

215. H. Pauly: Zur Kenntnis des Ammoniak und der Carbonate der Kalliumgruppe.

(Eingegangen am 16. April 1923.)

Ob die nachfolgend mitgeteilten Tatsachen dem einen oder andern Fachgenossen bekannt sind, entzieht sich meiner Kenntnis. Das einschlägige Sonderschrifttum enthält jedenfalls nichts darüber.

Die erste Beobachtung betrifft die Aussalzbarkeit wäßrigen Ammoniak durch neutrale Carbonate der Kaliumgruppe.

Trägt man in eine wäßrige Lösung von Ammoniak beliebiger Konzentration bei einer unterhalb von $+20^{\circ}$ liegenden Temperatur wasserfreies Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumcarbonat bis zur Sättigung ein und verhindert dabei ein Ansteigen der Temperatur durch äußeres Kühlen des Reaktionsgefäßes, so bilden sich alsbald zwei Flüssigkeitsschichten. Die obere besteht aus einer konz. Ammoniak-Lösung, die untere aus einer gesättigten Lösung des betr. Carbonates. Die Untersuchung zeigte, daß in beiden Schichten nur etwa 1% des Stoffes der andern Schicht gelöst ist, daß praktisch also beiden kein Wasser der andern mehr zur Verfügung steht.

Ob es sich bei diesem rein physikalischen Vorgang um eine besondere Eigenschaft gerade der kohlen sauren Salze der Kaliumgruppe handelt, und ob nicht auch jedes andre leichtlösliche Carbonat die gleiche Wirkung hervorrufen würde, läßt sich mangels genügender Löslichkeit anderer Metall-carbonate nicht entscheiden. Mit einer kalten, übersättigten Natriumcarbonat-Lösung kann man jedenfalls die Erscheinung nicht bewirken. Daß sie aber auf die kohlen sauren Salze, soweit bisher untersucht, beschränkt ist, kann man leicht an dem Ausbleiben bei Verwendung anderer sehr leicht löslicher Salze, wie z. B. Kaliumacetat, Natriumjodid, Kaliumcyanid u. a. m. erkennen. Alkalkalien führen auch bei stärkerer Abkühlung nur zur Entwicklung gasförmigen Ammoniak, während die letzterwähnten Salze sich glatt in konzentrierter Ammoniak-Lösung auflösen.

Man wird bei dem Verhalten des Kaliumcarbonates und seiner Verwandten im periodischen System im Gegensatz zu Soda und den anderen erwähnten Verbindungen an das ähnliche der Pottasche gegenüber wäßrigem Alkohol erinnert, der ebenfalls nur hierdurch aussalzbar ist.

Es wird schwierig sein, eine Erklärung für die geschilderten Erscheinungen zu geben. Ob in der Lösung der anderen Salze in dem Ammoniak Verbindungen vorliegen, vermittelt vielleicht durch das mit dem Ammoniak verbundene Wasser, kaum entscheiden. Ebenso wenig ist für die Frage, ob Ammoniak sich mit Wasser zu Ammoniumhydroxyd verbindet, oder ob nur ein Solvat vorliegt, etwas gewonnen. Man wird sich vorläufig mit der Feststellung der Tatsachen begnügen müssen.

Die zweite der hier bekannt zu gebenden Erscheinungen hängt mit der vorigen eng zusammen. Sie betrifft das Verteilungsverhältnis von Kupfer in den Lösungsmittel-Doppelsystemen Ammoniak-Kaliumcarbonat, Ammoniak-Rubidiumcarbonat und Ammoniak-Cäsiumcarbonat.

Bekanntlich gibt nicht nur wäßriges Ammoniak, sondern auch Kaliumcarbonat mit Kupfer Komplexverbindungen. Es finden sich im Schrifttum kristallisierte Salze der Zusammensetzung $K_2CO_3, CuCO_3$; $K_2CO_3, CuCO_3 + H_2O$; $K_2CO_3, CuCO_3 + 4H_2O$; $K_2CO_3, 5CuO, 4CO_2 + 10H_2O$; $K_2CO_3, 8CuO, 7CO_2 + 17H_2O$ beschrieben. Man könnte also erwarten, daß beim Hinzufügen von Kupferverbindungen zu einem der Zwei-Lösungen-Systeme man zwei Kupfer-Komplexsalz-Lösungen, die sich beide durch ihre tiefblaue

Farbe verraten würden, erhielte. Das ist nun, sofern die Carbonat-Lösungen genügend gesättigt sind, nicht der Fall. Gibt man z. B. zu den zwei Flüssigkeitsschichten ein wenig gepulvertes Kupferacetat, so färbt sich nur die Carbonat-Lösung, das Ammoniak nimmt kein Kupfer auf (oder wenigstens nur verschwindend kleine Mengen). Das ist bei den Salzen aller drei Metalle der Kaliumgruppe gleichmäßig der Fall, wobei besonders das Cäsiumcarbonat schon mit geringen Mengen Kupfer eine prachtvoll tiefblaue Färbung gibt. Es geben also alle Vertreter der Kaliumgruppe Kupferkomplexcarbonate. Und man kann schließen, daß diese beständiger sind, als die Kupferkomplexverbindungen des Ammoniaks. Möglich wäre allerdings auch, daß das Kupfer deswegen nicht oder nur geringfügig im Ammoniak erscheint, weil das Kupferoxyd-Ammoniak mit einem Carbonat der Kaliumgruppe seinerseits eine weitere Komplexbildung einging. Hierfür könnte die Erscheinung sprechen, daß, wenn die untere Carbonat-Schicht nicht ganz gesättigt ist, und man dann gepulvertes Kupferacetat hinzufügt, die Schichten verschwinden, und eine gleichmäßige blaue Lösung erhalten wird, die erst beim Nachsättigen mit Carbonat sich wieder teilt und nun das Kupfer fast nur in der unteren Schicht aufweist.

Ober die Natur der Salze etwas auszusagen, ist vorerst nicht möglich, da bisher aus den Lösungen krystallisierte Verbindungen nicht ausfielen. Ihre anscheinend große Leichtlöslichkeit scheint aber darauf hinzuweisen, daß die bisher bekannten, auf andre Weise dargestellten Kupfer-Kaliumcarbonat-Komplexsalze hier nicht vorliegen.

Es ist nur eine selbstverständliche Folgerung aus dem Umstande, daß das Kupfer hier nicht ins Ammoniak geht oder in diesem nicht bleibt, wenn man erwähnt, daß eine Kupferoxydammoniak-Lösung durch Ausschütteln mit einer gesättigten Pottasche-Lösung entkupfert werden kann.

Eine praktische Anwendung dieses Verfahrens besteht darin, daß man aus einer Cellulose-Lösung in Schweitzers Reagens durch Über- oder Unterschichten mit Kaliumcarbonat-Lösung die Cellulose zur Abscheidung bringen kann. Da dieser Vorgang im Gegensatz zu den meisten Fällungsverfahren sich langsam vollzieht, so bleibt die Cellulose, namentlich, wenn man die viscose Lösung hatte durch Verdunstenlassen des Ammoniaks an der Luft vorher sich eindicken lassen, in gut zusammenhängender zäher Form zurück. Man kann ihr so ohne Schwierigkeit allerlei Formen von Hohlkörpern, Röhren u. dgl., geben, die z. B. für osmotische Versuche geeignet sein dürften.

Würzburg, April 1923.