Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 20.

ÜBER DIE PROZESSE „$NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3$“ UND „$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$“

VON

CARL FAURHOLT

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1921

Einleitung.

Kurze Übersicht über frühere Arbeiten.

Von den rein qualitativen Mitteilungen abgesehen, dass Ammoniumkarbaminat in wässriger Lösung leicht in Karbonat übergeht und mit Säuren Entwicklung von Kohlendioxyd ergibt, liegen mehrere eingehendere Arbeiten über den Prozess $NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3$ vor.

FENTON[1] hat in einer bahnbrechenden Arbeit reine wässrige Lösungen von Karbaminat und Karbonat untersucht. Zur Bestimmung von Ammoniumkarbaminat und Ammoniumkarbonat nebeneinander bedient er sich des Umstandes, dass Hypochlorit aus natriumhydroxydhaltiger Ammoniumkarbaminatlösung nur die Hälfte des Stickstoffes befreit — nämlich den im Ammoniumradikal vorhandenen —, während es den ganzen Stickstoff einer Ammoniumkarbonatlösung befreit. Er zeigt, dass die Umwandlung des Karbaminates in Karbonat bei 20—22° im Laufe einiger Stunden aufhört, und dass der prozentische Teil, der im Gleichgewicht als Karbaminat zurückbleibt, um so viel grösser ist, je grösser die Konzentration ist; wenn er von einer Karbaminatlösung ausgeht, in der $\frac{\text{Mol Karbaminat}}{\text{Mol Wasser}} = \frac{1}{500}$, erhält er im Gleichgewicht nur 8,5 % als Karbaminat, während eine Lösung mit dem Verhältnis $\frac{1}{200}$ 25 % ergibt.

[1] Proc. of the Royal. Soc. London **39** (1885) 386.

Er hat auch den Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht untersucht; sein Versuch ist aber von keinem Werte, da seine Karbaminatlösung nur 4 Stunden bei 0° gestanden hat, und im Laufe dieser Zeit wird das Gleichgewicht bei 0° nicht erreicht. Fenton zeigt auch, dass Ammoniumkarbonat teilweise in Karbaminat übergeht, und dass der Prozentteil, der in Karbaminat übergeht, um so grösser ist, je konzentrierter die Lösung ist.

Macleod & Haskins[1], die sich für den Karbaminatgehalt tierischer Flüssigkeiten interessieren, haben aus dem Grunde auch mehrfach mit reinen wässrigen Karbaminat-Karbonatlösungen gearbeitet. Wenn sie die Mengen von Karbonat und Karbaminat in einer Lösung bestimmen wollen, setzen sie bei gewöhnlicher Temperatur ammoniakalisches Baryumhydroxyd dazu, worauf die Mischung $1^1/_2$ Stunden geschüttelt wird, denn sonst wird — nach ihrer Meinung — das Baryumkarbonat nicht vollständig ausgeschieden, jedenfalls nicht in gewissen tierischen Flüssigkeiten. Darauf wird das Baryumkarbonat abzentrifugiert, worauf das ausgewaschene Baryumkarbonat oder das Zentrifugat in einen Behälter getan wird, der mit einem Manometer verbunden ist (Kapillarröhre mit Wasser). Das Baryumkarbonat oder das Karbaminat wird nun mit überschüssiger Säure zersetzt, und die Drucksteigerung, die das Kohlendioxyd bewirkt, wird gemessen. Diese Drucksteigerung (im Vergleich mit derjenigen, die das Kohlendioxyd aus 1 cm^3 der Karbonat-Karbaminatlösung in demselben Apparat hervorruft), ergibt den Gehalt der Lösung an Karbonat und Karbaminat. Sie prüfen die Genauigkeit der Analysenmethode an reinen Natrium-

[1] American Journ. of Physiology **12** (1905) 444 und Journ. of Biological Chemistry **1** (1905—06) 319.

karbonatlösungen und erhalten dadurch schöne Resultate; dagegen haben sie keine Kontrollversuche mit Lösungen, die sowohl Karbonat als Karbaminat enthalten. Gegen die Analysenmethode selbst lässt sich jedenfalls einwenden, dass das Baryumkarbonat nicht genügend schnell von der Karbaminatlösung getrennt wird; die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats bei gewöhnlicher Temperatur ist nicht verschwindend klein, wenn die Lösung auch ein wenig Ammoniak enthält. Macleod und Haskins sind selbst darüber im klaren, dass das Kohlendioxyd der Luft bei den geringen Stoffmengen, mit denen sie arbeiten, bedeutende Fehler verursachen kann. — Sie finden durch ihre Versuche, dass im Gleichgewicht mehr Karbaminat enthalten ist, wenn sie von einer Ammoniumkarbonatlösung (aus äquivalenten Mengen von Ammoniumchlorid und Natriumkarbonat hergestellt) ausgehen, als wenn sie von einer Karbaminatlösung ihren Ausgang nehmen, was gerade das Entgegengesetzte von dem ist, was ich gefunden habe. Dass sie zu diesem Resultat kommen, beruht sicher auf Analysenfehlern; die einzige Reihe von Doppelbestimmungen, die sich in ihren Tabellen findet, ergibt 13,8 und 19,5 % Karbaminat, während ich in einer ähnlichen Lösung etwa 7 % finde. Falls allen ihren übrigen Bestimmungen ähnliche Fehler anhaften können, lässt sich in der Tat aus ihnen nichts Zuverlässiges schliessen. Wahrscheinlicher und tatsächlich richtig sind die Beobachtungen, welche zeigen, dass Zusatz von Ammoniak das Gleichgewicht nach der Karbaminatseite hin verschiebt. Aus einigen qualitativen Versuchen geht hervor, dass das Karbaminat um so langsamer zersetzt wird, je mehr Ammoniak die Lösung enthält.

Kurt Buch[1] hat die Kohlendioxyd- und Ammoniaktension in 4 etwa 2 mol. Karbaminatlösungen bestimmt, die einige Stunden bei 25° gestanden hatten; er geht davon aus, dass nach dieser Zeit zwischen Karbonat und Karbaminat Gleichgewicht eingetreten ist. Aus Fentons Versuchen berechnet er die Gleichgewichtskonstante $\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_2COO^-]}$, indem er davon ausgeht, dass das Ammoniumkarbonat vollständig in Ammoniak und Bikarbonat hydrolysiert ist, und dass das Ammoniumkarbaminat nicht hydrolysiert ist; er erhält Werte von 0,97 bis 0,52.

Burrow & Gilbert N. Lewis[2] bestimmen, wie viel Prozent Karbaminat bei 25° in 3 wässrigen Gleichgewichtslösungen vorhanden sind und finden wie Fenton, dass der als Karbaminat vorhandene prozentische Teil um so grösser ist, je konzentrierter die Lösung ist; so finden sie, dass eine 67 proz. Karbaminatlösung eine Gleichgewichtslösung ergibt, in der 61 % als Karbaminat, 39 % als Karbonat vorhanden sind. Bevor sie eine Gleichgewichtslösung analysieren, kühlen sie dieselbe auf 0° ab, worauf sie mit Baryumchlorid, zu dem ein wenig Ammoniak gesetzt ist, fällen; der Baryumkarbonatniederschlag wird möglichst schnell abfiltriert, ausgewaschen und titriert; zur Kontrolle erhitzen sie das Filtrat mit Überschuss von Baryumsalz, wodurch das Karbaminat zersetzt und als Baryumkarbonat gefällt wird, welch letzteres gleichfalls titriert wird.

Wegscheider[3] hat in einer grösseren Arbeit Berechnungen des Gehaltes von Karbonat-Karbaminatgleichgewichtslösungen an Ammoniak, Kohlendioxyd, unionisier-

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **70** (1910) 66.
[2] Journ. of the American Chem. Soc. **34** (1912) 993.
[3] Sitzungsber. d. Wiener Akad. **125** II b (1916) 189

ten Molekülen und Ionen ausgeführt; die von ihm angewendeten Ionisationsgrade sind aus dem Leitungsvermögen analoger Salze berechnet. Hat man z. B. eine reine wässrige Karbonat-Karbaminatlösung, in der die gesamte Molarität von Karbonat und Karbaminat bekannt ist, so ist man imstande, ihre Zusammensetzung zu berechnen, wenn man nur die Werte aller Gleichgewichtskonstanten kennt; es fehlen aber Wegscheider zwei von ihnen, nämlich die Werte der Ionisationskonstante der Karbaminsäure und der Gleichgewichtskonstante Karbonat-Karbaminat; die berechnet er aber in folgender Weise. Aus den Untersuchungen von Fenton und anderen Forschern weiss man ja, wie gross die Gleichgewichtsprozentzahlen von Karbaminat in mehreren Lösungen sind, und fühlt man sich nun mit verschiedenen Werten der beiden Konstanten vor, muss man zuletzt zu solchen Werten der beiden Konstanten kommen, welche die beste Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Karbaminatprozentzahlen ergeben und somit als die richtigen zu betrachten sind. Wegscheiders Berechnungen sind sehr kompliziert; sie führen ihn zu dem Resultat, dass die Karbaminsäure eine so schwache Säure sein muss, dass Ammoniumkarbaminat in wässriger Lösung als fast vollständig hydrolysiert zu betrachten sei, was dem von mir auf experimentellem Wege gewonnenen Resultat widerstrebt.

Die Reinheit einiger der angewandten Stoffe.

Ammoniumkarbaminat. Dies wurde hergestellt, indem trockenes Kohlendioxyd und trockenes Ammoniak in ein gewöhnliches, zylindrisches Auerbrennerglas zusammengeleitet wurden, das an beiden Enden mit Gummistöpseln

geschlossen war, und durch dessen Mitte ein dickes als Wasserkühler funktionierendes Glasrohr ging[1]; der Reaktionszylinder war mit einem Quecksilbersicherheitsverschluss versehen. Das Kohlendioxyd und das Ammoniak wurden aus Bomben entnommen, und bevor sie zusammengeleitet wurden, passierten sie lange Röhren mit konz. Schwefelsäure bzw. festem Kaliumhydroxyd. Um die Gaszufuhr besser regulieren zu können, waren erstens zwischen Bomben und Trockenröhre Quecksilbersicherheitsverschlüsse eingeschaltet, so dass die Drucke der Gase konstant erhalten werden konnten, und zweitens waren zwischen Trockenröhre und Reaktionszylinder kleine U-Röhren mit Glashähnen eingeschaltet; in den U-Röhren waren die beiden Schenkel durch einen grossen Quecksilbertropfen voneinander getrennt, so dass man sehen konnte, wie schnell das Kohlendioxyd und das Ammoniak Blasen trieben, und mittels der Glashähne wurde dann die endgültige Gaszufuhr reguliert. Das Karbaminat setzte sich als Krusten teils an der Kühlröhre ab, teils — aber in geringerem Grade — am Zylinder, und es löste sich leicht vom Glase ab. In der Weise liessen sich etwa 7 g Karbaminat in der Stunde herstellen. Das Karbaminat wurde darauf in kleinen Gläsern mit Glasstöpseln aufbewahrt, die in einem Kalziumchloridexsikkator angebracht wurden; es hielt sich ausgezeichnet. Dass das hergestellte Ammoniumkarbaminat rein war, ging daraus hervor, dass 0,3710 g bei Titration 95,01 cm^3 0,1 n Säure verbrauchte; theoretisch sind 95,04 cm^3 erforderlich.

In mehreren von den kinetischen Versuchen kam es darauf an, das Karbaminat möglichst schnell zu lösen; es war daher notwendig, die Krusten zu pulverisieren, was in

[1] Fichter & Becker, Ber. d. Deutschen chem. Ges. 44 (1911) 3473.

jedem einzelnen Falle unmittelbar vor dem Gebrauch geschah. Um sicherzustellen, dass das Ammoniumkarbaminat dadurch nicht verändert werde, wurde 0,3440 g fein pulverisiertes Karbaminat titriert; hierbei wurden 87,86 cm^3 0,1 n Säure verbraucht; theoretisch sind 88,14 cm^3 erforderlich, das heisst: es liegt ein Fehler von etwa 3 ‰ vor.

Ammoniumkarbonat. Es muss — wenn es überhaupt möglich ist — sehr schwer sein, dies in vollkommen reinem Zustand herzustellen; es wurde denn auch nicht versucht. Die Ammoniumkarbonatlösungen wurden durch Mischung äquivalenter Mengen Ammoniumchlorid und Natriumkarbonat hergestellt. Das angewandte Ammoniumchlorid bestand aus Merck's analysenreiner Ware; die Reinheit wurde durch eine Ammoniak- und Chloridbestimmung kontrolliert.

Das angewandte Natriumkarbonat bestand aus Merck's analysenreiner wasserfreier Ware, die bei ganz schwachem Glühen in einem Platintiegel 3,5 ‰ an Gewicht verlor, welcher Verlust bei fortgesetztem Glühen konstant blieb. Nach der von S. P. L. Sørensen & A. C. Andersen angegebenen Methode[1] wurde eine äusserst geringe Menge Bikarbonat nachgewiesen. Zu der Natriumkarbonatlösung wurde daher eine angemessene Menge von metallischem Natrium gesetzt, worauf die Stärke der Lösung durch Titration kontrolliert wurde.

Kohlendioxydfreies Ammoniakwasser, dessen wir oft bedurften, wurde hergestellt, indem Bomben-Ammoniak in eine Flasche mit ausgekochtem Wasser eingeleitet wurde; die Flasche war mit einem dichten Wattestöpsel geschlossen. In der Weise frisch hergestelltes

[1] Meddelelser fra Carlsberg Lab. 9 (1912) 163.

Ammoniakwasser ergab bei mehrtägigem Stehenlassen mit Baryumchlorid keinen Niederschlag von Baryumkarbonat.

Die angewandte Analysenmethode.

Die Methode bezweckt, erst die Karbonat-Karbaminatlösungen mit einem angemessenen Überschuss von Natriumhydroxyd zu stabilisieren und darauf mittels Baryumchlorid das Karbonat zu fällen, das dann schnell abzentrifugiert wird. Von dem Zentrifugat wird ein aliquoter Teil abpipettiert, und durch Erwärmung desselben bei Vorhandensein von Überschuss von Baryumsalz wird das Karbaminat schnell unter Ausscheidung von Baryumkarbonat, das abfiltriert und ausgewaschen wird, zersetzt; die Menge dieses Baryumkarbonats, die also die Karbaminatmenge angibt, wird durch azidimetrische Titration bestimmt. Da die untersuchten Lösungen von Anfang an alle entweder eine bekannte Menge Karbaminat oder Karbonat enthielten — welcher Gehalt im übrigen in jeder einzelnen Versuchsreihe durch Fällen in der Wärme mit Baryumchlorid und darauf folgende Titration des Baryumkarbonats kontrolliert wurde —, genügt die Bestimmung des einen Stoffs, indem die Menge des anderen sich dann als Differenz ergibt. Der Grund dazu, dass das abzentrifugierte Baryumkarbonat, das also die Karbonatmenge angibt, (mit Ausnahme einiger Fälle) nicht titriert wurde — was doch am leichtesten erscheinen möchte —, ist erstens, dass dies Baryumkarbonat in amorpher Gestalt ausfällt, so dass es die Filterporen schnell verstopft und somit das Auswaschen erschwert, wohingegen das Baryumkarbonat, das bei der Erwärmung einer baryumchloridhaltigen Karbaminatlösung allmählich entsteht, in einer Modifikation gefällt wird, die sich leicht auswaschen lässt;

zweitens erfordert der abzentrifugierte Niederschlag ein sofortiges Auswaschen der karbaminathaltigen Flüssigkeit, während man das Zentrifugat, nachdem man es in eine gut verschlossene Flasche getan hat, stehen lassen kann, bis man Zeit hat, es zu analysieren; drittens spielt ein etwaiger Karbonatgehalt des zur Stabilisierung angewendeten Natriumhydroxyds bei der direkten Karbaminatbestimmung keine Rolle.

Die näheren Einzelheiten der Analysenmethode. Zur Karbonat-Karbaminatlösung (in der Regel 100 cm^3) wird so viel Natriumhydroxyd gesetzt, dass die Lösung inbezug auf Hydroxylionen etwa 0,1 n ist, worauf augenblicklich ein wenig mehr Baryumchlorid zugesetzt wird, als der gesamten Karbonat-Karbaminatmenge äquivalent ist. Unmittelbar darauf wird die Mischung einer 2 Min. dauernden Zentrifugierung unterworfen, worauf 75 cm^3 blankes Zentrifugat augenblicklich in eine 75 cm^3 grosse Arzneiflasche hineinpipettiert werden; die Flasche wird mit Gummistöpsel geschlossen und mit Bindfaden zugebunden. Sie wird dann einige Stunden im Wasserbad bei 75—85° gewärmt, nach welcher Zeit die Zersetzung eine vollständige ist, was in jedem einzelnen Falle kontrolliert wurde, wie auch sichergestellt wurde, dass die Lösung noch Überschuss von Baryumchlorid enthielt. Nach der Abkühlung wird das Baryumkarbonat auf ein aschenfreies Filter (Asche = 0,00008 g) gelegt und Flasche und Niederschlag mit baryumchloridhaltigem Wasser (in der Regel 100 cm^3) gewaschen, bis die letzten 25 cm^3 Waschwasser von Methylrot und 1 Tropfen 0,1 n Salzsäure rotgefärbt werden. Filter und Niederschlag werden dann in einen 500 cm^3 grossen Erlenmeyerkolben getan und mit einer angemessenen Menge 0,1 n Salzsäure (die im voraus zum Abspülen

der Arzneiflasche benutzt war, an deren Seiten ab und zu ein wenig Baryumkarbonat sich ausgeschieden hatte) und mit 200—300 cm^3 Wasser übergossen. Nach etwa 15 Min. dauerndem Kochen und darauf folgendem Abkühlen wird die Lösung mit 0,1 n Natriumhydroxyd zurücktitriert. Als Indikator wird Methylrot benutzt.

Die Sicherheit der Analysenmethode. Hier melden sich gleich 3 Fragen. Erstens: wie stabil ist eine Karbonat-Karbaminatlösung, die etwa 0,1 n inbezug auf Hydroxylionen ist? — Zweitens: enthält die mit Natriumhydroxyd stabilisierte Karbonat-Karbaminatlösung diese beiden Stoffe in demselben Mengenverhältnis wie vor der Stabilisierung? — Drittens: Wie genau ist die Trennung von Karbonat und Karbaminat mittels Baryumsalz?

Was die erste Frage betrifft, soll erwähnt werden, dass aus später zu besprechenden Versuchen hervorgeht, dass der Prozess $NH_2COONH_4 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$ einigermassen schnell verläuft — sogar bei 0° —, wenn die Lösung keine grösseren Mengen von freiem Ammoniak oder Hydroxylionen enthält, wogegen grössere Mengen von Ammoniak oder Hydroxylionen eine bedeutende Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken. Bei einer Hydroxylionenmolarität von 0,1 oder darüber ist die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, dass man — ohne einen merkbaren Fehler zu begehen — innerhalb eines Zeitraums von 5 Min. von der bei 0° stattfindenden Umwandlung absehen kann, ja sogar bei 18° spielt sie im Vergleich mit der Genauigkeit der ganzen Analysenmethode keine nennenswerte Rolle.

Die zweite Frage scheint vielleicht a priori ein wenig sonderbar; nachdem es sich aber gezeigt hat, dass eine Ammoniumkarbonatlösung — sowie eine Ammonium-

karbaminatlösung —, zu der erst Überschuss von Salzsäure und darauf Überschuss von Natriumhydroxyd gesetzt wird, je nach der zugesetzten Menge Natriumhydroxyd einen geringeren oder grösseren Gehalt (bis zu etwa 50 %) an Karbaminat aufweisen kann, ist diese Frage eine wichtige geworden. Aus später zu besprechenden Versuchen geht hervor, dass dies Karbaminat sich in dem Augenblick bildet, wo das Natriumhydroxyd zu der angesäuerten Lösung gesetzt wird, indem ein Teil des Kohlendioxyds der sauren Lösung momentan mit dem mittels Natriumhydroxyd befreiten Ammoniak unter Bildung von Karbaminat reagiert, von welchem um so viel mehr gebildet wird, je geringere Menge Natriumhydroxyd man angewendet hat. Nun könnte es ja gewissermassen möglich sein, dass einige der untersuchten Karbonat-Karbaminatlösungen auch so grosse Mengen von freiem Kohlendioxyd enthalten hätten, dass das obengenannte Verhältnis auch hier eine Rolle spielte. Nach der später zu besprechenden Theorie vom Kohlendioxydgehalt der Karbaminatlösungen, enthalten die allermeisten der in dieser Arbeit untersuchten Lösungen so wenig freies Kohlendioxyd, dass man von diesem Umstande ganz absehen kann; nur bei den allerersten Bestimmungen in den Geschwindigkeitsversuchen, in denen das Karbaminat in reinem Wasser oder in ammoniumchloridhaltigem Wasser gelöst wurde, ist der Kohlendioxydgehalt so gross, dass er eine Rolle spielt. — Aus später zu besprechenden Versuchen geht hervor, dass, wenn eine Karbonat-Karbaminatlösung mit Ammoniakwasser stabilisiert wird, sämtliches freie Kohlendioxyd in Karbaminat umgewandelt wird; wird dagegen zur Stabilisierung reichlich Natriumhydroxyd angewandt, so wird die Hauptmenge des freien Kohlendioxyds in Karbonat umgewandelt und nur

ein geringer Teil in Karbaminat. Im Abschnitt über die Stärke der Karbaminsäure finden sich ein paar Versuche, die dies Verhältnis in ausgezeichneter Weise veranschaulichen. Wäre ich von Anfang an darüber im klaren gewesen, so hätte ich zu den ersten Bestimmungen in den Geschwindigkeitsversuchen, bei denen das Lösungsmittel aus Wasser oder ammoniumchloridhaltigem Wasser bestand, Ammoniakwasser und nicht Natriumhydroxyd zur Stabilisierung benutzt.

Zur Aufklärung der dritten Frage sind mehrere Fällungsversuche in Karbonat-Karbaminatlösungen (von 0°) angestellt worden, welche Lösungen durch Zusammenmischung von verschiedenen Mengen von natriumhydroxydhaltigen Ammoniumkarbonat und -karbaminatlösungen hergestellt wurden; die Summe der molaren Konzentrationen von Karbonat und Karbaminat in den zusammengemischten Lösungen betrug 0,02. Zu 100 cm^3 einer solchen Lösung wurden ferner verschiedene Mengen Ammoniumchlorid gesetzt — wodurch die Fällungsbedingungen den bei den kinetischen Versuchen vorliegenden analog wurden, bei denen die Lösungen in der Regel Ammoniumchlorid enthalten — und ausserdem so viel Natriumhydroxyd, dass die Hydroxylionenmolarität etwa 0,1 betrug. Die Lösung betrug danach 125 cm^3. Sie wurde dann mit 5 cm^3 0,5 oder 0,65 mol. Baryumchlorid gefällt und nach der oben angegebenen Analysenmethode behandelt. Die Resultate sind in den Tabellen 1—3 angeführt.

Aus den drei Tabellen erhellt, dass die gefundenen Prozentzahlen durchgehends nur 1—2 zu hoch sind; die Lösungen aber, die nur sehr wenig Karbonat enthalten, ergeben viel zu hohe Resultate, indem das Karbonat hier überhaupt nicht oder nur teilweise gefällt wird, und wenn etwas

Tabelle 1.

100 cm³ 0,02 mol. K-K-Lösung, die zugleich 0,2 mol. inbezug auf NH_4Cl ist; 5 cm³ 0,5 mol. $BaCl_2$.

Nr.	Prozent Karbaminat		Aussehen der Lösung nach Zusatz von Baryumchlorid
	theoretisch	gefunden	
1	98	102,8	praktisch gesprochen klar
2	96	103,0	do.
3	90	97,9	ein wenig trübe, aber nicht flockig
4	80	81,3	flockig
5	50	51,3	do.
6	20	21,8	do.
7	10	12,2	do.
8	4	6,1	do.

Tabelle 2.

100 cm³ 0,02 mol. K-K-Lösung, die zugleich 0,2 mol. inbezug auf NH_4Cl ist; 5 cm³ 0,65 mol. $BaCl_2$.

Nr.	Prozent Karbaminat		Aussehen der Lösung nach Zusatz von Baryumchlorid
	theoretisch	gefunden	
9	96	101,1	praktisch gesprochen klar
10	90	92,4	trübe, aber nicht flockig
11	10	11,6	flockig
12	4	5,6	do.

Tabelle 3.

100 cm³ 0,02 mol. K-K-Lösung, die zugleich 0,04 mol. inbezug auf NH_4Cl ist; 5 cm³ 0,65 mol. $BaCl_2$.

Nr.	Prozent Karbaminat		Aussehen der Lösung nach Zusatz von Baryumchlorid
	theoretisch	gefunden	
13	96	98,8	flockig
14	90	92,2	do.
15	10	12,4	do.
16	4	5,8	do.

davon gefällt wird, tritt es nicht in amorpher, sondern in kristallinischer Gestalt auf; aus den Bemerkungen in den Tabellen ergibt sich im übrigen die Regel, dass man einigermassen richtige Karbaminatprozentzahlen erhält, wenn nur das Baryumkarbonat deutlich flockig gefällt wird. Ein Vergleich der Tabellen zeigt, dass kleine Mengen Karbonat um so leichter gefällt werden, je geringer die gesamte Ionenkonzentration der Lösung ist. Aus den Werten der Tabellen geht hervor, dass diese mangelhafte Fällung von kleinen Mengen Karbonat von einer Übersättigungserscheinung herrühren muss. Nachdem dies Verhältnis klar geworden war, wurde zu den Lösungen aus den kinetischen Versuchen, in denen man mehr als 90 % Karbaminat erwarten konnte, vor der Fällung mit Baryumchlorid 1 cm^3 0,75 mol. Natriumkarbonat gesetzt; dass dies einigermassen richtige Resultate ergibt, ist aus Tab. 4 ersichtlich, in der die Resultate angeführt sind, welche eine Wiederholung der Versuche 9, 10, 13 und 14 ergab, wobei vor dem Baryumchloridzusatz 1 cm^3 0,75 mol. Natriumkarbonat zugesetzt wurde.

Tabelle 4.

100 cm^3 0,02 mol. K-K-Lösungen, die verschiedene Mengen NH_4Cl enthalten; + 1 cm^3 0,75 mol. Na_2CO_3; 5 cm^3 0,65 mol. $BaCl_2$.

Nr.	Prozent Karbaminat	
	theoretisch	gefunden
9a	96	99,4
10a	90	90,3
13a	96	96,7
14a	90	90,7

Der Grund dazu, dass die Karbaminatmenge sich immer als zu gross ergibt, liegt nur zu einem äusserst geringen Teil darin, dass das Volumen des gefällten Baryumkarbonats unberücksichtigt geblieben ist; auch eine etwaige Fällung von basischem Karbonat vermag das Verhältnis nicht zu erklären,

indem der Karbaminatprozentsatz um eben so viel zu gross ist, wenn die Lösung 90 oder 4 % Karbaminat enthält. Am wahrscheinlichsten ist es, dass das Filter, auf dem das Baryumkarbonat gesammelt und ausgewaschen wird, etwas Natriumhydroxyd absorbiert, und dass das Kohlendioxyd der Luft eine kleine Vermehrung der Baryumkarbonatmenge bewirkt haben kann; eine nennenswerte Arbeit ist jedoch nicht auf das Auffinden der Fehlerquelle eingesetzt worden, indem ich mich mit der Tatsache begnügt habe, dass die gefundenen Resultate zu hoch sind, wofür denn auch korrigiert wurde. Wenn man von den Versuchen absieht, in denen das Baryumchlorid keinen flockigen Niederschlag ergab, zeigen die Tabb. 1—4, dass die Karbaminatprozentzahl im Mittel um 1,7 zu hoch ist. Die gefundenen Prozentzahlen aller derjenigen kinetischen Versuche, bei denen die gesamte Karbonat-Karbaminatmolarität 0,02 beträgt, sind daher um 1,7 herabgesetzt worden.

Einige Kontrollversuche mit 0,05 mol. Karbonat-Karbaminatlösungen zeigten, dass man auch ungefähr den richtigen Prozentsatz von Karbaminat fand. Die gefundenen Karbaminatprozentzahlen in den 0,05 mol. kinetischen Versuchen wurden nicht korrigiert.

Zuletzt wollen wir noch den Grund dazu besprechen, dass zur Fällung Baryumsalz und nicht Kalziumsalz angewandt wurde. Der Grund ist, dass Karbonate nicht momentan vollständig durch Kalziumsalze gefällt werden —, ein Umstand, der von E. DRECHSEL wahrgenommen worden ist[1]. Zur näheren Aufklärung dieses Verhältnisses führen wir folgende Versuche an, die alle mit Flüssigkeiten von 0° ausgeführt wurden.

Zu 80,6 cm^3 0,05 mol. Natriumkarbonat wurden 4,00 cm^3

[1] Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **16** (1877) 169.

1,016 mol. Kalziumazetat (81,3 cm^3 0,05 mol. Kalziumazetat entsprechend) gesetzt, wodurch ein voluminöser und auch unter dem Mikroskop anscheinend amorpher Niederschlag vom Kalziumkarbonat entstand. Dieser Niederschlag wurde augenblicklich (bei Zimmertemperatur) abzentrifugiert, und das klare Zentrifugat wurde abgegossen; fast sofort begann es, an der Wand des Glases einen moosartigen Belag von Kristallen auszuscheiden. Nachdem das Zentrifugat einige Tage lang in einer gut verschlossenen Flasche gestanden hatte, wurden die Kristalle ausgewaschen und ihre Menge durch Titration bestimmt; diese ergab, dass nur etwa 90 % des Kalziumkarbonats momentan gefällt worden waren, die übrigen etwa 10 % erst beim Stehenlassen des Zentrifugates.

Der Versuch wurde mit denselben Mengen Natriumkarbonat und Kalziumazetat wiederholt, die wie vorhin in einem mit einem schnelllaufenden mechanischen Rührapparat versehenen Leitungsvermögensgefäss zusammengemischt wurden; die Mischung wurde aber bei diesem Versuch länger umgerührt, indem das Leitungsvermögen derselben ab und zu gemessen und von Zeit zu Zeit kleine Proben entnommen und unter dem Mikroskop untersucht wurden. Das Resultat der Untersuchung befindet sich in Tab. 5.

Die Tabelle zeigt, dass der Niederschlag nach etwa 15 Min. kristallinisch zu werden anfängt, und dass das Leitungsvermögen, das sich etwa 20 Min. lang konstant erhalten hat, plötzlich abnimmt und nach wenigen Minuten (praktisch gesprochen) seinen Endwert erreicht. Nach 54 Min. — und wahrscheinlich nach viel kürzerer Zeit — war der ursprünglich voluminöse Niederschlag schwer und deutlich kristallinisch geworden, was mit blossem Auge leicht zu

Tabelle 5.

80,6 cm³ 0,05 mol. Na_2CO_3 + 4,00 cm³ 1,016 mol. $CaAc_2$.

Minuten nach der Vermischung	Spez. Leitungsvermögen in beliebiger Einheit	Aussehen des Niederschlags unter dem Mikroskop
1	1591	
4	....	anscheinend amorph
7	1591	
9	1588	
12	....	anscheinend amorph
16	1582	
17	....	wenige, grosse Kristalle
18	1588	
21	1525	
29	1514	
36	1510	
44	1508	
54	1508	

sehen war. Dann wurde das Kalziumkarbonat abzentrifugiert, und dies Zentrifugat ergab beim Stehenlassen keinerlei Niederschlag.

Die beiden obengenannten Versuche wurden mit einer Flüssigkeit wiederholt, die inbezug auf Ammoniak 0,1 n war, wodurch man im Reaktionsgemisch eine weit grössere und wohldefiniertere Hydroxylionenkonzentration erhielt; die Resultate waren aber ganz wie die obigen (ohne Ammoniak).

Drechsels und meine Versuche deuten auf die Existenz einer bei 0° unbeständigen amorphen Modifikation, die bedeutend löslicher ist als die gewöhnlichen Modifikationen von Kalziumkarbonat; die Zeit gestattete jedoch nicht, eine eingehendere Untersuchung hierüber anzustellen.

Analoge Versuche mit Natriumkarbonat und Baryum-

chlorid zeigten dagegen, dass die vollständige Fällung von Baryumkarbonat momentan stattfindet.

Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat in alkalischer Flüssigkeit.

Für jeden Versuch wurde 1 Liter der Lösung hergestellt. Davon wurden 9×100 cm^3 in Arzneiflaschen von 100 oder 125 cm^3, die zuvor im Thermostaten angebracht worden waren, hineinpipettiert, worauf die Flaschen gut mit Gummistöpseln geschlossen wurden. Wenn der Versuch bei 0° angestellt wurde, war die Pipette mit einem Mantel von Eiswassergemisch umgeben. In den Versuchen bei 0° ist weder das Volumen des Messkolbens noch das der Pipette für den Einfluss der Temperatur korrigiert worden. Die Versuche zerfallen in 2 grosse Gruppen, nämlich Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit und Versuche in reiner wässriger Lösung oder in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten. Jede dieser beiden Gruppen zerfällt wieder in 2 Untergruppen, nämlich Versuche bei 0° und Versuche bei 18°. Innerhalb jeder Untergruppe werden zuerst die 0,05 mol. Versuche angeführt, die in der Regel sowohl von der Karbaminatseite als von der Karbonatseite angestellt wurden, und sodann die 0,02 mol. Versuche, die nur von der Karbaminatseite angestellt wurden.

Wenn sowohl von der Karbaminat- als von der Karbonatseite Versuche angestellt wurden, sind die den zusammengehörenden Versuchen entsprechenden Tabellen durch dieselbe Zahl gekennzeichnet, und der Versuch von der Karbaminatseite ist dann durch Hinzufügung von a, der von der Karbonatseite durch b näher gekennzeichnet. Lei-

der sind einige der Versuche mit den 0,05 mol. Lösungen nicht zu Ende geführt worden, da ich die Zentrifuge, die ich mir damals geliehen hatte, nur während einer begrenzten Zeit zu meiner Verfügung hatte.

In den untenstehenden Tabellen bedeutet eine Überschrift wie z. B. »0,05 mol. NH_2COONH_4 in 0,15 n NaOH«, dass 0,05 Mol Karbaminat in 0,15 Mol Natriumhydroxyd und so viel Wasser gelöst wurden, dass das ganze 1 Liter ausmacht. Gleich nachdem das Karbaminat gelöst worden ist, ist die Flüssigkeit also nur 0,1 n inbezug auf Natriumhydroxyd, aber zugleich 0,05 n inbezug auf Ammoniak; nachdem das gesamte Karbaminat zersetzt worden ist, ist die Flüssigkeit nur 0,05 n inbezug auf Natriumhydroxyd, aber zugleich 0,10 n inbezug auf Ammoniak.

In den Tabellen finden sich — ausser den analytischen Daten — die ausgerechneten Werte von entweder $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$ (für einen vollständig verlaufenden monomolekularen Prozess) oder $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ (für einen reversiblen Prozess, der von beiden Seiten monomolekular ist); diese Werte können nur als konstant oder einigermassen konstant bezeichnet werden, wenn die Lösung inbezug auf Natriumhydroxyd oder Ammoniak wohl definiert ist. Die konstanten Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ sind in k_1 und k_2 aufgelöst, die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Karbaminats bzw. des Karbonats. Behufs weiterer Orientierung in den Tabellen soll hier nur angeführt werden,

dass das Karbaminat in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit vollständig zersetzt wird,

dass sich in rein wässriger und in ammoniumchlorid-ammoniakhaltiger Flüssigkeit ein Gleichgewicht zwischen

Karbaminat und Karbonat einstellt, und dass die Karbaminatprozentzahl in Lösungen mit derselben gesamten Karbonat-Karbaminatmenge um so grösser ist, je mehr Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak die Lösung enthält,

dass der Karbaminatprozentsatz im Gleichgewicht in analogen Lösungen bei 0° und 18° fast der gleiche ist,

dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit bedeutend abnimmt, je mehr Natriumhydroxyd die Lösung enthält,

dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats in ammoniumchlorid-ammoniakhaltiger Flüssigkeit annährungsweise der Ammoniakmenge umgekehrt proportional gesetzt werden kann, wogegen für die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbonats, die doch auch durch Ammoniak bedeutend herabgesetzt wird, keine so einfache Proportionalität gilt,

dass das Karbaminat in einer ammoniumchlorid-ammoniakhaltigen Flüssigkeit viel schneller zersetzt wird als in einer natriumhydroxydhaltigen, wenn die Normalität von Ammoniak und Natriumhydroxyd die gleiche ist,

dass die Geschwindigkeitskonstanten aus Versuchen mit gleichen Lösungsmitteln bei 18° gut 20 mal so gross sind wie bei 0°, gleichgültig, ob das Lösungsmittel Natriumhydroxyd oder Ammoniumchlorid-Ammoniak ist.

Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit.

Versuche bei 0°.

Tabelle 6.

0,05 mol. NH_2COONH_4
in 0,15 n NaOH.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
48,4	89,6	0,000985
80,4	83,9	0,000948
119	77,6	0,000924
260	54,6	0,001009
558	23,3	0,001134
∞	0[1]	

Mittel: 0,00100

[1] Der Versuch wurde nicht zu Ende geführt; der später berechnete Wert von $\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_2COO^-]}$ zeigt aber, dass die Zersetzung eine vollständige geworden sein würde.

Versuche bei 18°.

Tabelle 7a.

0,05 mol. NH_2COONH_4
in 0,15 n NaOH.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
1,05	94,3	0,0243
3,50	82,7	0,0236
9,50	58,5	0,0245
19,9	29,4	0,0267
52,8	2,3	0,0310
100,1	0	

Mittel: 0,0260

Tabelle 7b.

0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$
in 0,15 n NaOH.

Stunden	% Karbaminat gebildet
5	0
48	0
312	0

Tabelle 8.

0,05 mol. NH_2COONH_4 in 1 n NaOH.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$
29,0	90,8	0,00145
92,7	69,4	0,00171
245	37,8	0,00172
389	22,3	0,00168
576	11,1	0,00166
∞	0	

Mittel: 0,00164

Tabelle 9.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,10 n NaOH.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$
1,65	89,0	0,0307
3,18	80,7	0,0293
5,52	69,4	0,0287
9,40	53,7	0,0287
13,15	41,0	0,0294
24,4	18,3	0,0302
37,9	6,2	0,0319
127,6	0	

Mittel: 0,0299

Tabelle 10.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,10 n NaOH + 0,40 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$
1,67	91,8	0,0223
2,97	85,8	0,0224
5,42	75,5	0,0225
8,63	63,9	0,0225
12,40	52,3	0,0227
23,75	28,4	0,0230
36,8	13,2	0,0239
127	0	

Mittel: 0,0228

Versuche in reiner wässriger Lösung und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten.

Versuche bei 0°.

Tabelle 11a.
0,05 mol. NH_2COONH_4 in Wasser.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,35	71,9	0,452
0,70	61,3	0,339
1,82	42,8	0,232
2,88	32,9	0,197
7,05	16,7	0,146
51	8,3	0,05
122	8,1	
408	8,1	

Tabelle 11b.
0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$ in Wasser.

Stunden	% Karbaminat gebildet	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,5	1,0	0,120
3,32	4,4	0,104
7,32	5,9	0,078
25,5	7,1	0,035

Tabelle 12a.
0,05 mol. NH_2COONH_4 in 0,50 n NH_4Cl.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,053	88,7	1,12
0,125	81,8	0,80
0,250	75,0	0,58
0,40	66,9	0,51
0,75	55,6	0,40
2,4	31,5	0,27
6,0	17,3	0,20
11,9	12,5	0,17
34	11,6	

Tabelle 12b.
0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$ in 0,50 n NH_4Cl.

Stunden	% Karbaminat gebildet	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,17	2,1	[0,52]
0,50	3,1	0,27
1,18	4,5	0,18
2,27	7,5	0,20
7,35	10,9	0,17
30,4	11,7	
168	11,6	

Tabelle 13.

0,05 mol. NH_2COONH_4
in 0,10 n NH_4Cl.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,071	86,7	0,98
0,217	78,4	0,55
0,421	69,3	0,43
0,717	60,4	0,35
1,30	48,6	0,28
2,72	33,7	0,22
5,63	20,5	0,17
21,05	10,3	
79,4	10,3	

Tabelle 14a.

0,05 mol. NH_2COONH_4
in 0,10 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
1,17	92,4	0,0347
4,73	76,3	0,0299
8,78	62,4	0,0287
20,9	37,5	0,0273
32,3	26,8	0,0261
49,2	20,2	0,0245
96	16,2	
168	15,7	
462	15,7	

Mittel: 0,0300

$k_1 = 0{,}026$; $k_2 = 0{,}0044$

Tabelle 14b.

0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$
in 0,10 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat gebildet	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,63	1,1	[0,0562]
3,07	2,4	0,0254
7,00	4,8	0,0248
11,63	6,5	0,0219
23,7	10,2	0,0219
51,9	13,2	0,0198
98,9	13,6	
169	13,4	

Tabelle 15a.

0,05 mol. NH_2COONH_4 in 0,5 n NH_4Cl + 0,1 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,83	92,5	0,0527
3,53	76,1	0,0450
10,65	49,1	0,0425
21,9	32,3	0,0401
51,2	23,5	
100,4	22,1	

Mittel: 0,044

$k_1 = 0{,}0343$; $k_2 = 0{,}0097$

Tabelle 15b.

0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$ in 0,5 n NH_4Cl + 0,1 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat gebildet	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
5	7,5	0,0362
0,5	10,2	0,0283
20,7	17,8	0,0348
49,8	21,9	
99,2	21,9	

Tabelle 16a.

0,05 mol. NH_2COONH_4 in 1,0 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
20,0	49,4	0,0273
27,4	40,7	0,0289
44,7	33,4	0,0276
79,2	31,3	0,0194
147	29,4	

Mittel: 0,0280

$k_1 = 0{,}0188$; $k_2 = 0{,}0082$

Tabelle 16b.

0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$ in 1,0 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat gebildet	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
4,63	6,1	0,0221
18,9	18,2	0,0224
26,1	22,0	0,0234
43,3	26,2	0,0229
77,6	30,2	
145,8	29,0	

Tabelle 17a.

0,05 mol. NH_2COONH_4 in 0,5 n NH_4Cl + 1,0 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka^1}{Ka-(1+K)x}$
8,63	94,3	0,00526
26,9	83,2	0,00559
54,1	71,6	0,00547
103,5	58,5	0,00537
240	45,8	0,00521

Mittel: 0,00542

$k_1 = 0{,}0031$; $k_2 = 0{,}0023$

[1] $K = \frac{57{,}5}{42{,}5}$ gesetzt.

Tabelle 17b.

0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$ in 0,5 n NH_4Cl + 1,0 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat gebildet	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka^2}{Ka-(1+K)x}$
5,72	2,7	0,00498
23,7	10,2	0,00502
50,8	18,6	0,00492
100,2	30,2	0,00536
236	39,0	0,00459

[2] $K = \frac{42{,}5}{57{,}5}$ gesetzt.

Tabelle 18.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,05 n NH_4Cl.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,137	72,9	1,06
0,326	60,3	0,72
0,663	45,7	0,55
1,28	31,4	0,43
2,32	19,8	0,34
5,87	7,4	0,26
11,6	5,3	0,19
72	4,7	
168	4,5	

Tabelle 19.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,20 n NH_4Cl.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,0625	77,1	1,93
0,146	68,1	1,23
0,333	55,3	0,84
0,683	40,1	0,64
1,42	24,6	0,49
3,00	12,9	0,37
6,85	6,1	0,32
67,4	5,6	
152	5,4	

Tabelle 20.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,05 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
1,12	89,7	[0,0468]
1,82	82,1	0,0525
3,98	65,9	0,0515
7,63	48,0	0,0486
17,88	21,7	0,0485
42,9	10,3	
92,5	9,4	
153	9,4	

Mittel: 0,0503

$k_1 = 0{,}0456$; $k_2 = 0{,}0047$

Tabelle 21.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,05 n NH_4Cl + 0,05 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,333	[96,8]	[0,0489]
0,917	89,2	0,0626
1,88	79,9	0,0605
6,55	50,1	0,0562
21,16	19,2	0,0533
31,0	14,7	0,0529
51,7	12,8	
95,2	12,5	
196,6	12,8	

Mittel: 0,0580

$k_1 = 0{,}0506$; $k_2 = 0{,}0074$

Tabelle 22.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,20 n NH_4Cl + 0,05 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
1,37	85,0	[0,0615]
3,11	65,9	0,0717
5,11	52,4	0,0699
8,11	38,7	0,0686
19,57	19,2	0,0672
47	15,1	
149	15,2	

Mittel: 0,0694

$k_1 = 0{,}0589$; $k_2 = 0{,}0105$

Tabelle 23.

0,02 mol. NH_2COONH_4
in 0,10 n NH_4Cl + 0,10 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
2,20	87,4	0,0332
3,95	79,5	0,0319
8,47	62,6	0,0315
22,6	34,6	0,0312
32,4	26,6	0,0309
53,6	20,4	0,0304
96,8	18,8	
240	18,5	

Mittel: 0,0315

$k_1 = 0{,}0257$; $k_2 = 0{,}0058$

Tabelle 24.

0,02 mol. NH_2COONH_4
in 0,20 n NH_4Cl + 0,10 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
2,85	82,7	0,0374
4,43	75,4	0,0364
5,83	68,9	0,0371
10,25	54,6	0,0360
21,8	32,0	0,0387
49,2	21,8	0,0371
152	20,5	
242	20,7	

Mittel: 0,0371

$k_1 = 0{,}0295$; $k_2 = 0{,}0076$

Tabelle 25.

0,02 mol. NH_2COONH_4
in 0,05 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
4,28	88,1	0,0165
8,15	80,3	0,0152
11,1	74,3	0,0154
21,3	57,7	0,0155
36,1	42,6	0,0155
70,2	27,1	0,0157
169	20,7	
336	20,9	

Mittel: 0,0155

$k_1 = 0{,}0123$; $k_2 = 0{,}0032$

Tabelle 26.

0,02 mol. NH_2COONH_4
in 0,10 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
2,72	91,0	[0,0200]
5,55	84,6	0,0176
9,53	75,5	0,0176
20,05	57,9	0,0173
35,0	43,0	0,0170
68,9	28,6	0,0172
168	23,6	
334	23,7	

Mittel: 0,0174

$k_1 = 0{,}0133$; $k_2 = 0{,}0041$

Tabelle 27.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,20 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
4,30	87,8	0,0184
6,13	82,6	0,0192
10,6	73,2	0,0187
24,3	52,2	0,0189
34,1	43,4	0,0188
55,1	33,4	0,0189
98,6	28,1	
290	26,7	

Mittel: 0,0188

$k_1 = 0{,}0138$; $k_2 = 0{,}0050$

Tabelle 28.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,40 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
1,98	92,1	[0,0256]
4,18	85,7	0,0232
7,88	75,6	0,0230
18,75	55,8	0,0224
33,5	41,3	0,0224
67,5	30,5	0,0233
166	28,7	
322	28,4	

Mittel: 0,0229

$k_1 = 0{,}0163$; $k_2 = 0{,}0066$

Tabelle 29.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,40 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
8,95	89,1	0,00683
9,13	87,9	0,00750
20,4	77,2	0,00684
30,1	67,9	0,00707
70,9	43,0	0,00712
154,7	23,6	0,00715
287	17,8	0,00725
454	17,1	

Mittel: 0,0071

$k_1 = 0{,}0059$; $k_2 = 0{,}0012$

Tabelle 30.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,20 n NH_4Cl + 0,40 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
8,33	87,9	0,0102
11,78	83,8	0,0100
23,8	71,4	0,0099
50,8	53,2	0,0099
109,6	37,5	0,0098
193	32,9	
303	31,7	
600	32,0	

Mittel: 0,0099

$k_1 = 0{,}0067$; $k_2 = 0{,}0032$

Versuche bei 18°.

Tabelle 31.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,10 n NH_4Cl + 0,10 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,125	83,2	0,786
0,267	69,8	0,735
0,504	53,6	0,706
1,000	33,9	0,691
2,23	19,6	[0,674]
6,87	16,8	
20,9	17,0	
54,5	17,0	

Mittel: 0,730

$k_1 = 0{,}606$; $k_2 = 0{,}124$

Tabelle 32.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,20 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,183	86,7	0,467
0,350	77,4	0,448
0,683	63,4	0,429
1,35	45,7	0,419
2,70	31,5	0,403
5,65	26,1	[0,358]
19,7	25,2	
53,4	25,5	

Mittel: 0,430

$k_1 = 0{,}321$; $k_2 = 0{,}109$

Tabelle 33.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 4,0 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
1,70	96,0	0,0204
4,30	89,9	0,0216
7,48	83,0	0,0228
11,83	75,8	0,0213
25,0	61,9	0,0226
69,2	48,9	0,0233
143	47,6	
189	47,6	

Mittel: 0,0220

$k_1 = 0{,}0115$; $k_2 = 0{,}0105$

Über das Verhalten des Kohlendioxyds gegenüber Ammoniakwasser und den Hydratationsgrad von Kohlendioxyd in wässriger Lösung.

Um die Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat, die in saurer Flüssigkeit unternommen wurden und in dem nächsten Abschnitt eingehender besprochen werden sollen, leichter deuten zu können, wird es zweckmässig sein, zu beachten, was geschieht, wenn Kohlendioxyd mit Ammoniakwasser zusammentrifft. Es soll hier erstens besprochen werden, was geschieht, wenn gasförmiges Kohlendioxyd in Ammoniakwasser eingeleitet wird, und zweitens, was geschieht, wenn kohlendioxydhaltiges Wasser mit Ammoniakwasser gemischt wird.

Gasförmiges Kohlendioxyd + Ammoniakwasser.

DRECHSEL schreibt[1]: »Vermischt man eine Chlorcalciumlösung mit wässrigem Ammoniak und leitet Kohlensäure ein, so trübt sich die Flüssigkeit anfangs nicht im geringsten, scheidet aber beim Erwärmen reichliche Mengen von kohlensaurem Kalk aus ..... Aus diesen Versuchen geht ganz unzweifelhaft hervor, dass sich beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak auch in wässriger Lösung immer Carbaminsäure bildet«. — Zunächst zum Vergleich mit den Versuchen über kohlendioxydhaltiges Wasser wollen wir hier noch 3 Versuche erwähnen, die bei 0° und in einer etwas anderen Weise als Drechsels Versuche ausgeführt wurden, und die nichts Neues bringen.

Eine trockne 500 cm^3-Flasche mit Glasstöpsel wurde mit Kohlendioxyd gefüllt und dann auf 0° abgekühlt; in die Flasche wurden sodann 130 cm^3 15,5 n Ammoniakwasser gegossen, der Stöpsel wurde aufgesetzt, und die Flasche ge-

[1] Journ. f. prakt. Chemie, N. F., 16 (1877) 182.

schüttelt. In 25 cm^3 der Reaktionsflüssigkeit wurde die gesamte Kohlendioxydmenge in der gewöhnlichen Weise mittels Baryumchlorid bestimmt, und zu 100 cm^3 der Reaktionsflüssigkeit sofort ein wenig Baryumchlorid zugesetzt; es entstand nur eine ganz geringe Trübung, die sich fast sofort in ein wenig lockere Flocken zusammenballte; letztere wurden möglichst schnell abfiltriert und ausgewaschen, erst mit kaltem Ammoniakwasser und dann mit baryumchloridhaltigem Wasser, worauf die Baryumkarbonatmenge durch Titration bestimmt wurde. Es wurde noch ein ähnlicher Versuch ausgeführt; nur wurden hier 250 cm^3 7,75 n Ammoniakwasser angewandt. Die Resultate sind in Tab. 34 angeführt.

Tabelle 34.

Gasförmiges Kohlendioxyd + Ammoniakwasser.

Nr.	Ammoniakwasser	Der gesamten CO_2-Menge in 100 cm^3 Reaktionsflüssigkeit äquivalente Kubikzentimeter 0,1 n HCl	Den $BaCO_3$-Flocken aus 100 cm^3 Reaktionsflüssigkeit äquivalente Kubikzentimeter 0,1 n HCl	Zu Karbonat gewordene Prozent CO_2
1	130 cm^3 15,5 n	293,6	0,40	0,14
2	250 — 7,75 n	155,6	0,52	0,33

Aus der Tabelle sieht man, dass nur wenige Promille der gesamten Kohlendioxydmenge zu Karbonat geworden sind, während der Rest Karbaminat geworden sein muss. Zur Feststellung der Genauigkeit der Analysenmethode wurde folgender Kontrollversuch angestellt: In eine 500 cm^3-Flasche wurden 0,4 cm^3 0,1 n Natriumkarbonat und sodann 130 cm^3 15,5 n Ammoniakwasser getan, worauf zu 100 cm^3 Reaktionsflüssigkeit Baryumchlorid gesetzt wurde; das ergab viel mehr Flocken als bei Versuch 1, und sie

verbrauchten 0,7 cm³ 0,1 n Salzsäure; theoretisch sollten sie $0{,}4 \cdot \frac{100}{130} = 0{,}3$ cm³ verbrauchen, dass heisst, dass 0,4 cm³ zu viel verbraucht worden ist. Wenn der Titration in den Versuchen 1 und 2 ein ähnlicher Fehler anhaftet, so ist die Karbonatmenge als etwa 10mal kleiner anzusetzen als in der Tabelle angegeben.

In einem 3. Versuch mit 150 cm³ Kohlendioxyd und 50 cm³ 15,5 n Ammoniakwasser ergab die Reaktionsflüssigkeit, die im voraus mit 100 cm³ Wasser verdünnt worden war, bei Zusatz von Baryumchlorid überhaupt keine Trübung.

Inwiefern das wenige Karbonat, das in den beiden Versuchen gefunden wurde, etwas Tatsächliches darstellt oder nicht, darauf werde ich hier nicht näher eingehen, da die Versuche nicht mit allen möglichen Sicherheitsmassregeln ausgeführt worden sind. Es möge genügen, dass wir hier bestätigt finden, dass gasförmiges Kohlendioxyd mit konzentriertem Ammoniakwasser praktisch gesprochen ausschliesslich — möglicherweise ausschliesslich — Karbaminat bildet.

Wenn das Ammoniakwasser sehr verdünnt ist, wird eine mit Sicherheit nachweisbare Karbonatmenge gebildet. Kohlendioxyd, das mit 50 cm³ 0,16 n Salzsäure äquivalent war, wurde in gewöhnlicher Weise von 50 cm³ 0,24 n Ammoniakwasser aufgesaugt, und ½ Min. nachdem das Kohlendioxyd mit dem Ammoniakwasser in Berührung gekommen war, wurde die Lösung mit 50 cm³ 7,75 n Ammoniak stabilisiert. Es ergaben sich 2,4 % Karbonat.

Kohlendioxydhaltiges Wasser + Ammoniakwasser.

In Erlenmeyerkolben von 500 cm³ wurden je 100 cm³ etwa 0,04 mol. Kohlendioxydwasser getan, worauf in allen Ver-

suchen bei gleichzeitigem Schwenken des Kolbens je 50 cm^3 Ammoniakwasser (verschiedener Konzentration) zugesetzt wurden. Darauf wurde die Reaktionsflüssigkeit wie oben analysiert; als Baryumchlorid zugesetzt wurde, wurde die Flüssigkeit viel trüber und flockiger als in den Versuchen mit gasförmigem Kohlendioxyd, was auch durch die in Tab. 35 angeführten Titrationsresultate bestätigt wird. Die Versuche fanden bei 0° statt.

Tabelle 35.

50 cm^3 etwa 0,04 mol. Kohlendioxydwasser + 50 cm^3 Ammoniakwasser.

Nr.	50 cm^3 Ammoniakwasser	Als $BaCO_3$ gefällte Prozent der gesamten Kohlendioxydmenge
1	15,5 n	2,57
2	7,75 -	2,96
3	3,88 -	2,86

Aus der Tabelle 35 geht hervor, dass Kohlendioxydwasser mit konzentriertem Ammoniakwasser viel mehr Karbonat ergibt als gasförmiges Kohlendioxyd. — Wenn das Ammoniakwasser sehr verdünnt ist, wird, wie bei gasförmigem Kohlendioxyd, etwas mehr Karbonat gebildet. — 50 cm^3 etwa 0,04 mol. Kohlendioxydwasser wurden mit 50 cm^3 0,24 n Ammoniakwasser gemischt; die Reaktionsflüssigkeit wurde ½ Min. nach der Zusammenmischung mit 50 cm^3 7,75 n Ammoniakwasser stabilisiert, und die Titration ergab, dass 5,6 % als Karbonat gefällt worden waren. Diese Vermehrung der Karbonatmenge kann nicht von der Zersetzung des Karbaminats während der vor der Stabilisierung verstreichenden halben Minute herrühren, denn die Zersetzungsgeschwindigkeit in Ammoniakwasser

— das $(0{,}24 - 2 \cdot 0{,}04) = 0{,}16$ n ist — ist verhältnismässig sehr klein.

Es wurden noch 2 Versuche, auch bei 0°, ausgeführt, bei denen eine grössere Konzentration des Kohlendioxydwassers, ein kräftiges Rühren während des Zusammenmischens und allmählicher Zusatz des Kohlendioxydwassers angestrebt wurden. Ausserdem wurde die Hydroxylionenkonzentration des Ammoniakwassers in dem einen Versuch durch ein wenig Ammoniumchlorid vermindert. In einem breiten Zylinderglas wurden bei dem einen Versuch 100 cm³ 15,5 n Ammoniakwasser, in dem andern Versuch 100 cm³ 15,5 n Ammoniakwasser, das 0,5 g Ammoniumchlorid enthielt, angebracht. Das Ammoniakwasser wurde mittels eines mechanischen Rührapparats in sehr starke Bewegung versetzt, worauf man aus einer Pipette 100 cm³ 0,072 mol. Kohlendioxydwasser in das Ammoniakwasser hinablaufen liess. In 25 cm³ wurde die gesamte Kohlendioxydmenge und in 150 cm³ die Karbonatmenge bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 36 angeführt; der Karbonatprozentsatz ist etwas kleiner als in Tab. 35.

Tabelle 36.

100 cm³ 0,072 mol. Kohlendioxydwasser + 100 cm³ 15,5 n Ammoniakwasser.

Nr.	g NH_4Cl im Ammoniakwasser	Als $BaCO_3$ gefällte Prozent der gesamten Kohlendioxydmenge
1	0	1,66
2	0,5	1,32

Wovon rühren nun die 1,3—3 % Karbonat her, die man mit konzentriertem Ammoniakwasser erhält? Am

wahrscheinlichsten ist es, dass die gesamte Kohlensäure (H_2CO_3) und das Bikarbonation, die ursprünglich im Kohlendioxydwasser vorhanden waren, als Baryumkarbonat gefällt worden sind, während das gesamte Kohlendioxyd (CO_2) zu Karbaminat geworden ist. Dass diese Annahme richtig — jedenfalls einigermassen richtig ist, wird durch die von Thiel & Strohecker[1] in ganz anderer Weise gewonnenen Resultate unterstützt. Sie bestimmen die maximale Menge Natriumhydroxyd oder Ammoniak, die momentan (d. h. vor dem Verlauf von 0,4 Sek.) von Kohlendioxydwasser neutralisiert werden kann, und die verbrauchte Anzahl von Mol Natriumhydroxyd oder Ammoniak wird als ein Maximalwert der im Kohlendioxydwasser vorhandenen Anzahl von Mol Kohlensäure ($H_2CO_3 + HCO_3^-$) betrachtet. Sie finden, dass 250 cm^3 0,00812 mol. Kohlendioxydwasser bei 4° 0,25 cm^3 0,1 n Natriumhydroxyd oder 0,135 cm^3 0,1 n Ammoniak erfordern; als Indikator benutzen sie Phenoltetrachlorphtalein. Der Natriumhydroxydversuch ergibt einen Hydratationsprozentsatz von 1,23, der Ammoniakversuch einen solchen von 0,67. Diese Werte sind jedenfalls von einer ähnlichen Grösse wie die meinigen; aber der Unterschied zwischen ersteren und letzteren ist tatsächlich etwas grösser, als sich aus einem blossen Vergleich der Zahlen ergibt; denn meine Hydratationsprozentsätze rühren von 5—10 mal so konzentriertem Kohlendioxydwasser her. Je stärker das Kohlendioxydwasser ist, eines um so viel geringeren Hydratationsprozentsatzes muss man nämlich gewärtig sein; das Verhältnis zwischen unionisierter Kohlensäure und Kohlendioxyd ist allerdings als unabhängig von der Konzentration zu betrachten, aber bei zunehmender Konzentration nimmt der Ionisationsgrad

[1] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 47 (1914) 945.

der Kohlensäure ab, das heisst, dass der prozentische Gehalt an Bikarbonation vermindert wird.

Man muss hoffen, dass weitere Versuche eine Übereinstimmung zwischen Thiels & Stroheckers und meinen Hydratationsprozentsätzen zustande bringen und einige zuverlässige Werte ergeben werden, so dass man daraus ein Material erhält zur Berechnung eines wirklich brauchbaren Wertes der wahren Ionisationskonstante der Kohlensäure: $\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$; die gewöhnlich benutzte Ionisationskonstante stellt ja kein Mass der Stärke der Kohlensäure dar, da diese Konstante aus $\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3+CO_2]}$ berechnet ist. Es ist nämlich leicht, die wahre Ionisationskonstante der Kohlensäure zu berechnen, wenn man in einer Kohlendioxydlösung den Hydratationsprozentsatz, der ein Mass der Summe von $[H_2CO_3]$ und $[HCO_3^-]$ darstellt, und das Leitungsvermögen kennt, das ein Mass für $[HCO_3^-]$ und für $[H^+]$ darstellt.

Um von der Grösse der wahren Ionisationskonstante einen Begriff zu geben, soll angeführt werden, dass Thiel & Strohecker dieselbe aus ihrem Ammoniakversuch zu 5×10^{-4} berechnet haben; sie haben indessen bei der Berechnung einen unrichtigen Wert von $\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3+CO_2]}$ benutzt; die Ionisationskonstante ist daher wieder berechnet worden, und zwar zu $2 \cdot 10^{-4}$ (bei 4°); ausserdem erhält man aus ihrem Natriumhydroxydversuch den Wert $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ (bei 4°), während meine eigenen Versuche aus den Tabb. 35 und 36 $1 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ ergeben (die dazu benutzten Hydratationsprozentsätze betragen 2,5 bzw. 1,5). Ausserdem hat Lotte Pusch[1] nach einer Reststrommethode den Wert $7{,}42 \cdot 10^{-4}$ bei 0° erhalten.

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie. **22** (1916) 206.

Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat in saurer Flüssigkeit.

Der allererste Versuch in saurer Flüssigkeit wurde angestellt, indem Ammoniumkarbaminat in einer Azetat-Essigsäurelösung von 0° gelöst wurde. Von dieser Lösung wurden ab und zu 100 cm^3 abpipettiert, die man in 30 cm^3 1 n Natriumhydroxyd hinablaufen liess, worauf die Lösung in gewöhnlicher Weise auf Karbaminat analysiert wurde. Nach 4, 8, 16, 25, 40 und 140 Min. ergaben sich bzw. 19.7, 18.3, 16.3, 17.6, 16.2 und 22.2 % Karbaminat. Dies Resultat war überraschend; man hatte allerdings erwartet, dass die Zersetzung sehr schnell vonstatten gehen würde; dass sie aber nicht eine vollständige sein sollte, schien unglaublich. Woher kamen denn diese fortwährend vorkommenden etwa 20 %? Nach dem im vorigen Abschnitt Besprochenen ist es am wahrscheinlichsten, dass das Karbaminat in dem Augenblick gebildet worden war, in dem die saure Flüssigkeit in das Natriumhydroxyd hinablief; denn dadurch wird Ammoniak befreit, und das Kohlendioxyd war ja bereits in der Lösung anwesend; der Grund dazu, dass man nur 20 % Karbaminat fand, musste wohl sein, dass das Natriumhydroxyd sich des meisten Kohlendioxyds bemächtigte. Dass diese Annahme zutrifft, wird aus den folgenden Versuchen hervorgehen, die alle bei 0° ausgeführt wurden.

Zu einer Lösung von Ammoniumchlorid in Azetat-Essigsäure wurde Natriumkarbonat gesetzt, wodurch die Normalität der freien Essigsäure bis auf 0,1 vermindert wurde; bei einer solchen Herstellungsweise der Lösung ist es kaum denkbar, dass sich Karbaminat bilden kann. Eine Minute nachdem das Natriumkarbonat zugesetzt worden war, wurden 100 cm^3 Lösung in 30 cm^3 1 n Natrium-

hydroxyd hinabpipettiert, und die Analyse ergab 14,5 % Karbaminat. In einem analogen Versuch wurde das Natriumhydroxyd in die saure Lösung hinabgegossen; es ergaben sich 26,8 % Karbaminat — also Karbaminatprozentsätze ähnlicher Grösse wie in dem Versuch mit Karbaminat. Ammoniumkarbaminat wird also von Azetat-Essigsäure im Laufe von höchstens 4 Min. zersetzt.

Um tiefer in die Frage einzudringen, war es notwendig, die Versuchstechnik in einer solchen Weise zu ändern, dass die Wirkung der Säure nach wenigen Sekunden gemessen werden könne; brauchbare Resultate würde man daher nicht erhalten können, wenn man das Karbaminat direkt in der Säure lösen würde. Unmittelbar vor jeder Versuchsreihe wurde daher eine einigermassen stabile Lösung von Ammoniumkarbonat oder -karbaminat hergestellt, indem das Salz in Natriumhydroxyd von angemessener Stärke gelöst wurde. Zu 50 cm^3 einer solchen Lösung wurden 50 cm^3 Säure gesetzt, und nach Verlauf der erwünschten Zeit wurde ferner so viel Natriumhydroxyd zugesetzt, dass die Lösung so stabil war, dass sie in gewöhnlicher Weise auf Karbaminat analysiert werden konnte. Wenn man dann in zwei Versuchen, die in ganz derselben Weise, nur mit einem angemessenen Unterschied der Einwirkungsdauer der Säure, ausgeführt wurden, denselben kleinen Karbaminatprozentsatz findet, schliesst man, dass die Zersetzung des Karbaminats vollendet sein muss; erhält man dann ausserdem durch ganz analoge Versuche von der Karbonatseite denselben Karbaminatprozentsatz, wird die Berechtigung dieses Schlusses noch wahrscheinlicher sein.

Wenn die Zeit, in der man die Säure wirken liess, 10 Sek. oder weniger betrug, fand die Zusammenmischung in

der Regel in einem breiten Zylinderglas mittels eines schnelllaufenden Rührapparats statt, durch den die Mischung in weniger als 1 Sek. verwirklicht wurde; betrug die Zeit über 10 Sek., fand die Zusammenmischung in der Regel in einem Erlenmeyerkolben statt, der kräftig mit der Hand geschwenkt wurde. Während der Säureeinwirkung ist in allen Versuchen selbstverständlich etwas Kohlendioxyd entwichen; die Grösse dieses Verlustes wurde in der Regel durch Analyse bestimmt, und war der Verlust gross, wurde bei der Berechnung des Karbaminatprozentsatzes darauf Rücksicht genommen. Die Zeiten wurden an einem Metronom gemessen, und ein Fehler von $^1/_2$ Sek. bezeichnet wahrscheinlich das Maximum. Sämtliche Versuche wurden bei 0° ausgeführt.

Die Versuche, die wir nun beschreiben werden, zeigen, dass Ammoniumkarbaminat von Säure — auch von Azetat-Essigsäure — im Laufe von weniger als 1 Sek. vollständig zersetzt wird.

Zuvörderst soll hier eine Versuchsreihe besprochen werden, welche zeigt, dass um so viel weniger Karbaminat gebildet wird, je grösser die zu der angesäuerten Flüssigkeit gesetzte Natriumhydroxydmenge ist; es ist daher von grosser Wichtigkeit, in Versuchsreihen, die verglichen werden sollen, dieselbe Menge Natriumhydroxyd anzuwenden. Zu 50 cm^3 0,1 mol. Ammoniumkarbonat in 0,15 n Natriumhydroxyd (die Lösung wurde hergestellt aus 150 cm^3 1 n NaOH, 100 cm^3 1 mol. Na_2CO_3 und 100 cm^3 2 mol. NH_4Cl, worauf mit Wasser bis zu 1 Liter angefüllt wurde) wurden 50 cm^3 Salzsäure gesetzt, aus 18 cm^3 1 n Salzsäure + 32 cm^3 Wasser hergestellt. Die 50 cm^3 0,15 n Natriumhydroxyd, in denen das Ammoniumkarbonat gelöst ist, verbrauchen 7,5 cm^3 1 n Salzsäure; es bleiben also 10,5 cm^3

1 n Salzsäure (≃ 50 cm³ 0,21 n Salzsäure) für das Ammoniumkarbonat übrig. Übersichtshalber bezeichnen wir diesen Versuch als »50 cm³ 0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + 50 cm³ 0,21 n Salzsäure«; ähnliches wird bei allen übrigen Versuchen stattfinden. Als die Säure 4 Sek. eingewirkt hatte, wurden verschiedene Mengen Natriumhydroxyd, von 11 cm³ 1 n bis zu 20 cm³ 4 n, zugesetzt. Die Resultate sind in Tab. 37 angeführt.

Tabelle 37.

50 cm³ 0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + 50 cm³ 0,21 n HCl; 4 Sek.; darauf verschiedene Mengen NaOH.

Nr.	Die im ganzen zugesetzte Menge Natriumhydroxyd	Die Normalität von freiem NaOH nach der Vermischung	% Karbaminat
1	11 cm³ 1 n NaOH	ca. 0,005[1]	57
2	15 — — —	- 0,05[1]	48
3	20 — — —	- 0,10	36
4	15 cm³ 2 n NaOH	- 0,20	22
5	20 — — —	- 0,30	19
6	15 cm³ 4 n NaOH	- 0,50	19
7	20 — — —	- 0,70	15

[1] Diese Lösungen wurden — der Analyse wegen — ½ Min. später mit ein wenig mehr Natriumhydroxyd stabilisiert, so dass dessen Normalität etwa 0,1 betrug.

Die folgende Versuchsreihe, s. Tab. 38, zeigt, wie konstant der Karbaminatprozentsatz voraussichtlich werden kann, wenn in allen Versuchen dieselbe Menge Natriumhydroxyd — hier 35 cm³ 1 n — angewandt wird.

Es wurde mit Ammoniumkarbaminat eine Versuchsreihe ausgeführt, die der in Tab. 38 angeführten ganz analog ist. Die Resultate finden sich in Tab. 39; man sieht, dass man hier auch denselben konstanten Karbaminatprozentsatz erhält, woraus sich ergibt, dass das Karbami-

Tabelle 38.

50 cm³ 0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + 50 cm³ 0,21 n HCl; verschiedene Zeiten; darauf 35 cm³ 1 n NaOH.

Nr.	Sekunden	% Karbaminat
1	3	25
2	6	23
3	12	20
4	18	21
5	36	19

Tabelle 39.

50 cm³ 0,1 mol. NH_2COONH_4 + 50 cm³ 0,21 n HCl; verschiedene Zeiten; darauf 35 cm³ 1 n NaOH.

Nr.	Sekunden	% Karbaminat
1	3	24
2	6	25
3	12	22
4	18	27
5	36	20

nat im Laufe von höchstens 3 Sek. vollständig zersetzt worden ist.

Die folgende Versuchsreihe wurde ausgeführt, zuvörderst um inbetreff der Zeit und Wasserstoffionenkonzentration noch weiter herabzukommen, aber auch in der Hoffnung, einige Aufschlüsse darüber zu gewinnen, ob bei der Zersetzung des Karbaminats Kohlendioxyd oder Kohlensäure gebildet wird. Da Versuche, die wir in einem andern Abschnitt berühren werden, gezeigt hatten, dass die Kohlensäure, die sich momentan bilden muss, wenn eine Natriumkarbonatlösung mit Salzsäure neutralisiert wird, im Laufe von 1 Sek. vollständig oder praktisch gesprochen vollstän-

dig anhydriert wird, wenn auch nur ein ganz geringer Überschuss von Säure anwesend ist, lag es auch aus dem Grunde nahe, zur Azetat-Essigsäure seine Zuflucht zu nehmen. Die Zersetzung des Karbaminats wird in der gewöhnlichen Weise mittels des konstanten Karbaminatprozentsatzes bestimmt, der sich in der mit Natriumhydroxyd übersättigten Reaktionsflüssigkeit ergibt. Die Frage nach den Reaktionsprodukten — Kohlensäure oder Kohlendioxyd — müsste möglicherweise entschieden werden können durch Zusatz von Ammoniakwasser zu der sauren Reaktionsflüssigkeit, wodurch das Kohlendioxyd Karbaminat und die Kohlensäure und das Bikarbonation wahrscheinlich Karbonat bilden würden. Zu 50 cm^3 0,1 mol. Ammoniumkarbaminat in 0,15 n Natriumhydroxyd wurden 50 cm^3 Azetat-Essigsäure (0,5 n inbezug auf Essigsäure und 0,5 n inbezug auf Natriumazetat) gesetzt. Die 50 cm^3 0,15 n Natriumhydroxyd, in denen das Karbaminat gelöst ist, bewirken, dass das Verhältnis $\frac{\text{Essigsäure}}{\text{Azetat}}$ im Momente des Vermischens auf 17,5/32,5 vermindert wird, und wenn alles Karbaminat zersetzt worden ist, ist das Verhältnis ferner bis auf 7,5/42,5 vermindert worden; die Wasserstoffionenkonzentration liegt also bei 10^{-5}, indem die Ionisationskonstante der Essigsäure $= 1{,}75 \cdot 10^{-5}$ ist. Wenn die Säure die erwünschte Zeit eingewirkt hatte, wurden in jedem 2. Versuch 20 cm^3 2 n Natriumhydroxyd und in den übrigen Versuchen 20 cm^3 2 n Ammoniak zugesetzt, worauf der Karbaminatprozentsatz in der gewöhnlichen Weise bestimmt wurde. Die Resultate sind in Tab. 40 angeführt.

Tab. 41 enthält eine ganz analoge Versuchsreihe mit Ammoniumkarbonat.

Aus dem konstanten Karbaminatprozentsatz in den Natriumhydroxydversuchen von Tab. 40 geht hervor, dass die

Tabelle 40.

0,1 mol. NH_2COONH_4 + Azetat-Essigsäure; verschiedene Zeiten, darauf abwechselnd NaOH und NH_3.

Sekunden	% Karbaminat mit	
	NaOH	NH_3
1	18	89
2	20	86
3	18	82
10	16	87

Tabelle 41.

0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + Azetat-Essigsäure; verschiedene Zeiten; darauf abwechselnd NaOH und NH_3.

Sekunden	% Karbaminat mit	
	NaOH	NH_3
1	3	7
3	4	14
10	..	37
18	11	51
60	16	81
180	..	82

Zersetzung des Ammoniumkarbaminats auch bei einem Werte von p_H von etwa 5 in weniger als 1 Sek. vonstatten geht; und aus den Ammoniakversuchen der Tab. 40, die unter Berücksichtigung von Kohlendioxydverlust, worauf-hin nicht korregiert worden ist, bis gegen 100 % Karbaminat ergeben, ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass das Reaktionsprodukt Kohlendioxyd ist. Dass dies tatsächlich der Fall ist, ergibt sich deutlich aus einem Vergleich mit Tab. 41, wo der Karbaminatprozentsatz sowohl in den Natriumhydroxyd- als in den Ammoniakversuchen anfangs fast Null ist, aber allmählich zunimmt und im Laufe von etwa 1 Min. dieselben Werte erreicht wie in Tab. 40; dies lässt sich kaum in anderer Weise deuten, als dass sich bei der Neutralisation des Ammoniumkarbonats primär Kohlensäure bildet, die dann im Laufe von etwa 1 Min. anhydriert wird. Da man von der wahren Ionisationskonstante der Kohlensäure nur weiss, dass sie bei 10^{-4} — 10^{-5} liegt, und da die Wasserstoffionenkonzentration der Azetat-Essigsäure eine ähnliche Grösse hat, lässt sich nicht sagen, wie viel in einem gegebenen

Augenblick als unionisierte Kohlensäure und als Bikarbonation vorhanden ist.

Die Tabb. 42 und 43 veranschaulichen ganz analoge Versuchsreihen, eine mit Ammoniumkarbaminat, eine andere mit Ammoniumkarbonat, wozu 50 cm³ Salzsäure verschiedener Konzentration — sowohl Unterschuss als Überschuss — gesetzt wurden. Die Einwirkungsdauer der Säure war dieselbe, nämlich 10 Sek.

Tabelle 42.

50 cm³ 0,1 mol. NH_2COONH_4 + 50 cm³ HCl verschiedener Konz.; 10 Sek.; darauf NaOH.

Der zugesetzten Salzsäure äquivalente Kubikzentimeter 0,1 n HCl	% Karbaminat
12,5	82
25	73
50	54
75	45
100	31
200	15[1]

Tabelle 43.

50 cm³ 0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + 50 cm³ HCl verschiedener Konz.; 10 Sek.; darauf NaOH.

Der zugesetzten Salzsäure äquivalente Kubikzentimeter 0,1 n HCl	% Karbaminat
12,5	6
25	8
50	12
75	16
100	29
200	16[1]

[1] In diesen 2 Versuchen wurde ein grösserer Überschuss von Natriumhydroxyd angewandt; bei Anwendung desselben Überschusses wie in den andern Versuchen hätte der Prozentsatz wahrscheinlich etwa 36 betragen.

Erörterung der Gleichgewichtsversuche.

Die Versuche in saurer Flüssigkeit und diejenigen in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit zeigen, dass das Karbaminat vollständig — oder jedenfalls so vollständig zersetzt wird, dass es sich bei der angewandten Analysenmethode nicht nachweisen lässt. Dagegen zeigen die Versuche in reiner wässriger Flüssigkeit und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und Ammoniak enthalten, dass sich

zwischen Karbonat und Karbaminat ein Gleichgewicht einstellt.

Die Versuche bei 0°.

In den beiden folgenden Tabellen sind die prozentischen Mengen der gesamten Karbonat-Karbaminatmenge zusammengestellt, die im Gleichgewicht als Karbaminat vorhanden sind. Die Tabellen sind so eingerichtet, dass die erste wagerechte Reihe die Molarität des Lösungsmittel inbezug auf Ammoniak angibt, während die erste senkrechte Reihe links die Molarität des Lösungsmittels inbezug auf Ammoniumchlorid angibt. Wünscht man bei einem Karbaminatprozentsatz die Zusammensetzung des Lösungsmittels zu kennen, so gibt die Zahl in der ersten wagerechten Reihe direkt über der Prozentzahl die Molarität des Ammoniaks an, während die Zahl in der ersten senkrechten Reihe links die Molarität des Ammoniumchlorids angibt.

Tab. 44 enthält sowohl den von der Karbaminatseite als den von der Karbonatseite in den 0,05 molaren Versuchen erhaltenen Karbaminatprozentsatz. In den 3 von den 4 Fällen, wo die Versuche von beiden Seiten fortgesetzt wurden, bis der Karbaminatprozentsatz sich nicht mehr änderte, erhielt man von beiden Seiten praktisch gesprochen denselben Karbaminatprozentsatz, wogegen in dem 4. Falle (den Versuchen in 0,1 n Ammoniak) ein Unterschied im Prozentsatz von 2,2 vorliegt. Dies beruht sicherlich darauf, dass die Ammoniumkarbonatlösung, die ja aus Ammoniumchlorid und Natriumkarbonat hergestellt ist, 0,1 mol. inbezug auf Natriumchlorid ist, was die Ammoniumkarbaminatlösung nicht ist. Diese Annahme wird wahrscheinlich gemacht dadurch, dass kein Unterschied des Prozentsatzes in den Lösungen vorliegt, die 0,5 n und 1,0 n

inbezug auf Ammoniumchlorid sind — also Lösungen, die im voraus so viele Ionen enthalten, dass das Natriumchlorid die Ionenkonzentration in keinem nennenswerten Masse steigert. Versuche, welche dartun, dass diese Annahme zutrifft, werden zu Ende dieses Abschnitts besprochen werden.

Tabelle 44.

0,05 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht bei 0°. Prozent Karbaminat.

$\Rightarrow NH_3$

$\downarrow NH_4Cl$

	0		0,10		0,20		1,00	
	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite
0	8,1	7,1 [1]	15,7	13,5				
0,10	10,3							
0,50	11,6	11,6	22,1	21,9	...	...	45,8 [1]	39,0 [1]
1,00	...	...	...	...	29,4	29,0		

[1] Der Versuch wurde unterbrochen, bevor konstante Werte erzielt worden waren.

In Tab. 45 finden sich die Karbaminatprozentsätze aus den 0,02 molaren Gleichgewichtslösungen; sie rühren alle von Versuchen her, die von der Karbaminatseite ausgeführt wurden. Die Versuche wurden fortgesetzt, entweder bis ein konstanter Karbaminatprozentsatz erreicht worden war, oder in einzelnen Fällen bis sich durch Vergleich mit anderen Versuchsreihen entscheiden liess, dass das Gleichgewicht eingetreten war.

Aus den Tabb. 44 und 45 ergibt sich, dass sowohl Ammoniumchlorid als Ammoniak den Karbaminatprozentsatz steigert. Die Konzentrationen der Gleichgewichtslösungen an Karbamination, Ammoniak, Ammoniumion, Bikarbonation, Karbonation, Kohlendioxyd und Wasserstoffion

Tabelle 45.

0,02 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht bei 0°. Prozent Karbaminat.

$\rightarrow NH_3$

NH_4Cl	0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	...	9,4	...	...	17,1
0,05	4,6	12,7	16,1	20,8	
0,10	...	...	18,5	23,6	
0,20	5,5	15,1	20,6	26,7	31,9
0,40	...	...	...	28,6	

sind berechnet worden und in den beiden folgenden Tabellen angeführt; übersichtshalber sind die Konzentrationen in diesen Tabellen in millimolaren Konzentrationen und nur mit wenigen Ziffern angegeben. Die Molarität von Ammoniak, Ammoniumion, Bikarbonation und Karbonation wurde bei annäherungsweiser Berechnung mittels

$$\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]\,f_a}{[NH_4^+]\,f_a\,[CO_3^{--}]\,f_a^2} = K_{(NH_4)_2CO_3}$$

gefunden, indem $-\log f_a$[1] $= 0{,}3\sqrt[3]{c_{ion}}$ gesetzt wurde, und indem $K_{(NH_4)_2CO_3} = 10^{+0{,}57}$ gesetzt wurde, welcher Wert in einem späteren Abschnitt erklärt werden wird. Man hat nämlich

$$[NH_3] = [NH_3]_{\text{Lösungsmittel}} + [HCO_3^-]$$

und $[NH_4^+] =$

$$[NH_4Cl]_{\text{Lösungsmittel}} + [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{--}] + [NH_2COO^-],$$

wenn von freier Karbaminsäure, Kohlendioxyd und Kohlensäure abgesehen wird, die sich alle in so kleinen Mengen finden, dass man sie in diesem Zusammenhang unberück-

[1] N. Bjerrum, De stærke Elektrolyters Dissociation (16. skand. Naturforskermøde 1916, 226; s. auch Z. f. Elektrochemie **24** (1918) 321).

sichtigt lassen kann. Die Wasserstoffionenkonzentration ist aus

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{1{,}4 \cdot 10^{-15}}{1{,}4 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 10^{-10} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

berechnet, indem die Aktivitätskoeffizienten hier einander aufheben. Die Kohlendioxydkonzentration ist aus

$$[CO_2] = \frac{[H^+]\, f_a\, [HCO_3^-]\, f_a}{K_{(H_2CO_3 + CO_2)}}$$

berechnet, wo $K_{(H_2CO_3 + CO_2)} = 2{,}24 \cdot 10^{-7}$ gesetzt ist[1]. Tatsächlich berechnet man also die Summe von Kohlensäure und Kohlendioxyd; in Gleichgewichtslösungen ist das Verhältnis zwischen unionisierter Kohlensäure und Kohlendioxyd aber jedenfalls nicht grösser als 1/100 — wahrscheinlich viel kleiner —, und man begeht daher nur einen kleinen Fehler.

Bei der Berechnung der Karbaminationenmolarität ist die Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats unberücksichtigt geblieben; aus einem späteren Abschnitt wird nämlich hervorgehen, dass die Ionisationskonstante der Karbaminsäure bei $10^{-7} - 10^{-8}$ liegt.

Mittels dieser Konzentrationen ist darauf die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[NH_3]\, [HCO_3^-]\, f_a}{[NH_2COO^-]\, f_a}$$

für den Prozess »$NH_2COO^- + H_2O \rightleftarrows NH_3 + HCO_3^-$« berechnet worden. Die Aktivitätskoeffizienten heben einander auf. Die für diese Konstante gefundenen Werte, $K_{Gleichgewicht}$, sind in den Tabellen 48 und 49 angeführt.

Die Werte von $K_{Gleichgewicht}$ aus den Lösungen, die nicht gleichzeitig viel Ammoniumchlorid und Ammoniak enthal-

[1] KENDALL, Journ. of the American Chem. Soc. 38 (1916) 1486.

Tabelle 46.

0,05 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht; 0°.

Millimolare Konzentrationen.

NH_4Cl → / NH_3 →		0	0,10	0,20	1,00
0	NH_2COO^-	4	8		
	NH_3	35	123		
	NH_4^+	60	69		
	HCO_3^-	35	23		
	CO_3^{--}	10	19		
	$CO_2 \cdot 10^5$	1500	320		
	$H^+ \cdot 10^{10}$	1700	560		
0,10	NH_2COO^-	5			
	NH_3	39			
	NH_4^+	156			
	HCO_3^-	39			
	CO_3^{--}	6			
	$CO_2 \cdot 10^5$	3300			
	$H^+ \cdot 10^{10}$	4000			
0,50	NH_2COO^-	6	11	...	21
	NH_3	42	133	...	1011
	NH_4^+	553	556	...	567
	HCO_3^-	42	33	...	11
	CO_3^{--}	3	6	...	17
	$CO_2 \cdot 10^5$	8000	1980	...	90
	$H^+ \cdot 10^{10}$	13300	4200	...	560
1,00	NH_2COO^-	...	...	15	
	NH_3	...	...	229	
	NH_4^+	...	...	1057	
	HCO_3^-	...	...	29	
	CO_3^{--}	...	...	7	
	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	1450	
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	...	4600	

ten, sind einigermassen konstant; die Werte in der unteren rechten Ecke der Tabellen sind etwas grösser, namentlich in den 0,05 mol. Versuchen, wo jetzt auch die Ionenmolarität gross ist, 0,55—1,05. Dies Anwachsen der Konstante kann,

Tabelle 47.

0,02 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht; 0°.
Millimolare Konzentrationen.

↓ NH_4Cl		$\lll\rightarrow NH_3$ 0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	NH_2COO^-	...	2	...	...	3
	NH_3	...	60	...	...	403
	NH_4^+	...	28	...	...	34
	HCO_3^-	...	10	...	...	3
	CO_3^{--}	...	8	...	...	14
	$CO_2 \cdot 10^5$	...	140	...	...	7
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	480	...	...	80
0,05	NH_2COO^-	1	3	3	4	
	NH_3	17	62	110	207	
	NH_4^+	72	75	77	79	
	HCO_3^-	17	12	10	7	
	CO_3^{--}	2	5	7	9	
	$CO_2 \cdot 10^5$	1800	380	170	65	
	$H^+ \cdot 10^{10}$	4200	1200	700	380	
0,10	NH_2COO^-	...	...	4	5	
	NH_3	...	...	111	208	
	NH_4^+	...	...	125	127	
	HCO_3^-	...	...	11	8	
	CO_3^{--}	...	...	5	7	
	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	280	110	
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	...	1130	610	
0,20	NH_2COO^-	1	3	4	5	6
	NH_3	18	64	112	209	406
	NH_4^+	221	223	224	225	227
	HCO_3^-	18	14	12	9	6
	CO_3^{--}	1	3	4	5	7
	$CO_2 \cdot 10^5$	4300	970	470	190	68
	$H^+ \cdot 10^{10}$	12300	3500	2000	1100	560
0,40	NH_2COO^-	...	...	. .	6	
	NH_3	...	...	...	210	
	NH_4^+	...	...	...	424	
	HCO_3^-	...	...	...	10	
	CO_3^{--}	...	...	...	4	
	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	...	330	
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	...	...	2000	

Tabelle 48.

0,05 mol. K-K-Lösungen; 0°. Die Werte von $K_{Gleichgewicht.}$

NH_4Cl ↓ \ NH_3 ⇛→	0	0,10	0,20	1,00
0	0,32	0,36		
0,10	0,30			
0,50	0,30	0,39	...	0,54
1,00	...	...	0,45	

Tabelle 49.

0,02 mol. K-K-Lösungen; 0°. Die Werte von $K_{Gleichgewicht.}$

NH_4Cl ↓ \ NH_3 ⇛→	0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	...	0,31	...	...	0,33
0,05	0,32	0,31	0,34	0,35	
0,10	...	...	0,33	0,36	
0,20	0,29	0,31	0,33	0,36	0,41
0,40	...	...	...	0,38	

da die Ammoniak- und Karbaminationenkonzentrationen mit einiger Sicherheit bekannt sind, dadurch erklärt werden, dass die berechneten Bikarbonatkonzentrationen zu gross sind, was nicht ausserhalb der Grenze der Möglichkeiten liegt, indem für die Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats ein zu grosser Wert angewandt worden sein kann; diese Lösungen sind eben empfindlicher für einen Fehler der Hydrolysenkonstante als die übrigen und sind ausserdem so konzentriert, was Ionen betrifft, dass bei den Berechnungen der Aktivitätskoeffizienten möglicherweise nicht nur auf die interionischen Kräfte, deren Grösse durch $-\log f_a = 0{,}3\sqrt[3]{c_{ion}}$ bestimmt wird, sondern auch auf andere Faktoren Rücksicht genommen werden muss. Sämt-

liche Werte in Tab. 48 ergeben als mittleren Wert 0,38 und sämtliche Werte in Tab. 49 einen mittleren Wert von 0,34. Wenn von den zwei grössten Werten in jeder Tabelle abgesehen wird, ergibt jede Tabelle einen mittleren Wert von 0,33. Im folgenden werden wir

$$K_{\text{Gleichgewicht}} = \frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_2COO^-]} = 0{,}33 = 10^{-0{,}48}$$

bei 0° benutzen.

Mittels $K_{\text{Gleichgewicht}}$ lässt sich eine andere Konstante berechnen, die wir später zu benutzen haben werden — nämlich die Gleichgewichtskonstante für den Prozess

$$NH_2COO^- + NH_4^+ = 2NH_3 + CO_2.$$

Diese Gleichung erhalten wir auch durch Addition von folgenden 4 Gleichungen:

$$H_2O = H^+ + OH^-$$
$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O$$
$$NH_2COO^- + H_2O = NH_3 + HCO_3^-$$
$$H^+ + HCO_3^- = CO_2 + H_2O.$$

Dem entsprechen die folgenden 4 Massenwirkungsgleichungen

$$[H^+]\,[OH^-] = K_{H_2O}, \quad \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = K_{NH_3},$$

$$\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_2COO^-]} = K_{\text{Gleichgewicht}}, \quad \frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{CO_2} = K_{CO_2}.$$

Die Werte von K_{H_2O} und $K_{\text{Gleichgewicht}}$ sind einigermassen bekannt. Der Wert von K_{CO_2} kann, ohne dass man, wie früher berührt, einen nennenswerten Fehler begeht, dem Werte von $K_{(H_2CO_3+CO_2)}$ gleichgesetzt werden. Der Wert von K_{NH_3} ist nicht bekannt; der Wert, den man kennt, ist ja für $K_{(NH_4OH+NH_3)} = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH + NH_3]}$, da aber

$[NH_3]$ bei der Berechnung von $K_{Gleichgewicht}\,[NH_4OH + NH_3]$ gleichgesetzt worden ist und bei allen anderen Berechnungen diesem Werte gleichgesetzt werden wird, setzen wir hier $K_{NH_3} = K_{(NH_4OH + NH_3)}$. Durch angemessene Multiplikation der 4 Massenwirkungsgleichungen erhalten wir dann

$$K_{Diss} = \frac{[NH_3]^2\,[CO_2]}{[NH_4^+]\,[NH_2COO^-]} = \frac{K_{H_2O}\cdot K_{Gleichgewicht}}{K_{NH_3}\cdot K_{CO_2}} = \frac{1{,}4\cdot 10^{-15}\cdot 10^{-0{,}48}}{1{,}4\cdot 10^{-5}\cdot 10^{-6{,}65}} = 10^{-3{,}83}$$

für 0°, und diese Konstante bezeichnen wir als Dissoziationskonstante des Ammoniumkarbaminats.

Die Versuche bei 18°.

Das Versuchsmaterial ist geordnet und die Berechnungen sind ausgeführt in derselben Weise wie in den Versuchen bei 0°, nur sind hier andere Werte der Konstanten angewandt worden, nämlich $K_{(NH_4)_2CO_3} = 10^{+0{,}80}$, $K_{H_2O} = 10^{-14{,}26}$, $K_{(NH_4OH+NH_3)} = 10^{-4{,}76}$ und $K_{(H_2CO_3+CO_2)} = 10^{-6{,}51}$.

Ein Vergleich von Tab. 45, die die 0,02 mol. Versuche bei 0° enthält, und Tab. 50 ergibt, dass der Karbaminatprozentsatz in gleichen Lösungsmitteln praktisch gesprochen der gleiche ist; er ist bei 18° nur etwa eine Einheit kleiner gefunden als bei 0°.

Tabelle 50.

0,02 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht; bei 18°.
Prozent Karbaminat.

NH_4Cl ↓ \ NH_3 →	0,10	0,20	4,00
0	...	...	47,6
0,10	17,0		
0,20	...	25,4	

Tabelle 51.

0,02 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht; bei 18°.
Millimolare Konzentrationen.

NH_4Cl ↓ \ ⋙→ NH_3		0,10	0,20	4,00
0	NH_2COO^-	...	...	10
	NH_3	...	...	4000
	NH_4^+	...	...	30
	HCO_3^-	...	...	0,3
	CO_3^{--}	...	...	10
	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	0,2
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	...	24
0,10	NH_2COO^-	3		
	NH_3	113		
	NH_4^+	124		
	HCO_3^-	13		
	CO_3^{--}	4		
	$CO_2 \cdot 10^5$	720		
	$H^+ \cdot 10^{10}$	3500		
0,20	NH_2COO^-	...	5	
	NH_3	...	211	
	NH_4^+	...	224	
	HCO_3^-	...	11	
	CO_3^{--}	...	4	
	$CO_2 \cdot 10^5$	...	510	
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	3350	

Tabelle 52.

0,02 mol. K-K-Lösungen; bei 18°. Die Werte von $K_{Gleichgewicht}$.

NH_4Cl ↓ \ ⋙→ NH_3	0,10	0,20	4,00
0	...	...	0,13
0,10	0,43		
0,20	...	0,46	

$K_{Gleichgewicht}$ ist etwa 25 % grösser als bei 0°, wenn von dem Versuche in 4 n Ammoniak abgesehen wird, wo der Wert äusserst klein ist. In dieser Lösung ist die Bikarbonationenkonzentration äusserst gering, und vielleicht ist es ein Fehler in diesem Wert, der die grosse Abweichung bewirkt. Durch Berücksichtigung des Ammoniumions, das von dem Ammoniakwasser herrührt, wird die Bikarbonationenkonzentration nur sehr wenig gesteigert.

Der Einfluss des Natriumchlorids auf das Gleichgewicht.

Es wurden zwei 0,02 mol. Ammoniumkarbaminatlösungen hergestellt, die beide 0,05 mol. inbezug auf Ammoniumchlorid und 0,10 n inbezug auf Ammoniak waren; die eine Lösung war aber zugleich 0,10 mol. inbezug auf Natriumchlorid. Beide Lösungen wurden bei 0° stehen gelassen, bis das Gleichgewicht eingetreten war. Zwei Analysen des Versuches ohne Natriumchlorid ergaben 16,2 und 16,1 % Karbaminat. Zwei Analysen des Versuches mit Natriumchlorid ergaben 14,0 und 13,9 % Karbaminat. Um nun ganz sicher alle Fehler auszuschliessen, war zu einer Probe der Lösung ohne Natriumchlorid unmittelbar nach der Herstellung festes Natriumchlorid gesetzt worden, so dass diese Lösung auch inbezug auf Natriumchlorid 0,10 mol. wurde; zwei Analysen davon ergaben 14,0 und 13,8 % Karbaminat. Ferner wurde zu 100 cm^3 der Lösung ohne Natriumchlorid unmittelbar vor der Analyse 1/100 Mol festes Natriumchlorid gesetzt, und die Analyse ergab 15,9 % Karbaminat — also denselben Wert wie der Versuch ohne Natriumchlorid.

Die Versuche zeigen deutlich, dass Natriumchlorid den Karbaminatprozentsatz im Gleichgewicht herabsetzt, was auch zu erwarten war. Die Bikarbonationenkonzentration,

die ja zur Berechnung von $K_{Gleichgewicht}$ benutzt werden soll, wird aus

$$\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]\,f_a}{[NH_4^+]\,f_a\,[CO_3^{--}]\,f_a^{\,2}} = K_{(NH_4)_2CO_3}$$

berechnet; d. h.

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{--}]} = f_a^{\,2}\,\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \cdot K_{(NH_4)_2CO_3}.$$

Je konzentrierter die Lösung inbezug auf Ionen ist, um so kleiner ist f_a, und um so kleiner wird das Verhältnis zwischen dem Bikarbonation und dem Karbonation, indem $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$ hier als konstant betrachtet werden kann. Von zwei Karbonatlösungen, von denen die eine Natriumchlorid enthält, im übrigen aber die gleiche Bruttozusammensetzung aufweist, enthält diejenige mit Natriumchlorid also am wenigsten Bikarbonationen. — Die Gleichgewichtskonstante

$$K_{Gleichgewicht} = \frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_2COO^-]}$$

zeigt, dass, wenn die Bikarbonationenkonzentration vermindert wird, auch die Karbaminationenkonzentration vermindert werden muss, indem die Ammoniakkonzentration in Lösungen, die inbezug auf Ammoniak wohldefiniert sind, als konstant betrachtet werden kann.

Durch Berechnungen, die in derselben Weise wie früher mittels Aktivitätskoeffizienten ausgeführt wurden, erhält man für die Bikarbonationenkonzentrationen 0,00986 und 0,00940 in den Versuchen ohne bzw. mit Natriumchlorid. Daraus ergibt sich, indem $[NH_3]$ gleich 0,1099 bzw. 0,1094 und $[NH_2COO^-]$ gleich 0,00322 bzw. 0,00280 ist, $K_{Gleichgewicht}$ gleich 0,336 bzw. 0,367.

Erörterung der Geschwindigkeitsversuche.

Die Versuche in saurer Flüssigkeit.

Aus dem Versuchsmaterial geht hervor, dass Ammoniumkarbaminat im Laufe von weniger als 1 Sek. durch Überschuss von Säure vollständig zersetzt wird, auch wenn die angewandte Säure Azetat-Essigsäure ist. Ferner geht aus den Versuchen hervor, dass sich bei der Zersetzung Kohlendioxyd und nicht Kohlensäure bildet. Da es ausserdem eine Tatsache ist, dass Kohlendioxyd und Ammoniakwasser sich so schnell zu Karbaminat vereinigen, dass kaum zur Bildung von irgend welchem Karbonat Zeit übrig bleibt, so ist kaum zu bezweifeln, dass sich das Gleichgewicht zwischen den vier Komponenten im Prozess:

$$NH_2COO^- + NH_4^+ \rightleftarrows 2\,NH_3 + CO_2$$

momentan — oder praktisch gesprochen momentan — einstellt. Wenn zu einer Karbaminatlösung Säure gesetzt wird, so verschwindet Ammoniak, und das Gleichgewicht wird momentan nach rechts — bei Überschuss von Säure ganz nach rechts verschoben.

Die Versuche in reiner wässriger Lösung und in Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthaltenden Flüssigkeiten.

In den Tabellen in dem Abschnitt mit dem Versuchsmaterial (S. 23—32) sind die Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ berechnet; diese Werte sind in den Tabb. 53 und 54 zusammengestellt. In den Versuchen, in denen die Werte als konstant betrachtet werden können, wird nur ein Wert angeführt. In den Versuchen, in denen die Werte schwanken, werden ausser dem mittleren Wert, der bei späteren Berechnungen benutzt werden wird, 2 Werte in Klammern angegeben, von denen der erste den Anfangswert und der zweite den

Tabelle 53.

0,05 mol. K-K-Lösungen bei 0°. Die Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$.

NH_4Cl ↓ \ $\ggg\rightarrow NH_3$	0		0,10		0,20		1,00	
	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite
0	(0,452-0,146)	(0,120-0,078)	0,0300 (0,0347-0,0245)	(0,0254-0,0219)				
0,10	(0,982-0,168)							
0,50	(1,121-0,199)	(0,266-0,199)	0,0440 (0,0527-0,0401)	(0,0362-0,0348)			0,00542	0,00507
1,00					0,0280	0,0227		

Tabelle 54.

0,02 mol. K-K-Lösungen bei 0°. Die Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$. Ausschliesslich von der Karbaminatseite.

NH_4Cl ↓ \ $\ggg\rightarrow NH_3$	0	0,05	0,10	0,20	0,40
0		0,0503 (0,0525-0,0485)			0,0071
0,05	(1,06-0,26)	0,0580 (0,0626-0,0533)	0,0296 (0,0305-0,0293)	0,0155	
0,10			0,0315 (0,0322-0,0304)	0,0174	
0,20	(1,93-0,37)	0,0694 (0,0717-0,0672)	0,0371	0,0188	0,0099
0,40				0,0229	

Endwert bezeichnet, deren entsprechende Karbaminatprozentsätze jedenfalls um so viel vom Anfangs- bzw. Gleichgewichtsprozentsatz verschieden sind, dass man auf einige Genauigkeit rechnen darf. In Tab. 53 sind die 0,05 mol. Versuche angeführt, und hier ist die Geschwindigkeit von beiden Seiten untersucht worden. Tab. 54 enthält die 0,02 mol. Versuche, bei denen die Geschwindigkeit nur von der Karbaminatseite untersucht worden ist.

Aus diesen beiden Tabellen ergibt sich, dass die Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ um so kleiner und um so konstanter sind, je mehr Ammoniak das Lösungsmittel enthalten hat; der Gehalt des Lösungsmittels an Ammoniumchlorid spielt dagegen in dieser Beziehung eine untergeordnete Rolle. Am meisten schwanken die Werte in den Versuchen, wo das Lösungsmittel überhaupt kein Ammoniak enthielt, aber die Anfangswerte dieser Versuche sind nicht miteinander vergleichbar, da z. B. der Anfangswert aus dem 0,05 mol. Karbaminatversuch in reiner wässriger Lösung einer Zersetzung von 30 % Karbaminat entspricht, während der Anfangswert aus dem 0,05 mol. Karbaminatversuch in 0,50 mol. Ammoniumchlorid einer Zersetzung von etwa nur 10 % Karbaminat entspricht; dazu kommt noch, dass die Lösungen mit Natriumhydroxyd stabilisiert worden sind, wodurch, — wie bei der Besprechung der Analysenmethode berührt —, die ersten Karbaminatprozentsätze zu klein, d. h. die ersten Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$, zu gross werden; jedoch ist der 0,05 mol. Versuch in reiner wässriger Lösung mit Ammoniak stabilisiert worden, und die Werte aus diesem Versuch sind somit richtig.

Tab. 53 enthält sowohl die Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$, die aus Geschwindigkeitsversuchen von der Karbaminat-

seite berechnet worden sind, als diejenigen, die aus Geschwindigkeitsversuchen von der Karbonatseite berechnet worden sind; die Werte von den beiden Seiten sind einander aber nicht gleich, indem die Werte von der Karbonatseite immer etwas kleiner sind als die von der Karbaminatseite. Über den Grund dazu lässt sich nichts Bestimmtes sagen, denn erstens ist das Versuchsmaterial zu klein, und zweitens sind die der Tab. 53 entsprechenden Versuche die ersten überhaupt angestellten, und es mögen ihnen daher möglicherweise kleinere Fehler anhaften. Möglicherweise könnte der Natriumchloridgehalt der Ammoniumkarbonatlösungen, die nur wenig Ammoniumchlorid enthalten, eine Rolle spielen; in den Lösungen aber, die inbezug auf Ammoniumchlorid 0,5 mol. und 1,0 mol. sind — also in Lösungen, die ursprünglich viel Elektrolyt enthalten — dürfte der Umstand, dass die Lösung ausserdem inbezug auf Natriumchlorid 0,1 mol. ist, kaum eine grössere Rolle spielen können. Zur Aufklärung der Frage, welche Rolle ein Natriumchloridgehalt für den Wert von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ spielt, wollen wir zwei Versuchsreihen mit Ammoniumkarbaminat anführen, in denen das Lösungsmittel in beiden Fällen 0,05 mol. inbezug auf Ammoniumchlorid und 0,10 mol. inbezug auf Ammoniak, in der einen Versuchsreihe aber zugleich 0,1 mol. inbezug auf Natriumchlorid war. Die Resultate finden sich in den Tabb. 55 und 56.

Aus den Tabb. 55 und 56 ergibt sich, dass die beiden Versuche zu denselben Zeiten praktisch gesprochen denselben Karbaminatprozentsatz ergeben; zu Anfang sind die Karbaminatprozentsätze im Natriumchloridversuch ein wenig grösser, gegen Ende der Versuche aber ein wenig kleiner als die aus dem Versuche ohne Natriumchlorid

Tabelle 55.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,05 mol. NH_4Cl + 0,10 mol. NH_3; 0°.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
5,08	74,8	0,0305
9,52	60,2	0,0293
11,15	55,6	0,0293
22,4	34,4	0,0295
∞	16,1	

Mittel: 0,0296

$k_1 = 0{,}0248$; $k_2 = 0{,}0048$

Tabelle 56.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,05 mol. NH_4Cl + 0,10 mol. NH_3 + 0,10 mol. NaCl; 0°.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
5,08	75,7	0,0284
9,52	60,8	0,0278
11,15	56,2	0,0277
22,67	33,8	0,0281
∞	14,0	

Mittel: 0,0280

$k_1 = 0{,}0241$; $k_2 = 0{,}0039$

stammenden. Bei Berechnung der Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ ergibt der Natriumchloridversuch einen etwas kleineren Wert, indem der Gleichgewichtsprozentsatz von Karbaminat hier um 2,1 kleiner ist als in dem Versuch ohne Natriumchlorid. $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ ist in k_1, die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung des Karbaminats, und in k_2, die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung des Karbonats aufgelöst; k_1 wird prozentisch fast nicht beeinflusst, k_2 dagegen in hohem Grade, da das Gleichgewicht im Natriumchloridversuch weiter nach der Karbonatseite hin verschoben worden ist.

Wir kehren zu den beiden grossen Versuchsreihen zurück. Die in den Tabb. 53 und 54 angeführten Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$, die konstant oder einigermassen konstant sind, wurden in k_1 und k_2 aufgelöst; die Werte dieser Grössen finden sich in den Tabb. 57 und 58; k_1 und k_2 wurden in beiden Tabellen ausschliesslich aus den Versuchen von der Karbaminatseite berechnet.

Tabelle 57.

0,05 mol. K-K-Lösungen; 0°.

Die Werte von k_1 und k_2, ausschliesslich aus Versuchen von der Karbaminatseite berechnet.

$\rightarrow NH_3$

NH_4Cl	0,10		0,20		1,00	
	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
0	0,0256	0,0044				
0,50	0,0343	0,0097	...	...	0,0031	0,0023
1,00	...	...	0,0198	0,0082		

Tabelle 58.

0,02 mol. K-K-Lösungen; 0°.

Die Werte von k_1 und k_2, ausschliesslich aus Versuchen von der Karbaminatseite berechnet.

$\rightarrow NH_3$

NH_4Cl	0		0,05		0,10		0,20		0,40	
	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
0	...	...	0,0456	0,0047	...	...	...	...	0,0059	0,0012
0,05	...	...	0,0506	0,0074	0,0248	0,0048	0,0123	0,0032		
0,10	...	...	...	...	0,0257	0,0058	0,0133	0,0041		
0,20	...	...	0,0589	0,0105	0,0295	0,0076	0,0138	0,0050	0,0067	0,0032
0,40	...	...	...	...	...	...	0,0163	0,0066		

Bevor wir zur Diskussion dieser Geschwindigkeitskonstanten übergehen, wollen wir noch in den Tabb. 59 und 60 die Berechnungen aus den Versuchen bei 18° zusammenstellen.

Von der Karbaminatseite.

In Tab. 58 finden sich mehrere Gruppen k_1-Werte aus Versuchen, in denen das Verhältnis $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$ konstant gehalten wurde, d. h. dass die Wasserstoffionenkonzentration in jeder Gruppe praktisch gesprochen konstant gehalten wurde $\left[\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}\right.$: 1. Gruppe: $\frac{0,05}{0,05}$, $\frac{0,10}{0,10}$, $\frac{0,20}{0,20}$; 2. Gruppe: $\frac{0,05}{0,10}$,

Tabelle 59.

0,02 mol. K-K-Lösungen bei 18°.

Die Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$. Ausschliesslich von der Karbaminatseite.

$\Downarrow NH_4Cl$ \ $\Rightarrow NH_3$	0,10	0,20	4,00
0	.....	.....	0,0220
0,10	0,730 (0,786—0,691)		
0,20	....	0,430 (0,467—0,403)	

Tabelle 60.

0,02 mol. K-K-Lösungen bei 18°.

Die Werte von k_1 und k_2, ausschliesslich aus Versuchen von der Karbaminatseite berechnet.

$\Downarrow NH_4Cl$ \ $\Rightarrow NH_3$	0,10		0,20		4,00	
	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
0	...	...	...	...	0,0115	0,0105
0,10	0,606	0,124				
0,20	...	...	0,321	0,109		

$\frac{0,10}{0,20}$, $\frac{0,20}{0,40}$; 3. Gruppe: $\frac{0,20}{0,10}$, $\frac{0,40}{0,20}$]; alle Gruppen zeigen, dass k_1 ganz nahezu doppelt so klein wird, wenn sowohl $[NH_4^+]$ als $[NH_3]$ verdoppelt wird. Es finden sich auch mehrere Gruppen k_1-Werte aus Versuchen, in denen $[NH_4^+]$ konstant gehalten wurde, während $[NH_3]$ schwankte; alle Gruppen (die wagerechten Reihen) zeigen, dass k_1 bei Verdoppelung von $[NH_3]$ etwa halb so gross wird. Mehrere Gruppen von k_1-Werten (die senkrechten Reihen) aus Versuchen, in denen $[NH_3]$ konstant gehalten wurde, $[NH_4^+]$ aber schwankte, zeigen, dass der Wert von k_1 fast ausschliesslich durch $[NH_3]$ bedingt wird; jedoch ergibt sich

hier — wie in den beiden anderen Gruppenpaaren — dass diese umgekehrte Proportionalität zwischen k_1 und $[NH_3]$ nicht ganz zutrifft, indem eine grosse Vermehrung von $[NH_4^+]$ eine kleine Steigerung von k_1 bewirkt. Die in Tab. 57 enthaltenen k_1-Werte — aus den 0,05 mol. Versuchen bei 0° — weisen eine gute Übereinstimmung mit den eben besprochenen k_1-Werten aus den 0,02 mol. Versuchen bei 0° auf, und da die Ammoniumionenkonzentration in den 0,05 mol. Versuchen in der Regel gross ist, sind die Konstanten ein wenig grösser als in den 0,02 mol. Versuchen. Die k_1-Werte aus den Versuchen bei 18°, die sich in Tab. 60 finden, weisen unter sich dieselben Verschiedenheiten auf wie die Werte bei 0°. Im grossen ganzen kann man also

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k\frac{[\text{Karbaminat}]}{[NH_3]}$$

setzen.

Man versteht nun sehr gut, dass das Karbaminat so schnell in wässriger Lösung und in Flüssigkeiten zersetzt wird, die nur Ammoniumchlorid enthalten, und dass die Zersetzungsgeschwindigkeit allmählich abnimmt, was darauf beruht, dass die Ammoniakkonzentration sich steigert, indem das Ammoniumkarbonat fast vollständig zu Ammoniak und Bikarbonat hydrolysiert wird.

Wie verhält es sich aber mit dem Reaktionswege? Im Abschnitt von dem Gleichgewicht sahen wir, dass die Lösungen, wenn zwischen Karbonat und Karbaminat Gleichgewicht eingetreten war, einen durch die Gleichung

$$\frac{[CO_2]\,[NH_3]^2}{[NHCOO^-]\,[NH_4^+]} = K_{\text{Diss.}} = 10^{-3,83}$$

bei 0° bestimmten Kohlendioxydgehalt besitzen; durch Versuche ist wahrscheinlich gemacht worden, dass diese 4

Komponenten sich momentan in Gleichgewicht miteinander einstellen; infolgedessen muss in jedem beliebigen Augenblick das in einer Karbaminatlösung enthaltene freie Kohlendioxyd — es sei, dass zwischen Karbaminat und Karbonat Gleichgewicht bestehe oder nicht — mit dem Karbaminat in Gleichgewicht sein, und die Menge davon muss zudem durch obenstehende Gleichung bestimmt sein. Damit aber die ganze Lösung in Gleichgewicht komme, muss andererseits das Kohlendioxyd auch mit der Kohlensäure (H_2CO_3) in Gleichgewicht sein. In demselben Augenblick, in dem das Ammoniumkarbaminat gelöst wird, wird es also mehr oder minder — je nach dem Gehalt des Lösungsmittels an Ammoniumion und Ammoniak — in Kohlendioxyd und Ammoniak dissoziiert. In diesem Augenblick selbst wird die Lösung also gar keine Kohlensäure enthalten; etwas vom Kohlendioxyd muss daher zu Kohlensäure hydratisiert werden, die indessen mit dem in der Lösung vorhandenen Ammoniak unter Bildung von Bikarbonationen, Karbonationen und Ammoniumionen reagiert; mehr Ammoniumkarbaminat muss dissoziiert, mehr Kohlendioxyd muss hydratisiert werden usw., und die Zersetzung hört erst auf, wenn zwischen allen Stoffen Gleichgewicht erreicht worden ist. Wie erwähnt, stellt das Karbaminat sich wahrscheinlich momentan in Gleichgewicht mit Kohlendioxyd und Ammoniak ein, und nach allem, was uns von Ionenreaktionen bekannt ist, müssen wir annehmen, dass auch die Kohlensäure und das Ammoniak sich momentan in Gleichgewicht mit Bikarbonation, Karbonation und Ammoniumion einstellen. Schliesslich haben wir das Gleichgewicht zwischen Kohlendioxyd und Kohlensäure, und davon weiss man nach den Untersuchungen von Thiel und anderen Forschern, dass es sich — jedenfalls bei den

Aziditätsgraden, welche die hier untersuchten Karbaminatlösungen besitzen — nicht momentan, sondern mit messbarer Geschwindigkeit einstellt. Was die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung des Karbaminats bedingt, könnte also die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds sein. Aus dem folgenden wird hervorgehen, dass diese Reaktionsmechanik in grossen Zügen die Geschwindigkeitskonstanten erklären kann, die für die Zersetzung des Karbaminats in Ammoniumchlorid und Ammoniak enthaltenden Lösungen gefunden worden sind.

Zunächst wollen wir die Kohlendioxydmengen berechnen, die sich im Lösungsaugenblick in den 0,02 mol. Karbaminatlösungen bei 0° befinden. Wir haben

$$\frac{[NH_3]^2\,[CO_2]}{[NH_2COO^-]\,f_a\,[NH_4^+]\,f_a} = 10^{-3,83}.$$

Setzen wir

a = die totale Anfangsmolarität des Karbaminats,

x = die Molarität desjenigen Teils des Karbaminats, der dissoziiert ist = Molarität von freiem Kohlendioxyd,

s = die Molarität des Lösungsmittel von Ammoniumchlorid

und t = die Molarität des Lösungsmittels von Ammoniak,

so bekommen wir zur Berechnung der freien Kohlendioxydmenge folgende Gleichung:

$$\frac{(t+2x)^2 \cdot x}{(a-x)\,(s+a-x)\,f_a^2} = 10^{-3,83} = K,$$

welche Gleichung durch Umwandlung

$$4x^3 - (Kf_a^2 - 4t)\,x^2 + (t^2 + 2a\,Kf_a^2 + s\,Kf_a^2)\,x + (a^2 + as)\,Kf_a^2 = 0$$

ergibt. Die Werte von x wurden durch Probieren gefunden. In denjenigen Versuchen, in denen das Lösungsmittel reichlich Ammoniak enthielt, wurde die Kohlendioxydmenge nicht nach dieser Gleichung berechnet, indem man, ohne einen grösseren Fehler (höchstens einen solchen von 1 %, aber in der Regel einen viel kleineren) zu begehen,

$[NH_2COO^-]$ = gesamte Anfangsmolarität des Karbaminats,
$[NH_3]$ = Molarität des Lösungsmittels von Ammoniak
und $[NH_4^+]$ = Molarität des Lösungsmittels von Ammoniumchlorid + gesamte Anfangsmolarität des Karbaminats

setzen kann.

Bei sämtlichen Berechnungen ist $-\log f_a = 0{,}3\sqrt[3]{c_{ion}}$ gesetzt; das Resultat der Berechnungen findet sich in Tab. 61. In derselben Tabelle finden sich auch die nach der Gleichung

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 10^{-10} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

berechneten Wasserstoffionenkonzentrationen.

Tab. 62 enthält — übersichtshalber — die Karbaminatprozentsätze, die im Lösungsaugenblick als Kohlendioxyd vorhanden sind.

Aus den Tabellen geht hervor — was im übrigen auch unmittelbar aus der Dissoziationsgleichung des Ammoniumkarbaminats ersichtlich ist — dass die Kohlendioxydmenge bei gleicher Ammoniakkonzentration stark zunimmt, almählich wie sich die Ammoniumchloridkonzentration steigert, und nicht die gleiche ist, was man gehofft hatte, da die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Karbaminats sich als nur wenig abhängig von der Ammoniumionenkonzentration herausgestellt haben. Aus einem Ver-

Tabelle 61.

0,02 mol. Ammoniumkarbaminatlösungen; 0°.

Die Molarität von Kohlendioxyd und Wasserstoffion im Lösungsaugenblick.

$\rightarrow NH_3$

NH_4Cl		0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	$CO_2 \cdot 10^5$	...	1,64	...	...	0,026
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	0,4	...	...	0,05
0,05	$CO_2 \cdot 10^5$	288	4,66	...	0,29	
	$H^+ \cdot 10^{10}$	11,7	1,4	...	0,35	
0,10	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	1,78	0,44	
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	...	1,2	0,60	
0,20	$CO_2 \cdot 10^5$	380	11,36	2,84	0,71	0,18
	$H^+ \cdot 10^{10}$	28,5	4,4	2,2	1,1	0,55
0,40	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	..	1,10	
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	...	...	2,1	

Tabelle 62.

0,02 mol. Ammoniumkarbaminatlösungen; 0°.

$\rightarrow NH_3$ % Kohlendioxyd im Lösungsaugenblick.

NH_4Cl	0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	...	0,082	...	...	0,0013
0,05	14,4	0,23	...	0,015	
0,10	...	...	0,09	0,022	
0,20	19,0	0,57	0,14	0,035	0,0089
0,40	...	...	...	0,055	

gleich mit den Wasserstoffionenkonzentrationen der Lösungen sieht man aber, dass man mit grober Annäherung die richtigen Verhältnisse zwischen den Geschwindigkeitskonstanten erzielen kann, wenn man annimmt, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional ist, d. h. dass

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -k_{CO_2}\frac{[CO_2]}{[H^+]}.$$

Eine Durchsicht der Literatur ergab nun, dass es im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dass die Hydratation des Kohlendioxyds in dem hier behandelten Aziditätsbereich tatsächlich so vonstatten geht, indem Thiel & Strohecker gezeigt haben, dass die Hydratation um so viel schneller verläuft, je alkalischer die Flüssigkeit ist; Strohecker hat sogar einige Geschwindigkeitskonstanten berechnet, worauf ich indessen in einem späteren Abschnitt zurückkommen werde. Wir setzen also

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k_{CO_2}\frac{[CO_2]}{[H^+]}.$$

Nun hat man ja, indem die Aktivitätskoeffizienten ausgeschlossen werden,

$$[CO_2] = K_{\text{Diss.}}\frac{[NH_2COO^-][NH_4^+]}{[NH_3]^2};$$

wird dieser Wert in die vorige Gleichung eingesetzt, erhält man

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k_{CO_2}\cdot K_{\text{Diss.}}\frac{[NH_2COO^-][NH_4^+]}{[H^+][NH_3]^2};$$

nun ist ausserdem

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}}\cdot\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]},$$

und durch Einsatz dieses Wertes erhält man

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -\frac{k_{CO_2}\cdot K_{\text{Diss.}}\cdot K_{NH_3}}{K_{H_2O}}\cdot\frac{[NH_2COO^-]}{[NH_3]};$$

das heisst, dass man bei der angenommenen Reaktionsmechanik genau denselben Ausdruck der Zersetzungsge-

schwindigkeit des Karbaminates erhält, den man empirisch auf Grund der Versuche aufstellte.

Nun trifft es sich so gut, dass man jedenfalls die Grössenordnung aller derjenigen Konstanten kennt, die in der letzten Gleichung enthalten sind, und man ist somit imstande, die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Karbaminats zu berechnen, und wenn die Hypothese von der Reaktionsmechanik richtig sein soll, müssen die berechneten Geschwindigkeitskonstanten und die experimentell gefundenen zusammenfallen. Um besser zu sehen, welche Konstanten in dem letzten Geschwindigkeitsausdruck vorhanden sind, lösen wir die Dissoziationskonstante des Ammoniumkarbaminats in ihre Bestandteile auf, was

$$K_{Diss.} = \frac{K_{H_2O} \cdot K_{Gleichgewicht}}{K_{NH_3} \cdot K_{(H_2CO_3 + CO_2)}}$$

ergibt. Daraus erhält man

$$\frac{d\,[Karbaminat]}{dt} = -\frac{k_{CO_2} \cdot K_{Gleichgewicht}}{K_{(H_2CO_3 + CO_2)}} \cdot \frac{[NH_2COO^-]}{[NH_3]}.$$

Nun ist $K_{Gleichgewicht} = 10^{-0,48}$ bei 0° und $K_{(H_2CO_3 + CO_2)} = 10^{-6,65}$ bei 0°. k_{CO_2} habe ich durch einige nicht überaus genaue Versuche zu $10^{-8,72}$ bei 0° bestimmt; ein Fehler von 50 % bezeichnet wahrscheinlicherweise das Maximum. Man erhält dann

$$\frac{d\,[Karbaminat]}{dt} = -0,0028 \frac{[NH_2COO^-]}{[NH_3]}.$$

Indem $[NH_3]$ in jeder einzelnen Versuchsreihe als konstant betrachtet werden kann, ist der Wert von $\frac{0,0028}{[NH_3]}$ bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen berechnet worden; die berechneten Werte finden sich in Tab. 63, die auch einige der experimentell gefundenen k_1-Werte enthält

— nämlich die Serie, die den 0,02 mol. Versuchen entstammt, wo das Lösungsmittel ausserdem 0,20 mol. inbezug auf Ammoniumchlorid war.

Tabelle 63.

k_1-Werte, berechnet und gefunden; 0°.

Molarität von NH_3	0,05	0,10	0,20	0,40
berechnet	0,0560	0,0280	0,0140	0,0070
gefunden	0,0589	0,0295	0,0138	0,0067

Aus Tab. 63 ergibt sich, dass die berechneten und experimentell gefundenen Werte einigermassen zusammenfallen; da aber der einen der angewandten Konstanten, k_{CO_2}, ein grösserer Fehler anhaften kann, ist es nicht sicher, dass die Übereinstimmung in der Tat eine so gute ist wie in der Tabelle angegeben. Danach lässt sich kaum bezweifeln, dass jedenfalls der grösste Teil des Karbaminats durch Kohlendioxyd zersetzt wird. Was die Ursache davon ist, dass die Geschwindigkeitskonstanten aus Versuchen mit derselben Ammoniakkonzentration, aber mit wechselnden Ammoniumchloridkonzentrationen etwas grösser werden, wenn der Ammoniumchloridgehalt der Lösung steigt, lässt sich nicht leicht sagen. Vielleicht wird ein geringerer Teil des Karbaminates auf einem andern Wege zersetzt, vielleicht beschleunigen die grossen Elektrolytenkonzentrationen die Hydratation des Kohlendioxyds. — Bei 18° ist

$$\frac{k_{CO_2} \cdot K_{Gleichgewicht}}{K_{(H_2CO_3+CO_2)}} = \frac{10^{-7,60} \cdot 10^{-0,38}}{10^{-6,51}} = 0,034;$$

das heisst, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Karbaminates $\frac{0,034}{0,0028} = 13$ mal so gross sein

sollten bei 18° wie bei 0°. Die Versuche zeigen indessen, dass sie 23mal so gross sind. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Fehler an dem benutzten Wert $10^{-7,60}$ von k_{CO_2} liegt, der von nicht besonders genauen Versuchen herrührt.

Von der Karbonatseite.

Die Betrachtung der k_2-Werte — der Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Ammoniumkarbonats — in Tab. 58 zeigt, 1) dass die Werte aus Versuchen mit derselben Ammoniakkonzentration, aber mit wechselnden Ammoniumchloridkonzentrationen bedeutend zunehmen, wenn die Ammoniumchloridkonzentration gesteigert wird, 2) dass die Werte aus Versuchen mit derselben Ammoniumchloridkonzentration, aber mit wechselnden Ammoniakkonzentrationen bedeutend abnehmen, wenn die Ammoniakkonzentration gesteigert wird, und 3) dass die Werte aus Versuchen mit konstantem $\frac{[NH_4Cl]}{[NH_3]}$ sich nicht in dem Masse ändern wie in den beiden ersten Fällen, wenn sowohl die Ammoniumchlorid- als die Ammoniakkonzentration verdoppelt wird; es findet aber doch eine bedeutende Abnahme der Werte statt, je grösser die Konzentration der beiden Stoffe ist. Es besteht aber nicht wie bei dem Karbaminat ein in die Augen springender Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und den Ammoniak- oder Ammoniumchloridkonzentrationen.

Den Verhältnissen bei der Zersetzung des Karbaminats analog, liegt die Annahme sehr nahe, dass die Zersetzung des Karbonats über Kohlensäure zum Kohlendioxyd verlaufen sollte, und dass es die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist, die die Zersetzungsgeschwindigkeit bedingt. Der Hydratation des Kohlendioxyds analog wird es natür-

lich sein, anzunehmen, dass die Geschwindigkeit, mit der die Kohlensäure in diesem Aziditätsbereich anhydriert wird, der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional ist, was sich folgendermassen ausdrücken lässt:

$$\frac{d[H_2CO_3]}{dt} = -k_{H_2CO_3} \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[H^+]}.$$

Wir erhalten dann

$$\frac{d[\text{Karbonat}]}{dt} = -k_{H_2CO_3} \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[H^+]},$$

und da

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_{H_2CO_3},$$

haben wir, indem die Aktivitätskoeffizienten ausgeschlossen werden,

$$\frac{d[\text{Karbonat}]}{dt} = -\frac{k_{H_2CO_3}}{K_{H_2CO_3}} \cdot [HCO_3^-].$$

Man kann sich also damit begnügen, zu untersuchen, wie sich die Bikarbonationenkonzentrationen der verschiedenen Lösungen zu den gefundenen Geschwindigkeitskonstanten verhalten. Es war daher notwendig, die Bikarbonatkonzentrationen in den Ammoniumkarbonatlösungen direkt für den Lösungsaugenblick zu berechnen. Die Berechnungen der 0,02 mol. Lösungen bei 0° finden sich in Tab. 64. Die Berechnungen wurden ausgeführt mittels

$$\frac{[NH_3][HCO_3^-]f_a}{[NH_4^+]f_a[CO_3^{--}]f_a^2} = 10^{+0,57}$$

bei annäherungsweiser Berechnung, indem

$$[NH_4^+] = [NH_4Cl]_{\text{Lösungsmittel}} + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{--}]$$

und $$[NH_3] = [NH_3]_{\text{Lösungsmittel}} + [HCO_3^-].$$

Tabelle 64.

0,02 mol. Ammoniumkarbonatlösungen bei 0° im Lösungsaugenblick.
⋙→ NH_3 Millimolare Konzentrationen.

↓ NH_4Cl		0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	NH_3	...	61	...	...	403
	NH_4^+	...	29	...	...	36
	HCO_3^-	...	11	...	...	3
	CO_3^{--}	...	9	...	...	16
	$H^+ \cdot 10^7$	...	0,48	...	...	0,09
0,05	NH_3	18	64	...	209	
	NH_4^+	72	76	...	81	
	HCO_3^-	18	14	...	9	
	CO_3^{--}	2	6	...	11	
	$H^+ \cdot 10^7$	4,0	1,18	...	0,39	
0,10	NH_3	...	...	113	211	
	NH_4^+	...	...	126	129	
	HCO_3^-	...	...	13	11	
	CO_3^{--}	...	...	6	9	
	$H^+ \cdot 10^7$	...	...	1,11	0,61	
0,20	NH_3	19	67	115	213	409
	NH_4^+	221	223	225	227	231
	HCO_3^-	19	17	15	13	9
	CO_3^{--}	1	3	5	7	11
	$H^+ \cdot 10^7$	11,6	3,34	1,95	1,07	0,56
0,40	NH_3	...	...	...	214	
	NH_4^+	...	...	...	426	
	HCO_3^-	...	...	...	14	
	CO_3^{--}	...	...	...	6	
	$H^+ \cdot 10^7$	...	...	...	1,98	

Um eine bessere Übersicht über das Material zu gewinnen, sind die k_2-Werte und die Prozentsätze des Karbonats, die als Bikarbonat vorhanden sind, nebst dem Verhältnis $k_2/[HCO_3^-]$ in Tab. 65 zusammengestellt.

Tab. 65 zeigt, dass die Verhältnisse $k_2/[HCO_3^-]$ sich um einen mittleren Wert von 0,40 gruppieren, jedoch gewissen

Tabelle 65.

$\Rightarrow NH_3$ 0,02 mol. Ammoniumkarbonatlösungen bei 0°.

$\downarrow NH_4Cl$

		0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	k_2	...	0,0047	...	...	0,0012
	% HCO_3^-	...	54,1	...	...	17,5
	$k_2/[HCO_3^-]$	...	0,44	...	...	0,34
0,05	k_2	...	0,0074	...	0,0032	
	% HCO_3^-	89,4	70,7	...	44,3	
	$k_2/[HCO_3^-]$	...	0,52	...	0,36	
0,10	k_2	...	...	0,0058	0,0041	
	% HCO_3^-	...	...	67,5	53,4	
	$k_2/[HCO_3^-]$	...	...	0,43	0,38	
0,20	k_2	...	0,0105	0,0076	0,0050	0,0032
	% HCO_3^-	95,0	84,4	76,0	62,9	47,2
	$k_2/[HCO_3^-]$	...	0,62	0,50	0,40	0,34
0,40	k_2	...	...	...	0,0066	
	% HCO_3^-	...	...	...	72,3	
	$k_2/[HCO_3^-]$	...	...	...	0,46	

kleineren Schwankungen unterworfen sind. Wenn die angenommene Hypothese zutrifft, hätte das Verhältnis konstant sein sollen, wir finden aber hier genau dasselbe, wie bei dem Karbaminat, nämlich dass der Prozess um so schneller verläuft, je mehr Ammoniumchlorid und je mehr Wasserstoffionen die Lösung enthält, was sich deutlich aus einem Vergleich der Werte in den senkrechten Reihen miteinander und einem Vergleich der Werte der wagerechten Reihen miteinander zu erkennen gibt. Inwiefern diese Abweichung von der Hypothese eine reale ist oder nicht, lässt sich nicht leicht sagen, aber der Unterschied der Zahlen ist doch kaum grösser, als dass er sich zum grössten Teil aus Fehlern erklären lässt. Erstens können

die Bikarbonationenkonzentrationen ungenau berechnet worden sein, indem der benutzte Wert von $K_{(NH_4)_2CO_3}$ $10^{+0,57}$ vielleicht nicht ganz richtig ist; bei Benutzung eines etwas kleineren Wertes werden selbstverständlich alle Bikarbonationenkonzentrationen kleiner, es findet aber ein Ausgleich statt, indem sie in der alkalischen Flüssigkeit am meisten vermindert werden. Zweitens kann in den k_2-Werten, mit denen operiert wird, ein bedeutender Fehler liegen, da sie alle aus Versuchen von der Karbaminatseite berechnet worden sind, und die zur Berechnung von k_2 benutzten Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ sind ja in den Versuchen, die inbezug auf Ammoniak nur 0,05 mol. und 0,10 mol. waren, nur mittlere Werte von Zahlen, die gewissen kleineren Schwankungen unterworfen sind; ein falscher Wert von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ beeinflusst ja den Wert von k_2 in hohem Grade, da das Karbonat-Karbaminatgleichgewicht weit nach der Karbonatseite verschoben liegt; es sind in Tab. 65 eben diese Werte — die Werte der am schwächsten ammoniakalischen Lösungen — die unter sich die grössten Divergenzen aufweisen.

In Anbetracht dieser Umstände darf man wohl sagen, dass der angenommene Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{d[\text{Karbonat}]}{dt} = -\frac{k_{H_2CO_3}}{K_{H_2CO_3}}\cdot[HCO_3^-]$$

in grober Annäherung mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Der Ausdruck kann etwas umgewandelt werden, indem

$$\frac{[NH_3][HCO_3^-]}{[NH_4^+][\text{Karbonat}-HCO_3^-]} = K_{(NH_4)_2CO_3};$$

hieraus erhält man

$$[HCO_3^-] = \frac{[\text{Karbonat}]\,[NH_4^+]\cdot K_{(NH_4)_2CO_3}}{[NH_3]+[NH_4^+]\cdot K_{(NH_4)_2CO_3}}.$$

Dieser Wert ergibt, in den Geschwindigkeitsausdruck eingesetzt,

$$\frac{d[\text{Karbonat}]}{dt} = -\frac{k_{H_2CO_3}\cdot K_{(NH_4)_2CO_3}}{K_{H_2CO_3}} \cdot \frac{[\text{Karbonat}]\,[NH_4^+]}{[NH_3]+[NH_4^+]\cdot K_{(NH_4)_2CO_3}}.$$

Da der Bruch $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]+[NH_4^+]\cdot K_{(NH_4)_2CO_3}}$ in den Versuchsreihen, in denen die Ammoniumionen- und die Ammoniakkonzentrationen wohl definiert sind, als eine Konstante betrachtet werden kann, konnte man die Geschwindigkeitskonstanten im voraus berechnen; leider ist aber $K_{H_2CO_3}$ nur annäherungsweise und der Wert von $k_{H_2CO_3}$ gar nicht bekannt. Der Wert von $k_{H_2CO_3}$ muss, da man die Geschwindigkeitskonstante des reziproken Prozesses, k_{CO_2}, kennt, berechnet werden können, sobald man eine zuverlässige Konstante des Gleichgewichtes zwischen Kohlendioxyd und Kohlensäure besitzt.

Tab. 66 enthält eine Zusammenstellung der Kohlendioxydmolaritäten in 0,02 mol. Karbaminatlösungen im Lösungsaugenblick, der Kohlensäuremolaritäten in 0,02 mol. Karbonatlösungen im Lösungsaugenblick und der Kohlendioxydmolaritäten und Kohlensäuremolaritäten in 0,02 mol. Karbonat-Karbaminat-Gleichgewichtslösungen. Die meisten Werte sind anderen Tabellen entnommen. Die Kohlensäuremolaritäten sind jedoch neu und aus

$$[H_2CO_3] = \frac{[H^+]\,f_a\,[HCO_3^-]\,f_a}{K_{H_2CO_3}}$$

berechnet, wo $K_{H_2CO_3}$ dem wahrscheinlichsten der vorhandenen Werte, $5\cdot10^{-4}$, gleichgesetzt ist. Die Kohlensäure-

Tabelle 66.

$[CO_2]$ und $[H_2CO_3]$ in 0,02 mol. reinen Karbaminatlösungen, in 0,02 mol. Karbonat-Karbaminatlösungen in Gleichgewicht und in 0,02 mol. reinen Karbonatlösungen.

NH_4Cl ↓ / → NH_3		0			0,05			0,10			0,20			0,40		
		Karbaminat	Gleichgewicht	Karbonat	Karbaminat	Gleichgewicht	Karbonat	Karbaminat	Gleichgewicht	Karbonat	Karbaminat	Gleichgewicht	Karbonat	Karbaminat	Gleichgewicht	Karbonat
0	$CO_2 \cdot 10^5$	..	...	...	1,64	0,14	0	...	...	...	...	...	...	0,026	0,007	0
	$H_2CO_3 \cdot 10^{10}$	...	...	...	0	6,1	6,9	...	...	...	...	...	....	0	0,29	0,40
0,05	$CO_2 \cdot 10^5$	288	1,81	0	4,66	0,38	0	...	...	...	0,29	0,07	0			
	$H_2CO_3 \cdot 10^{10}$	0	80,9	81,1	0	16,9	18,4	...	...	...	0	2,9	3,8			
0,10	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	...	...	...	...	1,78	0,28	0	0,44	0,11	0			
	$H_2CO_3 \cdot 10^{10}$	...	...	...	...	...	....	0	12,5	15,1	0	5,0	6,6			
0,20	$CO_2 \cdot 10^5$	380	4,31	0	11,36	0,97	0	2,84	0,47	0	0,71	0,19	0	0,18	0,07	0
	$H_2CO_3 \cdot 10^{10}$	0	193	193	0	43,5	49,2	0	21,2	25,9	0	8,5	11,5	0	3,1	4,5
0,40	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	...	...	...	...	...	...	...	1,10	0,33	0			
	$H_2CO_3 \cdot 10^{10}$	...	...	...	...	...	...	...	...	...	0	14,9	20,4			

molaritäten können also nur beanspruchen, von der richtigen Grössenordnung zu sein.

Die Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit.

Bei 0° wird das Karbaminat sehr langsam zersetzt; wir verfügen daher nur über eine Versuchsreihe bei 0°, die übrigen wurden bei 18° angestellt. Werden die Versuchswerte nach dem Geschwindigkeitsausdruck eines monomolekularen, vollständig verlaufenden Prozesses, $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$, berechnet, so erhält man fast konstante Werte; in ein paar Versuchsreihen liegt jedoch eine Andeutung einer Veränderung der Werte vor, und diese Veränderung rührt sicherlich davon her, dass die Hydroxylionenkonzentration abnimmt, allmählich wie das Karbaminat zu Karbonat wird. In den Tabb. 67 und 68 sind die mittleren Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$ zusammengestellt.

Tabelle 67.

NH_2COONH_4 in NaOH bei 0°.

Molarität von NH_2COONH_4	Molarität des Lösungsmittels von NaOH	$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$
0,05	0,15	0,00100

Tabelle 68.

NH_2COONH_4 in NaOH bei 18°.

Molarität von NH_2COONH_4	Molarität des Lösungsmittels von		$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$
	NaOH	NH_3	
0,05	0,15	0	0,0260
0,05	1,00	0	0,00164
0,02	0,10	0	0,0299
0,02	0,10	0,40	0,0228

Aus den Tabellen geht hervor, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 18° etwa 26mal so gross ist wie bei 0°, und dass die Zersetzungsgeschwindigkeit bei derselben Temperatur abnimmt, wenn die Natriumhydroxydmenge vermehrt wird; wenn die Natriumhydroxydkonzentration etwa 10mal so gross wird, wird die Zersetzungsgeschwindigkeit etwa 15mal so klein.

Für diese Versuche wollte es nicht gelingen, einen wahrscheinlichen Reaktionsweg zu finden. Die Hypothese, die sich für ammoniumchlorid-ammoniakhaltige Flüssigkeiten als fruchtbar erwies, vermag die Verhältnisse hier nicht zu erklären, was aus den beiden letzten Versuchen in Tab. 68 deutlich hervorgeht, wo die Natriumhydroxydmolarität des Lösungsmittels in beiden Fällen 0,10 war; in dem letzten Versuch ist aber das Lösungsmittel zugleich 0,40 n inbezug auf Ammoniak; das heisst, dass beide Flüssigkeiten im Lösungsaugenblick 0,08 mol. inbezug auf freies Natriumhydroxyd werden, während die eine Flüssigkeit zugleich 0,02 mol. inbezug auf Ammoniak und die andere zugleich 0,42 mol. inbezug auf Ammoniak wird. Sollte die Hypothese auch hier in ihrem vollen Umfang gelten — d. h. sowohl in betreff der momentanen Dissoziation des Karbaminats als in betreff der umgekehrten Proportionalität der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds zur Wasserstoffionenkonzentration — so bewahrt der Ausdruck

$$\frac{d\,[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k\,\frac{[NH_2COO^-]}{[NH_3]}$$

noch immer seine Gültigkeit. Wenn dies der Fall ist, müsste der 0,42 mol. Ammoniakversuch also eine Geschwindigkeitskonstante ergeben, die 21mal kleiner wäre als die des 0,02 mol. Ammoniakversuchs; die Versuche zeigen

aber, dass man ungefähr die gleichen Konstanten erhält. Diese Konstanten müssten zudem dieselbe Grösse haben wie bei den Versuchen in ammoniumchlorid-ammoniakhaltiger Flüssigkeit von ähnlicher Ammoniakkonzentration; nach den Werten in Tab. 60 hätte man Konstanten der Grösse 0,16 und 3,0 erwarten sollen; die Versuche ergeben aber 0,0228 bzw. 0,0299. — Falls die Hypothese richtig wäre, hätte man auch erwarten sollen, dass alle Lösungen, die inbezug auf Ammoniumkarbaminat von derselben Molarität sind, ohne Rücksicht darauf, wie viel Natriumhydroxyd in der Lösung vorhanden ist, die gleiche Geschwindigkeitskonstante ergeben würden.

Wenn man auch annimmt, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds in so stark alkalischen Flüssigkeiten der Wasserstoffionenkonzentration nicht umgekehrt proportional ist, aber dennoch in Lösungen derselben Wasserstoffionenkonzentration die gleiche ist, so erklärt sich nicht die Tatsache, dass die Geschwindigkeitskonstanten aus Lösungen, die gleichviel Karbaminat und gleichviel Natriumhydroxyd, aber verschiedene Mengen Ammoniak enthalten, ungefähr gleich gross sind; denn in solchen Lösungen ist die Kohlendioxydmenge der Ammoniakmenge umgekehrt proportional, was sich aus

$$[CO_2] = K_{Diss.} \frac{[NH_2COO^-][NH_4^+]}{[NH_3]^2}$$
$$= \frac{K_{Gleichgewicht}}{K_{(H_2CO_3 + CO_2)}} \cdot \frac{[NH_2COO^-][H^+]}{[NH_3]}$$

ergibt.

Die Versuche in saurer Flüssigkeit zeigten, dass, wenn zu einer kohlendioxydhaltigen Ammoniumsalzlösung Natriumhydroxyd gesetzt wird, je nach der zugesetzten Natriumhydroxydmenge, 15—50 % des Kohlendioxyds

in Karbaminat, der Rest aber in Karbonat übergehen. Diese Versuche deuten darauf, dass in diesem alkalischen Bereich die Geschwindigkeit, mit der Kohlendioxyd und Ammoniak Karbaminat bilden, und die Geschwindigkeit, mit der Kohlendioxyd hydratisiert wird, von derselben Grössenordnung sind, und man darf in dem Falle hier von einer Zeiterscheinung bei der Dissoziation des Ammoniumkarbaminats nicht absehen.

Von der Geschwindigkeit bei dem Prozess $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$.

Von der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds.

Die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds ist von mehreren Forschern untersucht worden. Mc Bain[1] ist der erste, der darauf aufmerksam machte, dass die Neutralisation des Kohlendioxyds nicht momentan verläuft. Darauf folgen Arbeiten von Vorländer & Strube[2], von Thiel[3], von Thiel & Strohecker[4], von Strohecker[5] und von Lotte Pusch[6]; aus den meisten dieser Arbeiten geht hervor, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds um so grösser ist, je basischer die Lösung ist; die Untersuchungen wurden im wesentlichen in Lösungen von Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat und Ammoniak angestellt.

Lotte Pusch misst die Veränderungen des Leitungsvermögens bei allmählich vorwärts schreitender Hydratation. Sie berechnet ihre Resultate in einer nicht ganz ein-

[1] Journ. of the Chem. Soc. **101** (1912) 814.
[2] Ber. **46** (1913) 172.
[3] Ber. **46** (1913) 241 und 867.
[4] Ber. **47** (1914) 1061.
[5] Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. **31** (1916) 121.
[6] Zeitschr. f. Elektrochemie **22** (1916) 206.

wandfreien Weise, aber auch davon abgesehen ist es zweifelhaft, ob man überhaupt aus ihren Versuchen ein zuverlässiges quantitatives Resultat erzielen kann.

Thiel & Strohecker arbeiten mit kolorimetrischen Methoden, und ihre letzte und beste Methode bezweckt im Prinzip die Messung der Zeiten, welche beansprucht werden, bis das Verhältnis $[HCO_3^-] : [CO_3^{--}]$ in den Mischungen von Natriumhydroxyd (oder Natriumkarbonat) und Kohlendioxyd dem Verhältnis zwischen $[HCO_3^-] : [CO_3^{--}]$ in einer Standardlösung von Natriumkarbonat-Natriumbikarbonat gleich wird; dies Verhältnis ist ja der Wasserstoffionenkonzentration proportional. Wenn sie nun die Anfangskonzentrationen der reagierenden Stoffe kennen, können sie leicht berechnen, wie viel Kohlendioxyd hydratisiert worden ist, wenn $[HCO_3^-] : [CO_3^{--}]$ in der Geschwindigkeitslösung die und die Grösse erreichen, wie es auch nicht schwer ist, einen Ausdruck dafür aufzustellen, wie die Hydroxylionenkonzentration während des Versuches schwankt. Indem sie annehmen, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds proportional ist mit der Kohlendioxyd- und Hydroxylionenkonzentration, haben sie Material genug zur Berechnung der Konstante in dem folgenden Ausdruck:

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -k[CO_2][OH^-].$$

Die von Strohecker gefundenen Werte der Konstante schwanken bedeutend; er hat Werte von 200, 1500 und 7000 bei 4°, je nachdem er die Zeit gemessen hat, die nötig ist, um in den Geschwindigkeitsversuchen die p_H-Werte 10, 9,5 und 8,5 zu erreichen. Inwiefern diese grossen Unterschiede etwas Reelles bedeuten, ist zweifelhaft. Die Thiel-Stroheckersche Methode zum Eindringen in das Pro-

blem ist zwar theoretisch betrachtet richtig und sehr schön, muss aber in der Praxis sehr schwer und unsicher sein, was auch aus STROHECKERS Versuchsmaterial hervorgeht. So sinkt p_H in einem seiner Versuche von 9,55 auf 9,50, wenn $[HCO_3^-] : [CO_3^{--}]$ um etwa 4mal grösser wird, während p_H theoretisch ganz bis auf 8,95 sinken sollte. Die angeführten Werte der Konstante können aber wohl als eine Angabe der Grössenordnung betrachtet werden.

STROHECKER hat auch einige Versuche über die Hydratationsgeschwindigkeit in Ammoniakwasser, und aus diesen Versuchen berechnet er auch die Geschwindigkeitskonstante, lässt aber im Ausdruck der Hydroxylionenkonzentration unberücksichtigt, dass jedenfalls zu Anfang des Geschwindigkeitsversuches das meiste vom Ammoniak wahrscheinlich als Karbaminat vorhanden ist, das dann in Kohlendioxyd und Ammoniak dissoziiert wird, allmählich wie das Kohlendioxyd hydratisiert wird.

Da wir während der Arbeit zur Klarlegung der Reaktionswege, auf denen das Karbaminat zersetzt wird, einer genaueren Kenntnis der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds bedurften, stellten wir untenstehende Versuche an. Wir haben bereits wiederholt gesehen, dass in Wasser gelöstes Kohlendioxyd bei Zusatz von konzentriertem Ammoniakwasser praktisch gesprochen quantitativ in Karbaminat umgewandelt wird. Dies Verhältnis ist auch hier zum Nachweis davon angewandt worden, wie schnell Kohlendioxyd in verdünntem Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat und Natriumkarbonat-Natriumbikarbonat verschwindet — d. h. hydratisiert wird. Kontrollversuche mit reiner Bikarbonatlösung und Kohlendioxydwasser zeigten, dass die Methode brauchbar ist, wenn sie auch nicht ganz quantitativ ist, indem in solchen Mischungen fast

nie mehr als etwa 85 % des zugesetzten Kohlendioxyds zu finden war; ein wenig Kohlendioxyd muss notwendigerweise bei der Vermischung entwichen sein, aber kaum 15 %; wo der eventuelle Rest geblieben ist, darauf werde ich hier nicht eingehen, da sämtliche Versuche in diesem Abschnitt mit sehr primitiver Versuchstechnik ausgeführt wurden. Bei einer entwickelteren Versuchstechnik, welche die Zeit mir nicht ermöglichen wollte, wird die Methode hoffentlich genauere Resultate ergeben können.

In den Versuchen war die Temperatur stets 0°, abgesehen von einem einzelnen Versuch, wo sie 18° betrug; diesen Versuch werden wir zu allerletzt besprechen. Die Vermischung geschah in einem Erlenmeyerkolben oder einem Pulverglas von etwa 500 cm^3 bei gleichzeitigem Schwenken mit der Hand.

Zu 100 cm^3 0,043 mol. Kohlendioxydwasser wurden 100 cm^3 Natriumhydroxyd verschiedener Stärke und 5 Sek. später 50 cm^3 15 n Ammoniakwasser gesetzt. Sowohl die Karbaminatmenge als die gesamte Karbonat-Karbaminatmenge der Reaktionsflüssigkeit wurde bestimmt, und die letztere von diesen Bestimmungen zeigte, dass von dem Kohlendioxyd nur 5 % entwichen und verloren gegangen waren. In Tab. 69 sind die Prozentsätze von Kohlendioxyd berechnet, die nach 5 Sek. noch nicht hydratisiert waren.

Tab. 69 zeigt, dass die Hydratation in Natriumhydroxyd sehr schnell vonstatten geht. Es ist nicht sicher, dass die Resultate, die man in den beiden ersten Versuchen findet, etwas Reelles bedeuten; wahrscheinlich ist die Hydratation vollständig. In dem Versuch mit dem schwächsten Natriumhydroxyd findet man viel mehr — 23 % — unhydratisiertes Kohlendioxyd; daraus kann man aber nicht schliessen, dass die Hydratationsgeschwindig-

Tabelle 69.

100 cm³ 0,043 mol. Kohlendioxydwasser + 100 cm³ NaOH verschiedener Konzentration; 0°. 5 Sekunden.

Molarität von NaOH	Nicht hydratisierte % CO_2
0,20	2
0,10	3
0,05	23

keit in Natriumhydroxyd mit der Natriumhydroxydkonzentration abnimmt, denn das gesamte Natriumhydroxyd ist bereits in Karbonat umgewandelt, wenn 60 % des Kohlendioxyds hydratisiert worden sind; die verhältnismässig langsame Hydratationsgeschwindigkeit in Karbonatlösungen beginnt dann, sich geltend zu machen.

Um die Hydratation zu verlangsamen und um einige Flüssigkeiten zu erhalten, in denen p_H von ähnlicher Grösse ist wie in den Ammoniumkarbaminatlösungen, ging ich zu Versuchen mit Natriumkarbonat- und Natriumkarbonat-Natriumbikarbonatlösungen über.

In Tab. 70 sind 3 Versuchsreihen zusammengestellt; sie sind gleichzeitig ausgeführt worden, und zwar mit demselben Kohlendioxydwasser, dessen Molarität im Laufe der Versuche von 0,038 auf 0,036 sank. Die Nummern der Tabelle geben die Reihenfolge an, in der die Versuche angestellt wurden. In Versuchsreihe A wurden zu 50 cm³ 0,1 mol. Natriumkarbonat 50 cm³ Kohlendioxydwasser gesetzt; statt 50 cm³ 0,1 mol. Natriumkarbonat wurden in Versuchsreihe B 50 cm³ einer Lösung angewandt, die 0,08 mol. inbezug auf Natriumkarbonat und 0,02 mol. inbezug auf Natriumbikarbonat war, und in Versuchsreihe C eine Lösung, die 0,06 mol. inbezug auf Natriumkarbonat und 0,04 mol. inbezug auf Natriumbikarbonat war. Wenn dass Kohlendioxyd die

erwünschte Zeit mit der alkalischen Flüssigkeit in Berührung gewesen war, wurden 25 cm³ 15 n Ammoniakwasser zugesetzt; darauf wurde das Karbonat mit 10 cm³ 0,85 mol. Baryumchlorid gefällt; um ein blankes Zentrifugat zu erhalten, war es notwendig, 5 cm³ 2 n Natriumhydroxyd zuzusetzen. Die Flüssigkeit betrug dann im ganzen 140 cm³. Die Karbaminatmenge in 75 cm³ Zentrifugat wurde bestimmt; die äquivalenten Mengen 0,1 n Säure sind in Tab. 70 angeführt.

Tabelle 70.

A. 50 cm³ 0,038 mol. Kohlendioxydwasser + 50 cm³ 0,1 mol. Na_2CO_3.
B. 50 - — — — + 50 cm³ 0,1 mol. Na_2CO_3-$NaHCO_3$ ($[CO_3^{--}]/[HCO_3^-] = {}^8/_2$).
C. 50 - — — — + 50 cm³ — — (— $= {}^6/_4$).

Zeit	A				B				C			
	Nr.	cm³ Säure: Beim Titrieren verbraucht	cm³ Säure: korr.	Nicht hydratisierte % CO_2	Nr.	cm³ Säure: Beim Titrieren verbraucht	cm³ Säure: korr.	Nicht hydratisierte % CO_2	Nr.	cm³ Säure: Beim Titrieren verbraucht	cm³ Säure: korr.	Nicht hydratisierte % CO_2
5 Sek...	1	9,05	8,40	53	2	11,30	10,65	67	3	14,30	13,65	86
10 - ..	4	6,80	6,15	39	5	9,10	8,45	53	6	11,40	10,75	68
20 - ..	7	4,60	3,95	25	8	6,30	5,65	36	9	8,90	8,25	52
40 - ..	10	2,50	1,85	12	11	3,95	3,30	21	12	6,10	5,45	34
80 - ..	13	1,95	1,30	8	14	2,60	1,95	12	15	4,30	3,65	23
3 Min...	16	1,40	0,75	5	17	1,55	0,90	6	18	2,15	1,50	9
6 - ..					19	1,50	0,85	5	20	1,55	0,90	6
12 - ..									21	1,50	0,85	5

Bevor ich zur Diskussion der Versuche von Tab. 70 übergehe, möchte ich auf Tab. 71 aufmerksam machen, welche Angaben darüber enthält, wie sich die Wasserstoffionenkonzentration — mit allmählich fortschreitender Hydratation — in den drei Versuchsreihen ändert. Die Berechnung ist unter der Voraussetzung ausgeführt worden,

dass während des Versuches kein Kohlendioxyd entwichen ist. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde aus $\frac{[H^+]\,f_a[CO_3^{--}]\,f_a^2}{[HCO_3^-]\,f_a} = 10^{-10,59}$ berechnet, indem $-\log f_a$ gleich $0{,}3\sqrt[3]{0{,}09}$ gesetzt worden ist, wo 0,09 den mittleren Wert der Ionenkonzentrationen der 3 Lösungen bezeichnet.

Tabelle 71.

Die Veränderungen von [H+] — bei allmählich fortschreitender Hydratation — in den in Tab. 70 enthaltenen Versuchsreihen.

Nicht hydratisierte % CO_2	A.	B.	C.
100	$0{,}017 \cdot 10^{-10}$	$0{,}12 \cdot 10^{-10}$	$0{,}32 \cdot 10^{-10}$
90	0,037 —	0,17 —	0,43 —
80	0,078 —	0,23 —	0,50 —
70	0,12 —	0,30 —	0,62 —
60	0,17 —	0,37 —	0,74 —
50	0,22 —	0,45 —	0,89 —
25	0,37 —	0,71 —	1,4 —
0	0,58 —	1,1 —	2,4 —

Aus den Geschwindigkeitsversuchen in Tab. 70 sieht man, dass um so weniger Säure von der dem Karbaminat äquivalenten Baryumkarbonatmenge verbraucht worden ist, je geringer die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung war, d. h. um so schneller geht die Hydratation von statten. Sonderbar ist es nur, dass die drei Versuchsreihen alle mit einem Säureverbrauch von 1,5 cm^3 schliessen. Es wurden daher 4 Kontrollversuche angestellt. Zu 50 cm^3 jeder der drei 0,1 mol. Karbonat- oder Karbonat-Bikarbonatlösungen, die zu den 3 Versuchsreihen angewandt worden waren, wurden je 50 cm^3 Wasser und darauf Ammoniak, Natriumhydroxyd und Baryumchlorid gesetzt, ganz wie in den Geschwindigkeitsversuchen, worauf die

Mischungen zentrifugiert wurden; 75 cm^3 jedes Zentrifugates ergaben mit 0,65 cm^3 0,1 n Salzsäure äquivalentes Baryumkarbonat. 50 cm^3 reines 0,1 mol. Natriumbikarbonat ergaben, in ganz derselben Weise behandelt, 0,85 cm^3 0,1 n Salzsäure verbrauchendes Baryumkarbonat. Sämtliche Säurezahlen der Tabelle sind daher um 0,65 herabgesetzt worden; diese korrigierten Werte finden sich auch in der Tabelle; trotz der Korrektion bleibt aber doch etwa 1 cm^3 0,1 n Säure übrig, was nicht zu erklären ist; es ist kaum denkbar, dass die Hydratation nicht beendigt worden sei; das müssen aber weitere Versuche entscheiden können. Zur Berechnung der prozentischen Menge von Kohlendioxyd, die zu den verschiedenen Zeiten noch nicht hydratisiert war, wählte ich folgendes Verfahren. 50 cm^3 0,1 mol. Natriumbikarbonat + 50 cm^3 Kohlendioxydwasser (0,038 mol.) wurden in ganz derselben Weise behandelt wie bei den Geschwindigkeitsversuchen; 75 cm^3 Zentrifugat ergaben Baryumkarbonat, das einem Säureverbrauch von 16,7 cm^3 0,1 n Salzsäure, korrigiert 15,85 cm^3 entspricht. Die Prozentzahl wurde dann durch Multiplikation der korrigierten Säurezahlen mit $\frac{100}{15{,}85}$ berechnet und kann naturgemäss keine grosse Genauigkeit beanspruchen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass ein Fehler von gegen 10 Einheiten im Prozentsatz vorliegt, der aber in sämtlichen 3 Versuchsreihen in derselben Richtung liegen muss.

Einige Tage später wurden einige Geschwindigkeitsversuche von 5 Sekunden mit doppelt so grossen Flüssigkeitsmengen wie sonst angestellt. Ein Versuch mit 0,1 mol. Natriumkarbonat und 0,043 mol. Kohlendioxydwasser ergab 48 % nicht hydratisiertes Kohlendioxyd, während ein Versuch mit 0,1 mol. Natriumkarbonat-Natriumbikarbonat ($[CO_3^{--}]/[HCO_3^-] = {}^6/_4$) 75 % ergab; in einem analogen Ver-

such mit reinem Bikarbonat wurden 95 % des zugesetzten Kohlendioxyds wiedergefunden.

Wenn die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds der Hydroxylionenkonzentration direkt proportional, d. h. der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional ist, muss folgende Gleichung

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -k_{CO_2} \cdot \frac{[CO_2]}{[H^+]} \qquad (1)$$

gelten. Für die Wasserstoffionenkonzentration in einer Karbonat-Bikarbonatlösung hat man

$$[H^+] = K_{HCO_3^-} \cdot \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{--}]}.$$

Aus der Gleichung $H_2O + CO_2 + Na_2CO_3 = 2\,NaHCO_3$ sieht man, lass, so oft 1 Mol Kohlendioxyd hydratisiert wird, 1 Mol Karbonation verschwindet und 2 Mol Bikarbonation gebildet werden. Setzen wir nun

a = Anfangskonzentration von CO_2,
b = » » HCO_3^-,
c = » » CO_3^{--} und
x = Konzentration des hydratisierten Kohlendioxyds, so haben wir in jedem beliebigen Augenblick

$$[HCO_3^-] = b + 2x \text{ und } [CO_3^{--}] = c - x;$$

d. h.

$$[H^+] = K_{HCO_3^-} \cdot \frac{b + 2x}{c - x}. \qquad (2)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}} \cdot \frac{[CO_2]\,[c - x]}{[b + 2x]},$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}} \cdot \frac{(a - x)\,(c - x)}{(b + 2x)}.$$

Diese Gleichung ergibt durch Integration mit Benutzung Briggscher Logarithmen

$$\frac{1}{t}\left[\left(\frac{a+b+c}{c-a}-1\right)\log a-\left(\frac{a+b+c}{c-a}+1\right)\log c-\right.$$
$$\left.-\left(\frac{a+b+c}{c-a}-1\right)\log(a-x)+\left(\frac{a+b+c}{c-a}+1\right)\log(c-x)\right]$$
$$=\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3}}.$$

Nach dieser Formel sind nun die Werte von $k_{CO_2}/K_{HCO_3^-}$ in den 3 langen Versuchsreihen berechnet, indem in den Anfangskonzentrationen des Natriumkarbonats und des Natriumbikarbonats auf die Hydrolyse des Natriumkarbonats und auf die Kohlensäure keine Rücksicht genommen worden ist, die sich in dem zugesetzten Kohlendioxydwasser befindet; gleichfalls ist die Anfangskonzentration des Kohlendioxyds nicht auf das Kohlendioxyd korrigiert worden, das während der Vermischung entweicht. Die Resultate finden sich in Tab. 72. Als Zeiteinheit wurde die Sekunde benutzt.

Tabelle 72.

Zeit	A. a = 0,019 b = 0 c = 0,050		B. a = 0,019 b = 0,010 c = 0,040		C. a = 0,019 b = 0,020 c = 0,030	
	Nicht hydratisierte % CO_2	$\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}$	Nicht hydratisierte % CO_2	$\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}$	Nicht hydratisierte % CO_2	$\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}$
5 Sek. . .	53	0,0124	67	0,0168	86	[0,0106]
10 - . .	39	0,0132	53	0,0165	68	0,0172
20 - . .	25	0,0133	36	0,0172	52	0,0177
40 - . .	12	0,0139	21	0,0170	34	0,0190
80 - . .	8	[0,0090]	12	0,0138	23	0,0157
3 Min. . .	5	[0,0054]	6	[0,0094]	9	0,0155
6 - . .			5	[0,0052]	6	[0,0100]
12 - . .					5	[0,0055]

Der Wert von $k_{CO_2}/K_{HCO_3^-}$ ist auch aus den Versuchen berechnet worden, die in grösserem Masstab ausgeführt waren, und bei denen 95 % des zu reinem Natriumbikarbonat gesetzten Kohlendioxyds wiedergefunden wurden; die gefundenen Prozentsätze von unhydratisiertem Kohlendioxyd sind also in diesen beiden Versuchen zuverlässiger als in den 3 langen Versuchsreihen; wie dort fand bei den Anfangskonzentrationen des Natriumkarbonats und des Natriumbikarbonats keine Korrektion statt, wogegen die Anfangskonzentration des Kohlendioxyds, die ohne Kohlendioxydverlust 0,0215 betragen sollte, gleich 0,021 gesetzt worden ist. Die Resultate finden sich in Tab. 73.

Tabelle 73.

Zeit	A. a = 0,021 b = 0 c = 0,050		C. a = 0,021 b = 0,020 c = 0,030	
	Nicht hydratisierte % CO_2	$\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}$	Nicht hydratisierte % CO_2	$\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}$
5 Sek. . . .	48	0,0188	75	0,0248

Aus den Tabb. 72 und 73 sieht man, dass die Werte von $k_{CO_2}/K_{HCO_3^-}$, wie nach der Genauigkeit der Versuche zu erwarten war, keinen besonderen Grad von Konstanz aufweisen; jedenfalls stimmen die Versuchsreihen nicht gut miteinander; der Unterschied der Werte ist jedoch nicht grösser, als die Versuchsfehler es gestatten. Bei der Unsicherheit der Versuche lässt es sich nicht entscheiden, ob dem Umstande, dass die Werte in reinen Natriumkarbonatlösungen etwas kleiner sind als in Karbonat-Bikarbonatlösungen, etwas Reelles zugrunde liegt.

Es ist also nicht ausgeschlossen, vielmehr in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Geschwindigkeit der Hydratation des Kohlendioxyds in dem untersuchten Aziditätsbereich der Wasserstoffionenkonzentration sehr nahezu umgekehrt proportional oder, was dasselbe besagt, der Hydroxylionenkonzentration direkt proportional ist.

Setzen wir $k_{CO_2}/K_{HCO_3^-} = 0{,}02$, so haben wir

$$k_{CO_2} = 0{,}02 \cdot K_{HCO_3^-} = 0{,}02 \cdot 10^{-10{,}57} = 10^{-12{,}27}$$

(bei 0°; Zeiteinheit: Sekunde)

und

$k_{CO_2} = 3600 \cdot 10^{-12{,}27} = 10^{-8{,}72}$ (bei 0°; Zeiteinheit: Stunde).

Die von Strohecker bei 4° gefundenen Werte der Konstante waren berechnet, indem die Hydratationsgeschwindigkeit als der Hydroxylionenkonzentration direkt proportional betrachtet wurde; ich habe dagegen meinen Wert berechnet, indem ich die Geschwindigkeit als der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional betrachtete. Wenn mein Wert ($10^{-12{,}27}$) durch K_{H_2O} ($10^{-14{,}35}$) dividiert wird, erhält man 380, und dieser Wert ist von derselben Grössenordnung wie der Stroheckersche, der zwischen 200 und 7000 schwankt.

Auch bei 18° (± 1°) wurden in derselben Weise wie bei 0° einige Versuche ausgeführt. 50 cm³ 0,037 mol. Kohlendioxydwasser wurden mit 50 cm³ Karbonat-Bikarbonatlösung gemischt, die 0,06 mol. inbezug auf Natriumkarbonat und 0,04 mol. inbezug auf Natriumbikarbonat war. Die Resultate sind in Tab. 74 angeführt.

Tab. 74 zeigt, dass die Hydratation bei 18° viel schneller von statten geht als bei 0°. Bei 0° wurde $K_{HCO_3^-} = 10^{-10{,}57}$ gesetzt; der entsprechende Wert bei 18° wird aus der Wärmetönung bei dem Prozess »$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{--}$«

Tabelle 74.

50 cm³ 0,037 mol. Kohlendioxydwasser + 50 cm³ 0,1 mol. Na_2CO_3-$NaHCO_3$ ($[CO_3^{--}]/[HCO_3^-] = 5/4$). 18°.

Zeit	Beim Titrieren verbrauchte cm³ 0,1 n Säure	Nicht hydratisierte % CO_2	$\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}$
5 Sek.....	4,9	30	0,176
10 -	2,9	17	0,165

zu $10^{-10,39}$ berechnet. Bei 18° hat k_{CO_2} also folgende Grössenordnung:

$$k_{CO_2} = 0,17 \cdot 10^{-10,39} \cdot 3600 = 10^{-7,60}$$

(Zeiteinheit: Stunde).

Das Verhältnis $\frac{k^{18°}_{CO_2}}{k^{0°}_{CO_2}}$ ist gleich $\frac{10^{-7,60}}{10^{-8,72}}$, also etwa 13.

Da der Wert von $K_{HCO_3^-}$ in die Berechnung von k_{CO_2} eingeht, kann ein Fehler der gefundenen Werte von k_{CO_2} nicht nur von Versuchsfehlern, sondern auch von einem kleinen Fehler des angewandten Wertes von $K_{HCO_3^-}$ herrühren.

Von der Anhydrierungsgeschwindigkeit der Kohlensäure.

Nachdem wir in dem Vorhergehenden einige Aufschlüsse über die Geschwindigkeit der Hydratation des Kohlendioxyds erhalten haben, liegt es nahe, zu fragen, wie es mit dem reziproken Prozess ($H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$) steht. Ich habe über diesen Prozess wenige Versuche bei 0° angestellt, aber in einem ganz anderen Aziditätsbereich als bei der Hydratation des Kohlendioxyds. Sie wurden nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt, bei der das Kohlendioxyd durch Ammoniak in Karbaminat um-

gewandelt wird; inwiefern die Kohlensäure (H_2CO_3) mit Ammoniak momentan Karbaminat bilden kann, lässt sich nicht a priori mit absoluter Sicherheit entscheiden; am wahrscheinlichsten ist es aber, dass sie nur Ammoniumkarbonat bildet (vgl. Thiels und meine Hydratationsprozentsätze in Kohlendioxydwasser; meine Zahlen sind etwa doppelt so hoch wie Thiels, was sogar darauf deutet, dass nicht nur die Kohlensäure, sondern auch ein wenig Kohlendioxyd zu Karbonat wird). Unter dieser Voraussetzung werden die gefundenen Karbaminatprozentsätze also angeben, wie viele Prozent H_2CO_3 in CO_2 umgewandelt sind. Die Vermischung fand in einem breiten Zylinderglas statt unter mechanischem Rühren; bei Reaktionszeiten über 5 Sekunden wurde die Mischung jedoch in Erlenmeyerkolben bei gleichzeitiger Schwenkung des Kolbens ausgeführt. Bei der Berechnung der Karbaminatprozentsätze blieb das Kohlendioxyd, das während der Vermischung entwichen ist, unberücksichtigt.

Zunächst wollen wir 2 Versuchsreihen mit Natriumkarbonat und Salzsäure besprechen; in der einen (Tab. 75) wurde ein kleiner Überschuss von Salzsäure, in der anderen (Tab. 76) ein kleiner Unterschuss derselben angewandt.

Tabelle 75.

50 cm³ 0,1 mol. Na_2CO_3 + 52 cm³ 0,2 n HCl; verschiedene Zeiten; darauf 25 cm³ 0,6 n NH_3.

Zeit	anhydrierte % H_2CO_3
1 Sek. . . .	89
3 - . . .	83

Tabelle 76.

50 cm³ 0,1 mol. Na_2CO_3 + 48 cm³ 0,2 n HCl; verschiedene Zeiten; darauf 25 cm³ 0,6 n NH_3.

Zeit	anhydrierte % H_2CO_3
1 Sek. . . .	74
1 - . . .	83
2 - . . .	90
3 - . . .	91
5 - . . .	85

Aus Tab. 75 sieht man, dass die befreite Kohlensäure in weniger als 1 Sek. anhydriert wird; die Normalität der Mischung an freier Salzsäure ist 0,004. Aus dem Versuch von Tab. 76, bei dem 4 % weniger Salzsäure angewandt wurden, als zur Befreiung der ganzen Kohlensäure erforderlich ist, sieht man — namentlich in Vergleich mit den Prozentsätzen in Tab. 75 — dass nicht die ganze Kohlensäure, sondern nur etwa 74 % im Laufe von 1 Sek. anhydriert worden sind; nach 2 Sek. ist die Anhydrierung eine vollständige.

Nun war zu hoffen, dass eine Lösung von Azetat und Essigsäure einen noch deutlicheren Effekt ergeben würde, und die Tab. 77 und 78 enthalten 2 Versuchsreihen mit Azetat-Essigsäure, von denen die zweite bereits besprochen worden ist, übersichtshalber aber auch hier wiederholt wird.

Tabelle 77.

50 cm³ 0,1 mol. Na_2CO_3 + 50 cm³ Azetat-Essigsäure; verschiedene Zeiten; darauf 25 cm³ 0,6 n NH_3.

Zeit	anhydrierte % H_2CO_3
3 Sek. . .	36
6 - . .	48
90 - . .	91

Tabelle 78.

50 cm³ 0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + 50 cm³ Azetat-Essigsäure; verschiedene Zeiten; darauf 20 cm³ 2 n NH_3.

Zeit	anhydrierte % H_2CO_3
1 Sek. .	7
3 - .	14
10 - .	37
18 - .	51
60 - .	81
180 - .	82

Die bei den Versuchen von Tab. 77 angewandte Azetat-Essigsäure war 0,40 n inbezug auf Essigsäure und 0,20 n inbezug auf Natriumazetat; das Verhältnis Essigsäure-Azetat ist also vor der Vermischung = 2, nach vollendeter

Reaktion = 0,5. Die bei den Versuchen von Tab. 78 angewandte Azetat-Essigsäure hat vor der Vermischung das Verhältnis = 0,54, nach vollendeter Reaktion = 0,18; die Wasserstoffionenkonzentration ist also bei diesen Versuchen kleiner als in den vorigen, und man findet, dass die Anhydrierung viel langsamer vonstatten geht.

Es ist früher erwähnt worden, dass wir die wahre Ionisationskonstante der Kohlensäure nicht genau kennen, dass sie aber bei 10^{-4}—10^{-5} liegt; da die Wasserstoffionenkonzentration in den mit Azetat-Essigsäure angesäuerten Karbonatlösungen etwa 10^{-5} ist, kann man sich kein sicheres Urteil darüber bilden, wie viel von der Kohlensäure unionisiert und wie viel ionisiert vorhanden ist; die gefundenen Werte können daher nicht zur Berechnung einer Geschwindigkeitskonstante der Anhydrierung der Kohlensäure benutzt werden.

Von der Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats.

Bei den vorhergehenden Berechnungen haben wir oft der Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats

$$K_{(NH_4)_2CO_3} = \frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_4^+]\,[CO_3^{--}]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3} \cdot K_{HCO_3^-}}$$

bedurft, namentlich bei 0° und in einzelnen Fällen bei 18°. Der Wert von K_{NH_3} bei 0° ist mit Sicherheit bekannt, wogegen die für K_{H_2O} bei 0° angegebenen Werte etwas schwankend sind; Werte von $K_{HCO_3^-}$ bei 0° wurden bisher gar nicht angegeben. Ich habe daher eine direkte Bestimmung der Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats bei 0° unternommen und den gefundenen Wert bei der Berechnung der Versuche bei 0° benutzt, da für

denselben wahrscheinlich eine grössere Sicherheit erwartet werden darf als für denjenigen, der sich aus den in der Literatur vorliegenden Angaben berechnen lässt.

Die Hydrolysenkonstante bei 18° ist dagegen auf Grund der Literaturangaben berechnet worden.

Die Konstante bei 0°.

Eine 0,05 mol. Ammoniumkarbaminatlösung wurde bei 0° stehen gelassen, bis das Karbonat-Karbaminatgleichgewicht sich eingestellt hatte; im Gleichgewicht befanden sich 8 % Karbaminat und 92 % Karbonat. Zu 10 cm^3 dieser Lösung wurde Phenolphtalein gesetzt, und die rote Farbe mit der Farbe von Ammoniumchlorid-Ammoniaklösungen von 0° verglichen, zu denen die gleiche Menge Phenolphtalein gesetzt worden war, und welche die in Tab. 79 angegebene Zusammensetzung hatten.

Tabelle 79.

Zusammensetzung der Vergleichsflüssigkeiten.

Molarität von		$\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } NH_4^+}$
NH_4Cl	NH_3	
0,05	0,034	0,68
0,05	0,032	0,64
0,05	0,030	0,60
0,05	0,028	0,56
0,05	0,026	0,52
0,05	0,024	0,48

Bei einigen Bestimmungen zeigte es sich, dass die rote Farbe der Karbonat-Karbaminatlösung zwischen den Farben der beiden Vergleichsflüssigkeiten lag, in denen $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$

gleich 0,60 und 0,64 war, d. h. der Farbe einer Vergleichsflüssigkeit mit $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0{,}62$ entsprach.

In den untenstehenden Berechnungen bezeichnet Index 1 bei der Konzentration eines Stoffes, dass es die Konzentration des betreffenden Stoffes in der Vergleichsflüssigkeit »$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0{,}62$« ist, und Index 2, dass es die Konzentration des betreffenden Stoffes in der Karbonat-Karbaminatlösung ist. Wird

die Konzentration des unionisierten Indikators durch [HJ],
» » » Indikatorions durch $[J^-]$,
der Aktivitätskoeffizient eines monovalenten Ions in der Vergleichsflüssigkeit durch f_1 und
der Aktivitätskoeffizient eines monovalenten Ions in der Karbonat-Karbaminatlösung durch f_2

bezeichnet, so hat man

$$[J^-]_1 = [J^-]_2 \text{ und } [HJ]_1 = [HJ]_2,$$

und da

$$\frac{[J^-]_1 \cdot f_1 \cdot [H^+]_1 \cdot f_1}{[HJ]_1} = K_{HJ} = \frac{[J^-]_2 \cdot f_2 \cdot [H^+]_2 \cdot f_2}{[HJ]_2}$$

hat man $$[H^+]_1 \cdot f_1^2 = [H^+]_2 \cdot f_2^2.$$

Da ausserdem

$$[H^+]_1 \cdot f_1 \cdot [OH^-]_1 \cdot f_1 = K_{H_2O} = [H^+]_2 \cdot f_2 \cdot [OH^-]_2 \cdot f_2,$$

hat man $$[OH^-]_1 = [OH^-]_2.$$

Ausserdem ist

$$\frac{[NH_4^+]_1 \cdot f_1 \cdot [OH^-]_1 \cdot f_1}{[NH_3]_1} = K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+]_2 \cdot f_2 \cdot [OH^-]_2 \cdot f_2}{[NH_3]_2},$$

was in Verbindung mit der letzten Gleichung

$$\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2} = \frac{[NH_3]_1}{[NH_4^+]_1} \cdot \frac{f_2^2}{f_1^2}$$

ergibt. Und da $\frac{[NH_3]_1}{[NH_4^+]_1} = 0{,}62$ ist, so hat man zur Berechnung von $\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2}$:

$$\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2} = 0{,}62 \cdot \frac{f_2^2}{f_1^2}.$$

Die nachfolgenden Berechnungen bezwecken zunächst durch annährungsweise Berechnung die richtigen Werte von f_2, $\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2}$ und dem Hydrolysengrad des Ammoniumkarbonats zu finden und sodann mittels dieser Grössen die Hydrolysenkonstante zu berechnen.

Zur Berechnung von f_1 und f_2 wird $-\log f = 0{,}3\sqrt[3]{c_{ion}}$ benutzt. $-\log f_1^2$ ist daher $= 2 \cdot 0{,}3\sqrt[3]{0{,}05} = 0{,}2211$. Denselben Wert würde $-\log f_2^2$ auch haben, wenn die Karbonat-Karbaminatlösung kein Karbonation enthielte; das tut sie indessen, und eine Schätzung ergab, dass nur etwa 80 % des Ammoniumkarbonats in Ammoniak und Bikarbonation hydrolysiert worden waren, und dass die Ammoniumionennormalität daher zu etwa 0,059 und $-\log f_2^2 = 2.0{,}3\sqrt[3]{0{,}059} = 0{,}2336$ angesetzt werden muss. Dies ergibt

$$\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_4} = 0{,}62 \cdot \frac{10^{-0{,}2336}}{10^{-0{,}2211}} = 0{,}602.$$

Derjenige Bruchteil der gesamten Karbonat-Karbaminatmenge, der in der Gleichgewichtslösung als Karbonat vorhanden ist, ist ja 0,92; bezeichnen wir ferner den Hydrolysengrad des Ammoniumkarbonats durch β, so haben wir

$$[NH_3]_2 = 0{,}92 \cdot \beta \cdot 0{,}05$$
$$[NH_4^+]_2 = (1{,}92 - 0.92\,\beta)\,0{,}05,$$

das heisst, dass

$$\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2} = \frac{0{,}92\,\beta \cdot 0{,}05}{(1{,}92 - 0{,}92\,\beta)\ 0{,}05} = 0{,}602;$$

daraus finden wir $\beta = 0{,}784$. Bei den Rechnungen haben wir also einen zu grossen Wert (0,80) von β benutzt; mit $\beta = 0{,}784$ wird $[NH_4^+]_2$ zu 0,05995 und $-\log f_2^2$ zu 0,2348 berechnet. Das Verhältnis $\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2}$ muss dann wieder mit diesem neuen Wert von $-\log f_2^2$ berechnet werden usw.; durch noch eine annährungsweise Berechnung erhalten wir dann die konstanten Werte

$$\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2} = 0{,}6008,\ \beta = 0{,}7833 \text{ und } -\log f_2^2 = 0{,}2348.$$

Man hat dann bei 0°

$$K_{(NH_4)_2CO_3} = \frac{[NH_3]\cdot[HCO_3^-]}{[NH_4^+]\cdot[CO_3^{--}]} \cdot \frac{f_2}{f_2 \cdot f_2^2} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{0{,}92\,\beta}{0{,}92\,(1-\beta)} \cdot \frac{1}{f_2^2}$$

$$= 0{,}6008 \cdot \frac{0{,}7833}{0{,}2167} \cdot \frac{1}{10^{-0{,}2348}} = 10^{+0{,}57}.$$

Bei der obenstehenden Berechnung von $K_{(NH_4)_2CO_3}$ ist der Einfluss unberücksichtigt geblieben, den die Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats (in Karbaminsäure und Ammoniak) und die Dissoziation des Ammoniumkarbaminats (in Kohlendioxyd und Ammoniak) auf die Konzentrationen von Ammoniak und Ammoniumion ausüben; dies ist erlaubt, denn aus der Grösse der diesen Prozessen entsprechenden Gleichgewichtskonstanten geht hervor, dass das so entstehende Ammoniak höchstens wenige Promille der gesamten Ammoniakmenge betragen kann.

Wie stimmt nun der gefundene Wert mit demjenigen überein, der sich berechnen lässt? Mac Coy[1] fand in Lö-

[1] American Chem. Journ. **29** (1903) 437.

sungen von 25°, die 0,1 n inbezug auf Natrium waren,

$$\frac{[NaHCO_3]^2}{[Na_2CO_3]\,[H_2CO_3 + CO_2]} = 5290;$$

dieser Wert muss indessen mit $\frac{0{,}0338}{0{,}0328}$ multipliziert werden, — da Mac Coy statt des Koeffizienten in 0,1 n Salzlösung (0,0328) den Löslichkeitskoeffizienten des Kohlendioxyds in reinem Wasser (0,0338) benutzt hat, — was $5451 = 10^{+3{,}74}$ ergibt. Da der Bruch im Zähler 2 monovalente Ionen und im Nenner 1 divalentes Ion enthält, heben die Aktivitätskoeffizienten einander auf, und man hat dann als gute Annährung

$$\frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{--}]\,[H_2CO_3 + CO_2]} = 10^{+3{,}74}.$$

Seyler & Lloyd[1] finden in etwas verdünnteren Lösungen dasselbe Verhältnis $= 10^{+3{,}85}$ bei 25°. Nun hat man

$$\frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{--}]\,[H_2CO_3 + CO_2]} = \frac{K_{(H_2CO_3 + CO_2)}}{K_{HCO_3^-}};$$

setzt man $K_{(H_2CO_3 + CO_2)}$ bei 25° gleich $3{,}50 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}46}$[2], so wird $K_{HCO_3^-}$ bei 25° nach Mac Coys Wert $= 10^{-10{,}20}$ und nach Seyler & Lloyds Wert gleich $10^{-10{,}31}$.

Diese Werte werde ich nun auf 0° umrechnen. Julius Thomsen[3] bestimmte bei 18° die Wärmetönung, welche Kohlendioxydwasser und 2 Äquivalente Natriumhydroxyd ergeben, zu 20184 Kal. und die Wärmetönung, welche Kohlendioxydwasser und 1 Äquivalent Natriumhydroxyd ergeben, zu 11016 Kal.; das heisst, dass

$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O + 9168 \text{ Kal.}$$

[1] Journ. of the Chem. Soc. 111 (1917) 138.

[2] Kendall; Journ. of the American Chem. Soc. 38 (1916) 1486.

[3] Thermokemiske Undersøgelsers numeriske og theoretiske Resultater (1905).

Berücksichtigt man, dass das Natriumkarbonat hydrolysiert worden ist, und geht man davon aus, dass Julius Thomsen gesättigtes Kohlendioxydwasser (d. h. 0,04 mol.) angewandt hat — was nicht direkt aus seinen »Thermokemiske Undersøgelser« hervorgeht, aber wahrscheinlich ist — so dass die Natriumkarbonatlösung 0,02 mol. geworden ist, so muss man mit einem Hydrolysengrad von 0,07 rechnen; bei der Berechnung des Hydrolysengrades ist $K_{H_2O} = 10^{-14,27}$ und $K_{HCO_3^-} = 10^{-10,31}$ gesetzt. Man hat dann

$$HCO_3^- + OH^- = CO_3^{--} + H_2O + \underbrace{9168 \cdot \frac{100}{93}}_{9858} \text{ Kal.}$$

Ausserdem hat man

$$H^+ + OH^- = H_2O + 13780 \text{ Kal.}$$

Diese 2 Gleichungen ergeben

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{--} - 3922 \text{ Kal.}$$

Unter der Voraussetzung, dass die Wärmetönung zwischen 0° und 25° konstant ist, ist

$$\log K_{25} - \log K_0 = \frac{Q}{2{,}303 \cdot R}\left(\frac{1}{T_{25}} - \frac{1}{T_0}\right) = +0{,}26.$$

Bei 0° wird $K_{HCO_3^-}$ also nach Mac Coys Versuch $10^{-10,46}$ und nach Seyler & Lloyds Versuch $10^{-10,57}$. K_{NH_3} bei 0° ist $= 1{,}4 \cdot 10^{-5}$, und wird der Wert $1{,}4 \cdot 10^{-15}$ von K_{H_2O} bei 0° benutzt, so wird $K_{(NH_4)_2CO_3} = 10^{+0,46}$ bzw. $= 10^{+0,57}$ — Werte, die einigermassen mit dem in der Ammoniumkarbonatlösung bestimmten zusammenfallen.

Die Konstante bei 18°.

Auerbach & Picks[1] kolorimetrische Wasserstoffionenbestimmungen in Karbonat-Bikarbonatlösungen ergaben bei

[1] Arbeiten aus d. kaiserl. Gesundheitsamte **38** (1912) 241.

einer im hiesigen chemischen Laboratorium angestellten Neuberechnung mit Aktivitätskoeffizienten einen mittleren Wert für $K_{HCO_3^-}$ von $10^{-10,31}$ bei 18°, und S. P. L. SØRENSENS[1] elektrometrische Bestimmungen von K_{H_2O} bei einer ähnlichen Neuberechnung $10^{-14,27}$ bei 18°. K_{NH_3} bei 18° ist $= 1,75 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,76}$. Daraus erhält man

$$K_{(NH_4)_2CO_3} = \frac{10^{-14,27}}{10^{-4,76} \cdot 10^{-10,31}} = 10^{+0,80} \text{ bei } 18°.$$

Von der Stärke der Karbaminsäure.

Über die Stärke der Karbaminsäure liegen keine experimentellen Daten vor. Bei der Deutung der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsversuche war es von Wichtigkeit, die ungefähre Stärke dieser Säure zu kennen, es wurden daher einige diesbezügliche Versuche bei 0° angestellt. Die Untersuchungsmethode besteht erstens in einer kolorimetrischen Bestimmung des Verhältnisses $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ so schnell wie möglich nach Auflösung des Karbaminats, zweitens in der Bestimmung des Gehalts der Lösung an Karbonat, freiem Kohlendioxyd und Karbaminat + freier Karbaminsäure nach Verlauf desselben Zeitraums.

Zu den kolorimetrischen Bestimmungen wurden die in Tab. 80 angegebenen Vergleichsflüssigkeiten angewandt.

Die Vergleichsflüssigkeiten befanden sich in grossen Reagenzgläsern, 60 cm^3 in jedem Glas. Als Indikator wurde Phenolphtalein benutzt. Es kam nun darauf an, das Karbaminat so schnell wie möglich zu lösen; 0,23 g fein pulverisiertes Ammoniumkarbaminat wurden zu 60 cm^3 Wasser gefügt, (das sich in einem Erlenmeyerkolben befand), so dass die Lösung 0,05 mol. wurde. Das fein pulverisierte

[1] Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet **8** (1910) 28.

Tabelle 80.
Zusammensetzung der Vergleichsflüssigkeiten.

Molarität von		$\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } NH_4^+}$
NH_4Cl	NH_3	
0,05	0,009	0,18
0,05	0,008	0,16
0,05	0,007	0,14
0,05	0,006	0,12
0,05	0,005	0,10

Karbaminat löste sich fast momentan, worauf die Lösung in ein grosses Reagenzglas gegossen wurde; etwa $^1/_2$ Min. nachdem das Karbaminat in das Wasser getan worden war, konnte der Farbenvergleich beginnen. Etwa 10 Versuche ergaben, dass die rote Farbe der Karbaminatlösung, 1 Min. nachdem das Karbaminat in das Wasser geworfen wurde, den roten Farben der Vergleichsflüssigkeiten, in denen $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0{,}14$ und 0,16 war, gleich war oder zwischen ihnen lag; der mittlere Wert ist 0,15. Da der Unterschied der Ionenkonzentrationen der Vergleichsflüssigkeit und der Karbaminatlösung sehr gering ist, wird von dem Unterschied der Aktivitätskoeffizienten abgesehen, und 0,15 ist somit auch der Wert von $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ in der Karbaminatlösung.

Nach der Hypothese von der Dissoziation des Ammoniumkarbaminats in Kohlendioxyd und Ammoniak war es wahrscheinlich, dass diese schwach ammoniakalische Lösung ausser Karbonat und Karbaminat + freier Karbaminsäure auch grössere Mengen von freiem Kohlendioxyd enthielt; um die Stärke der Karbaminsäure berechnen zu können, ist es notwendig, über alle Konzentrationen dieser Stoffe im klaren zu sein. Aus dem Abschnitt, der von dem

Verhalten des Kohlendioxyds gegenüber Ammoniak handelt, geht nun hervor, dass im Wasser gelöstes Kohlendioxyd bei Zusatz von konzentriertem Ammoniakwasser fast vollständig in Karbaminat umgewandelt wird; wenn die Reaktionsflüssigkeit mit Ammoniak stabilisiert wird, so wird man daher bei der Fällung mit Baryumchlorid nur das als solches vorhandene Karbonat gefällt erhalten, während das in Karbaminat umgewandelte sowie als Karbaminat + Karbaminsäure vorhandene Kohlendioxyd in der Lösung verbleibt. Wird die Lösung dagegen mit reichlichem Natriumhydroxyd stabilisiert, so wird wahrscheinlich — angesäuerten Karbaminatlösungen analog — das meiste Kohlendioxyd in Karbonat umgewandelt werden, und das Baryumkarbonat, das bei Zusatz von Baryumchlorid gefällt wird, wird daher ausser dem ursprünglich vorhandenen Karbonat auch den grössten Teil des Kohlendioxyds enthalten, und in der Lösung wird nur das wirkliche Karbaminat + Karbaminsäure (um eine geringe Menge von Kohlendioxyd vermehrt) zurückbleiben.

Bei den Versuchen wurde 0,01 Mol (0,780 ± 0,002 g) fein pulverisiertes Ammoniumkarbaminat in 200 cm^3 Wasser gelöst, und 1 Min. nachdem das Karbaminat in das Wasser geworfen worden war, wurde die Lösung entweder mit 20 cm^3 15 n Ammoniak oder mit 20 cm^3 4 n Natriumhydroxyd stabilisiert. Zu 100 cm^3 der stabilisierten Flüssigkeit wurde hierauf Baryumchlorid gefügt, wodurch die mit Ammoniak stabilisierte Flüssigkeit nur einen geringfügigen, flockigen Niederschlag ergab, während die mit Natriumhydroxyd stabilisierte Lösung einen bedeutend grösseren, flockigen Niederschlag ergab. Der Niederschlag wurde so schnell wie möglich abfiltriert, erst mit Ammoniakwasser und demnächst mit baryumchloridhaltigem Wasser gewaschen und dann titriert.

Frühere Kontrollversuche hatten gezeigt, dass bedeutend geringere Karbonatmengen, als die in den mit Ammoniak stabilisierten Lösungen vorhandenen, in ammoniakalischer Flüssigkeit quantitativ gefällt werden; die Bestimmungen werden sogar etwas zu hoch. Gleichfalls werden die in den mit Natriumhydroxyd stabilisierten Lösungen enthaltenen Karbonatmengen quantitativ gefällt. Zur absoluten Sicherstellung des grossen Unterschieds der Baryumkarbonatmenge, je nachdem mit Ammoniak oder mit Natriumhydroxyd stabilisiert wird, wurden einige neue Kontrollversuche ausgeführt.

Zu einer mit Ammoniak stabilisierten Lösung wurden noch 20 cm^3 Natriumhydroxyd und zu einer mit Natriumhydroxyd stabilisierten Lösung noch 20 cm^3 Ammoniak gefügt. Darauf wurde zu beiden Flüssigkeiten Baryumchlorid gesetzt; die mit Natriumhydroxyd stabilisierte Flüssigkeit ergab reichlichen, flockigen Niederschlag, während die mit Ammoniak stabilisierte vollständig klar blieb. Diese beiden Versuche zeigen, dass die mit Ammoniak stabilisierte Flüssigkeit viel weniger Karbonat enthält als die mit Natriumhydroxyd stabilisierte; etwas Karbonat muss selbstverständlich auch in ersterer Flüssigkeit anwesend sein, wenn aber die Karbonatmenge gering ist, so werden ja — wie bei der Analysenmethode besprochen — leicht übersättigte Lösungen in natriumhydroxydhaltigen Flüssigkeiten (die reichlich Elektrolyt enthalten) gebildet. In einem 3. Kontrollversuch wurde erst Baryumchlorid zu einer mit Ammoniak stabilisierten Flüssigkeit gesetzt, wodurch flockiges Baryumkarbonat gefällt wurde; darauf wurden 20 cm^3 Natriumhydroxyd zugesetzt; eine Titration des Niederschlages ergab dieselbe Baryumkarbonatmenge wie in den Versuchen, bei denen nur Ammoniak angewandt wurde.

Die 3 Versuche, bei denen zur Stabilisierung Ammoniak angewandt worden war, ergaben 2,45, 2,37 und 2,29 % Karbonat; diese Werte sind, wie oben erwähnt, ein wenig zu hoch, und man kommt der Wahrheit näher, wenn der Wert zu 2 % angesetzt wird, das heisst, dass die Lösung vor der Stabilisierung 2 % Ammoniumkarbonat und 98 % Karbaminat + Karbaminsäure + Kohlendioxyd enthalten hat.

Die 2 Versuche, bei denen zur Stabilisierung Natriumhydroxyd angewandt wurde, ergaben dagegen 7,27 und 7,08 % Karbonat, was aber etwa um 0,40 zu hoch ist; setzen wir den Wert = 7 %; werden hiervon 2 % abgezogen, die wirklich als Karbonat vorhanden waren, so erhält man, dass die 0,05 mol. Karbaminatlösung 1 Min. nach der Lösung 5 % freies Kohlendioxyd enthalten hat; dieser Wert muss wahrscheinlich korrigiert werden, da wir früher gesehen haben, dass, wenn zu einer angesäuerten Ammoniumkarbaminatlösung reichliches Natriumhydroxyd gesetzt wurde, 85 % des Kohlendioxyds in Karbonat und 15 % in Karbaminat umgewandelt wurden; wenn hier etwas Ähnliches geschieht, so wird dies besagen, dass in der Lösung tatsächlich 5/0,85 = 5,9 % freies Kohlendioxyd vorhanden gewesen ist.

Wir haben also gefunden, dass eine 0,05 mol. Karbaminatlösung, 1 Min. nachdem das Karbaminat mit dem Wasser in Berührung kam, 2 % Ammoniumkarbonat, 5,9 % Kohlendioxyd und 92,1 % Karbaminat + Karbaminsäure enthält, und dass das Verhältnis $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0{,}15$ ist. Die Lösung ist also 0,00100 mol. inbezug auf Ammoniumkarbonat, 0,00295 mol. inbezug auf Kohlendioxyd und 0,04605 mol. inbezug auf Karbaminat + Karbaminsäure. Welche Mengen der in der Lösung vorhandenen Ammoniaks rühren nun von der Hydrolyse des Ammoniumkarbonats,

von der Dissoziation des Ammoniumkarbaminats und von der Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats her?

Man hat, wenn β den Hydrolysengrad des Ammoniumkarbonats bezeichnet,

$$\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_4^+]\,[CO_3^{--}]\cdot f_a^{\,2}} = 0{,}15\cdot\frac{\beta\cdot 0{,}001}{(1-\beta)\cdot 0{,}001\, f_a^{\,2}} = K_{(NH_4)_2CO_3} = 10^{+0{,}57}.$$

Indem $-\log f_a = 0{,}3\sqrt[3]{0{,}05}$ gesetzt wird, wird β zu 0,94 berechnet. Das Ammoniumkarbonat macht also die Flüssigkeit 0,00094 mol. inbezug auf Ammoniak und 0,00106 mol. inbezug auf Ammoniumion.

Aus der Gleichung

$$NH_2COO^- + NH_4^+ = 2\,NH_3 + CO_2$$

sieht man, dass die Anzahl Mole Ammoniak, die von der Dissoziation des Karbaminats herrühren, doppelt so gross sein muss wie die Anzahl Mole Kohlendioxyd in der Flüssigkeit; das heisst, dass das von der Dissoziation des Karbaminats herrührende Ammoniak die Flüssigkeit $2\cdot 0{,}00295 = 0{,}00590$ mol. inbezug anf Ammoniak macht.

Indem wir annehmen, dass in der Flüssigkeit fast keine freie Karbaminsäure vorhanden ist — was sich später als richtig herausstellen wird — bekommen wir in der Flüssigkeit die Ammoniumionenmolarität $0{,}04605 + 0{,}00106 = 0{,}04711$, und da das Verhältnis $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0{,}15$ ist, findet man, dass die gesamte Ammoniakmolarität der Flüssigkeit $= 0{,}15\cdot 0{,}04711 = 0{,}00707$ beträgt. Oben sahen wir, dass das Ammoniumkarbonat Ammoniak liefert, das die Flüssigkeit 0,00094 mol. macht, und dass durch die Dissoziation des Ammoniumkarbaminats Ammoniak gebildet wird, das die Flüssigkeit 0,00590 mol. macht; diese beiden Umstände zusammen machen die Flüssigkeit 0,00684 mol. inbezug auf Ammo-

niak. Die Differenz zwischen dieser Ammoniakmolarität und der gesamten Ammoniakmolarität der Flüssigkeit ergibt dann die Molarität des von der Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats herrührenden Ammoniaks. Die Differenz beträgt 0,00023; die freie Karbaminsäure der Flüssigkeit besitzt also dieselbe Molarität.

Hieraus wird die Stärke der Karbaminsäure berechnet:

$$\frac{[NH_3]\,[NH_2COOH]}{[NH_4^+]\,[NH_2COO^-]\,f_a^2} = 0{,}15 \cdot \frac{0{,}00023}{(0{,}04605 - 0{,}00023)\,f_a^2}$$

$$= \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3} \cdot K_{NH_2COOH}}.$$

Setzen wir $K_{H_2O} = 1{,}4 \cdot 10^{-15}$ und $K_{NH_3} = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$, so haben wir

$$K_{NH_2COOH} = 10^{-7{,}10} \text{ (bei } 0°).$$

Der Natur der Sache gemäss kann dieser Wert keinen hohen Genauigkeitsgrad beanspruchen. In Anbetracht der Ungenauigkeit der Versuche ist es nicht ausgeschlossen, dass K_{NH_2COOH} bis zu 10 mal kleiner sein kann. Um wie viel grösser K_{NH_2COOH} sein kann als $10^{-7{,}10}$, darüber kann man nach diesen Versuchen noch nicht urteilen.

Die Versuche zeigten, dass nach 1 Min. 2 % Karbonat und 5,9 % Kohlendioxyd in einer 0,05 mol. Karbaminatlösung vorhanden waren. Wie stimmt dieses Resultat mit der Theorie überein?

2 % im Laufe von 1 Min. zersetztes Karbaminat gibt $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ den Wert 0,528. Gilt auch in dieser nur schwach ammoniakalischen Flüssigkeit die Regel, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats der Ammoniakmenge umgekehrt proportional ist, so wäre nach dem Vergleich mit den Geschwindigkeitsversuchen eine Geschwindigkeitskonstante von 0,40 zu erwarten — möglicherweise

eine etwas grössere, wenn man berücksichtigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten bei den Versuchen mit derselben Ammoniakkonzentration geneigt sind, sich umso mehr zu erhöhen, je saurer die Lösung ist.

Auf S. 69 findet sich folgende Gleichung:

$$4x^3-(Kf_a^2-4t)x^2+(t^2+2a\,Kf_a^2+s\,Kf_a^2)x+(a^2+as)Kf_a^2 = 0$$

zur Berechnung der freien Kohlendioxydmenge in Karbaminatlösungen. K ist $= K_{Diss.} = 10^{-3,83}$. Mittels dieser Gleichungen kann man berechnen, dass eine 0,05 mol. Ammoniumkarbaminatlösung im Momente der Auflösung so viel Kohlendioxyd enthalten wird, dass die Lösung 0,0036 mol. inbezug auf Kohlendioxyd wird, was einer Dissoziation von 7,2 % des Karbaminats entspricht. Dies ist nun nicht die gesuchte Zahl, sie ist aber zum Vergleich mit dem Wert herangezogen worden, dessen man bedarf — nämlich des Wertes, der die Kohlendioxydmolarität angibt, wenn 2 % Karbaminat in Karbonat umgewandelt worden sind. Diesen Wert erhält man in der folgenden Weise.

Man wird später in den Berechnungen finden, dass $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0,16$ ist; man kann also auch hier den Hydrolysengrad des Ammoniumkarbonats = 0,94 setzen. Man hat dann, — indem die Lösung als eine 0,049 molare Ammoniumkarbaminatlösung betrachtet wird, bei der das Lösungsmittel nicht aus reinem Wasser, sondern aus einer Flüssigkeit besteht, die 0,00094 mol. inbezug auf Ammoniak und 0,00106 mol. inbezug auf Ammoniumion ist, — x (Kohlendioxydmolarität) = 0,0033; das heisst, dass 6,6 % der gesamten Kohlendioxydmenge als freies Kohlendioxyd vorhanden sind. Sieht man von dem von der Hydrolyse

des Ammoniumkarbaminats herrührenden Ammoniak ab, so ist

$$[NH_3] = 0{,}00094 + 2 \cdot 0{,}0033 = 0{,}00754,$$

$$[NH_4^+] = 0{,}049 + 0{,}00106 - 0{,}0033 = 0{,}04676$$

und $$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0{,}16.$$

Die Versuche ergaben 0,00707, 0,04711 und 0,15; Theorie und Versuche stimmen einigermassen überein. Da angenommen werden darf, dass dem kolorimetrisch bestimmten Wert von $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ und dem experimentell gefundenen Wert des wirklich vorhandenen Karbonats nur sehr geringe Fehler anhaften, sieht man, dass der Theorie — wie den Versuchen — gemäss nur ein geringer Teil des in der Lösung vorhandenen Ammoniaks von der Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats herrühren kann.

Ergebnisse.

1. Ammoniumkarbaminat wird durch Überschuss von Säure und durch Überschuss von Natriumhydroxyd vollständig zersetzt.

In reinen wässrigen Lösungen und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Karbonat und Karbaminat ein, und der Karbaminatprozentsatz in Lösungen mit derselben gesamten Karbonat-Karbaminatmenge ist um so grösser, je mehr Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak die Lösung enthält. Gleichgewichtslösungen von der Karbonatseite weisen oft einen etwas geringeren Karbaminatprozentsatz auf als Gleichgewichtslösungen von der Karbaminatseite, was seine natürliche Erklärung in dem Umstand hat, dass die Ammoniumkarbonatlösungen, die aus

äquivalenten Mengen Natriumkarbonat und Ammoniumchlorid hergestellt sind, Natriumchlorid enthalten, das die Aktivität der Ionen herabsetzt. In analogen Lösungen ist der Karbaminatprozentsatz bei 18° nur wenig geringer als bei 0°. Die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_2COO^-]}$$

ist bei 0° zu $10^{-0,48}$ berechnet worden; bei 18° ist sie um etwa 25 % grösser.

2. Mit überschüssiger Säure wird das Karbaminat im Laufe von weniger als 1 Sek. zersetzt; das Reaktionsprodukt ist Kohlendioxyd, nicht Kohlensäure.

In reinen wässrigen Lösungen und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten, lässt sich die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats annäherungsweise durch

$$\frac{d\,[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k\,\frac{[\text{Karbaminat}]}{[NH_3]}$$

ausdrücken, wo k = 0,0028 bei 0°; bei 18° ist k um mindestens 20mal grösser. — Die Geschwindigkeit, mit welcher Karbonat in Karbaminat umgewandelt wird, lässt sich mit grober Annäherung durch

$$\frac{d\,[\text{Karbonat}]}{dt} = -k'\,\frac{[\text{Karbonat}]\,[NH_4^+]}{[NH_3]+[NH_4^+]\cdot K_{(NH_4)_2CO_3}}$$

ausdrücken, wo k′ = 0,027 bei 0° ist; bei 18° ist k′ um mehr als 20mal so gross.

In natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit hat die Zersetzung des Karbaminats einen monomolekularen Verlauf. Die Geschwindigkeitskonstante einer Lösung, deren Natriumhydroxydmolarität etwa 0,1 beträgt, ist bei 0° 0,001. Wenn die Natriumhydroxydmolarität 10mal grösser wird, wird

die Konstante über 10mal kleiner. Bei 18° sind die Konstanten um mindestens 20mal grösser als bei 0°.

3. Es ist wahrscheinlich gemacht worden, dass die 4 Komponenten in dem Prozess

$$NH_2COO^- + NH_4^+ \rightleftarrows 2\,NH_3 + CO_2$$

sich momentan — oder praktisch gesprochen momentan — in Gleichgewicht miteinander einstellen, und dass die Kohlendioxydmolarität in einer Karbaminatlösung bei 0° durch

$$[CO_2] = 10^{-3,8}\frac{[NH_2COO^-]\,[NH_4^+]\,f_a^2}{[NH_3]^2}$$

ausgedrückt wird.

Bei der Zersetzung des Karbaminats mit Überschuss einer Säure wird dasselbe Gleichgewicht momentan ganz nach rechts verschoben.

Es wurde wahrscheinlich gemacht, dass die Zersetzung des Karbaminats in wässriger und in ammoniumchlorid-ammoniakhaltiger Lösung über Kohlendioxyd zur Kohlensäure verläuft, und dass es die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist, welche die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats bedingt. Die nach dieser Annahme berechneten Konstanten stimmen genügend mit den experimentell gefundenen überein. — Vieles deutet auch darauf, dass die Bildung des Karbaminats aus Karbonat über Kohlensäure nach Kohlendioxyd verläuft, und dass die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung vonstatten geht, durch die Anhydrierungsgeschwindigket der Kohlensäure bedingt ist.

Den Reaktionsweg in den natriumhydroxydhaltigen Flüssigkeiten gelang es nicht zu finden.

4. Die Ionisationskonstante der Karbaminsäure liegt bei 0° etwa bei 10^{-7}.

5. In Lösungen, bei welchen p_H zwischen 10 und 12 liegt, geht die Hydratation des Kohlendioxyds nach folgendem Ausdruck

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -k_{CO_2}\frac{[CO_2]}{[H^+]}$$

vonstatten, wo k_{CO_2} $10^{-8,7}$ bei 0° ist; bei 18° wurde k_{CO_2} um 13mal grösser gefunden.

6. In salzsauren Lösungen wird die Kohlensäure im Laufe von weniger als 1 Sek. anhydriert. In Azetat-Essigsäure kann die Anhydrierung der Kohlensäure ungefähr 1 Min. beanspruchen, und diese Reaktion geht um so schneller vonstatten, je saurer die Lösung ist.

(Die Konstanten wurden mit der Stunde als Zeitenheit berechnet).

Die obenstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Königl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule in Kopenhagen ausgeführt. Dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. phil. Niels Bjerrum, möchte ich für die mannigfachen Anregungen und für sein stetes Interesse, die er mir bei dieser Arbeit zuteil werden liess, meinen besten Dank aussprechen.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einleitung. Kurze Übersicht über frühere Arbeiten	3
Die Reinheit einiger der angewandten Stoffe	7
Die angewandte Analysenmethode	10
Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat in alkalischer Flüssigkeit	20
Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit	23
Versuche in reiner wässriger Lösung und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten	25
Über das Verhalten des Kohlendioxyds gegenüber Ammoniakwasser und den Hydratationsgrad von Kohlendioxyd in wässriger Lösung	33
Gasförmiges Kohlendioxyd + Ammoniakwasser	33
Kohlendioxydhaltiges Wasser + Ammoniakwasser	35
Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat in saurer Flüssigkeit	40
Erörterung der Gleichgewichtsversuche	47
Die Versuche bei 0°	48
Die Versuche bei 18°	56
Der Einfluss des Natriumchlorids auf das Gleichgewicht	58
Erörterung der Geschwindigkeitsversuche	60
Die Versuche in saurer Flüssigkeit	60
Die Versuche in reiner wässriger Lösung und in Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthaltenden Flüssigkeiten.	60
Von der Karbaminatseite	65
Von der Karbonatseite	75
Die Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit	82
Von der Geschwindigkeit bei dem Prozess $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$	85
Von der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds	85
Von der Anhydrierungsgeschwindigkeit der Kohlensäure	97
Von der Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats	100
Von der Stärke der Karbaminsäure	107
Ergebnisse	115

Færdig fra Trykkeriet d. 9. December 1921.