

récemment par *Powell* et *Eyring*¹⁾ revient à négliger complètement l'interaction intense et nettement spécifique entre les molécules du solvant et des groupes des molécules dissoutes.

Les mêmes considérations sont évidemment valables pour le phénomène de *gonflement*, c'est-à-dire pour l'absorption de liquides par des substances à grandes molécules caténiformes. Dans certains cas extrêmes, comme p. ex. le système toluène/caoutchouc, le gonflement est déterminé uniquement par la tendance à la diffusion réciproque des molécules du solvant et des chaînons. Dans d'autres cas, plus fréquents, comme les systèmes eau/gélatine ou tétrachloro-éthane/triacétate de cellulose, ce sont par contre des forces d'attraction spécifiques qui ont la prépondérance. Cette constatation revêt un certain intérêt: tandis qu'on a commencé par supposer que le gonflement soit dû à des forces d'attraction, on semble actuellement vouloir négliger complètement ces forces spécifiques, et attribuer la cause du gonflement et de la dissolution uniquement à la tendance à la diffusion. Dans les lignes ci-dessus, nous croyons avoir établi qu'il est indispensable de tenir compte de la variabilité d'un cas à l'autre de ces phénomènes.

Laboratoires de Chimie inorganique et organique
de l'Université de Genève.

99. Lösungsgleichgewichte in wässrigen Systemen.

(4. Mitteilung²⁾).

Das System $\text{CO}_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ bei $20^\circ\text{--}50^\circ$

von A. Guyer und T. Piechowicz.

(3. IV. 44.)

Die Unstimmigkeit zwischen den von *H. Schütze* und *T. Piechowicz*²⁾ bestimmten Löslichkeitswerten des Ammoniumcarbaminats unter Sättigung an Ammoniak, und den von *E. Jänecke*³⁾ angegebenen Grenzen des Ammoniumcarbaminatfeldes, hat uns veranlasst, das System $\text{CO}_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ eingehender zu untersuchen. Es wurden die Gleichgewichte zwischen den beiden Ästen der 1 Atm.-Isobare (Siedekurve) im Temperaturbereich $20^\circ\text{--}50^\circ\text{C}$ neu bestimmt. Der linke Ast der Isobare (KL, vgl. Fig. 1) wird weiter unten kurz als CO_2 -Sättigungskurve, der rechte Ast (DE) als NH_3 -Sättigungskurve bezeichnet, was natürlich nicht bedeuten soll, dass die mit den ent-

¹⁾ *Powell* et *Eyring*, *Advances in Colloid Science*, Interscience Publishers New-York 1942.

²⁾ 3. Mitt. Helv. **26**, 242 (1943).

³⁾ Z. El. Ch. **35**, 716 (1929).

sprechenden Lösungen im Gleichgewicht stehende Gasphase reines Kohlendioxyd bzw. reines Ammoniak sei. Die NH_3 -Sättigungskurve wurde von *Schütze* und *Piechowiez* (l. c.) bestimmt. Über den Verlauf der CO_2 -Sättigungskurve war bis jetzt nur so viel bekannt, dass sie im Sättigungsfeld des Ammoniumhydrogencarbonates (NH_4HCO_3) liegen muss.

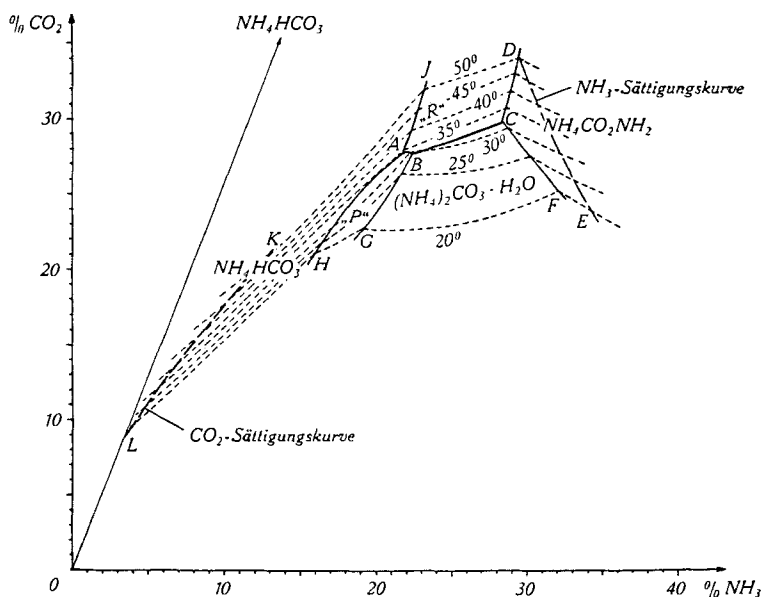


Fig. 1.

Die Löslichkeit von Ammoniumhydrogencarbonat wurde von *H. C. Dibbitts*¹⁾, *P. P. Fedotieff*²⁾, *Nishizawa*³⁾, *E. Terres* und *H. Weiser*⁴⁾, *Toporescu*⁵⁾, *P. P. Fedotieff* und *A. Kolossoff*⁶⁾, *C. Bonnier*⁷⁾, *E. Terres* und *H. Behrens*⁸⁾, *E. Jänecke*⁹⁾ und von *S. I. Wolfkowitzsch*, *A. P. Belopolski* und *B. A. Lebedew*¹⁰⁾ bei Temperaturen zwischen $-3,9^{\circ}$ und 120° untersucht.

Dibbitts fand in den unter Druck hergestellten und nach Entspannung analysierten Proben immer einen Überschuss an Ammoniak; die Analysenresultate wurden auf die ursprüngliche, unter Druck stehende Lösung umgerechnet. *Terres* und *Weiser* haben die Iso-

¹⁾ J. pr. [2] **10**, 417 (1874).

²⁾ Z. physikal. Ch. **49**, 162 (1904).

³⁾ J. Soc. Chem. Ind. Japan **23**, 25 (1920), zitiert nach Intern. Critical Tables, Bd. IV, 326.

⁴⁾ Z. El. Ch. **27**, 177 (1921).

⁷⁾ Ann. chim. [10] **5**, 72 (1926).

⁵⁾ C. r. **174**, 870 (1922); **175**, 268 (1922).

⁸⁾ Z. physikal. Ch. **139**, 714 (1928).

⁶⁾ Z. anorg. Ch. **130**, 39 (1923).

⁹⁾ Z. El. Ch. **35**, 332 (1929).

¹⁰⁾ J. prikl. Chim. **4**, 177 (1931); C. **1932**, I. 367.

thermen der Löslichkeit von Ammoniumhydrogencarbonat bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen bestimmt und diese Isothermen bis zum Schnittpunkt mit der Geraden $0-\text{NH}_4\text{HCO}_3$ (Fig. 1) extrapoliert. Jänecke bestimmte in zugeschmolzenen Röhren die Temperaturen, bei welchen die $\text{NH}_4\text{HCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen bekannter Zusammensetzungen homogene Lösungen geben. In allen oben zitierten Arbeiten wurde die Löslichkeit als Zusammensetzung einer Lösung angegeben, in der Ammoniak und Kohlendioxyd in demselben Verhältnis wie in festem Ammoniumhydrogencarbonat enthalten sind. Es wurde also vorausgesetzt, dass sich Ammoniumhydrogencarbonat kongruent im Wasser löst, und dieser Gedanke wurde von *Terres* und *Weiser* mit Nachdruck ausgesprochen. Schon die Untersuchungen von *Dibbitts* haben jedoch gezeigt, dass bei 15° der Dampfdruck einer aus Wasser und Ammoniumhydrogencarbonat hergestellten Lösung etwa 1 Atm. beträgt, und bei höheren Temperaturen viel grössere Werte erreicht; dabei enthält die Gasphase fast reines Kohlendioxyd. Dies bedeutet aber, dass in einer nicht unter Druck stehenden Lösung das Verhältnis $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ ein anderes als im festen Bodenkörper ist; dieses Verhalten kann, obwohl sich dabei kein neuer Bodenkörper bildet, nur als inkongruente Löslichkeit bezeichnet werden. Die Inkongruenz ist in diesem Fall nicht wie gewöhnlich mit der Lage des Gleichgewichts: Lösung–Bodenkörper I–Bodenkörper II, sondern mit dem Gleichgewicht: Lösung–Bodenkörper–Gasphase verbunden. Es ist klar, dass die Inkongruenz dieser Art nur in Systemen vorkommen kann, welche mindestens zwei flüchtige Komponenten enthalten. Im Gegensatz zur Inkongruenz erster Art kann sie durch Druckvergrößerung behoben werden.

Die Löslichkeit des Ammoniumhydrogencarbonats bei Atmosphärendruck ist bis jetzt nicht untersucht worden. Alle Tabellen enthalten nur die Zusammensetzungen der kongruenten Lösungen, die praktisch geringe Bedeutung haben; sie sind durch die auf der Geraden $0-\text{NH}_4\text{HCO}_3$ (Fig. 1) liegenden Punkte dargestellt. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, weicht die Kurve KL, welche die Löslichkeit von Ammoniumhydrogencarbonat unter Atmosphärendruck darstellt, von dieser Geraden bei höheren Temperaturen stark ab. Bei 20° ist die Abweichung noch nicht viel grösser als der Versuchsfehler, daher können die Gleichgewichtsbestimmungen, welche bei 20° ohne Berücksichtigung der inkongruenten Löslichkeit von Hydrogencarbonaten ausgeführt worden sind¹⁾, als annähernd richtig erachtet werden.

Der Schnittpunkt der CO_2 -Sättigungskurve (KL) mit der Geraden $0-\text{NH}_4\text{HCO}_3$ liegt bei ca. 15° . Nach einem von Jänecke²⁾ angegebenen Diagramm (welches aber mit keinen Zahlenangaben belegt

¹⁾ z. B. H. Schütze, T. Piechowicz, W. Pustelnik, *Helv.* **26**, 237 (1943).

²⁾ *Z. El. Ch.* **35**, 727 (1929).

worden ist) sollte dieser Schnittpunkt bei ca. 60° liegen. Danach sollte sich Ammoniumhydrogencarbonat bis 60° ohne Überdruck kongruent lösen, was aber nicht nur mit unseren Bestimmungen, sondern auch mit allen früheren Beobachtungen im Widerspruch steht.

Das Gebiet zwischen den CO₂- und NH₃-Sättigungskurven wurde zweimal, und zwar von *Terres* und *Weiser*¹⁾ und von *Jänecke*²⁾ untersucht. Die ältere Literatur über die in diesem System auftretenden Salze ist in der Arbeit von *Terres* und *Weiser* (l. c) und in *Gmelin's* Handbuch³⁾ zusammengestellt. *Terres* und *Weiser* haben in Übereinstimmung mit früheren Angaben von *Divers*⁴⁾ folgende Salze als stabile Bodenkörper gefunden: NH₄HCO₃ (Ammoniumhydrogencarbonat), (NH₄)₂CO₃ · H₂O (Ammoniumcarbonat), NH₄CO₂NH₂ (Ammoniumcarbaminat), und zwei Doppelsalze: (NH₄)₂CO₃ · 2NH₄HCO₃ · H₂O (Ammoniumcarbonat-hydrogencarbonat) und NH₄HCO₃ · NH₄CO₂NH₂ (Ammoniumhydrogencarbonat-carbaminat). Nach *Jänecke* existiert nur ein Doppelsalz (Ammoniumcarbonat-hydrogencarbonat), dem er die Formel (NH₄)₂CO₃ · 2NH₄HCO₃ (wasserfrei) gibt. Das andere Doppelsalz soll nach *Jänecke* nur infolge der falschen Auswertung der Analysenergebnisse gefunden worden sein.

Jänecke untersuchte seine Proben in zugeschmolzenen Glasröhren. Es ist das wahrscheinlich die beste Methode, um die Gleichgewichte bei sehr hohen Dampfdrucken, wie sie in diesem System bei höheren Temperaturen vorkommen, zu untersuchen; sie verunmöglicht aber die ständige mikroskopische Kontrolle des Bodenkörpers. Die Bestimmung der Zusammensetzung der CO₂-NH₃-Verbindungen durch die chemische Analyse ist dadurch schwierig, dass sich alle diese Salze an der Luft leicht zersetzen; sie sind ausserdem inkongruent löslich und ihre gesättigten Lösungen, besonders bei hohen Temperaturen, sind sehr konzentriert. Wenn dazu ein Salz, wie gerade das *Terres'sche* Ammoniumhydrogencarbonat-carbaminat, nur in sehr kleinen Krystallen erhalten wird, so können die Analysenfehler sehr gross werden, sodass dann die Analyse nicht als entscheidender Beweis der Identität von zwei Salzen betrachtet werden darf.

Die in vorliegender Arbeit angewandte Methode gab die Möglichkeit, nicht nur am Ende des Versuches, sondern auch in jedem beliebigen Moment eine Probe des Bodenkörpers zu entnehmen und mikroskopisch zu untersuchen. Im Laufe der Versuche wurde davon sehr oft Gebrauch gemacht, um das allfällige Auftreten eines neuen Bodenkörpers festzustellen. Wenn nach kleiner Änderung der Ver-

¹⁾ Z. El. Ch. **27**, 177 (1921).

²⁾ Z. El. Ch. **35**, 716 (1929); s. auch Z. El. Ch. **33**, 518 (1927); **35**, 332 (1929); **36**, 645 (1930); **38**, 9 (1932).

³⁾ 8. Aufl., Syst.-Nr. 23 (Ammonium), S. 327—357.

⁴⁾ J. pr. [1] **105**, 478 (1868).

suchsbedingungen (Ammoniakkonzentration oder Temperatur) eine deutliche Änderung im mikroskopischen Bild des Bodenkörpers erfolgt, so kann mit Sicherheit behauptet werden, dass in dem betreffenden Konzentrations- bzw. Temperaturintervall eine Grenze von zwei Sättigungsfeldern mit verschiedenen Bodenkörpern vorliegt. Alle Grenzen der im Diagramm (Fig. 1) angegebenen Sättigungsfelder wurden nach dieser Methode untersucht und die Richtigkeit der *Terres*'schen Angaben über die Existenz von zwei verschiedenen Doppelsalzen wurde zweifelsfrei bestätigt. Auf die analytische Nachprüfung der Zusammensetzung der Bodenkörper wurde vorläufig verzichtet. Es kann daher nicht entschieden werden, ob die Formeln von *Terres* und *Weiser* richtig sind. Im Folgenden wird das Ammoniumcarbonat-hydrogencarbonat als Salz „P“, Ammoniumhydrogencarbonat-carbaminat als Salz „R“ bezeichnet.

Die neuen Gleichgewichtsbestimmungen wurden von fünf zu fünf Grad ausgeführt, was die Grenzen der Sättigungsfelder viel genauer festzulegen erlaubt, als es nach den Untersuchungen von *Terres* und *Weiser* möglich war. Die Dreisalzpunkte (Umwandlungspunkte) wurden als Schnittpunkte der Zweisalzlينien festgelegt. Es wurde in Übereinstimmung mit *Terres* und *Weiser* gefunden, dass das „P“-Feld bei 34° (nach *Terres* bei 33°, nach *Jänecke* bei 85°) und das $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Feld bei 31° (nach *Terres* bei 33°, nach *Jänecke* bei 43°) vollständig verschwindet. Das „R“-Feld erscheint bei 29° (nach *Terres* bei 33°).

Die Sättigungsfelder der Salze „P“ und „R“ haben zwischen 29° und 34° eine kurze gemeinsame Grenzlinie. Die direkte Überführung des Salzes „P“ in „R“ und umgekehrt, wie sie im Laufe der Versuche mehrere Male ausgeführt worden ist, liefert den besten Beweis dafür, dass zwei verschiedene Bodenkörper und nicht nur etwa zwei verschieden ausgebildete Krystallformen derselben Substanz vorliegen. Die beiden Salze sind mikroskopisch leicht zu unterscheiden: Salz „P“ krystallisiert in grossen sechseckigen Blättchen (Fig. 2), die vollkommen dem Photobild von *Jänecke* entsprechen, Salz „R“ krystallisiert in kleinen, unvollkommen ausgebildeten Krystallen (Fig. 4). Die Flüssigkeiten, die diese Krystalle enthalten, erscheinen milchig weiss, was schon makroskopisch eine einwandfreie Erkennung des Salzes ermöglicht. Weiter ist für diese Krystalle charakteristisch, dass sie eine auffallend kleinere Lösungsgeschwindigkeit aufweisen, als andere in diesem System auftretenden Salze, welche viel grössere Krystalle bilden. Salz „R“ verhält sich in dieser Hinsicht ähnlich wie einige andere fein krystallisierende und nur bei höheren Temperaturen beständige Salze, wie z. B. Kieserit oder Langbeinit.

Ausser den oben besprochenen Salzen wurde noch ein Salz „S“ gefunden, dem aber wahrscheinlich kein stabiles Sättigungsfeld zu-

kommt. Dieses Salz „S“ krystallisiert in kurzen, sehr dünnen Nadeln (Fig. 5); es fällt meistens primär bei der Darstellung des Salzes „R“ aus, um nach einigen Stunden in dieses selbst überzugehen. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. Jedenfalls ist es nicht identisch mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches wohl manchmal auch in ziemlich dünnen Nadeln krystallisiert; es wurde aber mehrere Male die direkte Umwandlung von Ammoniumcarbonat in Salz „S“ beobachtet.

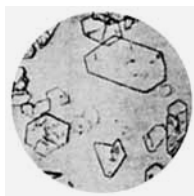


Fig. 2.
Salz „P“.



Fig. 3.
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

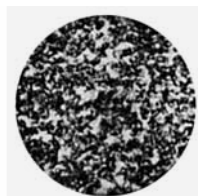


Fig. 4.
Salz „R“.

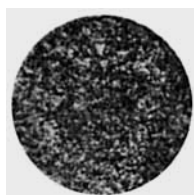


Fig. 5.
Salz „S“.



Fig. 6.
 $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$.

Vergrößerung 12 ×.

Experimenteller Teil.

Für die Gleichgewichtsbestimmungen diente immer, wie in den früheren Versuchsreihen¹⁾, ein Dreihalskolben mit Rührer und Quecksilberverschluss. Das Gasableitungsröhr wurde mit einem Quecksilberventil versehen. Dank dieser Einrichtung war die Gasphase im Versuchskolben immer von der Aussenatmosphäre abgesperrt und gleichzeitig war mit der Aussenluft Druckausgleich hergestellt. Bei der Bestimmung der CO_2 - bzw. NH_3 -Sättigungskurve wurde durch den Kolben ein langsamer Strom von Kohlendioxyd oder Ammoniak geleitet und so die Luft vollständig verdrängt. Bei anderen Bestimmungen wurde kein Gas zugeführt; das Gleichgewicht zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase stellt sich in diesem Fall von selbst ein, und solange die Bodenkörper im Überschuss vorhanden sind, ist die Zusammensetzung der Lösung vom Volumen der Gasphase unabhängig.

Die Salze wurden in fester Form in die Lösung eingetragen oder im Versuchsgefäss aus Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniak hergestellt. Die Erreichung des erwünschten Gleichgewichtes mit zwei Bodenkörpern war oft mit grossen Schwierigkeiten verbunden: die Umsetzungen, besonders bei niedrigen Temperaturen, verlaufen sehr träge, wobei starke Übersättigungen auftreten. Es erforderte manchmal mehrere Tage, bis die Einstellung des stabilen Gleichgewichtes gelungen war; nachher wurde die Lösung mit beiden Bodenkörpern noch ca. 12 Stunden lang gerührt. Die Probenahme erfolgte

¹⁾ Helv. 26, 237 (1943) und 26, 242 (1943).

nach der früher beschriebenen Art¹⁾. Der Barometerstand betrug während der Versuche im Mittel 720 mm Hg.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I und II zusammengestellt. Tabelle I gibt die Löslichkeit des Ammoniumhydrogencarbonats unter Atmosphärendruck an. Tabelle II enthält die Zusammensetzungen der Zweisalzlösungen und der beiden CO₂- und NH₃-Sättigungskurven. Die CO₂-Sättigungskurve ist mit der Löslichkeitskurve des Ammoniumhydrogencarbonats unter Atmosphärendruck identisch.

Tabelle I.

°C	Zusammensetzung der Lösung			
	%		M/1000 M H ₂ O	
	NH ₄ HCO ₃	NH ₃	NH ₄ HCO ₃	NH ₃
20	17,4	0,26	48,1	3,4
25	19,2	0,57	54,6	7,5
30	21,6	0,96	63,4	13,2
35	24,4	1,55	75,2	22,1
40	28,0	2,27	91,5	34,5
45	32,2	3,29	113,4	53,9
50	36,8	4,48	142,9	80,8

Die in den Tabellen I und II angegebenen Zahlen wurden durch Interpolation aus den Messwerten erhalten. Sie unterscheiden sich aber von den unmittelbar aus den Versuchen gewonnenen Zahlen nur in wenigen Fällen um 0,3—0,4%, meistens ist die Differenz kleiner als 0,1% (auf das Gesamtgewicht der Probe gerechnet). Die Ergebnisse sind in das Diagramm (Fig. 1) in Gewichtsprozenten eingetragen, um den Vergleich mit den Diagrammen von *Terres* und *Weiser* und von *Jänecke* zu erleichtern.

Tabelle II.

Kurve	Bodenkörper	°C	Zusammensetzung der Lösung			
			%		M/1000 M H ₂ O	
			CO ₂	NH ₃	CO ₂	NH ₃
K-L	NH ₄ HCO ₃ (CO ₂ -Sättigungskurve)	20	9,7	4,0	46	49
		25	10,7	4,7	52	59
		30	12,0	5,6	60	72
		35	13,6	6,8	70	90
		40	15,6	8,3	84	115
		45	17,9	10,2	102	150
		50	20,5	12,4	125	196
A-H	NH ₄ HCO ₃ + „P“	20	21,1	16,0	137	269
		25	21,7	16,3	143	278
		30	22,5	16,8	151	293
		33	27,0	20,8	212	422
A-J	NH ₄ HCO ₃ + „R“	35	27,9	21,8	227	459
		40	29,2	22,4	247	490
		45	30,6	22,8	268	518
		50	32,0	23,2	292	548

¹⁾ Helv. 26, 237 (1943) und 26, 242 (1943).

Tabelle II (Fortsetzung).

Kurve	Bodenkörper	°C	Zusammensetzung der Lösung			
			%		M 1000 M H ₂ O	
			CO ₂	NH ₃	CO ₂	NH ₃
B-G	„P“ + (NH ₄) ₂ CO ₃ · H ₂ O	20	22,7	19,1	160	347
		25	26,4	21,7	208	443
A-B	„P“ + „R“	30	27,8	22,3	228	473
B-C	„R“ + (NH ₄) ₂ CO ₃ · H ₂ O	30	27,9	23,2	233	502
C-F	(NH ₄) ₂ CO ₃ · H ₂ O + NH ₄ CO ₂ NH ₂	20	25,3	32,1	243	798
		25	27,5	30,2	266	757
		30	29,4	28,7	287	725
C-D	„R“ + NH ₄ CO ₂ NH ₂	35	30,8	28,7	311	750
		40	31,9	29,0	334	785
		45	33,0	29,3	358	822
		50	34,1	29,5	383	858
D-E	NH ₄ CO ₂ NH ₂ (NH ₃ -Sättigungskurve)	20	23,9	34,3	234	868
		25	25,9	33,2	259	858
		30	27,7	32,2	283	851
		35	29,4	31,4	307	848
		40	31,0	30,7	331	849
		45	32,5	30,1	356	854
		50	34,0	29,6	382	863

In der Tabelle III sind graphisch ermittelte Zusammensetzungen der drei invarianten Dreisalzpunkte angegeben.

Tabelle III.

Punkt	Bodenkörper	°C	Zusammensetzung der Lösung			
			%		M 1000 M H ₂ O	
			CO ₂	NH ₃	CO ₂	NH ₃
A	NH ₄ HCO ₃ + „P“ + „R“	34	27,7	21,7	224	454
B	„P“ + „R“ + (NH ₄) ₂ CO ₃ · H ₂ O	29	27,7	22,4	227	475
C	„R“ + (NH ₄) ₂ CO ₃ · H ₂ O + NH ₄ CO ₂ NH ₂ .	31	29,8	28,4	292	719

Im Laufe der Versuche wurden für alle hier vorkommenden Salze genaue Darstellungsvorschriften ausgearbeitet, die hier kurz zusammengestellt seien; sie stellen interessante praktische Anwendungen des Gleichgewichtsdiagramms dar.

Für alle CO₂—NH₃-Verbindungen ist das heute leicht zugängliche Ammoniumhydrogencarbonat das geeignetste Ausgangsmaterial. Natürlich kann man auch alle Salze aus gasförmigem Kohlendioxyd und Ammoniak darstellen, welches Verfahren aber viel weniger bequem ist. Für alle unten angegebenen Verfahren lassen sich die Salz- und Laugenmengen sowie die Ausbeuten aus den Gleichgewichtszahlen in bekannter Weise genau berechnen. Die Umsetzungen wurden immer in derselben Einrichtung ausgeführt, welche auch zu den Gleichgewichtsbestimmungen diente.

Salz „P“. In gesättigte Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung mit überschüssigem festem Salz wird gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Am Anfang geht viel Salz in Lösung, bis die Zusammensetzung der Zweisalzl Linie AH (Fig. 1) erreicht wird. Wenn sich die ersten Krystalle des Salzes „P“ gebildet haben, wird in die Umsatzlauge eine grössere Menge festes Ammoniumhydrogencarbonat eingetragen und durch Einleiten von Ammoniak in Salz „P“ umgewandelt. Nach der Abtrennung des Doppelsalzes durch Filtration kann die Mutterlauge für weitere Umsetzungen dienen. Die Umsetzung erfolgt glatt bei Zimmertemperatur; jedenfalls soll die Temperatur nicht höher als 30° sein. Die Beendigung der Reaktion stellt man mikroskopisch fest. Die Kontrolle ist am Ende des Prozesses unentbehrlich, denn zu lange eingeleitetes Ammoniak kann das Doppelsalz teilweise oder vollständig in neutrales Ammoniumcarbonat überführen. Die Mutterlauge, welche mehr Ammoniak enthält, als der Linie AH entspricht, kann ohne Verdünnung mit Wasser für weitere Umsetzungen nicht verwendet werden, denn in einer solchen Lauge wird Ammoniumhydrogencarbonat mit einer Kruste bedeckt, welche die Umsetzung ausserordentlich verzögert. Salz „P“ kann auch aus allen anderen Salzen (mit Ausnahme von Ammoniumhydrogencarbonat) durch Zersetzung mit einer berechneten Menge Wasser hergestellt werden.

Ammoniumcarbonat kann aus Ammoniumhydrogencarbonat direkt nicht hergestellt werden, denn dieses wird in den mit Ammoniumcarbonat im Gleichgewicht stehenden Lösungen momentan überkrustet. Es muss zuerst eine gewisse Menge von Salz „P“ hergestellt werden, welches dann mit Ammoniak in Ammoniumcarbonat umgesetzt wird. Im übrigen ist die zweite Stufe des Verfahrens der ersten gleich.

Man kann auch neutrales Ammoniumcarbonat darstellen, indem man die an Salz „R“ oder Ammoniumcarbaminat gesättigten und eventuell diese Salze in fester Form enthaltenden Lösungen zu einer grösseren Menge kalter (ca. 20°) Mutterlauge mit kleiner Ammoniakkonzentration (ca. 20%) zugibt. Nach einigen Stunden krystallisiert Ammoniumcarbonat in grossen, leicht filtrierbaren und ziemlich beständigen Säulen aus. Nach der Filtration kann man einen Teil der Mutterlauge wieder auf die höhere Temperatur erwärmen, mittels Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniak auf die ursprüngliche Konzentration bringen und den ganzen Prozess wiederholen. Die Mengenverhältnisse müssen so gewählt werden, dass nach der Umsetzung nicht zuviel Salz entsteht, da sonst alles zu einer feuchten Krystallmasse erstarrt.

Salz „R“. Es wird in gesättigte Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung mit überschüssigem festem Salz bei 40° Ammoniak eingeleitet. Nach der Erreichung der Grenze des „R“-Feldes (AJ) scheidet sich das Salz „S“ aus, die Flüssigkeit wird trübe. In diesem Moment muss die Einleitung von Ammoniak unterbrochen werden, sonst erstarrt die Flüssigkeit in kurzer Zeit vollständig. Infolge der verzögerten Ausscheidung der „S“-Krystalle entsteht im Kolben in einigen Minuten ein dicker Brei, der das Rühren fast verunmöglicht. Nach einigen Stunden geht aber das Salz „S“ in „R“ über, und die Masse wird wieder leichtflüssig. Jetzt kann man weiter Ammoniumhydrogencarbonat zufügen und Ammoniak einleiten, bis die gewünschte Menge des Salzes „R“ gebildet worden ist. Wenn sich im Umsatzkolben vom Anfang an Salz „R“ befindet, kann die Bildung des Salzes „S“ ausbleiben. Salz „R“ kann auch aus neutralem Ammoniumcarbonat dargestellt werden, indem dieses zu einer bei 40° gesättigten Lösung zugegeben wird. Eine andere Methode beruht auf der Zersetzung des Ammoniumcarbaminats mit Lösungen, welche weniger Ammoniak enthalten, als der Zweisalzl Linie CD entspricht.

Ammoniumcarbaminat. Zuerst wird eine Lösung hergestellt, welche mit Salz „R“ bei ca. 40° im Gleichgewicht steht. Hierauf wird Ammoniak eingeleitet, bis sich das Salz „R“ in Ammoniumcarbaminat umwandelt. In diese Lösung wird Ammoniumhydrogencarbonat eingetragen und mittels Ammoniak in Carbaminat umgesetzt, bis die gewünschte Salzmenge gebildet ist. Die Krystalle des Ammoniumhydrogencarbonates werden in dieser Lösung nicht überkrustet und die Umsetzung verläuft ohne Schwierigkeiten. Bei Zimmertemperatur dagegen bedeckt sich Ammoniumhydrogencarbonat in ammoniakgesättigten Lösungen mit einer Kruste, welche die Reaktion stark verzögert. Die Anwendung von neutralem Ammoniumcarbonat als Zwischenprodukt führt auch

nicht zum Ziel, da sich ein metastabiles Gleichgewicht zwischen diesem Salz und der ammoniakgesättigten Lösung einstellt, welches über mehrere Tage beständig ist. Auch bei 50° wird ein sehr beständiges metastabiles Gleichgewicht zwischen dem Salz „R“ und der ammoniakgesättigten Lösung erhalten. Daher eignet sich zur Durchführung dieser Umsetzung nur das Temperaturintervall 35—40°. Die in der älteren Literatur vielfach angegebenen Methoden zur Darstellung des Ammoniumcarbamates durch Einleiten von Ammoniak und Kohlendioxyd in Alkohol usw., oder durch trockene Vereinigung von Gasen, bieten gegenüber der hier beschriebenen Methode keine Vorteile.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidgen. Technischen Hochschule, Zürich.

100. Über die säureamidartige Selbstkondensation der 1,3,5-Amino-sulfo-benzoesäure.

(3. Mitteilung über Sulfo-carbonsäuren¹⁾)

von Paul Ruggli und Hans Dahn.

(21. IV. 44.)

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde die Aufgabe gestellt, wasserlösliche organische Verbindungen von annähernd polymer-homologem Charakter aufzubauen, um namentlich bei den niederen Gliedern einer Reihe den „reinen“ Einfluss der Molekulargrösse zu studieren. Bei den meisten in der Literatur beschriebenen Reihen nimmt nämlich die Löslichkeit mit steigender Molekulargrösse ab, so dass die Änderung der Eigenschaften — z. B. des adsorptiven Verhaltens — auch auf Löslichkeitsunterschiede zurückgeführt werden kann. Um eine gewisse Konstanz der Löslichkeit zu erreichen, soll daher jeder Baustein der Molekel seine eigene Sulfogruppe mitbringen. In diesem Sinne wurde bereits vor längerer Zeit eine Reihe wasserlöslicher Polyzazofarbstoffe aus hintereinander gekuppelten J-Säure-Molekeln (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) untersucht³⁾.

In den erwähnten neueren Arbeiten⁴⁾ wurde das Problem an möglichst einfachen farblosen Verbindungen präparativ in Angriff genommen, indem zwei bis drei Molekeln Nitro- bzw. Amino-sulfo-benzoesäure(1,3,5) säureamidartig verknüpft wurden. Man kam so zur „dimeren Aminosäure“ (VII) und zur „trimeren Nitrosäure“ (IX)⁵⁾. Solche Körper unterscheiden sich von den Peptiden durch

¹⁾ 1. und 2. Mitteilung, P. Ruggli und F. Grün, Helv. **24**, 197 und 9E (1941).

²⁾ Helv. **24**, 9E (1941).

³⁾ P. Ruggli und A. Zimmermann, Helv. **14**, 127 (1931); P. Ruggli und P. Jensen, Helv. **18**, 624 (1935). Wasserlöslich sind auch die Poly-acrylate von H. Staudinger und Mitarbeitern. ⁴⁾ Helv. **24**, 9E (1941).

⁵⁾ Die Ausdrücke dimer und trimer sind nicht streng korrekt, seien aber der Kürze halber beibehalten.