

der Hygroskopizität ist die Herstellung sehr schwierig. Die Trocknung geschieht auf Grund von Versuchen im hiesigen Laboratorium am besten auf folgende Art : Zuerst trocknet man das Salz so weit wie möglich durch Schmelzen bei höchstens 170° unter Rühren, um ein Anbacken zu verhindern. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schmelze fein zertrümmert und hierauf das restliche Wasser durch Destillation mit Xylol völlig ausgetrieben. Auf diese Art werden Kügelchen erhalten, deren Trennung in die einzelnen Grössen durch Aussieben geschehen kann. Das Produkt hat einen Reinheitsgrad bis zu 99,8 %, berechnet nach der Bestimmung des Calciums als Oxalat durch Titrieren desselben mit Kaliumpermanganat. (Methode siehe Treadwell II 61, 533, (1927)).

Methoden und Apparate für die Löslichkeitsbestimmungen.

Das Arbeiten mit flüssigem Ammoniak bietet experimentell verschiedene Schwierigkeiten. Wird die Löslichkeit bei tiefer Temperatur ohne Druck bestimmt, so muss ein Tieftemperaturthermostat gebaut werden, der ziemlich schwer auf eine Temperaturschwankung von höchstens $0,1^{\circ}$, wie sie hier maximal zulässig ist, eingestellt werden kann. Bei höherer Temperatur tritt dazu noch die Konstruktion von Gefässen, die bis mindestens 10 Atmosphären Druck gebraucht werden können. Solche Gefässe wären sehr leicht aus Metall herzustellen, doch sind sie dann nicht mehr so zweckdienlich, weil der Lösevorgang dabei nicht verfolgt werden kann. Ferner ist das Eigengewicht so gross, dass die Ammoniakmenge nicht mehr mit Vorteil durch Abwägen bestimmt werden kann. Das Abmessen der Lösungen ist aber mit zu vielen Fehlerquellen behaftet, um für eine wissenschaftliche Arbeit dienen zu können. Ferner dürfen keine Kupfer- oder Messingventile benutzt werden, da diese Metalle von Ammoniak sehr rasch angegriffen werden.

Gewöhnliches Eisen oder Stahl sind nur für kürzere Zeit verwendbar, da Ammoniaklösungen, besonders wenn sie wasserhaltig sind, die Korrosion begünstigen. Glasgefäße sind in Bezug auf Genauigkeit den Metallgefäßen überlegen. Ihre Hauptschwäche liegt in ihrer Zerbrechlichkeit und Druckempfindlichkeit. Durch die Wahl einer zweckmässigen Form mit genügend dicken Wandungen gelingt es, die Gefahr des Bruches zu verringern. Die weitaus grösste Schwierigkeit verursacht das Filtrieren der gesättigten Lösungen, da die Ammoniakate bildenden Salze sehr voluminös und sehr fein verteilt sind.

Es wurden die meisten der in der Literatur angegebenen Apparate ausprobiert. Es zeigte sich jedoch, dass sie nicht für alle Zwecke gleich gut geeignet sind und jeweils nur für eine bestimmte Art von Salzen verwendet werden können. Vor allem war nirgends eine Apparatur angegeben, um Umsetzungen darin auszuführen. Aus meinen Versuchen ging ein Gefäss hervor (siehe Figur 2), das für Lösungs- und Umsetzungs-zwecke gleich gute Resultate ergab und sowohl bei verschiedenen Temperaturen, als auch bei verschiedenen Wassergehalten Verwendung finden konnte.

1. Versuche in Metallgefässen :

Methode A.

Als Löslichkeitsbestimmungsgefäss wurde ein nahtloses Stahlrohr von 40 mm Durchmesser und 40 cm Länge benutzt. Es war in zwei Hälften geteilt und konnte durch eine Muffe verbunden werden. In der Mitte befand sich ein Drahtnetz, wodurch der Löse- vom Filtrationsraum getrennt wurde. Die beiden Enden konnten durch mit Bleidichtung versehene Muffen gasdicht abgeschlossen werden. Das Rohr wurde durch Einstellen in flüssiges Ammoniak auf ca. -45° abgekühlt und hierauf verschiedene Mengen Wasser und Am-

moniak eingefüllt. Das Sieb wurde eingelegt, ein mit dem zu lösenden Salz gefülltes Baumwollsäcklein eingeworfen und die Röhre rasch verschlossen. Das Rohr wurde nun in einem Thermostaten bei 25° eine bestimmte Zeit lang mit 40–45 Touren pro Minute geschüttelt, sodass das Säcklein sich immer in der Lösung befand. Dann wurde das Rohr in der Weise gekippt, dass die Lösung vom Salz getrennt wurde. Zum Abtropfen wurde eine halbe Stunde lang isotherm stehen gelassen und hierauf das Gefäss nach gutem Abkühlen durch flüssiges Ammoniak geöffnet. Das nach dem Abdunsten des Ammoniaks zurückbleibende Salz bestimmte ich durch Titrieren eines aliquoten Teils. Um die Säcke vor dem Zerreißen durch das Hin- und Herschütteln und durch die Berührung mit dem Drahtnetz zu schützen, band ich sie direkt an die Muffe. Auf diese Art war nur noch die halbe Röhre notwendig, sodass sich der überstehende schädliche Gasraum verkleinerte. So wurde nur die Löslichkeit des Kochsalzes bei 25° und verschiedenen Wassergehalten bestimmt. Die Genauigkeit ist der vielen Fehlerquellen halber eine sehr geringe, ca. 0–8%. Da das Ammoniak nur durch Abmessen bestimmt wurde, konnte die beim Einfüllen sich verflüchtigende Gasmenge nicht berücksichtigt werden. Ein weiterer nicht korrigierbarer Fehler ist das Zurückbleiben von Lösung im nichtgelösten Salz und im Baumwollsack, wodurch die Werte eher etwas zu klein ausfallen. Dieser letzte Fehler spielt keine grosse Rolle bei Salzen wie Natriumchlorid, wo kein Ammoniakat gebildet wird und die Lösung zum grössten Teil abtropft. Beim Calciumchlorid jedoch macht der zurückgehaltene Teil einen sehr grossen Betrag aus, da das Salz voluminös wird und auf mindestens das vierfache Volumen aufquillt. Versuche, das Salz mit der Lösung in freier Berührung zu lassen, scheiterten völlig wegen Filtrationsschwierigkeiten. Auch wurde die Lösegeschwindigkeit dadurch kaum beschleunigt, da auch bei Verwendung von Baumwollsäcken nach maximal vier Stunden eine völlig gesättigte Lösung erhalten wurde.

2. Bestimmungen in Glasgefäßen beim Siedepunkt des flüssigen Ammoniaks.

Bei diesen Versuchen lagen die Hauptschwierigkeiten im Filtrieren und in der Aufrechterhaltung der tiefen Temperatur in einem engen Intervall während längerer Zeit. Die Temperatur von flüssigem Ammoniak ist in einem Dewargefäß beträchtlich tiefer als der Ammoniaksiedepunkt, meist zwischen -40° und -50° . Um die Temperatur beim Siedepunkt zu halten, muss die Flüssigkeit geheizt werden, entweder elektrisch oder durch Eintauchen einer Glasschlange, durch welche Luft geblasen wird. Die weitaus besten Resultate erhielt ich aber beim Einleiten eines schwachen Ammoniakgasstroms in die Flüssigkeit. Dadurch kann die Temperatur nicht unter den Siedepunkt sinken, da sonst das eingeleitete Ammoniak verflüssigt wird und durch seine Kondensationswärme die Flüssigkeit wieder auf den Siedepunkt bringt. Eine Siedeverzögerung kann infolge der steten durch den Gasstrom hervorgerufenen Bewegung nicht eintreten. So kann die Temperatur während mehreren Stunden auf $\pm 0,2^{\circ}$ konstant gehalten werden. Die Filtrationsschwierigkeiten konnten trotz des Ausprobierens verschiedener Methoden nicht vollständig beseitigt werden,

Methode B.

In einem mit einer gemessenen Menge Ammoniak gefüllten weiten Reagensglas wurde ein mit Kochsalz gefüllter Baumwollsack bewegt. Dies geschah entweder durch Auf- und Abbewegen oder durch Rotation des Sackes. Die Kühlung wurde nach oben stehendem Prinzip vorgenommen. Nach ca. 3–5 Stunden wurde der Sack in die Höhe gezogen, eine halbe Stunde abtropfen gelassen und hierauf das nach dem Abdunsten des Ammoniaks zurückbleibende Salz analysiert. Diese Methode zeigt die gleichen Fehler wie die oben beschriebene.

Methode C.

Hier wurde eine Apparatur verwendet, die aus zwei senkrecht übereinander angebrachten Gefässen besteht, die beide in ein grosses Dewargefäss gestellt werden können. Im oberen Rohr wird das Salz unter Rühren in Ammoniak gelöst, hierauf der zwischen den zwei Gefässen befindliche Hahn geöffnet und die Lösung durch ein nachfolgendes Filter ins untere Rohr filtriert. Dies geschieht alles beim Siedepunkt des Ammoniaks. Nach beendigter Filtration wird das untere Gefäss rasch herausgenommen und das sich darin befindliche Ammoniak in titrierte Schwefelsäure destilliert. Das zurückbleibende Salz wird gewogen. Als Filter verwendete ich einen Glasfrittentiegel Porengrösse 3, (Schott, Jena). Damit konnte ich Rückstände von Kochsalz oder Natriumnitrat glatt abfiltrieren; Calciumchloridammoniakat wurde nicht vollständig zurückgehalten. Bei Verwendung der Porengrösse 4 ging bei den erstgenannten Salzen die Filtration sehr langsam, beim letzteren überhaupt nicht mehr vonstatten, da die feinen Teilchen die Poren des Filters vollständig verstopften. Die Hauptschwierigkeit lag aber darin, die festfrierenden Stopfen zu bewegen. Ich versuchte die Schmierung der Glashähne vorzunehmen mit Vaseline, Paraffinöl, Mischungen der beiden und mit einer von Linhard & Stephan angegebenen Spezialschmiermasse für Ammoniaklösungen, bestehend aus einer Schmelze von Rohkautschuk, festem und flüssigem Paraffin. Alle diese Schmiermittel werden bei tiefen Temperaturen so viskos, dass die Hähne nur mit grösster Anstrengung geöffnet werden konnten, so dass die Apparate meistens zertrümmert wurden.

Methode D.

Ich versuchte die Methode II von Hunt auf meine Versuche in folgender Art zu übertragen: Ein mit einem Thermometer versehenes und durch einen Hahn verschliess-

bares Glasgefäß wurde beschickt mit einer abgewogenen Menge des zu lösenden Salzes, einer bestimmten Wassermenge und einem Überschuss an Ammoniak. Bei geschlossenem Hahn wurde geschüttelt, bis alles Salz gelöst war, hierauf der Hahn geöffnet und soviel Ammoniak abdestillieren gelassen, bis das Salz wieder auskristallisierte. Das verbleibende Ammoniak wurde durch Abdestillieren in titrierte Säure bestimmt. Da beim Wegdestillieren des Ammoniaks der Wassergehalt zunimmt und damit auch die Löslichkeit des Kochsalzes, so wird der Sättigungspunkt sehr verschwommen. Ferner tritt besonders bei höheren Wassergehalten leicht Übersättigung der Lösung ein. Bei Löslichkeitsbestimmungen in reinem Ammoniak fallen diese beiden Fehler kaum in Betracht. Jedoch besteht in allen Fällen die Gefahr, dass sich durch das Schütteln oder durch Spritzer an den Wänden Krusten bilden, die sich nicht mehr lösen. Daher ist die Ungenauigkeit der Methode ziemlich gross, die Differenz der einzelnen Bestimmungen beträgt ungefähr 5–15 %.

Eine weitere Apparatur, die ich derjenigen von Linhard & Stephan nachbildete, kann für tiefe Temperaturen nicht benützt werden, da wie bei Methode C die Glashähne einfrieren und Filtrationsschwierigkeiten auftreten.

3. Versuche in Glasgefässen unter Druck.

Methode E.

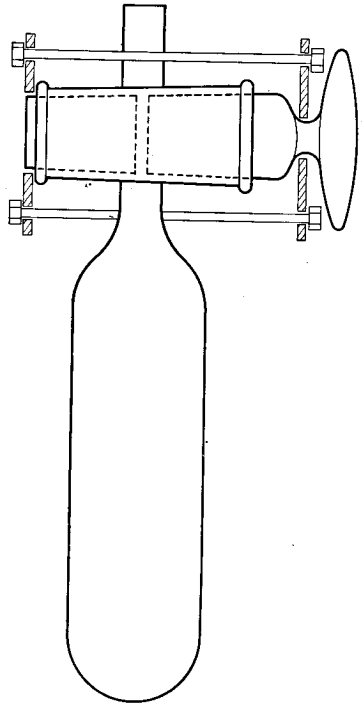
Es wurde nachstehend gezeichnetes Löslichkeitsbestimmungsgefäß verwendet (Figur 1). Es bestand aus einem mit einem gesicherten Hahn versehenen Glasrohr von 1,5 mm Wandstärke, 10 cm Länge, einem Inhalt von ca. 20 ccm und einem Totalgewicht von ca. 150 gr. Die Hauptschwierigkeit lag im Beschaffen dicht haltender Glashähne. Gewöhnliche Hähne ohne Sicherung werden schon bei einem inneren Überdruck von $\frac{1}{2}$ –1 Atmosphäre herausgedrückt. Die

Hähne, welche ich für diesen Zweck anfertigen liess, hielten dicht bis zu einem Druck von 10 Atmosphären, was dem Ammoniak-Dampfdruck bei ca. 28° entspricht, falls sie mit den geeigneten Metall-sicherungen versehen waren. Die Versuche wurden folgendermassen vorgenommen :

Zuerst wurde je eine bestimmte Menge reines Natriumchlorid und Wasser eingewogen, dann für Versuche in wässriger Lösung Ammoniak direkt aus der Bombe eingefüllt. Bei Abwesenheit von Wasser kondensierte ich das über Natrium völlig getrocknete Ammoniak im Löslichkeitsgefäss mit Hilfe von Alkohol-Kohlensäure-Mischung. Es ist dabei darauf zu achten, dass keine Kohlensäure ins Löslichkeitsgefäss gelangt, da sich in diesem Fall unlösliches Ammonkarbonat bildet, wodurch die Bestimmung des Löslichkeitspunktes sehr erschwert oder unmöglich gemacht wird. Hierauf wurde das Gefäss gewogen und so die Menge des eingefüllten Ammoniaks bestimmt. Bei -10° als der Optimaltemperatur für die Kochsalzlöslichkeit wurde das Salz gelöst, dann bis zur Kristallisation tiefgekühlt und langsam (maximal 1° pro 10 Minuten) erwärmt. Es wurde häufig, aber nur kurz geschüttelt, bis das Salz völlig gelöst war, wozu das Gefäss jeweils aus dem Dewargefäss herausgenommen werden musste.

Die Temperaturübertragung war aber trotzdem eine gute, und Innen- und Aussentemperatur stimmten, wie ich später

Figur 1.



bei den Dampfdruckbestimmungen nachweisen konnte, auf ca. $0,1^\circ$ überein. Der Lösevorgang wurde meistens wiederholt und zeigte nur Differenzen bis zu $0,5^\circ$. Mit der gleichen Probe wurde wenn möglich auch noch die Löslichkeitsbestimmung des ammoniakfreien Natriumchlorides durchgeführt. Das Salz wurde durch rasches Erwärmen der Lösung als feines Pulver ausgefällt. Da sich das Natriumchlorid als solches bedeutend schwerer löst als das Ammoniakat, so wurde die Kühlung äusserst langsam vorgenommen (1° pro halbe Stunde). Mit der gleichen Salzeinwage wurde jeweils eine ganze Versuchsreihe durchgeführt. Etwas Ammoniak wurde abblasen gelassen, das Gefäss wieder gewogen und der Lösevorgang wiederholt. Durch Interpolation konnten Zwischenwerte gefunden werden. Die Menge des gasförmig über der Lösung stehenden Ammoniaks wird vom Totalammoniakgewicht subtrahiert, da sie nicht am Lösevorgang beteiligt ist.

Als Fehler kommt nur die Ungenauigkeit der Temperaturablesung in Frage. Alle übrigen Werte können mit grosser Genauigkeit bestimmt werden. Sobald die Löslichkeit mit der Temperatur sehr rasch zunimmt, wie das bei Natriumchlorid in der Nähe des maximalen Löslichkeitswertes bei -10° der Fall ist, so wird die Genauigkeit nicht mehr sehr gross. Der Fehler beträgt hier, wenn als maximale Temperaturunstimmigkeit $0,5^\circ$ angenommen wird, im ungünstigsten Falle 6%, d. h. man findet z. B. statt 17 gr Löslichkeit 18 gr. Durch mehrmalige Bestimmungen kann der Fehler aber verringert werden. Jedenfalls ist die Genauigkeit bei diesem Verfahren weit besser als bei allen bisher erwähnten.

Die Methode eignet sich vorzüglich für Salze, die einen mittleren Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit besitzen. Bei zu kleinen Werten wird der Lösepunkt zu verschwommen. Daher wurden nur die Bestimmungen von Natriumchlorid

bei Wassergehalten bis zu 30% nach dieser Methode ausgeführt.

Methode F.

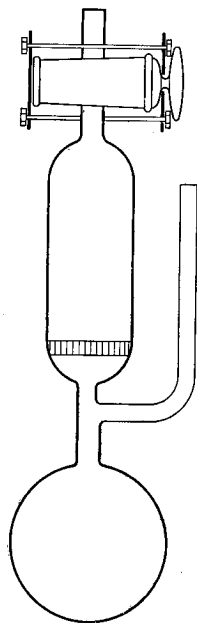
Bei stark wasserhaltigen Lösungen, deren Siedepunkte oberhalb 0° liegen, führte ich die Bestimmungen wie folgt aus: In einem weiten Reagensglas, das sich in einem mit Eis gefüllten Dewargefäß befand, wurden Salz und Flüssigkeit energisch über Nacht gerührt. Um die Diffusion des Ammoniaks zu verhindern, war das Gefäß durch einen Quecksilbersverschluss nach aussen abgeschlossen. Nach einstündigem Absitzenlassen der Lösung goss ich einen Teil der völlig klaren Flüssigkeit ab, bestimmte die Gesamtmenge durch Wägen, das Ammoniak durch Titrieren, und das Salz durch Wägung oder Titration. Die so erhaltenen Werte zeigten eine sehr gute Übereinstimmung.

4. Apparate für die Umsetzungen.

Methode G.

Die im folgenden beschriebene Apparatur (Figur 2) ist sowohl für Löslichkeitsbestimmungen, als auch für Umsetzungen brauchbar. Das Gefäß war aus Jenaer-Glas hergestellt worden unter Verwendung massiver Glashähne, da die gewöhnlichen hohlen Stopfen die Beanspruchung nicht aushielten. Als Filter wurde ein Glasfrittenfilter mit der Porenweite 3 verwendet (Schott, Jena). Jeder der beiden Hohlräume hatte einen Rauminhalt von ca. 15 cm. Die Salze und das Wasser wurden durch den seitlichen Stutzen eingeführt und dieser hierauf zugeschmolzen. Dann wurde durch den Hahn flüssiges Ammoniak einge-

Figur 2.



füllt und durch Kühlen des unteren Teils in die Kugel filtriert. Das Gefäss wurde nun senkrecht in eine Schüttel-einrichtung eingespannt und hier durch maschinelles Hin- und Herbewegen während einer bestimmten Zeit im Thermostaten geschüttelt.

Zum Bestimmen der Löslichkeit, resp. des Umsetzungsgrades kehrte ich das Gefäss um, liess die ganze Flüssigkeitsmenge isotherm filtrieren und spritzte rasch einen Teil der Lösung durch den Hahn in einen kleinen Erlenmeyer. Aus dem Gewichtsunterschied ergab sich die Menge der zur Analyse verwendeten Lösung. Das nach dem Verdunsten des Ammoniaks zurückbleibende Salz wurde analysiert. Auf diese Art wurde auch die Löslichkeit von Salzen, die keine grosse Temperaturabhängigkeit in ihrer Löslichkeit zeigen, bestimmt. Die Methode ergab, wie ich durch Kontrollversuche feststellen konnte, genaue Resultate. Die Gefahr einer Nachfiltration besteht hier nicht, da das Gefäss bis zum Moment des Herausspritzens im Thermostaten drin steht und nur so viel Lösung entnommen wird, dass immer noch ein Teil zurückbleibt und kein Ammoniak als Gas entweichen kann.

Engere Filter als das oben beschriebene waren nicht verwendbar, da sonst die Filtration viel zu lange dauerte (pro ccm ca. 6 Stunden). Bei sorgfältigem Arbeiten gelang es, auch das schwer filtrierbare Calciumchloridoktaammoniak quantitativ von der Lösung zu trennen, allerdings verlief hier die Filtration ziemlich langsam.

Löslichkeitsbestimmungen.

Löslichkeit des Natriumchlorids in wässrigem Ammoniak.

Abe & Hara¹⁾ und Patscheke¹⁾ hatten die Löslichkeit des

1) loc. cit.

Natriumchlorids in reinem flüssigem Ammoniak bei Temperaturen von -70° bis $+30^{\circ}$ bestimmt. Ich überprüfte ihre Resultate nach der neu entwickelten oben beschriebenen Löslichkeitsbestimmungsmethode und fand innerhalb der Fehlergrenzen liegende Übereinstimmung. Für die Untersuchung kamen wegen der Löslichkeit des Calciumchlorids nur Wassergehalte bis zu 30% in Frage. Da sich aber bei höheren Wassergehalten nicht vorauszusehende, interessante Verhältnisse in der Löslichkeit zeigten, dehnte ich die Bestimmungen auf alle möglichen Mischungen von Ammoniak und Wasser aus. Allerdings berücksichtigte ich nur das technisch wichtige Temperaturintervall zwischen -40° und $+25^{\circ}$. Die tieferen Temperaturen kommen, da unterhalb des Siedepunktes des Ammoniaks gelegen, für die Umsetzung nicht in Frage. Im übrigen liegen in diesem Gebiet die Löseverhältnisse des Natriumchlorids ungünstiger als zwischen den obgenannten Temperaturen. Über Zimmertemperatur hinaus zu gehen, scheint ebenfalls wenig praktische Bedeutung zu haben, da auch hier die Löslichkeit des Kochsalzes gering ist.

In der nachfolgenden Zusammenstellung der Resultate steht in der ersten Reihe die in den Seiten 25–33 beschriebene, zur Bestimmung angewandte Methode. Die zweite und dritte Kolonne geben den Prozentgehalt Ammoniak, resp. Wasser der Flüssigkeit an, welche zur Lösung benutzt wurde. Diese beiden Zahlen ergänzen sich zu 100. Als Ammoniakmenge wurde der korrigierte, d. h. um den Betrag gasförmig vorhandenen Ammoniaks reduzierte Wert der Wägung, resp. der Titration eingesetzt. An letzter Stelle steht die Temperatur, bei welcher die Auflösung erfolgte. Wenn beim gleichen Versuch verschiedene Ablesungen gemacht wurden, so sind dort zwei Werte angegeben.

Aus diesen durch direkte Bestimmung ermittelten Werten, die über das ganze, durch Variation der Temperatur und des Wassergehaltes mögliche Gebiet verteilt liegen, konnten durch

Interpolation die in der nächsten Tabelle zusammengestellten Werte ermittelt werden (Tabelle No. 2). Die graphische Darstellung aller Löslichkeiten des Natriumchlorids findet sich in Figur 3 (konstanter Wassergehalt) und in Figur 4 und 5 (konstante Temperatur).

Tabelle No. 1.

Löslichkeit von Natriumchlorid in Mischungen
von Ammoniak und Wasser.

Methode	% NH ₃	% H ₂ O	% NaCl	°C Löse-Temperatur des			
				Ammoniakates.		NaCl.	
A	100,0	0	4,61	—	—	23,8	24,8
A	100,0	0	4,25	—	—	25,6	24,8
A	100,0	0	4,42	—	—	24,6	22,0
A	100,0	0	4,65	—	—	25,4	24,6
A	100,0	0	4,44	—	—	26,0	23,0
A	100,0	0	4,33	—	—	24,8	25,4
A	77,15	22,85	17,55	—	—	25,4	25,7
A	77,15	22,85	15,68	—	—	24,8	25,0
A	77,15	22,85	15,91	—	—	24,6	23,8
A	88,13	11,87	12,25	—	—	25,0	—
A	88,13	11,87	12,20	—	—	25,0	23,8
A	93,96	6,04	9,09	—	—	24,9	25,0
A	86,73	13,27	12,79	—	—	24,4	25,3
A	40,28	59,72	17,14	—	—	25,4	23,0
A	97,55	2,45	5,17	—	—	25,0	—
A	42,60	57,40	16,92	—	—	26,4	26,2
B	100,0	0	2,96	-45	—	—	—
B	100,0	0	3,33	-45	—	—	—
B	100,0	0	4,68	-45	—	—	—
B	100,0	0	4,44	-45	—	—	—

Methode	% NH ₃	% H ₂ O	% NaCl	°C Löse-Temperatur des			
				Ammoniakates.		NaCl.	
C	80,7	19,3	8,47	-45	—	—	—
D	100,0	0	1,10	-45	—	—	—
D	91,01	8,99	7,47	-33	-34	—	—
D	96,9	3,1	3,87	-28	—	—	—
D	96,9	3,1	4,17	-28	—	—	—
D	100,0	0	3,56	-30,5	—	—	—
D	100,0	0	3,74	-30,0	—	—	—
D	100,0	0	3,63	-30,0	—	—	—
E	100	0	10,00	-15,8	-15,4	+ 0,4	—
E	100	0	12,4	-13	—	—	—
E	100	0	6,42	-22,0	-22,1	+11,4	+11,5
E	100	0	7,1	-21,3	—	+10,5	—
E	100	0	8,4	-19,3	-19,5	+ 6,2	+ 6,5
E	100	0	9,04	—	—	+ 5,0	+ 4,8
E	100	0	10,25	-16,5	-16,7	+ 2,0	—
E	100	0	10,96	-40,3	—	—	—
E	100	0	12,08	-12,0	—	—	—
E	100	0	12,93	-11,6	-11,7	- 5,0	- 5,5
E	100	0	13,87	-11,2	—	- 6,5	—
E	100	0	3,00	-33,2	-33,4	—	—
E	100	0	3,30	-32,7	-31,5	—	—
E	100	0	3,60	-30,0	-29,8	—	—
E	100	0	8,21	-19,5	—	+ 6,3	+ 7,0
E	100	0	8,88	-18,5	—	+ 5,5	—
E	100	0	10,30	-16,4	—	+ 2,0	—
E	100	0	11,53	-14,9	—	- 0,3	—
E	100	0	13,57	-12,2	-11,9	- 5,6	—
E	100	0	15,38	-10,2	-10,3	—	—
E	100	0	3,62	-30,0	—	—	—
E	100	0	4,05	-28,8	—	—	—
E	100	0	5,15	-26,5	—	+19,5	—
E	100	0	6,20	-23,7	—	+15,4	—
E	100	0	7,90	-20,2	—	+ 9,0	—

Methode	% NH ₃	% H ₂ O	% NaCl	°C Löse-Temperatur des			
				Ammoniakates.		NaCl.	
E	92,27	7,73	4,77	-43	—	—	—
E	92,15	7,85	4,91	-43	—	—	—
E	91,12	8,88	5,84	-44	—	—	—
E	88,98	11,02	6,76	-42,5	-43	—	—
E	84,72	15,28	9,14	-43	-44	—	—
E	78,35	21,65	12,47	-42	-41	—	—
E	96,29	3,71	14,17	-16,9	—	- 2,5	—
E	95,88	4,12	15,73	-16,4	—	—	—
E	89,57	10,43	14,78	-26,0	-25,2	—	—
E	88,36	11,64	16,15	-24,3	—	—	—
E	85,68	14,32	19,20	-24,5	—	- 5,0	- 6,0
E	84,77	15,23	20,14	-23,8	—	- 5,5	—
E	83,10	16,90	21,75	-23,8	—	-10,0	—
E	96,84	3,16	8,08	-25,0	-25,3	—	—
E	96,49	3,51	8,88	—	—	+14,0	+13,8
E	96,11	3,89	9,77	-23,7	-23,8	—	—
E	95,76	4,24	10,57	-22,0	-21,7	+ 9,7	+ 9,8
E	95,33	4,67	11,48	-22,8	-22,8	—	—
E	94,82	5,18	12,58	-22,2	-21,4	—	—
E	94,14	5,86	8,86	-29,2	-28,9	+23,4	—
E	93,86	6,14	9,39	-28,6	-28,5	—	—
E	92,78	7,22	10,78	-28,4	—	+19	—
E	91,65	8,35	12,45	-27,5	-27,8	+15,5	—
E	89,53	10,47	15,20	—	—	+ 9	—
E	86,05	13,95	19,45	-24,8	—	- 2,5	—
E	95,02	4,98	11,58	-22,2	—	+ 9,0	—
E	93,28	6,72	14,76	-20,0	—	- 0,5	—
E	91,84	8,16	18,09	-17,8	—	—	—
E	91,18	8,82	20,15	-16,3	-16,5	—	—
E	86,43	13,57	15,94	-28,0	—	+11	+10
E	82,25	17,75	20,00	-27,2	—	- 1,0	—
E	74,84	25,16	21,17	- 25,2	—	- 7,5	—
E	97,17	2,83	11,30	-18,5	—	+ 4,2	—

Methode	% NH ₃	% H ₂ O	% NaCl	°C Löse-Temperatur des			
				Ammoniakates.		NaCl.	
E	95,52	4,48	16,74	-14,7	—	- 7,5	—
E	91,73	8,27	18,53	-17,3	—	- 9,4	—
E	90,68	9,32	20,40	-17,2	-16,8	-14	—
E	91,42	8,58	15,96	-20,8	—	- 0,6	—
E	89,75	10,25	18,48	-20,4	—	- 6,6	—
E	87,86	12,14	21,15	-19,7	—	-14	—
E	67,85	32,15	19,46	-28,8	—	- 5	—
E	25,7	74,3	18,5	—	—	+17,5	—
E	49,91	50,09	17,05	—	—	+17,5	—
E	84,64	15,36	10,51	-42,2	—	—	—
E	81,53	18,47	12,23	-43,3	-43,0	—	—
E	77,95	22,05	14,28	-38,0	-38,5	—	—
E	75,70	24,30	16,50	-36,5	—	—	—
E	72,00	28,00	18,60	-33,0	—	+10,0	—
E	83,62	16,38	16,84	-31,8	—	+ 7	—
E	84,79	15,21	12,48	-38,0	—	—	—
E	82,16	17,82	14,32	-38,0	—	—	—
E	78,88	21,12	16,54	-34,3	-33,3	+19	+18
E	77,50	22,50	17,45	-31,8	-31,5	+14,0	+14,5
E	74,97	25,03	19,03	-29,3	-29,3	+ 5,0	—
E	72,90	27,10	20,26	-26,8	-26,8	+ 0,5	- 0,5
E	70,10	29,90	21,90	—	—	-19	—
E	83,52	16,48	18,86	-28,4	—	- 3	- 4
E	82,95	17,05	19,32	-28,5	—	—	—
E	80,23	19,77	21,67	-24,1	—	—	—
E	80,23	19,77	16,25	—	—	+17,0	—
E	35,16	64,84	17,51	-49	—	—	—
E	31,70	68,30	18,27	bildet kein Ammoniakat, löslich bis -70°.			
E	94,73	5,27	4,82	-39,5	-40,1	—	—
E	93,36	6,64	6,00	-38,0	-37,8	—	—
E	49,40	50,60	17,67	—	—	+17	—
E	31,10	68,90	19,18	—	—	+17	—

Methode	% NH ₃	% H ₂ O	% NaCl	°C Löse-Temperatur des			
				Ammoniakates.		NaCl.	
E	90,61	9,39	9,58	-34,6	-34,0	—	—
E	87,57	12,43	12,32	-32,9	—	+26	—
E	84,77	15,23	14,69	-32,9	-32,7	+18	—
E	82,15	17,85	16,78	-29,9	-29,8	+ 7	+ 7
E	79,10	20,90	19,13	-24,4	—	- 3	—
E	86,32	13,68	13,45	-33	—	+25	+25
E	82,86	17,14	18,01	-29,5	—	+ 6,5	—
E	83,63	16,37	15,70	-32,3	-32,2	+18,4	—
E	76,82	23,18	20,85	-24,7	—	-15	-20
E	87,96	12,04	16,65	-25,3	-25,8	+ 5,3	—
E	85,12	14,88	19,79	-23,7	—	- 7	—
F	14,07	85,93	23,92			+15,3	+15,8
F	40,00	60,00	17,80			0	—
F	19,84	80,16	21,15			+17	—
F	0	100	25,45			0	—
F	8,56	91,44	22,10			0	—
F	18,27	81,73	20,93			0	—
F	28,38	71,62	18,88			0	—
F	36,40	63,60	18,30			+12,7	—
F	10,50	89,50	22,75			- 9,2	- 8,8
F	22,08	77,92	20,02			- 7,4	—
F	41,15	58,85	17,81			- 7,9	- 8,0
F	10,78	89,22	22,59			-12,6	-13,2
F	22,25	77,75	20,26			-11,5	-11,0
F	40,70	59,30	17,91			-12,2	-12,0
F	34,15	65,85	18,10			-15,8	-15,3
F	9,03	90,97	21,60			-19,6	—
F	18,97	81,03	20,50			-19,8	—
F	33,85	66,15	18,40			-29,6	—
F	9,59	90,41	20,02			-30,0	—
F	19,40	80,60	20,36			-30,0	—
G	100	0	5,61			+17,2	—

Tabelle No. 2.

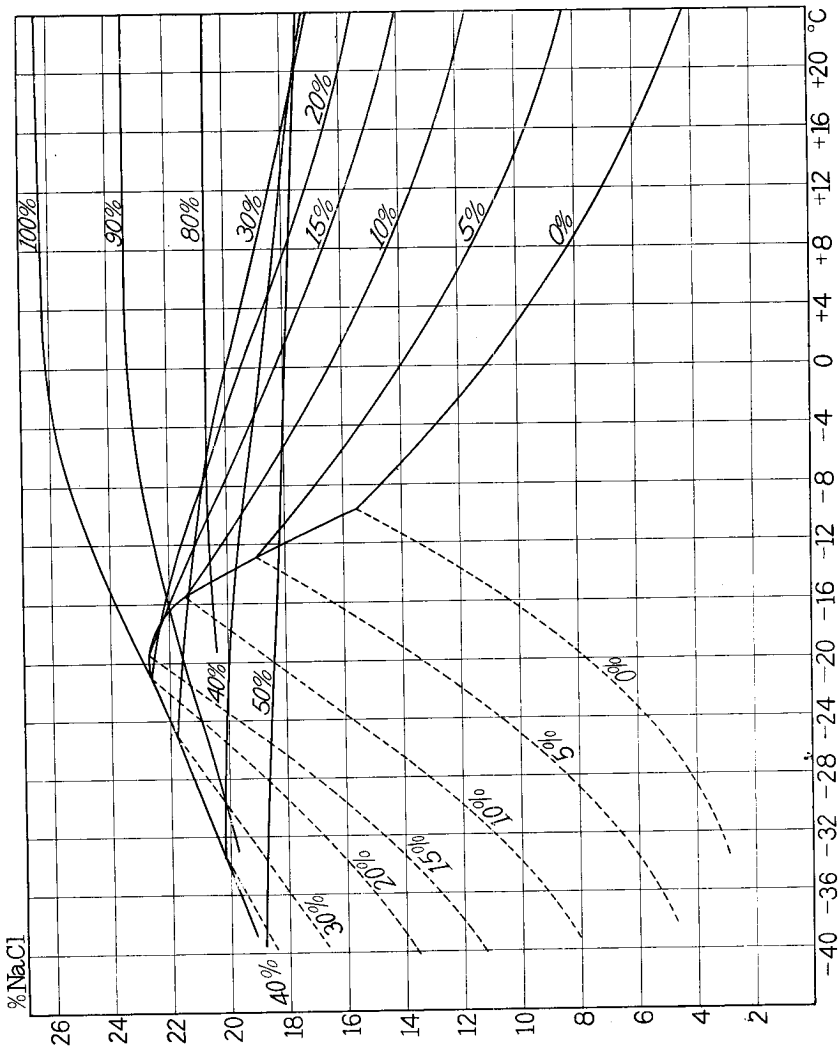
Löslichkeit von Natriumchlorid in Mischungen
von Ammoniak und Wasser.

Interpolierte Werte.

Temperatur	% Löslichkeit					
	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %	30 % H ₂ O
— °C						
—40	—	4,35	7,80	11,30	13,60	16,50
—35	2,65	5,55	9,50	13,20	15,50	18,30
—30	3,65	7,50	11,95	15,85	17,90	20,05
—25	5,35	10,15	15,05	18,9	20,6	21,7
—20	7,82	13,30	18,40	22,3	22,6	21,45
—19,5	—	—	—	22,7	—	—
—15,6	—	—	21,4	—	—	—
—15	11,05	17,05	21,15	21,7	22,0	21,25
—13,0	—	18,9	—	—	—	—
—10	15,25	17,70	19,50	20,55	21,20	20,95
— 9,7	15,6	—	—	—	—	—
— 5	13,35	15,75	17,9	19,4	20,5	20,5
0	11,15	14,0	16,0	18,3	19,4	19,9
+10	7,55	11,0	13,95	16,2	17,5	18,7
+20	5,10	8,95	12,2	14,6	16,0	17,5
+25	4,15	8,25	11,60	14,0	15,5	17,0

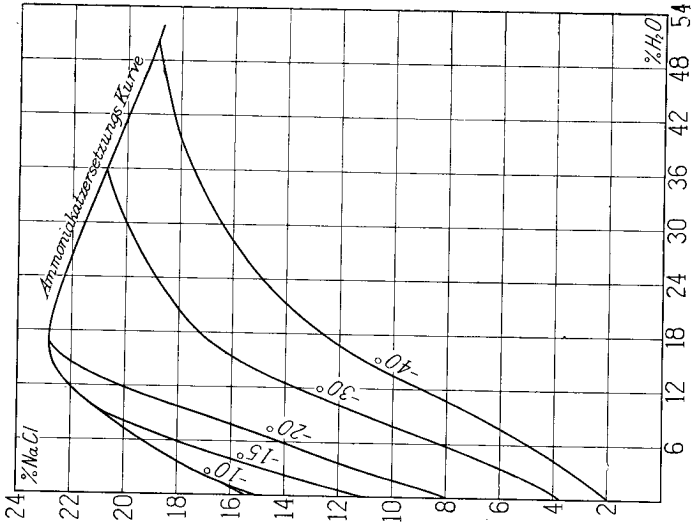
°C	40 %	50 %	60 %	80 %	90 %	100 %
—40	18,35	18,85	—	—	—	—
—33,5	20,15	—	—	—	—	—
—25	20,1	18,5	17,8	—	20,8	—
—21,2	—	—	—	—	—	22,42
—20	19,95	18,40	17,8	20,3	21,45	22,95
—10	19,45	18,15	17,8	20,65	22,7	25,1
0	18,82	17,95	17,8	20,66	23,3	26,1
+15	17,9	17,6	17,8	20,65	23,4	26,3
+25	17,25	17,4	17,8	20,65	23,4	26,4

Figur 3.



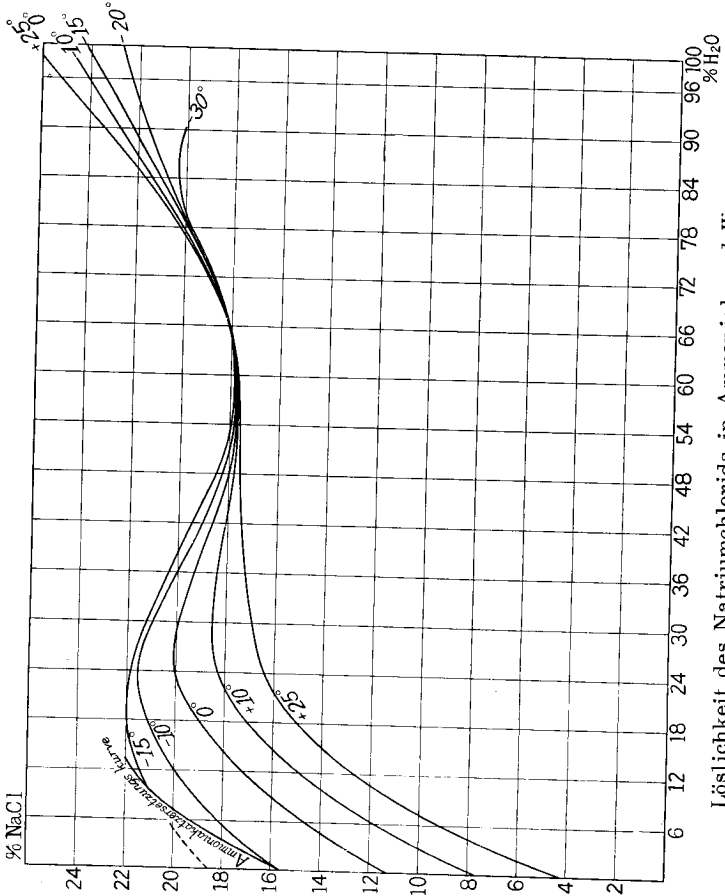
Löslichkeit des Natriumchlorids in Ammoniak und Wasser.
 Temperaturen von -40° bis $+25^{\circ}$. Konstanter Wassergehalt.
 = Ammoniakatgebiet.

Figur 5.



Löslichkeit des Natriumchlorids in Ammoniak und Wasser.
 Konstante Temperatur.
 Wassergehalte von 0 bis 50%.
 Ammoniakat-Kurve.

Figur 4.



Löslichkeit des Natriumchlorids in Ammoniak und Wasser.
 Konstante Temperatur.
 Wassergehalte von 0 bis 100%.
 Natriumchlorid-Kurve.

Wie aus den vorstehenden Tabellen und graphischen Darstellungen hervorgeht, sind die Verhältnisse beim Natriumchlorid ziemlich kompliziert. Es rührt dies davon her, dass sich zwei Kurvenzüge, nämlich die des Natriumchlorides und die des Natriumchloridpentaammoniakates schneiden. Die Zersetzungstemperatur des Ammoniakates wird mit zunehmendem Wassergehalt nach unten hin verschoben und zwar bis zu 20 % Wasser langsam, nachher jedoch ziemlich rasch. Die genauen Werte in der Nähe des Zersetzungspunktes sind naturgemäss schwer zu bestimmen, da die Temperaturabhängigkeit hier gross ist. Es gelingt auch infolge der sehr kleinen Lösegeschwindigkeit des Natriumchlorides kaum, innert nützlicher Frist eine völlig gesättigte Lösung herzustellen. In diesem Bereich muss somit mit gewissen Fehlermöglichkeiten gerechnet werden. Die Löslichkeit des Kochsalzes in flüssigem Ammoniak wird durch kleine Wasserzusätze vergrössert. Diese Zunahme hält an bis zu einem Wassergehalt von ca. 30 %. Nach einem Maximum der Löslichkeit, das bei den einzelnen Temperaturen bei verschiedenen Wassergehalten liegt, sinkt die Löslichkeit wieder. Es entsteht ein Minimum, welches für alle Temperaturen den gleichen Wert aufweist. (60 % Wassergehalt und 17,8% Löslichkeit). Von hier aus steigt die Löslichkeit regelmässig bis zum Wert für reines Wasser.

Diese interessanten Tatsachen sind erklärbar durch die Existenz von Ammoniak-Wasser-Verbindungen. Die beiden durch frühere Arbeiten nachgewiesenen Verbindungen sind $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ mit 34,62 % und NH_4OH mit 51,43 % Wasser. Ihr Vorhandensein wurde nachgewiesen durch Bestimmungen der Schmelzpunkte und der Eutektika. Nach meinen Löslichkeitswerten ist die erstgenannte, wasserärmere Verbindung bei Temperaturen über -40° nicht nachweisbar. Oberhalb $+25^\circ$ scheint auch der zweite Körper nicht existenzfähig zu

sein. Mit sinkender Temperatur macht sich seine Anwesenheit in der Form der Löslichkeitskurve bemerkbar.

Für die technische Auswertung der Umsetzung sind diese Verhältnisse ohne Interesse, da hierfür ein Wasserzusatz von höchstens 25 % in Frage kommt. Da aber auch für wissenschaftliche Untersuchungen in wässrigem Ammoniak noch nie Löslichkeitsbestimmungen gemacht worden waren, dehnte ich meine Arbeit beim Natriumchlorid auf das ganze System Ammoniak-Wasser bei verschiedenen Temperaturen aus. Bei den übrigen untersuchten Salzen sind die Verhältnisse ähnlich. Hier bestimmte ich die Löslichkeit nur bei einer Temperatur für alle Wassergehalte, um einen Anhaltspunkt für ihr Verhalten zu bekommen.

Löslichkeit des Kaliumchlorids in wässrigem Ammoniak.

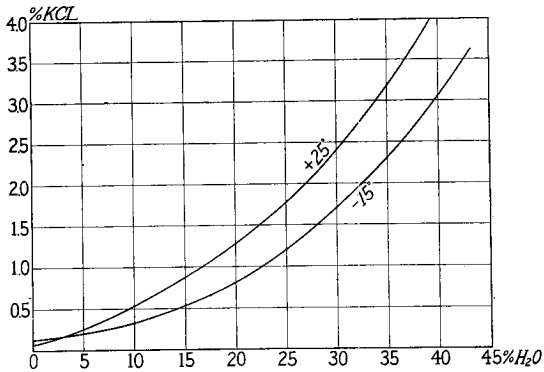
Die Verhältnisse liegen relativ einfach, da sich kein Ammoniakat zu bilden scheint und auch die Ammoniak-Wasserverbindungen ohne Einfluss auf die Löslichkeit sind. Diese Annahmen werden durch die Löslichkeitskurve (Figur 6) bestätigt, da keine Knickpunkte auftreten. Auch bei Temperaturen bis zu -70° konnte ich keine Kristallveränderung beobachten, was auf Ammoniakatbildung hindeuten würde.

Tabelle No. 3.

Löslichkeit von Kaliumchlorid in Mischungen von Ammoniak und Wasser.

Methode	% NH ₃	% H ₂ O	% KCl	Löse-Temperatur des KCl.
D	72,8	27,2	2,03	+ 25°
D	68,3	31,7	1,90	- 12
D	64,9	35,1	3,95	+ 32
D	60,7	39,3	3,73	+ 10
D	56,9	43,1	3,54	- 15
D	83,1	16,9	1,10	+ 30
D	80,1	19,9	1,06	- 5

Figur 6.



Löslichkeit von Kaliumchlorid in Ammoniak
und Wasser bei konstanter Temperatur.

Werte nach Literatur :

Löslichkeit in reinem Wasser bei : -15° : 19,0 %
 $+10^{\circ}$: 23,8 %
 $+30^{\circ}$: 26,5 %

Löslichkeit in reinem Ammoniak :

Hunt : $+25^{\circ}$: 0,04 %
 Linhard & Stephan 0° : 0,132 %
 Johnson & Krumboltz $-33,9^{\circ}$: 0,145 %

Löslichkeit des Natriumnitrates in wässrigem Ammoniak.

Wie das Kaliumchlorid, so bilden sowohl Natriumnitrat, als auch Kaliumnitrat keine Ammoniakate. Bei den von verschiedenen Autoren ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen hat es sich gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit sehr gering ist, und es erübrigte sich daher, die Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen. Aus diesem Grunde wurden die Verhältnisse nur für eine Zwischentemperatur, nämlich 0° , untersucht. Die Löslichkeiten bei Zusatz von Wasser waren bisher überhaupt noch nie bestimmt

worden. Beim Natriumnitrat ist, da das Salz in Wasser weniger löslich ist als in Ammoniak, bei Wasserezusatz eine Abnahme der Löslichkeit zu erwarten. Diese trat auch ein, jedoch nicht proportional der zugefügten Wassermenge. Wie beim Natriumchlorid verläuft die Löslichkeitskurve wohl infolge der Bildung von Ammoniak-Wasserverbindungen unregelmässig. Die Kurve besitzt ein Minimum bei 70 % Wassergehalt, wobei die Löslichkeit des Salzes hier bis gegen 30 % sinkt, gegenüber 55,5 % in reinem Ammoniak und 42,2 % in Wasser.

In Analogie zum Verhalten des Natriumchlorides ist anzunehmen, dass die Verhältnisse bei den verschiedenen Temperaturen etwas verschieden sein werden. Bei hohen Temperaturen ist zu erwarten, dass sich infolge der Unbeständigkeit der Ammoniak-Wasserverbindungen die Kurven verflachen. Im Gegensatz dazu werden bei tiefen Temperaturen die Minima noch schärfer ausgeprägt sein.

Tabelle No. 4.

Löslichkeit von Natriumnitrat in Mischungen
von Ammoniak und Wasser bei 0°.

Methode	% NH ₃	% H ₂ O	% NaNO ₃
G	100	0	55,6
G	100	0	55,0
G	93,07	6,93	51,9
G	87,53	12,47	50,4
G	86,83	13,17	50,9
G	71,92	18,08	48,15
G	76,4	23,6	45,05
G	74,38	25,62	45,2
G	57,7	42,3	39,22
G	53,15	46,85	37,65
G	46,9	53,1	34,6
G	44,25	55,75	37,16

Methode	% NH ₃	% H ₂ O	% NaNO ₃
F	41,19	58,81	34,27
F	39,2	60,8	34,02
F	38,9	61,1	34,03
F	35,85	64,15	32,01
F	32,93	67,07	30,95
F	33,33	66,67	30,67
F	21,5	78,5	31,02
F	17,57	82,43	31,79
F	6,84	93,16	37,47

Werte nach Literatur :

Löslichkeit in reinem Wasser bei 0° : 42,2 %

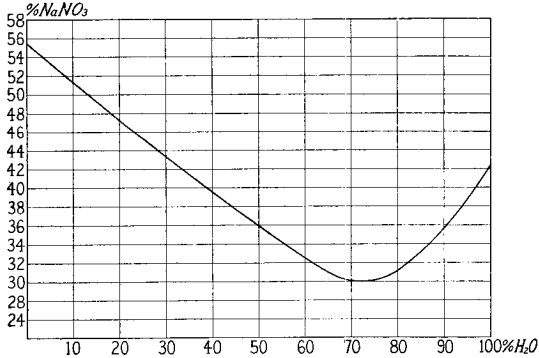
Löslichkeit in reinem Ammoniak :

Hunt 25° : -49,3 %

Linhard & Stephan 0° : 56,05 %

Kameyama & Yagi -15° bis -20° : -55,5 %

Figur 7.



Löslichkeit von Natriumnitrat in Ammoniak und Wasser bei 0°C.

Löslichkeit des Kaliumnitrates in wässrigem Ammoniak.

Hier gilt in Bezug auf Ammoniakatbildung und Löslichkeitsverlauf dasselbe wie für das Natriumnitrat. Wichtig

für die Umsetzung ist hier aber, dass bei geringem Wasserzusatz die Löslichkeit bis zu einem Maximum von 13 % Kaliumnitrat zunimmt. Dadurch ist es möglich, bei Wasserzusatz höhere Nitratendkonzentrationen zu erhalten, sodass zur Salzgewinnung die zu verdampfende Ammoniakmenge im günstigsten Falle bis um 45 % kleiner wird.

Tabelle No. 5.

Löslichkeit von Kaliumnitrat in Mischungen von Ammoniak und Wasser bei 0°.

Methode	% NH ₃	% H ₂ O	% KNO ₃
G	100	0	8,72
G	100	0	9,06
G	89,92	10,08	12,73
G	82,26	17,74	12,73
G	72,95	27,05	11,53
G	56,65	43,35	7,62
G	51,35	48,65	6,64
G	46,75	53,25	6,02
F	40,89	59,11	4,51
F	37,55	62,45	4,33
F	23,33	76,67	4,56
F	19,73	80,27	5,02
F	14,12	85,88	7,38

Werte nach Literatur :

Löslichkeit in reinem Wasser bei 0° : 11,60 %

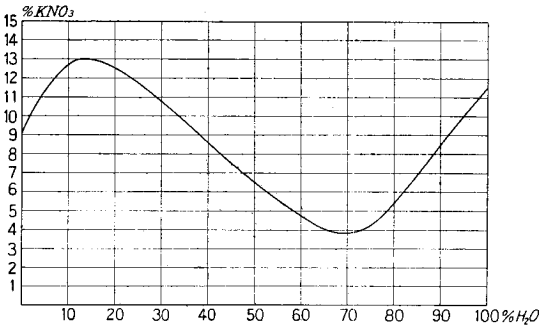
Löslichkeit in reinem Ammoniak :

Hunt 25° : 9,42 %

Linhard & Stephan 0° : 9,52 %

Schattenstein & Monossohn 0° : 9,71 %

Figur 8.



Löslichkeit von Kaliumchlorid in Ammoniak
und Wasser bei 0°.

Löslichkeit von Natriumchlorid in Gegenwart von Natriumnitrat.

Hier lag schon eine Arbeit vor von Hunt¹⁾, welcher die Untersuchungen nur bei einer bestimmten Temperatur (25°) durchführte. Bei dieser relativ hohen Temperatur verhielt sich Ammoniak als rein ionogenes Lösungsmittel, d. h. die Löslichkeit des Natriumchlorids nahm mit zunehmendem Nitratgehalt ab. Meine Untersuchungen erstreckten sich über das gleiche Temperaturgebiet wie beim Natriumchlorid allein, allerdings ohne Zusatz von Wasser. Bei Wasserzusatz wird die Löslichkeit entsprechend vergrößert, so lange das Nitrat oder das Wasser nicht in zu grosser Konzentration vorliegen. In diesen beiden Fällen werden die Verhältnisse sehr kompliziert, da dann die Verminderung der Nitratlöslichkeiten durch den Wasserzusatz gemäss dem vorhergehenden Abschnitt eintritt und damit auch die Löslichkeit des Natriumchlorids heruntergedrückt wird. In Tabelle No. 6 sind die Versuchsergebnisse analog den früheren Darstellungen aufgeführt, in der folgenden die daraus interpolierten Werte (Tab. No. 7).

1) loc. cit.

Tabelle No. 6.

Löslichkeit des Natriumchlorids in reinem Ammoniak
bei Gegenwart verschiedener Mengen
Natriumnitrat.

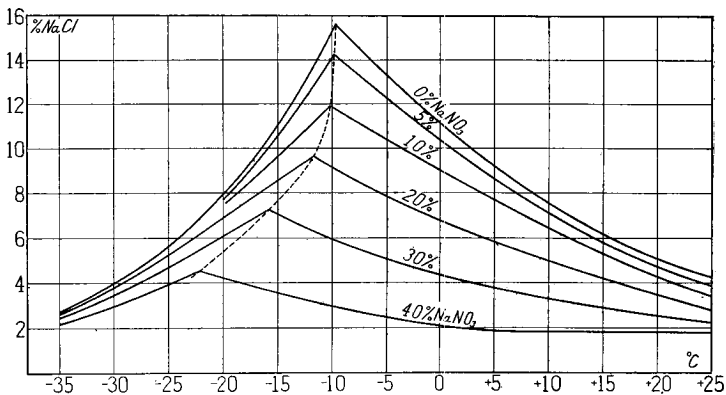
Methode	%	%	°C Löse-Temperatur des			
			NaNO ₃	NaCl	Ammoniakates.	NaCl.
E	28,72	5,58	-22,4	-22,3	- 5,0	—
E	30,66	5,96	-16,5	—	—	—
E	20,95	5,82	-23,2	-22,6	+ 7	—
E	24,4	6,8	-19,8	—	- 2,3	—
E	3,43	6,23	—	—	+15	—
E	4,91	8,96	—	—	+ 3,7	—
E	18,14	5,74	-23,3	-23,4	—	—
E	21,25	6,74	-21,0	—	+ 1	0
E	23,65	7,49	-17,8	-18,8	- 6	—
E	13,76	3,29	-34	—	+22	+23
E	10,47	8,43	-17,9	—	+ 2	—
E	11,26	9,07	-16,2	-15,6	- 1	- 2
E	12,09	9,77	-14,5	-15,6	- 5	—
E	17,19	7,23	-18,8	—	0	+ 1
E	19,08	8,02	-16,7	—	- 5,5	—
E	26,4	2,67	-34,3	—	+21	—
E	36,0	3,62	-27,8	—	- 6	- 5
E	4,84	11,22	-13,6	—	- 4	—
E	5,14	11,89	-13,0	-12,5	- 8	—
E	15,53	8,61	-16	—	- 6	- 7
E	16,54	9,20	-16,1	—	- 8	- 9
E	40,45	1,91	-38,4	—	über +18	—
E	43,7	2,06	-37	—	—	—
E	45,9	0,89	-44	—	über +18	—
E	48,4	0,95	-45	(Lösung wird fest.)		

Tabelle No. 7.

Interpolierte Werte.

Temperatur °C	% NaCl-Löslichkeit					
	0 %	5 %	10 %	20 %	30 %	40 % NaNO ₃
-35	2,65	—	—	—	2,50	2,20
-30	3,65	—	—	—	3,45	3,0
-25	5,35	—	—	5,3	4,7	3,95
-22,4	—	—	—	—	—	4,45
-20	7,82	7,7	7,55	6,95	6,07	4,20
-16	—	—	—	—	7,20	—
-15	11,05	10,05	9,7	8,6	7,02	3,6
-11,8	—	—	—	9,6	—	—
-10,2	—	—	11,95	—	—	—
-10	15,25	14,0	11,9	9,1	6,1	3,0
- 9,8	—	14,25	—	—	—	—
- 9,7	15,6	—	—	—	—	—
- 5	13,35	12,3	10,4	7,9	5,15	2,55
0	11,15	10,45	9,0	6,72	4,35	2,15
+ 5	9,25	8,6	7,72	5,85	3,8	1,9
+10	7,55	7,0	6,4	5,0	3,55	1,85
+15	6,15	5,75	5,25	4,2	2,95	1,85
+20	5,1	4,7	4,3	3,45	2,55	1,85
+25	4,15	3,85	3,4	2,8	2,25	1,85

Figur 9.



Löslichkeit des Natriumchlorids in reinem Ammoniak bei
Zusatz von wechselnden Mengen Natriumnitrat.

Die Bestimmungen ergaben das interessante Resultat, dass sich das Natriumchlorid nur im ammoniakfreien Zustand rein in ionogener Form löst. Dabei tritt durch Zusatz eines gleichionigen Salzes eine Verminderung der Löslichkeit ein. Dies ist nicht mehr der Fall beim Ammoniakat, welches sich zum grössten Teil nur solvolytisch löst. Daher vermindert sich die Löslichkeit des Chlorides hier nur wenig oder gar nicht. Auch vom theoretischen Standpunkt erscheint es sehr glaubhaft, dass das Ammoniakat nicht ionisieren kann, da dadurch der Komplex zerfallen müsste. In Lösung wird dies aber trotzdem bis zu einem gewissen Grade analog den Hydraten der Fall sein, und vielleicht wird die Ionisation auch nur durch die tiefe Temperatur etwas zurückgedrängt. Bemerkenswert erscheint ferner die Tatsache, dass durch Zusatz von Natriumnitrat die Ammoniakatzersetzungstemperatur nach unten verschoben wird. Für die Umsetzung ist dies beim Arbeiten unter Atmosphärendruck von grossem Vorteil, da dadurch das Maximum der Löslichkeit des Natriumchlorides in die Nähe des Siedepunktes, also der Arbeitstemperatur rückt, wodurch infolge der besseren Löslichkeit die Lösegeschwindigkeit vergrössert wird. Dies ist ein Grund, die Umsetzung nicht bei Zimmertemperatur, sondern beim Siedepunkt der Lösung durchzuführen, da hier bei einer Natriumnitratkonzentration von 30 % die Löslichkeit des Natriumchlorides etwa doppelt so gross ist wie bei gewöhnlicher Temperatur.

Umsetzungen.

Aus den Resultaten der Löslichkeitsbestimmungen können die im folgenden entwickelten günstigsten Umsetzungsbedingungen abgeleitet werden :

Um den Verbrauch an Lösungsmitteln möglichst gering zu gestalten, werden die Salze in solchen Mengen zugegeben, dass am Schluss eine konzentrierte Lösung von Alkalinitrat

entsteht. Die hierfür benötigte Ammoniakmenge muss noch vergrößert werden um den für die Bildung des Calciumchloridammoniakates benötigten Betrag, bei Durchführung in offenen Apparaturen ferner um die durch die Reaktionswärme verdampfende Ammoniakmenge (siehe Abschnitt IV). Bei einer konzentrierten Lösung entstehen bei der Umsetzung Verluste an Nitrat dadurch, dass das sehr voluminöse Ammoniakat beträchtliche Mengen Flüssigkeit einschliesst. Diese Gefahr besteht hauptsächlich bei der Umsetzung des Natriumchlorides, da eine an Natriumnitrat gesättigte Lösung ihrer hohen Konzentration wegen ziemlich viskos ist. Wie die ersten Versuche zeigten, sind diese Vermutungen berechtigt. Bei Ansätzen, die zur Bildung einer ca. 50 %igen Nitratlösung führen sollten, wurden zwischen 40 und 70 % der Lösung zurückgehalten. Der Betrag ist abhängig von der Wasserkonzentration, da bei reinem flüssigem Ammoniak der Niederschlag viel voluminöser wird, also mehr Flüssigkeit zurückhält. Steigert man den Wasserzusatz bis gegen 30 %, sodass das Ammoniakat sich zu zersetzen beginnt, so bildet sich ein kristallisierter Niederschlag, der kaum Lösung adsorbiert. Da sich bei einer solchen Wasserkonzentration aber schon beträchtliche Mengen Calciumchlorid lösen, so kommen diese Verhältnisse für die Umsetzung nicht mehr in Betracht. Die weiteren Untersuchungen führte ich demzufolge wie beim Kaliumnitrat mit einer Endkonzentration von 10 % durch. Dabei wurden im ungünstigsten Falle nur noch etwa 10 % der Lösung zurückgehalten. Durch orientierende Versuche wurde jedoch festgestellt, dass die Reaktion ohne zu grosse Verluste durch Resorption durchführbar ist bis zu einer Endkonzentration von 30 % Natriumnitrat. Unter diesen Umständen werden höchstens 20 % der Lösung zurückgehalten, welcher Betrag durch Zentrifugieren, Auswaschen etc. noch weiter reduziert werden kann. Bei höheren Konzentrationen steigt die Viskosität der Lösung und damit auch die Adsorption rasch an.

Ein kleiner Wasserzusatz wirkt sich entsprechend den Löslichkeitskurven der Alkalichloride günstig auf die Umsetzung aus, besonders beim Kaliumchlorid, dessen Löslichkeit in reinem Ammoniak sehr gering ist. Allerdings hängt die Lösegeschwindigkeit nicht nur von der Löslichkeit ab, sie wird auch von andern Eigenschaften, wie Kristallgrösse, Kristallform, Temperatur und insbesondere von der physikalischen Angreifbarkeit des Kristalls durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Diese letzterwähnte Eigentümlichkeit zeigt bei den verschiedenen Salzen wesentliche Unterschiede. So löst sich z. B. das Natriumchlorid als solches, auch wenn es feinst pulverisiert ist, bedeutend schwerer und langsamer als grosse Kristalle aus Natriumchloridpentaammoniakat. Die schon von verschiedenen Forschern gemachte Beobachtung, dass sich alle Kaliumsalze sehr langsam in flüssigem Ammoniak lösen, wurde durch meine Untersuchungen bestätigt. (Siehe Umsetzungskurven). Wasserzusatz scheint die Lösegeschwindigkeit nur insofern zu beeinflussen, als die Löslichkeit dadurch verändert wird. Der physikalische Angreifbarkeitsfaktor jedoch bleibt ziemlich konstant.

Als maximaler Wassergehalt für die Umsetzung darf 25 % angenommen werden. Oberhalb würde sich die Reinheit des resultierenden Nitrates durch das gelöste Calciumchlorid bedeutend verschlechtern. Beim Natriumchlorid liegt zwischen 15 und 20 % Wassergehalt für mittlere Temperaturen ein Maximum der Löslichkeit, so dass dieser Wassergehalt für die Umsetzung am geeignetsten erscheint. Dass die Löslichkeit des Natriumnitrates hier nur noch ca. vier Fünftel von derjenigen in reinem Ammoniak beträgt, spielt keine Rolle, da wie oben erwähnt nur eine Endkonzentration von höchstens 30 % angestrebt wird.

Etwas anders liegen die Verhältnisse beim Kaliumsalz. Die Löslichkeit steigt kontinuierlich mit dem Wassergehalt,

sodass im Interesse einer grossen Lösegeschwindigkeit ein möglichst hoher Wasserzusatz vorteilhaft wäre. Da aber die Endkonzentration des Kaliumnitrats bei einem Gehalt von 12—16 % Wasser den höchstmöglichen Wert aufweist, infolgedessen hier für die Gewinnung des Nitrates am wenigsten Ammoniak verdampft werden muss, so ist dieser Wasserzusatz vorzuziehen.

Die Temperatur, bei welcher die günstigsten Umsetzungen erzielt werden können, ist nur abhängig von der Löslichkeit des Alkalichlorides, da die Löslichkeit der Nitrats nur wenig temperaturabhängig ist. Die Löslichkeit des Natriumchlorids ist am grössten bei -18° für einen Gehalt von 15—20 % Wasser, so dass hier die besten Umsetzungsbedingungen erwartet werden dürfen. Bei dieser Temperatur hat die Lösung von 30 % Natriumnitrat und 20 % Wasser einen Druck von ca. fünf Drittel Atmosphären.

Die Löslichkeit des Kaliumchlorides nimmt bei mittlerem Wassergehalt mit der Temperatur zu. Daher sind bessere Resultate bei höheren Temperaturen zu erwarten. Für reines Ammoniak allerdings liegen die Verhältnisse umgekehrt, da hier der Temperaturkoeffizient negativ ist.

Die Untersuchungen wurden bei 0° in Abhängigkeit der Zeit durchgeführt. Es wurden für alle Versuche gleiche Mengen Alkalichlorid und Calciumnitrat eingefüllt. Um sicher zu gehen, dass kein Calciumüberschuss vorhanden war, der bei der Auswertung der Resultate falsche Ergebnisse vorgetäuscht hätte, wurde etwas mehr als die theoretisch erforderliche Chloridmenge zugesetzt. Nach einer bestimmten Schütteldauer, die jeweils für eine ganze Versuchsreihe mit wechselndem Wassergehalt dieselbe war, wurde die Lösung filtriert und analysiert. Bestimmt wurde die Gesamtmenge des gelösten Salzgemisches und dessen

Gehalt an Calcium. Das Calcium kann entweder als Nitrat, wenn die Umsetzung noch nicht beendet ist, oder als Chlorid, das durch das wässrige Ammoniak gelöst wurde, vorhanden sein.

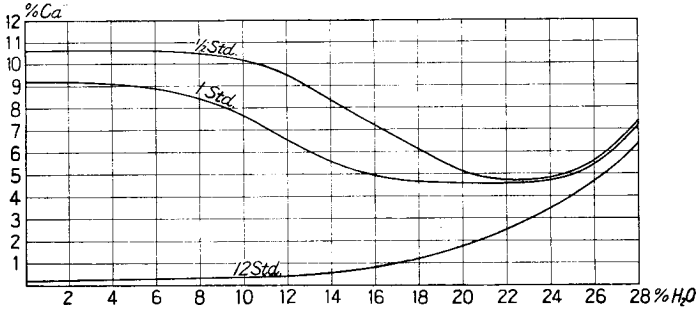
Tabelle No. 8.

Umsetzung des Natriumchlorids mit Calciumnitrat
bei 0° und verschiedenen Wassergehalten.

Bei den ersten sechs Versuchen wurden 2,5 gr Natriumchlorid, 3,0 gr Calciumnitrat und 6,5—7,5 gr Ammoniak-Wassermischung in die Umsetzungsapparatur eingefüllt. Dieser Ansatz ergibt eine Endkonzentration von ca. 35 %. Bei den übrigen Versuchen, die für eine solche von ca. 10 % berechnet waren, wurden folgende Mengen angesetzt: 0,5 gr Natriumchlorid, 0,6 gr Calciumnitrat und wieder 6,5—7,5 gr Lösungsmittel.

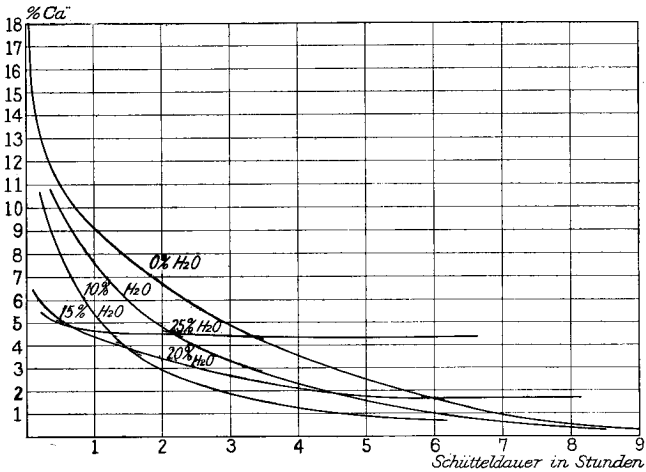
Lösungsmittel :		Gehalt der % Salz- gemisch	Endlösung : Ca--Gehalt des Salzes	Schüttel- dauer in Stunden
% NH ₃	% H ₂ O			
100	0	29,7	11,64	1½
85,98	14,02	12,6	9,14	1½
64,95	35,05	25,55	10,78	1½
88,38	11,62	27,85	14,23	5
78,05	21,95	16,7	10,36	5
65,95	34,05	30,0	14,34	5
100	0	8,99	10,68	1½
88,78	11,22	8,74	10,03	1½
84,55	15,45	7,87	7,70	1½
74,65	25,35	11,0	5,08	1½
90,59	9,41	8,01	8,04	1
84,43	15,57	7,58	5,02	1
77,07	22,93	11,35	4,79	1
66,75	33,25	12,92	9,78	1
100	0	10,76	0,12	12
90,83	9,17	9,12	0,37	12
85,9	14,1	8,92	0,57	12
79,15	20,85	9,64	2,06	12
71,05	28,95	10,62	6,91	12

Figur 10.



Umsetzung von Natriumchlorid mit Calciumnitrat in Ammoniak und Wasser bei 0°C. Konstante Umsetzungsdauer.

Figur 11.



Umsetzung von Natriumchlorid mit Calciumnitrat in Ammoniak und Wasser bei 0°C. Zunehmende Umsetzungsdauer.

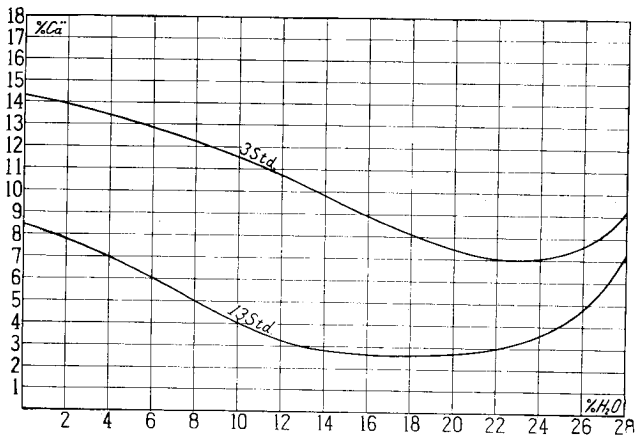
Tabelle No. 9.

Umsetzung des Kaliumchlorids mit Calciumnitrat bei 0° und bei verschiedenen Wassergehalten.

Bei allen Versuchen wurden 0,6 gr Kaliumchlorid, 0,6 gr Calciumnitrat und 6—7 gr Ammoniak-Wassermischung in der Umsetzungsapparatur geschüttelt.

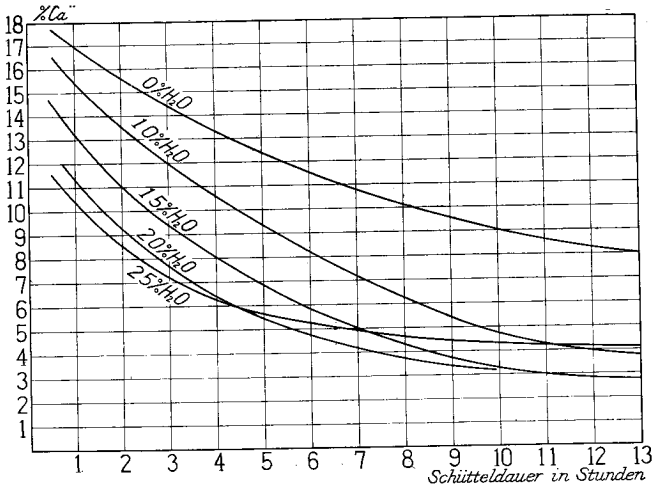
Lösungsmittel :		Gehalt der Endlösung :		Schüttel- dauer in Stunden
% NH ₃	% H ₂ O	% Salz- gemisch	Ca ⁺⁺ - Gehalt des Salzes	
100	0	5,95	14,31	3
94,89	5,11	6,65	13,02	3
89,58	10,42	4,87	11,62	3
82,05	17,95	7,26	8,03	3
100	0	9,26	7,60	13
100	0	9,40	8,59	13
94,49	5,51	9,02	6,66	13
89,93	10,07	8,83	3,86	13
88,50	11,50	9,92	2,52	13
83,96	16,04	7,78	3,88	13
79,75	20,25	8,43	2,64	13
70,0	30,0	10,24	10,53	13

Figur 12.



Umsetzung von Kaliumchlorid mit Calciumnitrat in Ammoniak und Wasser bei 0°C. Konstante Umsetzungsdauer.

Figur 13.



Umsetzung von Kaliumchlorid mit Calciumnitrat in
Ammoniak und Wasser bei 0°C.
Zunehmende Umsetzungsdauer.

Dampfdruckbestimmungen.

Es wurde ein mit einem Hahn verschliessbares Reagenrohr direkt an ein Manometer angeschlossen. Die Dimensionen waren so, dass der Gasraum relativ zum Flüssigkeitsvolumen sehr klein war. Dadurch bleibt die Wasserkonzentration während der ganzen Dauer des einzelnen Versuchs, auch wenn infolge Druckvergrößerung die Gasmenge zunimmt, praktisch konstant. Die Dampfdrücke wurden bei langsam steigender Temperatur (1° pro 15 Minuten) abgelesen.

Um die Güte der Temperaturübertragung kennen zu lernen, wurden Kontrollversuche mit langsam sinkender Temperatur unternommen. Es zeigte sich dabei eine Differenz von höchstens 0,2°, sodass der Wärmeübertragungsfehler ca. 0,1° beträgt. Da die Gefässe bei diesen Bestimmungen die gleichen waren, wie die für die Löslich-

keitsbestimmungen des Natriumchlorides (Methode E) verwendeten, so kann dieser Wert auch auf jene Resultate übertragen werden.

Die Siedetemperaturen der Lösungen wurden durch graphische Interpolation der Dampfdruckwerte für 760 mm bestimmt. Die in der Figur 15 dargestellten Siedepunktkurven wurden aus diesen Resultaten erhalten.

Tabelle No. 10.

Dampfdrücke von gesättigten NaCl-Lösungen
in wässrigem Ammoniak.

(0—21,4 % Wassergehalt)

100 % NH ₃ 0 % H ₂ O	94,83 % NH ₃ 5,17 % H ₂ O	85,97 % NH ₃ 14,03 % H ₂ O	78,6 % NH ₃ 21,4 % H ₂ O
Temp.: Druck :	Temp.: Druck :	Temp.: Druck :	Temp.: Druck :
—36,2° mm 660	—35,9° mm 627	—31,4° mm 681	—29,3° mm 667
—35,2 680	—35,0 638	—30,7 705	—28,4 696
—34,6 697	—34,0 663	—29,9 725	—27,4 720
—33,4 740	—32,7 716	—28,8 757	—25,5 800
—32,4 777	—32,2 730	—28,1 800	—23,8 862
—32,0 797	—31,1 775	—27,7 817	—22,5 902
—30,9 840	—30,7 792	—25,9 848	—22,0 921
—29,2 905	—28,5 884	—23,7 987	—19,6 1041
—28,4 952	—27,6 923	—22,3 1049	
—27,6 980	—25,6 1009	—21,9 1067	
—23,7 1215	—24,0 1112	—21,3 1091	

Tabelle No. 11.

Dampfdrücke von gesättigten NaNO_3 -Lösungen
in wässrigem Ammoniak.
(0—28,2 % Wassergehalt)

100 % NH_3 0 % H_2O		90,8 % NH_3 9,2 % H_2O		80,25 % NH_3 19,75 % H_2O		71,8 % NH_3 28,2 % H_2O	
Temp.:	Druck :	Temp.:	Druck :	Temp.:	Druck :	Temp.:	Druck :
	mm		mm		mm		mm
-18,5°	731	-26,0°	462	-16,5°	607	-15,7°	534
-18,1	747	-23,6	506	-15,0	648	-15,0	543
-17,6	769	-22,6	537	-13,9	680	-14,2	556
-16,8	797	-20,0	608	-12,9	712	-13,6	580
-16,2	830	-18,7	659	-12,1	739	-12,6	603
-15,5	849	-17,4	694	-11,2	769	- 8,5	734
-14,3	893	-16,6	723	-10,9	780	- 7,6	762
-13,5	929	-15,1	773	-10,0	819	- 6,6	791
-11,3	1021	-14,0	808	- 7,7	892	- 6,1	807
-22,0	646	-13,3	841	- 7,0	927	- 4,6	853
-20,7	663	-11,8	890	- 6,1	960	- 3,3	911

Tabelle No. 12.

Dampfdrücke von verschieden konzentrierten
 NaNO_3 -Lösungen in flüssigem Ammoniak.
(0—41,8 % Natriumnitratgehalt)

0 % NaNO_3		12,6 % NaNO_3		18,6 % NaNO_3		27,9 % NaNO_3		41,8 % NaNO_3	
Temp.:	Druck :	Temp.:	Druck :	Temp.:	Druck :	Temp.:	Druck :	Temp.:	Druck :
	mm		mm		mm		mm		mm
-36,4°	641	-35,1°	694	-34,6°	675	-28,2°	874	-29,4°	656
-36,0	651	-33,8	721	-33,8	703	-34,5	634	-28,7	678
-35,1	690	-33,2	733	-32,4	749	-34,2	641	-27,2	744
-34,3	712	-32,4	760	-31,7	771	-33,1	677	-26,0	794
-33,4	747	-31,2	821	-31,4	792	-32,6	692	-25,8	803
-32,9	770	-30,0	889	-31,1	808	-32,0	716	-24,9	827
-31,8	815	-29,4	908	-30,4	833	-31,5	732		
-31,3	836	-32,3	768	-29,3	876	-30,2	784		
-30,6	857	-35,5	663	-28,8	899				
-30,0	872			-28,0	920				

Tabelle No. 13.

Dampfdrücke von NaNO_3 -Lösungen in wässrigem
Ammoniak bei verschiedenen Wasser- und
Nitratgehalten.

No.	% H_2O	% NH_3	% NaNO_3	Temp.	Druck
1	12,62 %	87,38 %	20,02 %	-23,9°	960 mm
				-27,0	827
				-29,7	719
				-32,1	640
2	12,74	87,26	33,07	-22,1	852
				-25,1	754
				-27,8	654
3	27,8	72,2	19,1	-13,1	1071
				-22,7	716
				-24,4	647
4	27,8	72,2	22,7	-22,6	677
				-21,8	701
				-20,8	732
				-19,9	774
				-18,4	819
5	29,4	70,6	31,95	-29,1	363
				-16,1	698
				-15,7	716
				-10,4	896
6	24,0	76,0	45,4	-21,8	492
				-16,6	666
				-12,4	812
7	39,2	60,8	32,65	- 8,7	649
				- 6,0	726
				- 2,8	842
				+ 4,5	1159
8	32,9	67,1	36,3	-10,0	594
				- 9,5	603
				- 5,0	743
				- 2,7	811
				- 2,4	823

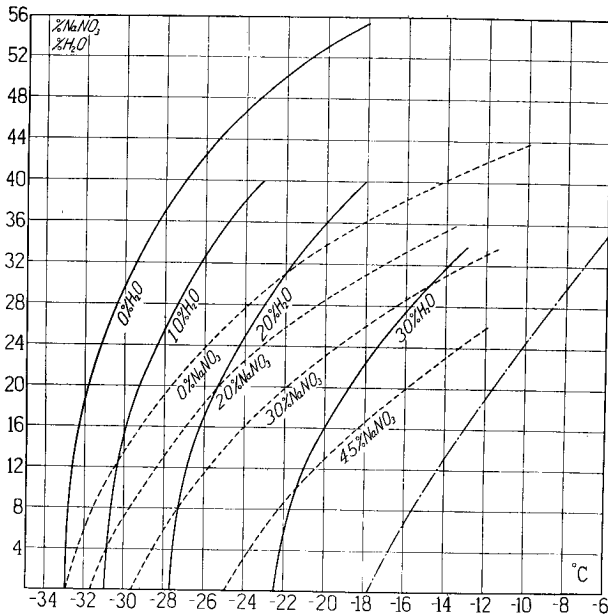
Tabelle No. 14.

Zusammenstellung der Siedepunkte von Natriumchlorid und Natriumnitrat-Lösungen in wässrigem Ammoniak.

für 760 mm aus den entsprechenden Dampfdruckkurven interpoliert.

Ammoniak- Wasser-Gemisch. (Tabellenwerte)	Gesättigte NaCl-Lösung bei versch. Wassergehalten. (Tab. No. 10)		Gesättigte NaNO ₃ -Lösung bei versch. Wassergehalten. (Tab. No. 11)		NaNO ₃ -Lösung in reinem Ammoniak bei versch. Nitrat- gehalten. (Tab. No. 12)		NaNO ₃ -Lösung in wässrigem Ammoniak bei versch. Wasser- und Nitratgehalten. (Tab. No. 13)		
	% Wasser	Sdp.	% Wasser	Sdp.	% NaNO ₃	Sdp.	% Wasser	% NaNO ₃	Sdp.
5,28%	-32,3°	0	-17,8°	0	0	-32,7°	12,62%	20,02%	-28,7°
10,52	-31,0	5,17	-15,4	9,2	12,6	-32,5	12,74	33,07	-25,0
15,74	-29,5	14,03	-11,4	19,25	18,6	-32,0	27,8	19,1	-21,5
20,94	-27,8	21,4	-7,6	28,2	27,9	-30,7	27,8	22,7	-19,9
26,08	-25,5				41,8	-26,8	29,4	31,95	-14,2
31,24	-22,6						24,0	45,4	-13,9
36,3	-18,8						39,2	32,65	-5,2
41,4	-14,0						32,9	36,3	-4,4
46,4	-8,4								
51,4	+1,8								
56,4	+4,7								
61,3	+13,4								

Figur 14.



Siedepunkte bei 760 mm Hg-Dampfdruck
 der Lösungen von Natriumnitrat in wässrigem Ammoniak
 bei wechselndem Wasser- und Nitrat-Gehalt.

- Konstantbleibende Wassermenge,
wechselnde Mengen Natriumnitrat.
- - - - - Konstantbleibende Prozentzahlen Natrium-
nitrat, wechselnde Mengen Wasser.
- · - · - · - · Jeweils gesättigte Natriumnitratlösungen,
wechselnder Wasserzusatz.

Aus vorstehenden Kurven können die Siedepunkte beliebiger Lösungen abgelesen werden. Sie verlaufen erwartungsgemäss regelmässig, da bei den hier untersuchten Wassergehalten keine Verbindungen zwischen den verschiedenen Komponenten auftreten. Aus der Siedepunktskurve der gesättigten Natriumnitratlösung bei wechselnden Wassermengen geht der Löslichkeitsverlauf hervor, der mit den auf Seite 47 erhaltenen Resultaten übereinstimmt. Wäre die Löslichkeit des Natriumnitrates bei allen Wassergehalten die-

selbe, so müsste die Siedepunktskurve derjenigen mit 45 % Nitrat parallel verlaufen. Die Kurve der gesättigten Lösung verläuft jedoch viel steiler, in Analogie zum Geringerwerden der Löslichkeit bei Wasserzusatz. Bei hohen Wassergehalten, bei welchen die Löslichkeit wieder grösser wird, müsste sich diese Veränderung auch in der Siedepunktskurve durch ein Flacherwerden ausdrücken. Die Verhältnisse wurden aber nicht näher untersucht, da sie für die Umsetzung keine Rolle spielen.

Die Siedepunktskurve der mit Natriumchlorid gesättigten wässrigen Ammoniaklösungen, die in der Figur nicht aufgenommen wurde, verläuft mit einer fast konstant bleibenden Siedepunktsdepression parallel zur reinen Ammoniak-Wassersiedepunktskurve. Die bei höherem Wassergehalt grössere Löslichkeit macht für die Dampfdruckerniedrigung keinen grossen Betrag aus, indem die Depressionszunahme kaum mehr als ein halbes bis ein Grad beträgt. Für die Umsetzungen sind diese Resultate ohne Bedeutung.

IV. Berechnung der Wärmetönungen.

Für die technische Auswertung der beiden Umsetzungen ist die hierbei auftretende Wärmemenge von Interesse. Je nach der Grösse derselben werden bei der Durchführung der Reaktion unter Atmosphärendruck verschieden grosse Mengen Ammoniak verdampfen, hingegen bei Verwendung eines geschlossenen Systems Temperatur und Druck zunehmen. Die Gesamtwärmetönung setzt sich zusammen aus der Reaktionswärme, der Bildungswärme des Calciumchloridoktaammoniakates und den Lösungswärmen der einzelnen Salze.

Die Umsetzungswärme kann berechnet werden aus den Bildungswärmen der einzelnen Verbindungen. Die Differenz der Summen der Bildungswärmen der verschwindenden und der gebildeten Salze ergibt die Änderung im Energieinhalt des Systems, d. h. die Reaktionswärme. Die Bildungswärme des Calciumchloridoktaammoniakates wurde von Biltz und Hüttig aus tensimetrischen Messungen zu 11,3 resp. 9,8 Kalorien pro Mol berechnet. Nach einer direkten Messung wurde der Wert 9,99 Kalorien gefunden. Die Lösungswärmen der Salze wurden kürzlich gemessen durch Johnson & Krumboltz. Nach dem Prinzip von Le Chatelier-Braun löst sich ein Stoff unter Wärmebindung, wenn seine Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt. (Negative Lösungswärme, bei Wasser der häufigste Fall). Da in flüssigem Ammoniak die meisten Salze bei zunehmender Temperatur eine verminderte Löslichkeit aufweisen, so müssen danach ihre Lösungswärmen positiv sein. Diese Forderung stimmt überein mit den Angaben von Johnson. Von den von ihm untersuchten Salzen zeigt einzig das Kaliumnitrat einen negativen Wert. Gleich verhält sich das Natriumchlorid bei Temperaturen unterhalb $-9,7^{\circ}$.

Die aus den oben erwähnten drei Summanden zusammengesetzte Gesamtwärmetönung bewirkt nun bei geschlossenem System eine Erwärmung (ev. Abkühlung) desselben, welche abhängt von den spezifischen Wärmen der zu erwärmenden Stoffe, nämlich des Ammoniak, der Salze und des Reaktionsgefässes. Der letztere Wert wurde, da er je nach der angewandten Apparatur ganz verschieden gross sein kann, hier nicht weiter in Rechnung gesetzt. Für grosse Mengen Lösung und für Materialien mit geringer spezifischer Wärme wie Eisen etc. kann er vollständig vernachlässigt werden.

Wird in offenen Gefässen gearbeitet, so wird die Wärmetönung dazu verbraucht, Ammoniak zu verdampfen. Da aber durch Salz- oder Wasserzusatz der Siedepunkt steigt, so wird zuerst wie in geschlossenen Apparaturen ein Teil der Wärme zur Erwärmung des Systems auf die Siedetemperatur benützt. Die restierende Wärme verdampft Ammoniak.

Zusammenstellung der verwendeten Werte in
Kalorien pro Mol.

Salz	Bildungswärmen	Lösungswärme in		Molekularwärmern
		H ₂ O	NH ₃	
NaCl	97,7	- 1,2	-7,75 bei -10° +2,7 bei +10°	0,012
KCl	105,6	- 4,39	—	0,012
NaNO ₃	111,2	- 5,03	+3,6	0,022
KNO ₃	119,5	- 8,52	-0,4	0,022
Ca(NO ₃) ₂	216,7	+ 3,95	—	0,039
CaCl ₂	191,0	+17,41	—	0,018
NaCl.5NH ₃	7,65	—	—	—
CaCl ₂ .8NH ₃	10,0	—	—	ca. 0,13
NH ₃	—	—	—	0,015

Die obigen Zahlen sind teils Tabellenwerte, teils den Arbeiten von Biltz, Hüttig und Johnson entnommen worden.

Die Berechnung der Wärmetönung geschieht durch Addition aller einzelnen Wärmemengen, die je nachdem positiv oder negativ in Rechnung zu setzen sind. Angenommen wurde die Reaktion eines Mols Natriumchlorid, resp. Kaliumchlorid mit einem halben Mol Calciumnitrat von je 20°C zu einem Mol Natrium- resp. Kaliumnitrat und einem halben Mol Calciumchloridammoniakat in flüssigem Ammoniak von -33°.

		Umsetzung mit		
		NaCl	KCl	
Bildungswärme	NaCl (KCl)	+ 97,7	+105,6	
„	$\frac{1}{2}$ Ca(NO ₃) ₂	+108,35	+108,35	
„	NaNO ₃ (KNO ₃)	-111,2	-119,5	
„	$\frac{1}{2}$ CaCl ₂	- 95,5	- 95,5	
Zu dieser Wärmetönung von		- 0,65	- 1,05	Cal/Mol
wird die Bildungswärme des				
Ammoniakates von		+ 5,0	+ 5,0	
addiert.				
Die zur Abkühlung des NaCl				
(KCl) benötigte Energie =				
Molekularwärme x 53° beträgt		+ 0,64	+ 0,64	
Die des Ca(NO ₃) ₂		+ 1,03	+ 1,03	
Beim Lösen des NaNO ₃ (KNO ₃)				
werden frei :		+ 3,60	- 0,40	
Die gesamte Wärmetönung				
erreicht somit für -33° den				
Betrag von		+ 9,62	+ 5,22	Cal/Mol

Diese Wärmemenge wird wie oben erwähnt zur Temperatursteigerung, resp. zur Verdampfung von flüssigem Ammoniak gebraucht. Bei geschlossenem System ist die zu erwartende Temperaturerhöhung gleich dem Quotienten aus Gesamtwärmetönung durch die Summe aller Molekularwärmern. Für die Molekularwärmern der Lösungen wurden die Summen der Molekularwärmern der Salze und des Am-

moniake eingesetzt, ebenso für das Calciumchloridammoniakat. Die Ammoniakmenge berechnete ich so, dass die bei der Beschreibung der Umsetzungen erwähnten Nitratendkonzentrationen erreicht werden. Für Natriumnitrat ist der günstigste Wert 30 %, für Kaliumnitrat eine gesättigte Lösung, d. h. 9 %. Umgerechnet ergibt sich für die Lösung eines Mols Natriumnitrat $11\frac{2}{3}$ Mol Ammoniak, für 1 Mol Kaliumnitrat 56,5 Mol Ammoniak.

	NaNO ₃	KNO ₃
Molekularwärme des Nitrates :	0,012	0,012
„ des Ammoniaks :	0,165	0,848
„ des Calciumchlorid- ammoniakates	0,065	0,065
	0,242	0,925 Cal.

Zur Berechnung der Temperaturerhöhung werden die Wärmetönungen durch obige Zahlen dividiert.

	NaNO ₃	KNO ₃
Wärmetönung	9,62	5,22 Cal
Molekularwärmen	0,242	0,925 Cal
Temperaturerhöhung	+39,7°	+ 5,6°
Endtemperatur	+ 6,7°	-27,4°
Enddruck ca.	5,0	1,3 <u>Atm.</u>

Im offenen System verteilt sich die Wärme auf zwei Teile. Der erste, zur Erwärmung auf den höheren Siedepunkt, wird gleich berechnet wie vorstehend, der zweite ist nur von der Verdampfungswärme des Ammoniaks abhängig. Da die Menge des verdampfenden Ammoniaks 1 bis $1\frac{1}{2}$ Mol beträgt, so muss anfänglich eine um diesen Betrag grössere Ammoniakmenge zugegeben werden, damit am Schluss eine 30 %ige resp. gesättigte Lösung entsteht. Dies muss auch in der Berechnung berücksichtigt werden.

	NaNO ₃	KNO ₃
Siedepunktserhöhung	3,0°	0,3°
Zur Erwärmung um diesen Betrag benötigte Wärmemenge	0,795	0,282 Cal

	NaNO ₃	KNO ₃	
Zur Verdampfung restierende Wärmemenge	8,825	4,94	Cal
Bei einer Verdampfungswärme von 5,40 Cal für Ammoniak von -30° verdampft pro Mol Chlorid	1,63	0,91	Mol Ammoniak
Auf kg umgerechnet ergibt sich verdampfendes Ammoniak pro kg Chlorid, entsprechend	0,74	0,207	kg
	0,625	0,273	m ³ Ammoniak

Nach dieser Wärmebilanz wäre also die Umsetzung des Kaliumchlorids etwa doppelt so vorteilhaft wie diejenige des Natriumchlorids. Da jedoch im ersten Falle wegen der geringen Löslichkeit des Kaliumnitrats pro Mol Salz etwa 5 mal mehr Ammoniak zur Lösung verwendet werden muss, so wird durch das Verdampfen des Ammoniaks bei der Gewinnung des Salzes auch bei gutem Wärmeaustausch dieser Vorteil mehr als aufgehoben.

V. Zusammenfassung.

1) In vorliegender Arbeit wird eine Zusammenstellung der bisher über flüssiges Ammoniak publizierten Untersuchungen gegeben. Daraus geht hervor, dass die von verschiedenen Forschern durchgeführten Löslichkeitsbestimmungen nur in Ammoniak ohne Wasserzusatz unternommen worden waren.

2) Es wird eine verbesserte Methode angegeben für die Löslichkeitsbestimmung von Salzen, deren Löslichkeit temperaturabhängig ist. Für die Umsetzungen wurde eine besondere mit einer Filtriereinrichtung versehene Apparatur konstruiert.

3) Die Löslichkeit von Natriumchlorid in Ammoniak bei Wassergehalten von 0 bis 100 % wurde im Temperaturbereich von -40° bis $+25^{\circ}$ bestimmt. Dabei wurden unerwartete und bisher noch unbekannte Löslichkeitsverhältnisse festgestellt, die ihren Grund in der chemischen Verbindungsfähigkeit von Ammoniak und Wasser zu haben scheinen. Ferner wurden die Löslichkeiten von Kaliumchlorid, Natrium- und Kaliumnitrat bei 0° und bei verschiedenen Wassergehalten bestimmt. Es zeigten sich analoge Verhältnisse wie beim Natriumchlorid.

4) Die Abhängigkeit der Löslichkeit von Natriumchlorid in flüssigem Ammoniak durch Zusätze von Natriumnitrat wurde studiert für das Temperaturgebiet von -35° bis $+25^{\circ}$. Bei hohen Temperaturen nimmt die Löslichkeit des Chlorides proportional der zugesetzten Menge Nitrat ab. Hier verhält sich Ammoniak als ionisierendes Lösungsmittel. Bei tiefen Temperaturen dagegen wird die Dissoziationskraft des Ammoniaks zurückgedrängt, so dass trotz der gleichen Ionen der beiden Salze die Löslichkeit konstant bleibt oder nur sehr wenig abnimmt.

5) Weiterhin wurde die Umsetzung der Alkalichloride mit Calciumnitrat bei 0° in Abhängigkeit des Wassergehaltes und der zur Umsetzung benötigten Zeit untersucht. Dabei

konnte festgestellt werden, dass die Umsetzung mit Natriumchlorid technisch innert nützlicher Frist möglich ist. Beim Kaliumchlorid dauert die Reaktion infolge der Schwerlöslichkeit dieses Salzes viel länger. Vorteilhaft erweist sich in beiden Fällen ein Wasserzusatz von 15—20 %, da dadurch die Lösegeschwindigkeit und die Siedetemperatur erhöht werden und die Löslichkeit des Calciumchlorides bei diesen Wassergehalten noch so klein ist, dass sie nicht störend wirkt. Als geeignetste Temperatur für die Umsetzung des Natriumchlorides wurde -18° ermittelt. Diese Temperatur liegt nur ca. 5° oberhalb der Siedetemperatur der Lösung, sodass technisch der Prozess unter Atmosphärendruck durchgeführt werden könnte. Für Kaliumchlorid ergeben sich die besten Resultate, wenn bei höherer Temperatur, also unter Druck gearbeitet wird.

6) Es wurde die Bestimmung der Dampfdrücke der gesättigten Natriumchlorid- und Natriumnitratlösungen, sowie der Natriumnitratlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und bei wechselndem Wassergehalt vorgenommen. Daraus wurden die jeweiligen Siedepunkte ermittelt.

7) Es wurden die Wärmetönungen der beiden Reaktionen in flüssigem Ammoniak als Umsetzungsmedium berechnet und daraus die infolge der Reaktion eintretende Temperaturerhöhung, resp. die Menge des verdampfenden Ammoniaks abgeleitet.

VI. Literaturzusammenstellung.

Literatur zu A. Allgemeines über flüssiges Ammoniak.

- Abegg & Riesenfeld : Über das Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdrucks.
Z. physikal. Ch. **40** 84, (1902)
- Audrieth : Reaktionen in flüssigem Ammoniak. Fortschrittsbericht.
Z. angew. Ch. **45** 385, (1932)
- Bronn : Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel. (Verl. Springer, Berlin.)
- Chall & Doepke : Ein Kalorimeter zur Messung von Wärmetönungen in flüssigem Ammoniak.
Z. El. Ch. **37** 357, (1931)
- Davis, Olmstead & Lundstrum : Vapor pressure of Lithiumnitrate, Ammonia system. Am. soc. **43** 1575, (1921)
Vapor pressure of ammonia-salt solutions.
Am. soc. **43** 1780, (1921)
- Elsey : The alkyl-amines as solvents.
Am. soc. **42** 2080, (1920)
- Fernelius & Johnson : Liquid ammonia as a solvent and the ammonia-system of compounds.
Journ. chem. Education **5** No. 6 (1928) ff.
- Franklin : The ammono carbonic acids.
Am. soc. **44** 486, (1922)
Systems of acids, bases and salts.
Am. soc. **46** 2137, (1924)
- Frenzel : Über einige Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks.
Z. El. Ch. **6** 477, 485, 499, (1900)
- Fredenhagen : Löslichkeitsprodukte anorganischer Salze in flüssigem Ammoniak.
Z. anorg. Ch. **186** 1, (1930)
- Garner & Gillbe : The ionisation of aromatic nitro-compounds in liquid ammonia. I. Soc. **127** 1227, (1925)
II. Soc. **131** 2889, (1928)
- Ipatieff, Teodorovitsch & Druschina-Artemovitsch : Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Wasser und Ammoniak.
Z. anorg. Ch. **216** 66, (1934)
- Jänecke : Über das System Wasser, Kohlensäure und Ammoniak.
Z. El. Ch. **35** 716, (1929)
Z. El. Ch. **36** 645, (1930)
Z. El. Ch. **38** 9, (1932)

- Johnson : Nitrogen compounds of germanium.
Am. soc. **52** 5160, (1930)
- Kraus & Bray : A general relation between the concentration and the conductance of ionized substances in various solvents.
Am. soc. **35** 1315, (1913)
- Kraus & Zeitfuchs : The equilibrium in liquid mixtures of ammonia and xylene.
Am. soc. **44** 1249, (1922)
- Kraus & Ridderhof : Heats of solution and heats of reaction in liquid ammonia.
Am. soc. **56** 79, (1934)
- Patscheke : Die Löslichkeit des Kochsalzes in flüssigem Ammoniak.
Z. physikal. Ch. **163** 340, (1933)
- Peters : Thermostat für tiefe Temperaturen.
Chem. Fabrik **7** 47, (1934)
- Reihlen & Nestle : Neue Erklärung der cis-trans Isomerie der Platosalze.
A. **447** 211, (1926)
Molekulargewichtsbestimmungen in flüssigem Ammoniak.
B. **59** 1159, (1926)
- Ruff & Hecht : Über das Sulfammonium.
Z. anorg. Ch. **70** 49, (1911)
- Rupert : The solid hydrates of ammonia.
Am. soc. **31** 866, (1909)
- Schattenstein & Monosohn : Die Bestimmung des Molekulargewichts von in verflüssigtem Ammoniak gelösten Verbindungen bei Zimmertemperatur.
Z. physikal. Ch. **165** 147, (1933)
- Schmid & Becker : Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen mit flüssigem Ammoniak.
B. **58** 1968, (1925)
- Smith : The conductivity of acids and salts in liquid ammonia.
Am. soc. **49** 2162, (1927)
- Smits & Postma : Über die Verbindungen von Ammoniak und Wasser.
Z. anorg. Ch. **71** 250, (1911)
- Stock & Pohland : Molekulargewichtsbestimmungen mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel.
B. **58** 657, (1925)
- Zintl & Neumayr : Über die Funktion der Chinhydronelektrode in flüssigem Ammoniak.
B. **63** 237, (1930)

Literatur zu B. Metallösungen in flüssigem Ammoniak.

- Bond & Stephens : Systems formed by certain tetrahalides.
Am. soc. 51 2910, (1929)
- Franklin : Reactions in liquid ammonia.
Am. soc. 37 2279, (1915)
- Gibbs : Boiling-points of NH_3 , CH_3NH_2 , CICH_3 , SO_2 .
Am. soc. 27 851, (1905)
- Gilbert, Scott, Zimmerli & Hansley : Sodium.
Ind. & eng. Chem. 25 738, (1933)
Chem. Fabrik 6 427, (1933)
- Griengl & Steyskal : Über das Leitvermögen und die Löslichkeitsverhältnisse in den beiden ternären Systemen Na-K- NH_3 und Na-Li- NH_3 zwischen -40° und -70° .
Monatshefte 63 394, (1934)
- Johnson & Meyer : Density of solutions of sodium, potassium and sodium bromide in liquid ammonia.
Am. soc. 54 3621, (1932)
- Kraus : Solutions of metals in non-metallic solvents.
I. General properties of solutions of metals in liquid ammonia. Am. soc. 29 1557, (1907)
II. On the formation of compounds between metals and ammonia. Am. soc. 30 653, (1908)
III. The apparent molecular weight of sodium dissolved in liquid ammonia. Am. soc. 30 1197, (1908)
- Kraus : Conductance of alkalimetals in liquid ammonia.
Am. soc. 43 749, (1921)
- Kraus & Lucasse : Conductance of concentrated solutions of Na and K in liquid ammonia.
Am. soc. 43 2529, (1921)
The resistance temperature coefficient of concentrated solutions of Na in liquid ammonia.
Am. soc. 44 1941, (1922)
- Kraus & Johnson : The metal ammoniums.
Am. soc. 47 725, (1925)
- Kraus, Carney & Johnson : The density of solutions of sodium in liquid ammonia. Am. soc. 49 2206, (1927)
- Ruff & Geisel : Über die Natur der sog. Metallammoniumverbindungen.
B. 39 828, (1906)
- Zintl, Goubeau & Dullenkopf : Salzartige Verbindungen und intermetallische Phasen des Na in flüssigem Ammoniak.
Z. physikal. Ch. 154 1, (1931)

Literatur zu C. Ammoniakate.

- Biltz & Hansen : Über Ammoniakate der Alkalimetallhalogenide.
Z. anorg. Ch. **127** 1, (1923)
- Biltz : Über das Vermögen kristallisierter Salze, Ammoniak zu binden.
Z. anorg. Ch. **130** 93, (1923)
- Biltz & Rahlfs : Über Reaktionsermöglichung durch Gitterweitung
und über Ammoniakate der Fluoride.
Z. anorg. Ch. **166** 351, (1927)
- Friedrichs : Über kritische Erscheinungen in binären Systemen.
Z. anorg. Ch. **84** 373, (1914)
- Friedrichs : Ammonate als binäre Systeme.
Z. anorg. Ch. **116** 141, (1921)
- Gillespie & Lurie : Vapor pressures and latent heats for the system
 $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3 - \text{BaCl}_2 - \text{NH}_3$.
Am. soc. **53** 2978, (1931)
- Gillespie & Gerry : Densities and partial molal volumes of ammonia,
for the amines of Ca and Ba- Cl_2 .
Am. soc. **53** 3962, (1931)
- Hüttig : Über die Ammoniakate der Calciumhalogenide.
Z. anorg. Ch. **123** 31, (1922)
- Kendall & Davidson : Addition compounds of ammonia with the am-
monium halides. Am. soc. **42** 1141, (1920)
- Ley & Wiegner : Über metastabile Zustände bei Reaktionen zwischen
gasförmigen und festen Stoffen.
Z. El. Ch. **11** 585, (1905)
- Noyes & Westbrook : Neue Methoden zur Dampfdruckbestimmung
von Hydraten. Am. soc. **43** 726, (1921)
- Peters : Die Gültigkeit der Wernerschen Theorie der Nebervalenzen
für das Gebiet der Ammoniakate.
Z. anorg. Ch. **77** 137, (1912)
- Seward : A distribution method for the determination of the dissocia-
tion pressures of salt ammoniates.
Am. soc. **54** 4598 (1932)
- Spacu & Spacu : Über die Existenz der Doppelsalzammoniakate.
Z. anorg. Ch. **217** 80, (1934)
- Wilson : Determination of vapor pressure of salt-hydrates.
Am. soc. **43** 704, (1921)

Literatur zu D. Löslichkeit in flüssigem Ammoniak.

- Abe & Hara : The solubility of sodium chloride and the saturated vapor pressure of the solution in liquid ammonia.
J. soc. chem. ind. Japan (suppl.) **36** 557 B, (1933)
- Franklin : Reaktionen in flüssigem Ammoniak.
Z. anorg. Ch. **46** 1, (1905)
- Franklin : Reactions in liquid ammonia.
Am. soc. **27** 820, (1905)
- Halla & Hirschko : Zur Kenntnis des Systems Ammoniumnitrat-Ammoniak. Z. anorg. Ch. **127** 137, (1923)
- Hunt : Liquid ammonia as a solvent.
I. The solubility of inorganic salts at 25°. Am. soc. **54** 3509, (1932)
- Hunt & Boncyk : II. The solubility of inorganic salts at 25°. Am. soc. **55** 3528, (1933)
- Johnson & Krumboltz : Über die Löslichkeit einiger anorganischer Salze in flüssigem Ammoniak.
Z. physikal. Ch. **167** 249, (1933)
- Johnson & Wheatley : Reaktionen in flüssigem Ammoniak.
I. Sulfide des Germaniums.
Z. anorg. Ch. **216** 273, (1934)
- Kameyama & Kurosawa & Miki : Production of sodium carbamate from sodium nitrate in liquid ammonia.
J. soc. chem. ind. Japan (suppl.) **36** 165 B, (1933)
- Kameyama & Yagi : Flüssiges Ammoniak und Natriumnitrat.
C. I 1552, (1929) (Auszug)
- Kuriloff : Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Ammoniak und Ammonnitrat. Z. physikal. Ch. **25** 107, (1898)
- Linhard & Stephan : Über die Löslichkeit anorganischer Verbindungen in flüssigem Ammoniak.
I. Z. physikal. Ch. **163** 185, (1933)
II. Z. physikal. Ch. **167** 87, (1933)
- Patente : D.R.P. 406 294 (1922) BASF. C. I 425 (1925)
D.R.P. 529 601 (1929) BASF. C. II 1728 (1931) Durchführung doppelter Umsetzungen in flüssigem Ammoniak.
E.P. 303 366 (1927) J.G. Ausfällung von Metallsalzen durch flüssiges Ammoniak. C. I 3024, (1929)
F.P. 730 759 (1931) J.G. Verfahren zur Durchführung von Reaktionen in flüssigem Ammoniak. C. II 3929, (1932)

- Patscheke : Die Löslichkeit des Kochsalzes in flüssigem Ammoniak.
Z. physikal. Ch. **163** 340, (1933)
- Schattenstein & Monosohn : Die Löslichkeit von Kaliumnitrat in
verflüssigtem Ammoniak.
Z. anorg. Ch. **207**, 204, (1932)
- Scherer : Solubility of salts in liquid ammonia.
Am. soc. **53** 3694, (1931)
- Uemura, Abe & Hara : Conversion of NaCl into sodium carbamate
and preparation of Na_2CO_3 from sodium carbamate.
J. soc. chem. ind. Japan (suppl.) **35** 365 B,
(1932)
-

Bildungsgang.

Ich wurde am 29. Juni 1910 in Rüti, Kt. Zürich, geboren. Dort und in Trasadingen, Kt. Schaffhausen, besuchte ich die Elementar-, in Unter-Hallau die Realschule und hierauf während $3\frac{1}{2}$ Jahren die realistische Abteilung der Kantonsschule in Schaffhausen. Dasselbst bestand ich im Herbst 1929 die Maturitätsprüfung.

Nach anschliessendem siebensemestrigem Studium an der chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule erwarb ich mir daselbst im Frühjahr 1933 das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Hierauf begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer vorliegende Arbeit und schloss dieselbe im April 1934 ab.

Zürich, 22. April 1934.

Emil Schmid.