

Bildung und Zersetzung von Mischkrystallen zwischen Alkalinitraten und -Nitriten.

Von

G. BRUNI und D. MENEGHINI.

Mit 1 Figur im Text.

Natriumnitrat und Natriumnitrit.

Der eine von uns hat vor mehreren Jahren nachgewiesen, daß einige organische Nitroverbindungen mit den entsprechenden Nitroso-derivaten feste Lösungen bilden.¹ Dieser Befund wurde etwas später von JÄGER bestätigt;² dieser Forscher fand nämlich, daß zwei der obenerwähnten Verbindungen, p-Nitro- und p-Nitroso-dimethylamin auch krystallographisch isomorph sind. Bei dieser Gelegenheit wurde die Vermutung ausgesprochen, daß diese Fähigkeit, Mischkrystalle zu liefern, sich auch zwischen anorganischen Salpeter- und salpetrigsauren Salzen wiederfinden sollte.

Die vorliegende Untersuchung wurde nun unternommen, um die Richtigkeit dieser Vermutung zu prüfen.

1. Bildung der Mischkrystalle aus den Schmelzen.

Da aus mehreren Arbeiten, besonders aber aus denen von TAMMANN und von KURNAKOW und deren Schüler, bekannt ist, daß die Neigung, feste Lösungen zu bilden, mit steigender Temperatur zunimmt, so erschien es ratsam, zuerst mit geschmolzenen Salzgemischen zu arbeiten.

Zu diesem Zweck waren die unzersetzt schmelzbaren Alkalisalze besonders geeignet. Hier werden die Versuche mit den Natriumsalzen beschrieben; eine zweite Abhandlung wird den Kaliumsalzen gewidmet werden.

Das hierzu gebrauchte Natriumnitrat war reinstes KAHLBAUMSches Präparat. Für den Nitrit haben wir wegen der Schwierigkeit, dieses Salz rein zu erhalten, Präparate verschiedener Herkunft geprüft.

¹ BRUNI und CALLEGARI, *Rend. Accad. Lincei* 1904 II, 567; *Gazz. chim.* 34 (1904), 246.

² Verh. Akad. Wetensch. Amsterdam 1905, 360.

Als bestes war ein Präparat in kleinen losen Krystallen der Firma Carlo Erba in Mailand, welches besonders für uns hergestellt worden war, gefunden und angewandt.

Dasselbe war vollkommen neutral und enthielt 98.5% NaNO_2 ; der Rest, von verschwindenden Spuren Chlorid abgesehen, war nur Nitrat. Selbstverständlich wurde jedesmal die entsprechende Umrechnung in der Konzentration der verschiedenen Gemische eingeführt.

Die Erstarrungspunkte wurden in der üblichen Weise durch Ermittlung der Abkühlungskurven bestimmt. Als Meßapparate dienten ein Thermoelement Platin/Platin-Rhodium von Heraeus und ein Galvanometer von Siemens und Halske.

Als Schmelzpunkt des reinen Natriumnitrats wurde 312° gefunden mit unerheblichen Differenzen von den früheren zuverlässigeren Bestimmungen.¹

Unser 98.5%iges Natriumnitrit erstarrte bei 281.5° ; aus der Kurve läßt sich als Schmelzpunkt des reinen NaNO_2 ca. 284° extrapolieren. DIVERS hatte 271° gefunden.²

Aus der Form der Abkühlungskurven, sowie aus dem allgemeinen Verlauf des Erstarrungsdiagramms geht mit Sicherheit hervor, daß sich aus den Schmelzen Mischkrystalle abscheiden. In der untenstehenden Tabelle geben wir die Temperaturen wieder, bei welchen die Erstarrung beginnt. Das Ende der Erstarrung kann aus der Abkühlungskurve nicht deutlich genug entnommen werden. Ein Halten bei einem Eutektikum ist bei keiner Mischung zu beobachten.

Wie aus der Figur leicht ersichtlich ist, zeigt die Erstarrungskurve keinen eutektischen Punkt, wohl aber ein sehr flaches Minimum, ungefähr bei 50 Gewichtsprozent.

Die Kurve zeigt ferner bei 37 Gewichtsprozent NaNO_3 einen deutlichen Knick; sie gehört somit nicht dem einfachen Typus III von ROOZEBOOM an. Die Anwesenheit dieses Knickes beweist somit

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik-Chem. Tabellen, 3. Aufl., S. 279.

² *Journ. Chem. Soc.* 99 I, (1898), 222. In einem Referat im *Chem. Centrbl.* 1899 I, 98, ist durch Schreib- oder Druckfehler 213° angegeben. Es ist ebenso merkwürdig wie bedauerlich, daß dieser Irrtum sich in der 3. Auflage der LANDOLT-BÖRNSTEIN'schen Tabellen (S. 279), sowie in den drei neuesten deutschen Handbüchern der anorganischen Chemie fortgepflanzt hat. Siehe DAMMER, (Bd. IV, S. 443), ABEKG, (Bd. II 1, S. 280), GMELIN-KRAUT, neue Aufl. (Bd. II 1, S. 303). Und alle zitieren doch die Originalabhandlung (!).

Tabelle 1.

Nr.	Gewichtsproz. in 100 Tln. Schmelze		Temp. des
	NaNO ₂ (100.00)	NaNO ₃ (0.00)	Erstarrungsbeginnes (284°) ¹
1	98.5	1.5	281.5
2	96.05	3.95	278
3	93.6	6.4	274
4	88.65	11.35	267
5	83.7	16.3	259
6	78.8	21.2	251
7	68.95	31.05	233
8	64.00	36.00	226
9	59.1	40.9	224.5
10	56.65	43.35	224
11	54.2	45.8	223
12	51.7	48.3	222
13	49.25	50.75	221.5
14	46.8	53.2	223
15	44.35	55.65	225
16	41.9	58.1	230
17	39.4	60.6	235
18	29.55	70.45	249
19	19.7	80.3	267
20	9.85	90.15	288
21	4.93	95.07	297
22	0.00	100.00	312

das Vorhandensein einer Lücke in der Zusammensetzung der Mischkrystalle.

Es war nun nötig, die Zusammensetzung der festen Lösungen zu ermitteln, welche sich aus den verschiedenen Schmelzen abscheiden. Da nun die betreffende Kurve auf thermische Weise, wie oben gesagt, sich nicht deutlich ableiten liefs, so blieb nur die direkte Analyse der sich abscheidenden Krystalle übrig. Dieselbe wurde mittels Anwendung des von VAN EYCK² beschriebenen Apparates ausgeführt. In der abgeschiedenen Krystallmasse wurde das Nitrit nach PICCINI, d. h. volumetrisch durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Folgende Tabelle gibt die hiermit gewonnenen Ergebnisse wieder.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs die Schmelze, welche sich rechts des Minimums befinden, Mischkrystalle abscheiden, die reicher an NaNO₃ als die entsprechenden Schmelzen sind; die-

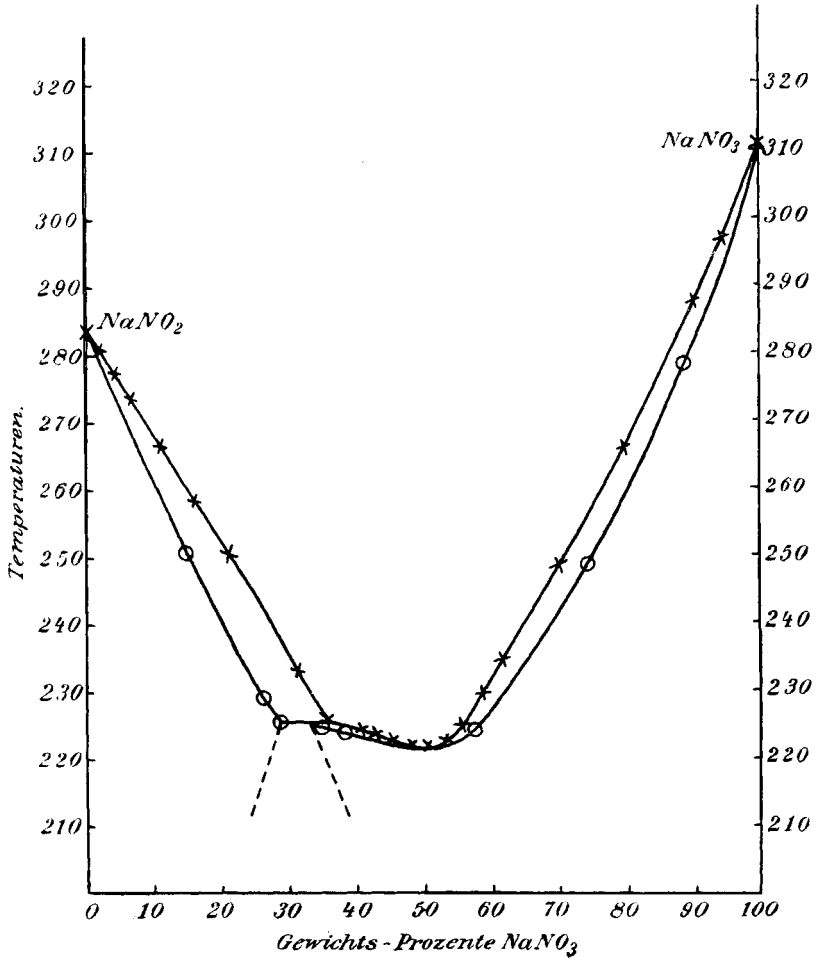
¹ extrapoliert.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 430.

Tabelle 2.

Nr.	Gewichtsprozent NaNO_3	
	in der Schmelze	in den Mischkristallen
1	21.2	14.7
2	33.5	26.0
3	36.0	29.2
4	38.4	35.1
5	43.35	38.3
6	55.65	56.0
7	70.45	74.4
8	85.2	88.15

jenigen, welche links des Minimums liegen, liefern dagegen feste Lösungen, welche ärmer an NaNO_3 als die Schmelze sind.



Es resultiert ferner, daß dem Knicke tatsächlich eine ziemlich ausgedehnte Mischungslücke im Krystallzustande entspricht; diese Lücke reicht ungefähr von 29.5—35 Gewichtsprocente NaNO_3 .

Es existieren somit zwei Reihen von festen Lösungen:

- a) Mischkrystalle vom Nitrattypus von 0—29.5% NaNO_3 ;
- b) „ „ „ Nitrittypus „ 35—100% NaNO_3

Das Zustandsdiagramm besteht aus zwei Kurvenästen. Derjenige, welcher vom Schmelzpunkt des Nitrats ausgeht, sinkt zunächst und zeigt bei 50% und 221.5° ein Minimum, um endlich wieder aufzusteigen. Bei 37% und 225.5° schneidet sie unter einem stumpfen Winkel den zweiten Ast, welcher von dem Schmelzpunkt des Nitrits herabsteigt.

Dieses Kurvenbild, deren Möglichkeit die Theorie voraussieht, war bei binären Systemen bisher nicht beobachtet worden. Ein solches wurde zwar neulich von TAMMANN und VOGEL¹ gefunden, jedoch bei ternären Gemischen, nämlich bei Eisen-Vanadin-Siliciumlegierungen, welche einen konstanten Gehalt von 7.5% Si besitzen.

2. Zersetzung der Mischkrystalle bei niedriger Temperatur.

Wir wollten nunmehr feststellen, ob die Mischkrystalle sich auch bei niedriger Temperatur, d. h. aus gemischten wässerigen Lösungen bilden können.

Zu diesem Zweck haben wir fünf mechanische Gemenge bereitet, welche 10, 30, 50, 70, 90 Gewichtsprocente NaNO_3 enthielten; dann lösten wir ein gewisses Quantum von jeder dieser Gemengen in einer überschüssigen Menge Wasser und überließen die klaren Lösungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur der freiwilligen Verdunstung.

Die ersten aus jeder Lösung ausgeschiedenen Krystalle wurden getrennt, getrocknet und analysiert. Die beiden ersteren Lösungen (10 und 30% NaNO_3) lieferten Krystalle, die sich bei der Analyse als reines Natriumnitrit erwiesen; die zwei letzteren (70 und 90% NaNO_3) gab dagegen Krystalle von reinem Nitrat. Aus der Lösung schied sich mit 50% ein grobes Gemenge aus beiden Salzen ab.

Da es somit festgestellt worden war, daß bei niedrigerer Temperatur die Mischkrystalle sich nicht bilden, so war anzunehmen, daß die aus der Schmelzen abgeschiedenen sich beim Abkühlen zer-

¹ *Z. anorg. Chem.* 58 (1908), 73.

setzen würden. Ein ähnlicher Fall ist besonders eingehend von KURNAKOW und ŽEMCŽUŽNY¹ bei den Kalium- und Natrium-Haloid-salzen untersucht worden.

Es hatte sich dabei herausgestellt, daß die Lösungswärme in Wasser der rasch abgekühlten Mischkrystalle von dem mechanischen Gemenge derselben Zusammensetzung sehr verschieden war. Die Differenz stellt natürlich die (negative) Bildungswärme der festen Lösung dar. Analoge Versuche haben wir in unserem Fall ausgeführt.

Wir brauchten einen Wassercalorimeter, wobei man jedesmal 350 g Wasser nahm; das Wasseräquivalent des Calorimeters usw. betrug 42 g. Bei jedem Versuche wurden ungefähr 4 g Salz oder Salzgemisch gelöst. Unsere Ergebnisse haben wir immer auf 100 g gelösten Stoffes umgerechnet.

Zuerst bestimmten wir die Lösungswärme der einzelnen Salze. Diejenige des Natriumnitrats war schon von THOMSEN² gemessen worden und zu -5.030 Cal. auf 1 Mol NaNO_3 in 200 Mol H_2O , oder -5.917 Cal. auf 100 g Salz gefunden.

In drei Bestimmungen fanden wir: -6.046 , -6.043 , -6.049 Cal. Mittelwert: $-6.046 (\pm 3)$ Cal.

Für unser 98.5%iges Natriumnitrit bestimmten wir in drei Versuchen: -5.415 , -5.423 , -5.405 Cal. Mittelwert: $-5.411 (\pm 7)$ Cal.

Wir stellten dann fein pulverisierte mechanische Gemenge der zwei Salze zu 50 Gewichtsprozente her; wir wählten dieses Verhältnis, weil es dem Temperaturminimum entspricht, und somit Verwickelungen bei der Erstarrung ausgeschlossen sind, da hier die Mischkrystalle einheitlich ausfrieren.

In sechs Versuchen bestimmten wir folgende Lösungswärme: -5.655 , -5.685 , -5.713 , -5.704 , -5.734 , -5.701 Cal. Mittelwert: $-5.699 (\pm 19)$ Cal., was dem Mittel der zwei für die reinen Salze oben gefundenen Werte sehr nahe entspricht.

Die Bestimmung der Lösungswärme der Mischkrystalle geschah wie bei KURNAKOW und ŽEMCŽUŽNY. Die Schmelze war bis zur beginnenden Erstarrung in einem Platintiegel langsam abgekühlt, dann in einer flachen Platinschale, welche in Schnee stand, abgegossen. Die auf diese Weise abgeschreckte Masse war rasch pulverisiert und sehr sorgfältig von dem Einfluß der Feuchtigkeit

¹ *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 186.

² *Thermochemistry*, London 1908, S. 49.

bewahrt. Die Messung der Lösungswärme fand ca. 30 Minuten nach der Erstarrung statt.

Bei fünf Versuchen fanden wir: -5.274 , -5.366 , -5.282 , -5.289 , -5.291 . Mittelwert: -5.300 Cal.

Der Unterschied von der Lösungswärme der mechanischen Gemenge beträgt somit rund -400 Cal; dieser Wert stellt die Bildungswärme der festen Lösungen dar.

Es wurden sodann folgende Versuche angestellt, um die Zersetzungsgeschwindigkeit der Mischkrystalle zu ermitteln:

I. Die Schmelze wurde zuerst langsam bis zum vollständigen Festwerden, dann rasch abgekühlt; nach 30 Minuten gemessen, wurde die Lösungswärme von -5.474 Cal. gefunden.

II. Die Schmelze wurde bei Zimmertemperatur sehr langsam abgekühlt; nach $3\frac{1}{2}$ Stunden gemessen: -5.545 Cal.

Unter diesen Bedingungen erleiden somit die festen Lösungen wohl eine partielle, aber nicht vollständige Entmischung.

III. Ein Teil der plötzlich abgekühlten Mischkrystalle, welche bei sofortiger Messung -5.291 ergeben hatten, wurden im Exsiccator 6 Tage aufbewahrt. Die Lösungswärme wurde nach dieser Zeit zu -5.683 gefunden. Der Grenzwert der groben Gemenge war somit fast erreicht.

IV. Um den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Entmischung zu untersuchen, haben wir folgendermaßen experimentiert: Eine abgeschreckte Krystallmasse wurde während etwa $\frac{1}{4}$ Stunde an der freien Luft eines feuchten Tages stehen gelassen, dann gepulvert, wieder getrocknet und nach (im ganzen) 6 Stunden geprüft. Als Lösungswärme ergab sich in zwei Messungen: -5.675 , -5.715 Cal. Der Grenzwert ist auch hier erreicht. Die Feuchtigkeit beschleunigt somit die Entmischung.

Padova, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1909.
