

# Über Gleichgewichte im System $NH_4NO_3 + AgNO_3$ .

Von

Jan von Zawidzki.

(Mit einer Figur im Text.)

Im Anschluss an die Untersuchungen von van Eyk<sup>1)</sup>, Reinders<sup>2)</sup>, Hissink<sup>3)</sup>, Steger<sup>4)</sup>, Boks<sup>5)</sup> und Usow<sup>6)</sup>, welche eine experimentelle Prüfung der theoretischen Betrachtungen von Bakhuis Roozeboom<sup>7)</sup> über Bildung und Umwandlung von Mischkristallen bezweckten, hatte ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Bakhuis Roozeboom das System  $NH_4NO_3 + AgNO_3$  in Angriff genommen.

Die leitenden Gesichtspunkte dieser Untersuchung waren folgende. Der so vorzeitig unserer Wissenschaft entrissene holländische Forscher Retgers<sup>8)</sup>, welcher sich mit den isomorphen Beziehungen der Salze der Alkalimetalle am eingehendsten beschäftigt hatte, ist hinsichtlich der Nitrate des Ammoniums und Silbers zu nachstehenden Schlüssen gekommen: Die verhältnismässig gute Übereinstimmung der Achsenverhältnisse<sup>9)</sup> der rhombischen Kristalle dieser beiden Salze liess auf einen vollkommenen Isomorphismus derselben schliessen. Dagegen deutete der auffallend grosse Unterschied ihrer Molekularvolumina<sup>10)</sup> auf kompliziertere Verhältnisse, die auch tatsächlich gefunden wurden. Denn erstens erwiesen sie sich nicht direkt isomorph, sondern isodimorph und

<sup>1)</sup> Über das System  $KNO_3 + TlNO_3$ : Diese Zeitschr. **30**, 430 (1899).

<sup>2)</sup> Über das System  $HgJ_2 + HgBr_2$ : Diese Zeitschr. **32**, 492 (1900).

<sup>3)</sup> Über die Systeme  $KNO_3 + NaNO_3$  und  $NaNO_3 + AgNO_3$ : Diese Zeitschr. **32**, 537 (1900).

<sup>4)</sup> Über das System  $HgJ_2 + AgJ$ : Diese Zeitschr. **43**, 595 (1903).

<sup>5)</sup> Über das System  $NH_4NO_3 + TlNO_3$ : A. J. Boks, Mengkristallen van Ammoniumnitrat en Thalliumnitrat. Dissert. Amsterdam 1902, 64 S.

<sup>6)</sup> Über das System  $KNO_3 + AgNO_3$ : Unveröffentlichte Untersuchung.

<sup>7)</sup> Diese Zeitschr. **30**, 385. 413 (1899).

<sup>8)</sup> Diese Zeitschr. **4**, 593 (1889).

<sup>9)</sup> Dieses Achsenverhältnis beträgt für:  $NH_4NO_3$  0.5834 : 1 : 0.736,  
 $AgNO_3$  0.5302 : 1 : 0.726.

<sup>10)</sup> Diese Molekularvolumina betragen für  $NH_4NO_3 = 46.4$ , für  $AgNO_3 = 39.1$ .

dazu nur in sehr beschränktem Masse miteinander mischbar<sup>1)</sup>. Zweitens bildeten sie ein wohldefiniertes Doppelsalz von der Zusammensetzung  $NH_4NO_3 \cdot AgNO_3$ <sup>2)</sup>.

Obwohl das gleichzeitige Zustandekommen des Isodimorphismus und einer Doppelverbindung nach dem von Retgers<sup>3)</sup> selbst so eifrig vertretenen Prinzip, dass sich „Mischung und Bindung gegenseitig ausschliessen“, wenig glaubwürdig erschien, so war es trotzdem lohnenswert, diese Frage näher zu untersuchen, um so mehr, da das Auftreten von Doppelverbindungen neben Mischkristallen bereits in einigen Fällen mit Sicherheit festgestellt wurde.

So ist es Adriani<sup>4)</sup> zuerst gelungen, die Ausscheidung einer raze-mischen Verbindung aus der kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen der beiden Kampferoxime nachzuweisen. Später beobachteten Heycock und Neville<sup>5)</sup> die Bildung einer Verbindung  $Cu_3Sn$  aus den homogenen Mischkristallen des Kupfers und Zinns, und kürzlich veröffentlichte Steger<sup>6)</sup> eine ausführliche Untersuchung über die Umwandlung der Mischkristalle des  $AgJ$  und  $HgJ_2$  in die Doppelverbindung  $HgJ_2 \cdot 2AgJ$ .

Hätte man also die Beobachtungen von Retgers bestätigt gefunden, was leider nicht der Fall war, so konnte durch ein eingehenderes Studium der Gemische der fraglichen Nitate eine weitere Einsicht in die Mannigfaltigkeit der hier obwaltenden Verhältnisse gewonnen werden.

**Untersuchungsverfahren.** Das von E. Merck in Darmstadt bezogene und als „purissimum“ bezeichnete Ammoniumnitrat wurde ohne weitere Reinigung angewandt, nachdem man es mehrere Stunden bei  $105^\circ$  getrocknet hatte. Es zeigte einen konstanten Erstarrungspunkt und einen Schmelzpunkt von  $168^\circ$  7).

Das käufliche Silbernitrat wurde dagegen nach dem Verfahren von Hissink zunächst geschmolzen, in wenig Wasser aufgelöst, filtriert, zur Trockene eingedampft, und vor Licht geschützt, mehrere Stunden bei  $110^\circ$  getrocknet. Sein Schmelzpunkt war  $208.8^\circ$  gegen  $208.6^\circ$  von Hissink<sup>8)</sup>.

1) Die Mischbarkeit soll sich höchstens auf Bruchteile eines Prozentes der einen Komponente erstrecken.

2) Dieses Doppelsalz wurde zuerst von Ditte (Compt. rend. **101**, 878. 1885) dargestellt und analysiert.

3) Diese Zeitschr. **15**, 529 (1894).

4) Diese Zeitschr. **33**, 474 (1900).

5) Proc. Roy. Soc. **69**, 320 (1901).

6) Diese Zeitschr. **43**, 595 (1901).

7) Boks, loc. cit., findet den Schmelzpunkt des  $NH_4NO_3 = 165.2^\circ$ .

8) Loc. cit.

Die Untersuchung der Gemische dieser beiden Nitrate geschah ausschliesslich nach der von Bellati und Romanese<sup>1)</sup> ausgearbeiteten und darauf im Amsterdamer Laboratorium von van Eyk und andern vervollkommenen thermometrischen Methode, wobei ich mich des so handlichen von van Eyk beschriebenen Erhitzungsapparats bediente. Die Einzelheiten der Bestimmungen können übergangen werden, da dieselben bereits in den anfangs zitierten Arbeiten zu finden sind. Nur einige allgemeine Bemerkungen über die Methode selbst möchte ich nicht unterlassen.

Ausgezeichnet durch ihre ausserordentliche Einfachheit und die Freiheit der Handhabung, lässt sie sich bequem und sicher zur genauern Bestimmung aller ausgezeichneten Temperaturen verwenden. So kann man die Erstarrungstemperaturen durch geeignete Wahl der Abkühlungsgeschwindigkeit, Durchmischen der Schmelzen und Impfen derselben stets mit einer Genauigkeit von einigen Zehntelgraden reproduzieren. Schwieriger stellen sich manchmal die Bestimmungen der eutektischen Punkte heraus, denn die Schmelzen lassen sich dabei nicht Durchrühren, und bedeutende Überschreitungen dieser Temperaturen kommen regelmässig vor. Man führe deshalb diese Bestimmungen stets abwechselnd bei steigender und fallender (impfen!) Temperatur aus, wobei die Badtemperatur um  $10-15^\circ$  über oder unter der gesuchten eutektischen Temperatur gehalten wird.

Am schwierigsten gestaltet sich bekanntlich die Bestimmung der verschiedenen Umwandlungstemperaturen, denn wegen geringer Wärmefönungen der untersuchten Prozesse treten die Verzögerungserscheinungen in den Abkühlungs- und Erwärmungskurven wenig deutlich hervor. Dazu verlaufen diese Prozesse manchmal sehr langsam, und es stellen sich bei ihnen leicht Überschreitungserscheinungen ein. Deswegen ist es ratsam, diese Bestimmungen stets mit grössern Substanzmengen (4—10 g) und dazu bei steigender Temperatur auszuführen. Ich verfuhr meistens auf folgende Weise: das einen Tag vor der Ausführung des Versuches zusammengeschmolzene Gemisch wurde fein pulverisiert, das Pulver in ein dünnwandiges Probierröhrchen eingebracht, zusammengepresst, in dasselbe das Quecksilbergefäss eines kleinen Anschützschens Thermometers fest eingesteckt und das Ganze in das Wärmebad getan, dessen Temperatur konstant  $10^\circ$  oberhalb der zu bestimmenden Umwandlungstemperatur gehalten wurde. Dieses Verfahren führt schneller und vielleicht auch sicherer zum Ziele als die umständ-

<sup>1)</sup> Atti dell' Istituto Veneto (6) 3, 653 (1885); (6) 4, 1395 (1886).

lichen Methoden von Bellati und Lussana<sup>1)</sup> und Rothmund<sup>2)</sup>. Als Wärmebad kann man den van Eykschen Apparat benutzen, denn seine Temperatur lässt sich durch einfache Flammenregulierung mehrere Stunden lang bis auf 0.2° konstant halten.

Experimentelle Daten. In der angegebenen Art und Weise hatte ich mit kleinen Anschützschens Thermometern, die in 0.2° geteilt und mit einem Normalthermometer verglichen waren, folgende Erstarrungs- und Umwandlungstemperaturen beobachtet, welche das Mittel von wenigstens zwei bis fünf einzelnen, meistens auf 0.2° miteinander übereinstimmenden Bestimmungen darstellen.

## Erstarrungstemperaturen.

| Mol-% $AgNO_3$ | Temperatur | Mol-% $AgNO_3$ | Temperatur |
|----------------|------------|----------------|------------|
| 0.00           | 167.8°     | 53.58          | 113.8°     |
| 5.08           | 154.6      | 57.99          | 123.8      |
| 8.66           | 145.0      | 60.71          | 130.2      |
| 16.77          | 124.2      | 64.65          | 139.4      |
| 20.27          | 118.8      | 71.53          | 153.7      |
| 24.52          | 111.5      | 75.53          | 161.4      |
| 27.46          | 105.7      | 78.05          | 166.3      |
| 34.92          | 105.2      | 84.76          | (180.3)    |
| 39.92          | 107.4      | 90.63          | 191.8      |
| 45.32          | 109.3      | 95.23          | 200.6      |
| 50.00          | 109.6      | 100.00         | 209.0      |
| 50.42          | 109.5      |                |            |

## Erste eutektische Linie.

| Mol-% $AgNO_3$ | 13.67 | 20.27 | 24.52 | 27.46 | 34.92 | 39.92          |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| Temperatur     | 101.1 | 100.9 | 101.5 | 100.8 | 101.4 | 101.5 = 101.5. |

## Zweite eutektische Linie.

| Mol-% $AgNO_3$ | 53.58 | 57.99 | 60.71 | 64.65 | 71.53 | 78.05          |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| Temperatur     | 109.6 | 109.6 | 109.6 | 109.6 | 109.6 | 109.5 = 109.6. |

Umwandlungstemperatur des regulären  $NH_4NO_3$  in das rhomboedrische.

| Mol-% $AgNO_3$ | 0.00  | 1.38  | 5.08  | 8.66           |
|----------------|-------|-------|-------|----------------|
| Temperatur     | 125.0 | 124.8 | 124.7 | 125.0 = 125.0. |

Umwandlungstemperatur des rhomboedrischen  $NH_4NO_3$   
in das  $\alpha$ -rhomboedrische.

| Mol-% $AgNO_3$ | 0.00 | 0.79 | 0.89 | 1.15 | 2.00 | 10.02 | 20.27 | 34.92        |
|----------------|------|------|------|------|------|-------|-------|--------------|
| Temperatur     | 85.4 | 85.5 | 85.5 | 85.1 | 85.4 | 85.2  | 85.0  | 85.2 = 85.4. |

Umwandlungstemperatur des  $\alpha$ -rhomboedrischen  $NH_4NO_3$   
in das  $\beta$ -rhomboedrische.

| Mol-% $AgNO_3$ | 0.00 | 0.79 | 0.89 | 1.15 | 2.00 | 10.02 | 20.27 | 34.92          |
|----------------|------|------|------|------|------|-------|-------|----------------|
| Temperatur     | 35.0 | 34.9 | 35.0 | 34.8 | 35.5 | 35.0  | 35.0  | (36.0) = 35.0. |

<sup>1)</sup> Atti dell' Istituto Veneto (7) 2, 995 (1891); Diese Zeitschr. 9, 378 (1892).

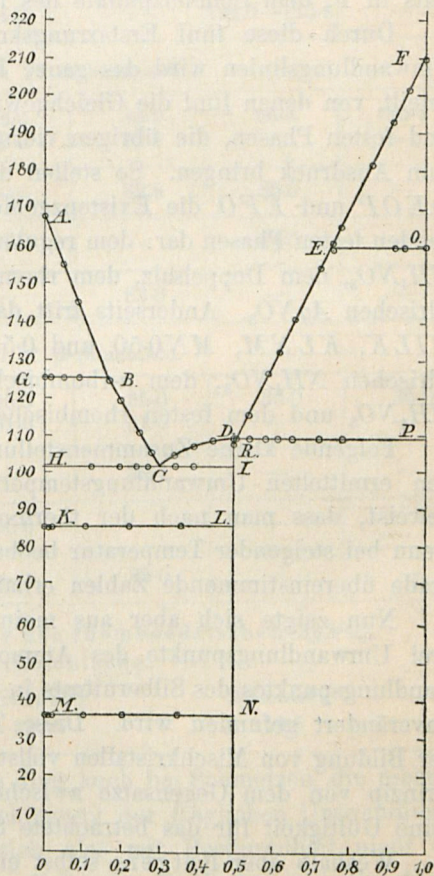
<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 24, 705 (1897)

Umwandlungstemperatur des rhomboedriscen  $AgNO_3$   
in das rhombische.

|                 |       |       |       |                |
|-----------------|-------|-------|-------|----------------|
| Mol.-% $AgNO_3$ | 100.0 | 95.23 | 93.03 | 75.53          |
| Temperatur      | 159.6 | 159.6 | 159.6 | 159.3 = 159.6. |

**Diskussion der Resultate.** Um eine Übersicht der ermittelten Daten zu erlangen, wurden dieselben graphisch dargestellt, indem man als Abszissen die Zusammensetzung der Gemische, ausgedrückt in Molekularprozenten, und als Ordinate die zugehörigen Temperaturen aufgetragen hatte. Aus dieser Figur ist zunächst zu entnehmen, dass, ausgehend von *A*, dem Erstarrungspunkte des reinen Ammoniumnitrats, die Erstarrungstemperatur desselben proportional den zugesetzten Mengen des Silbernitrats erniedrigt wird, bis in *B* der erste Umwandlungspunkt (bei  $125.0^\circ$ ) des  $NH_4NO_3$  erreicht ist. Hier tritt eine Richtungsänderung in der betrachteten Erstarrungs-, resp. Löslichkeitslinie ein, bedingt durch den Übergang des festen  $NH_4NO_3$  aus der regulären in die rhomboedrische Modifikation. Die Löslichkeitslinie des rhomboedriscen  $NH_4NO_3$  schneidet darauf in *C* die Erstarrungskurve *CD* des Doppelsalzes  $NH_4NO_3 \cdot AgNO_3$ . In *C* haben wir die niedrigste Temperatur des ganzen Diagramms — es stellt also einen eutektischen Punkt dar.

Das Maximum der Erstarrungskurve des Doppelsalzes scheint genau bei 50 Mol.-%  $AgNO_3$  zu liegen, was mit den analytischen Daten von Ditte und Retgers vollkommen übereinstimmt. Dicht hinter diesem Maximum trifft die Doppelsalzkurve die Erstarrungslinie des rhombischen Silbernitrats *DE*. Dass dieser Schnittpunkt nicht genau mit dem Maximum der Doppelsalzkurve zusammentrifft, dafür spricht unter anderm auch der



Umstand, dass beim Überschreiten des Erstarrungspunktes ( $109.6^{\circ}$ ) des Doppelsalzes in dem Gemisch mit 50 Mol.- $\%$   $AgNO_3$  bei  $106.4^{\circ}$  vorübergehend eine Ausscheidung des reinen Silbernitrats beobachtet wurde. Somit stellt  $D$  einen richtigen eutektischen Punkt dar. Von  $D$  verläuft die Löslichkeitskurve des rhombischen Silbernitrats bis nach  $E$ , wo sich an dieselbe, ohne wahrnehmbare Änderung der Richtung, die Löslichkeitskurve der rhomboedrischen Modifikation anschliesst, die ihrerseits in  $F$ , dem Schmelzpunkte des reinen Salzes, endet.

Durch diese fünf Erstarrungskurven, zwei eutektische und vier Umwandlungslinien wird das ganze Diagramm in neun einzelne Felder geteilt, von denen fünf die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen flüssigen und festen Phasen, die übrigen vier aber zwischen lauter festen Phasen zum Ausdruck bringen. So stellen die Felder:  $ABG$ ,  $BCHG$ ,  $CDI$ ,  $DEOP$  und  $EFO$  die Existenzgebiete flüssiger Schmelzen neben folgenden festen Phasen dar: dem regulären  $NH_4NO_3$ , dem rhomboedrischen  $NH_4NO_3$ , dem Doppelsalz, dem rhombischen  $AgNO_3$  und dem rhomboedrischen  $AgNO_3$ . Andererseits tritt das feste Doppelsalz in den Feldern  $HILK$ ,  $KLNM$ ,  $MN0.50$  und  $0.5NLIDP1$  neben festem rhomboedrischen  $NH_4NO_3$ , dem  $\alpha$ -rhombischen  $NH_4NO_3$ , dem  $\beta$ -rhombischen  $NH_4NO_3$  und dem festen rhombischen  $AgNO_3$  auf.

Folgende kleine Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden ermittelten Umwandlungstemperaturen der beiden reinen Nitrate beweist, dass man nach der thermometrischen Methode, insbesondere wenn bei steigender Temperatur beobachtet wird, bis auf einige Zehntelgrade übereinstimmende Zahlen erhalten kann (siehe nächste Seite).

Nun zeigte sich aber aus meinen Messungen, dass die Lage der drei Umwandlungspunkte des Ammoniumnitrats ebenso wie des Umwandlungspunktes des Silbernitrats in den Gemischen dieser beiden Salze unverändert gefunden wird. Diese Tatsache schliesst die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen vollständig aus<sup>1)</sup>, also das Retgerssche Prinzip von dem Gegensatze zwischen Mischung und Bindung behält seine Gültigkeit für das betrachtete System.

Weshalb aber Retgers selbst eine beschränkte Mischbarkeit dieser beiden Nitrate glaubte beobachtet zu haben, lässt sich schwer erklären. Wohl wäre es denkbar, dass in erstarrten Schmelzen die Bildung von Mischkristallen manchmal viel zu langsam erfolgt, damit man sie bei gewöhnlicher Arbeitsweise fassen könnte. Dann müssten sich aber frisch bereitete Schmelzen anders verhalten, als solche, die längere Zeit auf-

<sup>1)</sup> Siehe Bakhuis Roozeboom, Diese Zeitschr. **30**, 413 (1899).

Umwandlungstemperaturen des  $NH_4NO_3$ .

| Methode  | <i>Lehmann</i> <sup>1)</sup> | <i>Bellati</i> <sup>2)</sup> | <i>Schwarz</i> <sup>3)</sup> | <i>Boks</i> <sup>4)</sup> | <i>Zawidzki</i> |
|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------|
| regulär $\rightleftharpoons$ rhomboedrisch.                  |                              |                              |                              |                           |                 |
| Thermometrisch $\updownarrow$                                | —<br>—                       | 125.0<br>124.0               | 125.5<br>123.5               | —<br>122.6                | 125.0<br>—      |
| Optisch  | 127.0                        | —                            | 125.6                        | 126.2                     | —               |
| Dilatometrisch   | —                            | 124.0                        | —                            | 124.0—125.6               | —               |
| rhomboedrisch $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -rhombisch.      |                              |                              |                              |                           |                 |
| Thermometrisch $\updownarrow$                                | —<br>—                       | 86.0<br>82.5                 | 86.5<br>82.5                 | 86.6<br>—                 | 85.4<br>—       |
| Optisch  | 87.0                         | —                            | 82.8                         | 85.5                      | —               |
| Dilatometrisch   | —                            | 81.0                         | —                            | 84.0                      | —               |
| Aus der Löslichkeit  | —                            | —                            | 83.0                         | —                         | —               |
| $\alpha$ -rhombisch $\rightleftharpoons$ $\beta$ -rhombisch. |                              |                              |                              |                           |                 |
| Thermometrisch $\updownarrow$                                | —<br>—                       | 35.0<br>31.0                 | 35.0<br>31.0                 | 35.0<br>—                 | 35.0<br>—       |
| Optisch  | 36.0                         | —                            | 32.4                         | —                         | —               |
| Dilatometrisch   | —                            | 35.0                         | —                            | —                         | —               |
| Aus der Löslichkeit  | —                            | —                            | 35.0                         | —                         | —               |

Umwandlungstemperatur des rhomboedrischen  $AgNO_3$   
in das rhombische.

| nach | <i>Schwarz</i> <sup>2)</sup> | <i>Hissink</i> <sup>5)</sup> | <i>Zawidzki</i> |
|------|------------------------------|------------------------------|-----------------|
|      | 159.5                        | 159.5                        | 159.6           |

bewahrt wurden. Nun konnte ich aber auch bei Schmelzen, die mehrere Tage gelagert hatten, keine Verschiebung der fraglichen Umwandlungspunkte konstatieren. Es lässt sich also mit Bestimmtheit nicht entscheiden, ob Retgers in diesem Falle durch Mutterlaugeneinschlüsse

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Krystallogr. **1**, 97 (1887). — Molekularphysik **1**, 153 (1888).

<sup>2)</sup> Bellati e Romanese, Atti del' Istituto Veneto (6) **4**, 1395 (1885—1886).

<sup>3)</sup> Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. Preisschrift Göttingen 1894.

<sup>4)</sup> Dissertation Amsterdam 1902.

<sup>5)</sup> Diese Zeitschr. **32**, 537 (1900).

zu einem Trugschlusse verleitet wurde, oder vielleicht bei den veränderten Verhältnissen tatsächlich unter seinen Händen Mischkristalle gehabt hatte.

Ehe ich diese kleine Untersuchung abschliesse, möchte ich noch zwei Eigentümlichkeiten des erhaltenen Diagramms besonders hervorheben, nämlich das Zustandekommen eines scharf ausgedrückten Knickes in der Löslichkeitskurve des Ammoniumnitrats bei der Temperatur seines Überganges aus der regulären in die rhomboedrische Modifikation, was bis jetzt nur in wenigen Fällen beobachtet wurde; dann aber den Umstand, dass die Verzögerungen der Erwärmungskurven, welche den beiden letzten Umwandlungspunkten des Ammoniumnitrats entsprechen, noch sehr deutlich bei Gemischen zu beobachten sind, welche bis 40 Mol.-% Silbernitrat enthalten.

**Zusammenfassung.** Durch obige Untersuchung wurde eine vollständige Übersicht der Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen sämtlicher Gemische von  $NH_4NO_3$  mit  $AgNO_3$  geliefert, aus der zu entnehmen ist, dass die genannten Salze zwar keine Mischkristalle, dagegen aber eine Doppelverbindung  $NH_4NO_3 \cdot AgNO_3$ , welche bei  $109.6^\circ$  erstarrt, miteinander bilden.

Den experimentellen Teil dieser Arbeit führte ich während des Juni-Juli-Monates 1903 im Anorganischen Universitätslaboratorium in Amsterdam aus. Dem Leiter dieses Instituts, Herrn Prof. Dr. Bakhuis Roozeboom, möchte ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für seine überaus liebenswürdige Unterstützung zum Ausdruck bringen.

Riga, Polytechnisches Institut.