

Über wässrige Ammoncarbonatlösungen und über Hydrolyse im allgemeinen

Von

Rud. Wegscheider

w. M. K. Akad.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1916)

Gelegentlich fiel mir auf, daß man in manchen Büchern, in denen man solche Dinge zu finden gewöhnt ist, keine Erklärung für die Löslichkeit von Carbonaten wie Zinkcarbonat in Ammoncarbonat findet. Es lag sehr nahe, zu vermuten, daß diese Löslichkeit auf der Bildung des Zinkamminions beruht. Die Löslichkeit eines in Wasser »unlöslichen« Carbonats, welches beispielsweise die Formel MCO_3 haben möge, muß darauf beruhen, daß die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes $[M \cdot][CO_3'']$ durch eintretende Umsetzungen verhindert wird. Als solche kommen in Betracht:

1. Verminderung der Konzentration von $M \cdot$ durch Komplexbildung mit CO_3'' , also durch Bildung von $M(CO_3)''_n^{(n-1)}$. Wenn eine derartige Komplexbildung die Ursache der Löslichkeit ist, so müssen auch Alkalicarbonate lösend wirken. Das Kation des lösenden Carbonats ist dann nur nach zwei Richtungen von Einfluß: einerseits, weil je nach seiner Natur die Hydrolyse und daher der Gehalt der Lösung an den komplexbildenden CO_3'' -Ionen verschieden ist, andererseits, weil für die Auflösung auch genügende Löslichkeit des entstehenden komplexen Salzes erforderlich ist und diese Löslichkeit vom

Kation des lösenden Carbonats abhängt. Dieser Fall liegt beim Uranylcarbonat¹ vor und spielt vielleicht auch bei der Löslichkeit anderer Carbonate in konzentrierten Alkalicarbonatlösungen² eine Rolle.

2. Verminderung der Konzentration von M' durch Komplexbildung mit Ammoniak.³ In diesem Falle kann nur Ammoncarbonat, aber nicht Alkalicarbonate lösend wirken. Hieher gehört die Löslichkeit der Carbonate des Zn, Ni, Co, Ag, Cu in Ammoncarbonat. Daß $CdCO_3$ sich in Ammoncarbonat nicht löst, obwohl Cd mit Ammoniak komplexe Ionen gibt, beruht wohl auf unvollständiger Komplexbildung und der großen Schwerlöslichkeit des Cadmiumcarbonats; auf diese hat Förster⁴ gelegentlich eines Referats über eine Arbeit von Kraut⁵ geschlossen, der die geringe Löslichkeit des Cadmiumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser nachgewiesen hatte.

3. Verminderung der Konzentration der CO_3'' -Ionen durch Überführung in HCO_3' , wie bei der Löslichkeit von Carbonaten in kohlensäurehaltigem Wasser. Carbonatlösungen können nur dann in dieser Weise lösend wirken, wenn sie infolge Hydrolyse reich an CO_2 sind. Eine solche lösende Wirkung ist daher, wenn überhaupt, am ehesten beim Ammoncarbonat und bei Alkalihydrocarbonaten, aber nicht bei neutralen Alkalicarbonaten zu erwarten.

4. Lösende Wirkung der Hydroxylionen, die in den Carbonatlösungen infolge Hydrolyse enthalten sind. Das kommt, wenn überhaupt, nur bei der Ausfällung sehr schwacher Basen von amphoterem Charakter durch Carbonate in Betracht. In diesem Falle müssen Alkalicarbonate mehr lösen als Ammoncarbonat.

¹ Vgl. Giolitti und Vecchiavelli, Chem. Zentr., 1905, II, 1227. Daß Natriumhydrocarbonat besser löst als Natriumcarbonat, dürfte wohl von der Zurückdrängung der Bildung des schwerlöslichen Natriumuranats herrühren.

² Vgl. Arnold, Ber. D. ch. G., 38, 1173 (1905).

³ Siehe z. B. Wölbling, Lehrb. d. analyt. Chemie, Berlin, Springer, 1911, p. 79.

⁴ Ber. D. ch. G., 29, Rf. 1073 (1896); vgl. Immerwahr, Z. El., 7, 481 (1901).

⁵ Z. anorg. Ch., 13, 14 (1896).

Um in den einzelnen Fällen genauer beurteilen zu können, durch welche Umstände das für die Analyse bekanntlich wichtige Verhalten des Ammoncarbonats gegen eine Metallsalzlösung bestimmt wird, ist die Kenntnis der Konzentrationen der verschiedenen in einer Ammoncarbonatlösung enthaltenen Molekelarten erforderlich. Hierüber ist sehr wenig bekannt. Am tiefsten ist in diese Frage noch K. Buch¹ eingedrungen. Aber er hat viele Vereinfachungen eingeführt. Unter anderem hat er das Auftreten von CO_3'' vernachlässigt und die Salze als vollständig dissoziiert angenommen.

Es schien mir daher wünschenswert, eine genauere Berechnung des Zustandes der Ammoncarbonatlösungen zu versuchen. Erstrebt wurde die vollständige Berechnung der Konzentrationen aller in der Lösung vorhandenen Molekelarten. Dies ist, soviel ich weiß, auch in anderen Fällen von Hydrolyse der Salze aus schwachen Säuren und schwachen Basen noch nicht durchgeführt worden.² Die im folgenden verwendete Behandlungsart kann natürlich auch auf einfachere Fälle übertragen werden, bei denen nicht, wie beim Ammoncarbonat, die Verhältnisse durch das Auftreten zweiwertiger Ionen und eine in der Lösung verlaufende, zu einem Gleichgewicht führende Umwandlung besonders verwickelt sind.

Allgemeine Grundlagen des Rechenverfahrens.

Bei allen Rechnungen über die Beschaffenheit von Salzlösungen macht sich die Unsicherheit bemerkbar, welche noch immer über den Dissoziationsgrad der Salze und seine theoretische Formulierung besteht. Dagegen lassen sich bei Salzen aus schwachen Säuren und Basen die Beziehungen zwischen den Ionen und den undissoziierten Molekeln der Säure und Base durch das Massenwirkungsgesetz richtig darstellen. Aus diesem Grund habe ich mich entschlossen, bei den Rechnungen nicht die Gesamtkonzentration des Salzes oder die

¹ Z. physik. Ch., 70; 74 (1910).

² Für Salze der Kohlensäure mit starken Basen haben Auerbach und Pick Formeln gegeben (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, 38, 260 [1911]).

der zu seiner Bildung nötigen Säure- und Basenmenge als gegeben zu betrachten. Vielmehr werden im folgenden die Beziehungen zwischen den Ionen und den undissoziierten Säuren und Basen entwickelt und dabei entweder die Konzentrationen einzelner Molekelarten oder die Summen der Konzentrationen der Ionen und der zugehörigen undissoziierten Säuren und Basen als gegeben betrachtet. Die so gerechneten Konzentrationen sind von Annahmen über die Dissoziation von Salzen völlig unabhängig. Ist das Gleichgewicht bezüglich dieser Molekelarten berechnet, so kann man dann die Konzentration der zugehörigen undissoziierten Salze schätzen, wenn man diesbezüglich besondere Annahmen einführt. Sollten sich später diese Annahmen als unrichtig erweisen, so bleiben doch alle berechneten Konzentrationen mit Ausnahme der der undissoziierten Salze richtig und man kann unschwer auch andere Annahmen über den Dissoziationsgrad der Salze einführen. Diesem großen Vorteil einer derartigen Rechenweise steht allerdings der recht unangenehme Nachteil gegenüber, daß man zu Beginn der Rechnung nicht weiß, welcher Gesamtkonzentration der Lösung und (den Fall reiner binärer Salze ausgenommen) welchem Verhältnis zwischen Säure und Base die als gegeben betrachteten Konzentrationswerte entsprechen. Will man also Werte für eine gegebene Gesamtkonzentration von Säure und Base erhalten, so muß man durch Probieren jene Konzentrationswerte des ionisiert und hydrolysiert vorhandenen Anteiles aufsuchen, welche der gewünschten Gesamtkonzentration entsprechen, oder umfangreichere Tabellen berechnen, aus denen die gesuchten Werte durch Interpolation entnommen werden können.

Für die Schätzung des Gehaltes der Lösung an undissoziierten Salzen wurde von der Erfahrungstatsache ausgegangen, daß die Dissoziationsgrade binärer, beziehungsweise ternärer Elektrolyte meist untereinander ungefähr gleich sind¹ und daß ferner die Erscheinungen der Löslichkeitsverminde-

¹ Diese Annahme wird häufig für diesen Zweck benutzt, aber nur für den Fall, daß nur ein undissoziiertes Salz in Betracht kommt, und meist in der Weise, daß in den Formeln der Dissoziationsgrad wie eine Konstante behandelt wird.

nung sich durch das Löslichkeitsprodukt darstellen lassen. Darauf gestützt wurde angenommen, daß bei gleichkonstituierten Salzen und gleichem Produkt der Ionenkonzentrationen in der Lösung auch die Konzentration des undissoziierten Salzes dieselbe sei. Für ternäre Salze wird diese Annahme allerdings nur dann eine gute Annäherung erwarten lassen, wenn die stufenweise Dissoziation vernachlässigt werden kann. Diese Vernachlässigung halte ich für zulässig, wenn das betreffende Salz nicht in erheblichem Maß die Fähigkeit zeigt, als Bestandteil komplexer Ionen aufzutreten; das trifft beim Ammoncarbonat zu, dagegen nicht bei vielen Schwermetallsalzen.

Als Normalsubstanz für binäre Salze wurde das Chlorkalium gewählt, für ternäre ziemlich willkürlich das Chlorbarium, welches nicht allzuvielen einwertigen und komplexen Ionen zu bilden scheint.¹ Zum Vergleich sind auch die aus $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und K_2SO_4 folgenden Werte beigegeben. Die ternären Salze zeigen untereinander stärkere Abweichungen des Dissoziationsgrades als die binären. Diese Unsicherheit ist bei den Ammoncarbonatlösungen nicht sehr wichtig, weil in ihnen, sofern sie keinen beträchtlichen Ammonüberschuß enthalten und nicht zu konzentriert sind, NH_4HCO_3 gegen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ überwiegt.

Der Zusammenhang zwischen dem Produkt der Ionenkonzentrationen und der Konzentration des undissoziierten Salzes wurde in logarithmischer Form dargestellt, weil dann eine lineare Interpolation möglich ist. Auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch wurden folgende Tabellen aufgestellt:

Tabelle 1.

Für binäre Salze; a und d Konzentrationen der beiden Ionen in Mol/Liter,
 U Konzentration des undissoziierten Salzes.

$10 + \log(ad) \dots$	4·000	5·000	6·000	7·000	8·000	9·000	10·000
$10 + \log U \dots$	5·33	6·05	6·77	7·49	8·21	8·93	9·65

¹ Vgl. hierzu Noyes, Z. physik. Ch., 36, 80 (1901); Goebel, ebendort, 71, 663 (1910); insbesondere aber Drucker, Z. El., 19, 804 (1913).

Für eine Änderung von $\log(ad)$ um 1 ändert sich $\log U$ um 0.72. Diese Beziehung entspricht ungefähr der van't Hoff'schen Formel für starke Elektrolyte $\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 V} = K$. Man kann sie in den hier gebrauchten Zeichen in der Form schreiben:

$$[(ad)^{1/2}]^3 = KU^2 \quad \text{oder} \quad (ad)^{3/4} = \sqrt{K} \cdot U$$

oder

$$\log U = \text{const} + \frac{3}{4} \log(ad).$$

Die vorstehende Tabelle wird wiedergegeben durch die Formel $10 + \log U = \text{const} + 0.72 [\log(ad) + 10]$. Geht man vom Logarithmus zum Numerus über, so hat man

$$10^{10} U = 10^{\text{const}} \cdot 10^{0.72 \times 10} \cdot (ad)^{0.72}$$

Gegenüber der van't Hoff'schen Formel ist nur der Zahlenfaktor $\frac{3}{4}$ durch 0.72 ersetzt.

Tabelle 1 wurde zur Schätzung des undissoziierten NH_4HCO_3 , $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ und NH_4Cl benutzt.

Tabelle 2.

Für ternäre Salze; a Konzentration des einwertigen Ions, e Konzentration des zweiwertigen Ions, U die des undissoziierten Salzes.

$10 + \log(a^2 e)$	$10 + \log U$ aus BaCl_2	Differenz	$10 + \log U$ aus $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$10 + \log U$ aus K_2SO_4
1.000	5.46		5.53	5.52
2.000	5.98	0.52	6.04	6.03
3.000	6.49	0.51	6.56	6.54
4.000	6.99	0.50	7.08	7.04
5.000	7.47	0.48	7.60	7.54
6.000	7.93	0.46	8.12	8.03
7.000	8.37	0.44	8.63	8.50
8.000	8.82	0.45	—	8.96
9.000	9.33	0.51	—	—

Diese Tabelle diene zur Schätzung des undissoziierten $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Rechnungsgrundlagen und Bezeichnungen bei Ammoncarbonatlösungen.

Eine besondere Verwicklung erhält die Ammoncarbonatfrage dadurch, daß sich in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen Carbonat und Carbamat einstellt. Kolbe und insbesondere Drechsel¹ haben gezeigt, daß in der wässrigen Lösung des Ammoncarbonats carbaminsaures Ammon entsteht. Fenton² hat dann nachgewiesen, daß sich innerhalb einiger Stunden ein Gleichgewicht einstellt. Über die Lage dieses Gleichgewichtes haben auch Burrows und Lewis³ einige Versuche angestellt. Da die Carbaminsäure ein amphoterer Stoff ist, kann sie in Lösung außer undissoziierten Molekeln auch die Ionen $\text{NH}_2\text{COO}'$, beziehungsweise $(\text{NH}_3\text{OH})\text{COO}'$ und $(\text{COOH})\text{NH}_3$ und die zu beiden Ionenarten gehörenden undissoziierten Salze liefern. Von dem Auftreten der Kationen und der Salze der Carbaminsäure mit Säuren habe ich jedoch abgesehen.

Die Konstante der Säuredissoziation der Aminoessigsäure ist 1.8×10^{-10} , die der basischen Dissoziation 2.7×10^{-12} .⁴ Bei der Carbaminsäure dürfte die basische Dissoziation verhältnismäßig noch stärker zurücktreten. Die Gruppen NH_2 und COOH sind in ihr unmittelbar aneinander gebunden, während in der Aminoessigsäure die CH_2 -Gruppe dazwischengeschoben ist. Nun wird der basische Charakter der Aminogruppe erfahrungsgemäß durch den Eintritt negativierender Gruppen stark geschwächt; daher ist die basische Konstante der Carbaminsäure wahrscheinlich viel kleiner als die des Glykokolls. Dagegen schwächt die Aminogruppe keineswegs immer die sauren Eigenschaften der Carboxylgruppe ab; vielmehr gibt es Fälle, wo sie als negativierender Substituent zu wirken scheint.⁵ Es ist also anzunehmen, daß beim Übergang von Glykokoll zur Carbaminsäure die basischen Eigenschaften

¹ J. pr. Ch., N. F. 16, 181 (1877).

² Proc. Roy. Soc. London, 39, 386 (1886).

³ J. am. ch. soc., 34, 993 (1912). Eine einschlägige Arbeit von Macleod und Hopkins (Chem. Zentr., 1906, I, 1820) ist mir nicht zugänglich. Das Referat reicht nicht aus, um eine Berücksichtigung dieser Abhandlung zu ermöglichen.

⁴ Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Stuttgart, Enke, 1908; nach Messungen von Winkelblech, Z. physik. Ch., 36, 577 (1901).

⁵ Wegscheider, Mon. f. Ch., 26, 1275 (1905).

viel stärker zurückgehen als die sauren. Dazu kommt noch, daß jede Annahme über die Dissoziationsverhältnisse der Carbaminsäure der Tatsache Rechnung tragen muß, daß die Carbamatlösungen beim Ansäuern stürmisch Kohlendioxyd entwickeln. Würden nun die Carbaminsäurekationen in erheblichem Maß auftreten, so müßten sie gerade in saurer Lösung existenzfähig sein.

Die Rechnungen werden nicht wesentlich umständlicher, wenn man die Annahme einführt, daß in der Lösung auch Anionen einer starken Säure vorhanden sind, die als vollständig dissoziiert betrachtet werden darf. Daher wurde diese Annahme gemacht; sie gestattet z. B. den Einfluß von NH_4Cl -oder HCl -Zusätzen auf den Zustand der Ammoncarbonatlösungen zu berechnen.

Somit kommen außer den undissoziierten Salzen und undissoziierten Wassermolekeln folgende Molekelarten in Betracht:

	Konzentration
NH_4	<i>a</i>
NH_4OH und NH_3	<i>b</i>
H_2CO_3 und CO_2	<i>c</i>
HCO_3'	<i>d</i>
CO_3''	<i>e</i>
OH'	<i>f</i>
$\text{H}\cdot$	<i>g</i>
$\text{NH}_3\text{OHCOO}'$ und $\text{NH}_2\text{COO}'$	<i>l</i>
NH_3OHCOOH und NH_2COOH	<i>m</i>
Anion einer starken Säure ¹	<i>C</i>

Von undissoziierten Salzen kommen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , das Ammonsalz der starken Säure (z. B. Salmiak) und $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ in Betracht. Von dem Ion $\text{NH}_4\text{CO}_3'$ darf wohl abgesehen werden. Die Konzentrationen der undissoziierten Salze sind im folgenden durch die Formeln bezeichnet, die Gesamtkonzentration des Stickstoffs durch

$$N = a + b + l + m + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 + 2\text{NH}_2\text{COONH}_4,$$

¹ Die folgenden Formeln gelten auch für mehrbasische Säuren, wobei *C* die Äquivalentkonzentration bedeutet. Praktisch kommt das wenig in Betracht, da mehrbasische Säuren in der Regel nicht als vollständig dissoziiert angesehen werden dürfen.

Die vorstehenden Konstanten sind die scheinbaren Gleichgewichtskonstanten, die man erhält, wenn man die Summen der Konzentrationen der hydratisierten und nicht hydratisierten Formen von NH_3 , CO_2 und der Carbaminsäuremolekeln einsetzt. In den folgenden Zahlenrechnungen sind nachstehende Werte benutzt: $k_3 = 1.8 \times 10^{-5}$, $k_2 = 6 \times 10^{-11}$ (wenn nichts anderes angegeben ist¹), $k_1 = 3 \times 10^{-7}$, $k_4 = 10^{-14}$. Daraus folgt

$$k = 100 : 10 \cdot 8 = 9 \cdot 2594, k' = 1 : 540.$$

Die Zahlen können als für 25° ungefähr richtig angesehen werden.²

Betrachtet man C als gegeben, so hat man 7 Gleichungen und 9 unbekannte Konzentrationen; es müssen daher noch 2 Konzentrationen angegeben sein. Diese können Konzentrationen einzelner Molekelarten oder auch der Gehalt an NH_3 und CO_2 sein, soweit er in Form von Ionen, freien Säuren und Basen vorhanden ist. Bezeichnet man diese Gehalte mit B (für NH_3) und A (für CO_2), so hat man die Gleichungen

$$B = a + b + l + m, \quad 10)$$

$$A = c + d + e + l + m. \quad 11)$$

¹ Als ich mich mit der hier behandelten Frage zu beschäftigen begann, begnügte ich mich damit, hinsichtlich der Konstantenwerte einen Blick in die Tabellen von Landoit-Börnstein-Roth (4. Aufl., 1912) zu werfen und fand dort $k_2 = 1.3 \times 10^{-11}$. Dieser Wert verdankt, wie Auerbach und Pick (Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt, 38, 265 [1911]) gezeigt haben, sein Dasein nur einer unrichtigen Berechnung der Versuche von Shields durch Bodländer. Bei richtiger Berechnung führen alle Versuche zu dem zuerst von Mc. Coy (Chem. Zentr., 1903, I, 1390) angegebenen Wert 6×10^{-11} , der auch von Skrabal (Mon. f. Ch., 33, 109 [1912]) bestätigt worden ist. Infolgedessen mußten die Rechnungen, die sich auf die Zusammensetzung der Ammoncarbonatlösungen beziehen, mit diesem richtigen Wert wiederholt werden. Es schien aber überflüssig, auch jene Rechnungen zu wiederholen, die nur zeigen sollten, inwieweit Werte voneinander abweichen, die mit genauen und mit Näherungsformeln erhalten werden, da diesbezüglich die Verhältnisse durch einen anderen Wert von k_2 nicht stark verschoben werden. Aus diesem Grund sind einige Rechnungen mit $k_2 = 1.3 \times 10^{-11}$ mitgeteilt.

² k_1 wäre vielleicht bei 25° richtiger zu 3.4×10^{-7} anzunehmen; vgl. Wegscheider in Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. I, p. 170. Da aber die in Betracht kommenden Konstanten nicht sehr genau bekannt sind, erschien es zulässig, mit runden Zahlen zu rechnen.

Carbamatfreie Ammoncarbonatlösungen.

Dieser Fall wurde aus verschiedenen Gründen durchgerechnet. Erstens ist es nicht unwahrscheinlich, daß frische reine Lösungen von fertigem neutralen Ammoncarbonat dieser Voraussetzung ungefähr entsprechen, da die Einstellung des Carbamatgleichgewichtes Zeit braucht. Zweitens war die Rechnung dieses Falles eine Vorarbeit, um zu Schätzungen der Carbamatkonstanten zu gelangen. Drittens können die Formeln bei hydrolysierbaren Salzen aus zwei- und einwertigen Ionen Anwendung finden, die nicht einer ähnlichen Umwandlung fähig sind, wie sie beim Ammoncarbonat eintritt. Bei der Annahme, daß die Lösung carbamatfrei sei, ist $l = m = 0$ zu setzen.

Gröbste Annäherungsrechnung. Es soll jetzt angenommen werden, daß gegeben seien die Konzentrationen

$$B = a + b, A' = d + e. \quad 12)$$

In der Einführung von A' liegt keine Vernachlässigung, sondern nur eine neue Wahl der gegebenen Größen. Ferner soll aber auch eine Vernachlässigung eingeführt werden, und zwar sollen f und g in Gleichung 1) neben a und $d + 2e$ weggelassen werden, was für gewöhnliche Ammoncarbonatlösungen zulässig ist. Unzulässig wird diese Vernachlässigung für äußerst verdünnte Lösungen, ferner aber auch, wenn B nicht merklich größer ist als $A' + C$. Man hat nunmehr die Bedingungen 6), 12) und 1), welche letztere übergeht in $a = d + 2e + C$. Hieraus folgt

$$a = A' + C + e, b = B - A' - C - e, d = A' - e \quad 13)$$

und durch Einsetzen in 6)

$$e = \frac{[k(A' + C) + B - C] M}{2(k-1)} = \frac{[k(A' + C) + B - C] \sin^2 \varphi / 2}{(k-1) \cos \varphi} = \frac{A' [k(1 + \beta) + \alpha - \beta] M}{2(k-1)}, \quad 14)$$

wobei gesetzt ist

$$\tan^2 \varphi = \frac{4(k-1) A' (B - A' - C)}{[k(A' + C) + B - C]^2} = \frac{4(k-1) (\alpha - 1 - \beta)}{[k(1 + \beta) + \alpha - \beta]^2}$$

und

$$M = -1 + \sqrt{1 + \tan^2 \varphi}, \quad \alpha = B/A', \quad \beta = C/A'.$$

Hat man a , b , d und e gerechnet, so kann man auch f mit Hilfe von Gleichung 2), g mit 4), c mit 3) rechnen. In allen diesen Rechnungen steckt keine andere Vernachlässigung als die in Gleichung 1) eingeführte.

Die Gleichung 14) ist unbrauchbar, wenn $A' + C > B$ ist, da sie in diesem Fall imaginäre e -Werte gibt, aber auch für $A' + C = B$, wo sie die unmöglichen Werte $e = b = f = 0$ usw. liefert. Sie liefert daher auch noch schlechte Werte, wenn B nur wenig größer ist als $A' + C$.

M hängt nur von den Verhältnissen B/A' und C/A' ab. Für gegebene Werte dieser Verhältnisse ist e einfach proportional A' . Dasselbe gilt dann auch für a , b , c , d . Anders ausgedrückt sind die Verhältnisse e/A' , a/A' usw. bei gegebenem α und β von der Verdünnung unabhängig. Hierin drückt sich der bekannte Näherungssatz¹ aus, daß der Hydrolysegrad eines Salzes aus einer schwachen Säure und einer schwachen Base von der Verdünnung unabhängig ist. Ebenso drückt sich dieser Satz dadurch aus, daß f und g bei gegebenem α und β von der Verdünnung unabhängig sind.

Ich gebe in Tabelle 3 die aus Gleichung 14) folgende, also nur näherungsweise richtige Zusammensetzung einiger Lösungen, die keine andere Säure enthalten ($C = 0$). Die undissoziierten Anteile sind natürlich je nach dem Wert von A' verschieden.

Die Ursache des Versagens der Gleichung 14) für $B \lesssim A' + C$ liegt darin, daß bei ihrer Ableitung infolge der Wahl der gegebenen Größen und der eingeführten Vernachlässigung c keine Rolle spielt, oder mit anderen Worten, daß bei der Rechnung von e nur die Hydrolyse des neutralen Ammoncarbonats berücksichtigt wird. Bei größerem CO_2 -Gehalt wird aber die Hydrolyse des Ammonhydrocarbonats der Hauptvorgang. Um diesen zur Grundlage der Näherungsrechnung zu machen, wählt man B und A'' als gegeben, wobei

$$A'' = c + d. \tag{15}$$

¹ Arrhenius, Z. physik. Ch., 5, 18 (1890).

Tabelle 3.

a	1.25	1.5	1.75	2.0	2.5
a/A'	1.0234	1.0443	1.0650	1.0836	1.1178
b/A'	0.2266	0.4557	0.6850	0.9164	1.3822
c/A'	0.00817	0.00406	0.00269	0.00201	0.00132
d/A'	0.9766	0.9557	0.9350	0.9164	0.8822
e/A'	0.02336	0.04430	0.06496	0.08364	0.11780
$10^5 f$	0.399	0.785	1.158	1.522	2.226
$10^{10} g$	25.09	12.73	8.64	6.570	4.493
Für $A' = 1$:					
NH_4HCO_3	0.447	0.446	0.446	0.445	0.443
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0.1045	0.1476	0.183	0.212	0.266
N.....	1.906	2.241	2.562	2.869	3.475
CO.....	1.560	1.598	1.632	1.659	1.710
N/CO.....	1.222	1.402	1.569	1.730	2.032
Für $A' = 0.1$:					
NH_4HCO_3	0.0162	0.0162	0.0162	0.0161	0.0161
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0.00446	0.00610	0.00740	0.00843	0.01007
N.....	0.1501	0.1784	0.2060	0.2330	0.2862
CO.....	0.1215	0.1227	0.1239	0.1248	0.1263
N/CO.....	1.236	1.454	1.663	1.867	2.267
Für $A' = 0.01$:					
NH_4HCO_3	0.000589	0.000588	0.000587	0.000586	0.000583
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0.000151	0.000213	0.000265	0.000306	0.000375
N.....	0.01339	0.01601	0.01862	0.02120	0.02633
CO.....	0.01082	0.01084	0.01088	0.01091	0.01097
N/CO.....	1.237	1.477	1.711	1.943	2.400

Ferner vernachlässigt man in Gleichung 1) nicht bloß f und g , sondern auch $2e$, welches bei großem CO_2 -Gehalt klein ist. Dann geht Gleichung 1) über in

$$a = d + C \quad 16)$$

und man erhält

für $B > A''(1-2k') + C(1-k')$:

$$c = \frac{[B - A''(1-2k') - C(1-k')] M}{2(1-k')} =$$

$$= \frac{[B - A''(1-2k') - C(1-k')] \sin^2 \frac{\varphi}{2}}{(1-k') \cos \varphi}$$

$$= \frac{A'' [\alpha - 1 + 2k' - \beta(1-k')] M}{2(1-k')},$$

worin $M = -1 + \sqrt{1 + \tan^2 \varphi}$;

für $B = A''(1-2k') + C(1-k')$:

$$c = \sqrt{\frac{k' A'' (A'' + C)}{1 - k'}};$$

für $B < A''(1-2k') + C(1-k')$:

$$c = \frac{[A''(1-2k') + C(1-k') - B] M}{2(1-k')} =$$

$$= \frac{[A''(1-2k') + C(1-k') - B] \cos^2 \frac{\varphi}{2}}{(1-k') \cos \varphi}$$

$$= \frac{A'' [1 - 2k' + \beta(1-k') - \alpha] M}{2(1-k')},$$

worin $M = +1 + \sqrt{1 + \tan^2 \varphi}$.

In diesen Formeln ist

$$\tan^2 \varphi = \frac{4k'(1-k')A''(A''+C)}{[A''(1-2k') + C(1-k') - B]^2},$$

$$\alpha = B/A'', \quad \beta = C/A''.$$

Dann ergibt sich d aus 15), a aus 16), b aus 6 a), g aus 3), e aus 4), f aus 2) oder 5). In dieser Weise sind für $C = 0$ folgende Zahlen berechnet:

17)

Tabelle 4.

B/A''	1.25	1	0.75	0.5
$a/A'' = d/A''$	0.9929	0.9587	0.7460	0.4991
b/A''	0.2571	0.04126	0.004056	0.000921
c/A''	0.007101	0.04126	0.25405	0.5009
e/A''	0.02777	0.004456	0.03438	0.04994
$10^5 f$	0.466	0.0775	0.00979	0.00332
g	2.146×10^{-9}	1.291×10^{-8}	1.022×10^{-7}	3.011×10^{-7}
Für $A'' = 1$:				
NH_4HCO_3 ...	0.443	0.420	0.293	0.164
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$...	0.1104	0.0443	0.01259	0.00448
N	1.914	1.509	1.068	0.673
CO	1.581	1.469	1.306	1.169
N/CO	1.211	1.027	0.818	0.576
Für $A'' = 0.01$:				
NH_4HCO_3 ...	0.03583	0.03553	0.03386	0.03216
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$...	0.03160	0.04600	0.0414	0.0540
N	0.013403	0.010673	0.007914	0.005224
CO	0.011021	0.010658	0.010404	0.010221
N/CO	1.216	1.001	0.761	0.511

Man sieht aus diesen Zahlen, daß eine Ammoncarbonatlösung neutral reagiert, wenn B/A'' ungefähr 0.75 oder N/CO ungefähr 0.8 ist.

Der Vergleich der Rechnungen für $\alpha = 1.25$ nach Gleichung 14) (Tabelle 3) und für $B/A'' = 1.25$ nach Gleichung 17) (Tabelle 4), die sich auf nicht genau, aber ungefähr gleiche Lösungen beziehen, zeigt, daß diese beiden Näherungsformeln für diese Zusammensetzung der Lösung immerhin roh übereinstimmende Ergebnisse liefern. Da nun Formel 14) um so richtiger ist, je größer B/A , Formel 17) dagegen, je kleiner B/A , so reicht man für eine grobe Annäherung mit diesen beiden Formeln aus. Es schien daher nicht nötig, die Formeln zu entwickeln, welche beide Hydrolysestufen des Ammoncarbonats

berücksichtigen, aber f und g in der Gleichung für die Elektroneutralität vernachlässigen. Diese Formeln würde man bekommen, wenn man der Rechnung die Gleichungen

$$a = d + 2e + C, \quad A = c + d + e, \quad B = a + b,$$

ferner 6) und 6a) zugrunde legt. Man kommt dann selbstverständlich schon auf eine Gleichung von mehr als zweitem Grade.

Man kann die Gleichungen 14) und 17) auch noch in einer anderen Weise benutzen. Setzt man in ihnen nicht A' , beziehungsweise A'' ein, sondern statt dieser Größen $A = c + d + e$, so erhält man ebenfalls Näherungswerte, die aber außer den schon angegebenen Vernachlässigungen noch die enthalten, daß in Gleichung 11) c , beziehungsweise e neben d weggelassen wird.

Genauere Annäherungsrechnung. Gegeben seien A und B [Gleichungen 10), 11)]. In der Gleichung für die Elektroneutralität sollen aber nicht mehr f und g vernachlässigt werden, sondern nur jene aus dem Wasser entstehende Ionenart, welche in geringerer Menge da ist. Es sollen hier nur die gewöhnlichen alkalisch reagierenden Ammoncarbonatlösungen behandelt, also g vernachlässigt werden. Demgemäß wird Gleichung 1) ersetzt durch

$$a = d + 2e + f + C. \quad 18)$$

Aus 10), 11), 18), 5) folgt

$$a = B - b, \quad c = A - d - e, \quad 19)$$

$$f = B - C - b - d - 2e, \quad g = k_4 / (B - C - b - d - 2e); \quad 20)$$

aus 4) folgt

$$b = B - C - d - 2e - k_4 e / k_2 d. \quad 21)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können auch a , f und g lediglich durch die Unbekannten d und e ausgedrückt werden. Durch Einsetzen in 3) erhält man dann eine quadratische Gleichung, deren Lösung ist:

$$d = k_1 e M / 2 k_2 = k_1 e \sin^2 \frac{\varphi}{2} / k_2 \cos \varphi, \quad 22)$$

worin $M = -1 + \sqrt{1 + \tan^2 \varphi}$, $\tan^2 \varphi = 4k_2(A-e)/k_1e$. Hiermit folgt

$$f = 2k_4/k_1M. \quad (23)$$

Aus Gleichung 2) folgt dann

$$F = 0 = k_3 \left[B - C - 2e - \frac{k_1eM}{2k_2} - \frac{2k_4}{k_1M} \right] - \frac{2k_4}{k_1M} \left[C + 2e + \frac{2k_4}{k_1M} + \frac{k_1eM}{2k_2} \right]. \quad (24)$$

Zur Auflösung dieser Gleichung nach Newton braucht man die Ausdrücke

$$F' = -2k_3 - \frac{k_3k_1M}{2k_2} - \frac{4k_4}{k_1M} - \frac{k_4}{k_2} + \frac{dM}{de} \left[\frac{2k_4}{k_1M^2} \left(k_3 + C + \frac{4k_4}{k_1M} \right) - e \left(\frac{k_1k_3}{2k_2} - \frac{4k_4}{k_1M^2} \right) \right],$$

$$\frac{dM}{de} = - \frac{2k_2A \cos \varphi}{k_1e^2} = - \frac{2k_2A}{k_1e^2(M+1)}.$$

Ist e ausgerechnet, so liefern die Gleichungen 22), 21), 23), 5), 3), 19) der Reihe nach d , b , f , g , c , a . Diese Formeln geben, wie das folgende Zahlenbeispiel zeigt, meist eine völlig ausreichende Annäherung. Für $B/A > 1.4$ wird allerdings für die meisten Zwecke schon Gleichung 14) ausreichen. Für Werte von B/A zwischen 1 und 1.4 wird Formel 22) besonders geeignet sein, da in diesem Bereich die Gleichungen 14) und 17) weniger genau, aber f noch wesentlich größer als g ist. Für $B/A < 1$ dürfte sie nicht mit Vorteil anwendbar sein.

Rechnung ohne Vernachlässigungen. Diese Rechnung ist sehr umständlich und erfordert das Vorliegen ziemlich genauer Näherungswerte, die man nach den im vorstehenden gegebenen Formeln erhalten kann. Sind A und B gegeben, so kann man in folgender Weise vorgehen. Aus 10), 5), 1) und 11) erhält man

$$a = B - b, \quad f = k_4/g, \quad d = B - C - b - 2e + g - k_4/g,$$

$$c = A - B + C + b + e - g + k_4/g. \quad (25)$$

Setzt man diese Werte in 2) ein, so erhält man

$$b = k_4 B / (k_3 g + k_4). \quad (26)$$

Setzt man

$$M = g \left(1 + \frac{k_3 B}{k_3 g + k_4} \right) - C - \frac{k_4}{g},$$

so folgt aus 3)

$$e = \frac{(k_1 + g) M - k_1 A}{k_1 + 2g}. \quad (27)$$

Zur Berechnung von g erhält man aus 4)

$$F = 0 = k_2 (M - 2e) - eg. \quad (28)$$

Diese Gleichung ist nach Newton aufzulösen und dabei das dem angenommenen Näherungswert von g entsprechende e nach Gleichung 27) einzusetzen. Zur Auflösung braucht man die Ausdrücke

$$F' = k_2 N - e - \frac{de}{dg} (g + 2k_2),$$

$$N = dM/dg = k_3 k_4 B / (k_3 g + k_4)^2 + k_4 / g^2 + 1,$$

$$\frac{de}{dg} = \frac{1}{k_1 + 2g} [(k_1 + g) N + M - 2e].$$

Wenn g gerechnet ist, erhält man e aus 27), b aus 26), a, f, d aus 25), c aus 3).

Zahlenbeispiel. Um zu zeigen, wie groß die durch die Näherungsformeln erreichte Annäherung ist, habe ich für den als Vorarbeit für die Berücksichtigung des Carbamatgleichgewichtes wichtigen Fall $C = 0, B = 2A$ die Rechnung nach allen drei Formeln durchgeführt, und zwar mit $k_2 = 1 \cdot 3 \times 10^{-11}$. Der Vergleich der erhaltenen Zahlen mit Tabelle 3 gestattet nebenbei den Einfluß einer Änderung des Wertes von k_2 zu beurteilen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Man sieht, daß die Näherungsformeln bei $B = 2A$ recht genau sind. Insbesondere reicht Gleichung 24) völlig aus, für $A = 0 \cdot 01$ sogar Gleichung 14) (den Wert von d allenfalls ausgenommen). Die Fehler der letzteren Gleichung sind übrigens auch bei $A = 1$ noch recht unbedeutend. Für kleinere Werte von B/A werden die Fehler der Näherungsformeln allerdings größer.

Tabelle 5.

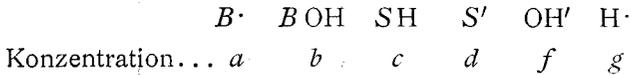
$(k_2 = 1.3 \times 10^{-11})$.

	a	b	c	d	e	$10^5 f$	$10^{10} g$
$A = 1$							
Nach Gleichung 14).....	1.02191	0.97809	0.00189	0.97809	0.021906	1.723	5.804
» » 24).....	1.02012	0.97988	0.00188	0.97622	0.021941	1.729	5.784
$A = 0.1$							
Nach Gleichung 14).....	0.102191	0.097809	0.03189	0.097809	0.0021906	1.723	5.804
» » 24).....	0.102023	0.097977	0.03188	0.097618	0.0021939	1.729	5.784
» » 28).....	0.102021	0.097979	0.031882	0.097617	0.0021936	1.7286	5.7849
$A = 0.01$							
Nach Gleichung 14).....	0.0102191	0.0097809	0.04189	0.0097809	0.0321906	1.723	5.804
» » 24).....	0.0102168	0.0097832	0.041888	0.0097622	0.032187	1.7234	5.8028
» » 28).....	0.0102171	0.0097829	0.041888	0.0097624	0.0321874	1.7235	5.8021

Zur Hydrolyse binärer Salze.

Der einfachere Fall der Hydrolyse binärer Salze aus schwachen Elektrolyten scheint bisher immer nur näherungsweise berechnet worden zu sein. Es sollen daher hier die Formeln für seine vollständige Durchrechnung angegeben werden.

Hat das Salz die Formel SB und die Ionen S' , B' , so hat man, abgesehen vom undissoziierten Salz, die Molekelarten



und die Bedingungsgleichungen

$$k_1 c = dg, k_3 b = af, k_4 = fg, a + g = d + f. \quad (29)$$

Es seien gegeben

$$A = c + d, B = a + b. \quad (30)$$

Näherungsweise Auflösung. Bei Salzen schwacher Säuren und Basen können in der Gleichung für die Elektroneutralität wieder f und g vernachlässigt werden. Unter Benutzung der Hydrolysenkonstante $k = bc/ad = k_4/k_1 k_3$ erhält man

$$a = d = A - c, b = B - A + c, \quad (31)$$

$$c = \frac{B + A(2k - 1)}{2(k - 1)} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4k(k - 1)A^2}{[B + A(2k - 1)]^2}} \right). \quad (32)$$

In zwei Fällen wird dieser Ausdruck unbestimmt. Für $B = A(1 - 2k)$ ist

$$c = A \sqrt{\frac{k}{1 - k}}, \quad (33)$$

für $k = 1$

$$c = A^2 / (A + B). \quad (34)$$

Aus c ergibt sich a, b, d nach 31), dann f und g nach 29). Endlich sind die undissoziierten Anteile zu schätzen.

Ist nur die Säure oder nur die Base schwach, so ist die gleichzeitige Vernachlässigung von f und g unzulässig. Man kann in diesem Fall die bekannten Näherungsformeln benutzen,

welche voraussetzen, daß entweder die freie Säure oder die freie Base völlig dissoziiert ist. In den hier gebrauchten Bezeichnungen lauten sie:

1. Säure stark, Base schwach. Man vernachlässigt c und f und setzt $k = bg/a = k_4/k_3$, $d = a + g$. Daraus folgt

$$\begin{aligned} a &= \frac{A+B+k}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4AB}{(A+B+k)^2}} \right) = \\ &= \frac{A+B+k}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{(A-B)^2 + 2k(A+B) + k^2}{(A+B+k)^2}} \right), \\ b &= B - a, \quad d = A, \quad g = A - a \end{aligned} \quad (35)$$

Die zweite Form der Gleichung für a ist bei geringer Hydrolyse zu wählen.

2. Säure schwach, Base stark. Man vernachlässigt b und g und setzt $k = cf/d = k_4/k_1$, $a = d + f$. Daraus folgt

$$\begin{aligned} d &= \frac{A+B+k}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4AB}{(A+B+k)^2}} \right), \\ a &= B, \quad c = A - d, \quad f = B - d. \end{aligned} \quad (36)$$

Genauer (wahrscheinlich so genau, daß die ganz strenge Rechnung entbehrlich wird) wird man in diesen beiden Fällen rechnen, wenn man c oder b nicht vernachlässigt, sondern nur die Gleichung für die Elektroneutralität wie früher vereinfacht. Die Formeln können so abgeleitet werden, wie bei der genaueren Näherungsrechnung für Ammoncarbonat, führen aber auch in diesem einfachen Fall schon auf Gleichungen dritten Grades. Ich führe sie daher nicht an, mache aber immerhin darauf aufmerksam, daß sie vermutlich rechnerisch wesentlich bequemer sein werden als die folgenden strengen Formeln.

Genauere Rechnung. Man erhält

$$\begin{aligned} b &= \frac{k_4 B}{k_3 g + k_4}, \quad a = \frac{k_3 g B}{k_3 g + k_4}, \quad d = \frac{k_3 g B}{k_3 g + k_4} + g - \frac{k_4}{g}, \\ c &= A - d, \quad f = \frac{k_4}{g}. \end{aligned} \quad (37)$$

g ist zu berechnen aus

$$F = 0 = k_1 A - (k_1 + g) [k_3 g B / (k_3 g + k_4) + g - k_4 / g]. \quad (38)$$

Für die Rechnung nach Newton braucht man den Differentialquotienten

$$F' = - \left\{ \frac{k_3 g B}{k_3 g + k_4} + g - \frac{k_4}{g} + (k_1 + g) \left[\frac{k_3 k_4 B}{(k_3 g + k_4)^2} + 1 + \frac{k_4}{g^2} \right] \right\}.$$

Selbstverständlich lassen sich auch die Formeln dieses Abschnittes ohne Schwierigkeit auf den Fall erweitern, daß noch eine starke, als vollständig dissoziiert zu betrachtende Säure oder auch Base zugesetzt wird.

Zur Theorie der Puffergemische: Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration bei der Hydrolyse der Salze aus schwachen Elektrolyten.

Die übliche näherungsweise Behandlung der Hydrolyse der Salze aus schwachen Säuren und Basen führt bekanntlich zu dem Ergebnis, daß der Hydrolysegrad von der Verdünnung unabhängig ist. Daraus folgt ohne weiteres eine Erscheinung, auf die schon Tizard¹ hingewiesen hat, nämlich die, daß die Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen von der Verdünnung nicht abhängt. Die Unabhängigkeit des Hydrolysegrades von der Verdünnung verlangt, daß in den Gleichungen 2), 3), 4) und 29) die Verhältnisse a/b , d/c und e/d von der Verdünnung unabhängig sind. Daraus folgt aber sofort die Konstanz von f und g . In Wirklichkeit ist diese Konstanz allerdings nicht vorhanden, ebensowenig wie die Unabhängigkeit des Hydrolysegrades von der Verdünnung; sie wird insbesondere durch das Auftreten der undissoziierten Salze gestört. Tizard hat zwar geglaubt, nachweisen zu können, daß die Konstanz der Wasserstoffionenkonzentration für jede Verdünnung gilt, unabhängig von der Menge des undissoziierten Salzes. Dieser Beweis ist aber unrichtig. Denn er hat dabei vorausgesetzt, daß die freie undissoziierte Säure und die freie undissoziierte Base in gleicher

¹ Trans. chem. soc., 97, 2493 (1910).

Menge auftreten. Aus den Formeln 37) ist aber ersichtlich, daß dies auch für die reinen Salze ($A = B$) nicht der Fall ist; vielmehr erhält man in diesem Fall $c = b + f - g$. Richtig wird die Annahme Tizard's nur für neutrale Lösungen ($f = g$).¹

Betrachtet man zunächst binäre Elektrolyte unter der Annahme, daß kein undissoziiertes Salz auftritt, so wird beim Verdünnen das Verhältnis B/A [diese Größen durch Gleichung 30) definiert] nicht verändert. Aus den Näherungsgleichungen 32) bis 34) sieht man, daß dann c/A einen konstanten Wert hat und daher auch a/A , b/A , d/A . Hierin drückt sich die annähernde Unabhängigkeit des Hydrolysegrades von der Verdünnung aus, die, wie schon erwähnt, die Unabhängigkeit der Wasserstoff- und daher auch der Hydroxylionenkonzentration zur notwendigen Folge hat. Sie gilt, wie man sieht, sofern kein undissoziiertes Salz auftritt, auch bei Gegenwart eines Überschusses von Säure oder Base. Dabei ist nichts vernachlässigt als f und g in der Gleichung für die Elektroneutralität, eine Vernachlässigung, die bei Lösungen, deren Konzentration mindestens 10^{-3} ist, keinen erheblichen Fehler bewirken kann.

Wenn man aber auch das Auftreten der undissoziierten Salze berücksichtigt, so sind B und A nicht mehr die Gesamtkonzentrationen der Base und Säure in der Lösung. Diese sind vielmehr auszudrücken durch $B + U = B'$ und $A + U = A'$ und diese Summen, multipliziert mit dem Volum V , bleiben bei der Verdünnung konstant. Je stärker verdünnt wird, desto kleiner wird UV und desto größer AV und BV . Sind A und B nicht gleich, so ändert sich ihr Verhältnis und damit die Wasserstoffionenkonzentration. Aber auch wenn sie gleich sind, tritt keine Unabhängigkeit der Hydrolyse von der Verdünnung auf. In diesem Fall sind zwar c/A usw. annähernd konstant, d. h. die Konzentrationen der Hydrolyseprodukte in Bruchteilen des nicht undissoziiert vorhandenen Salzes. Aber da das Verhältnis zwischen undissoziiertem und gesamtem Salz sich ändert, sind die Hydrolyseprodukte nicht ein kon-

¹ Siehe das Folgende.

stanter Bruchteil des gesamten Salzes. Der Hydrolysegrad und die Konzentration der Wasserstoffionen sind daher nur in verdünnten Lösungen, in denen der Gehalt an undissoziiertem Salz vernachlässigt werden kann, von der Verdünnung annähernd unabhängig.

Man kann dies auch in folgender Weise mit Hilfe der ohne Vernachlässigung abgeleiteten Gleichung 38) sehen. Führt man in diese die Gesamtkonzentrationen von Säure und Base ein, indem man setzt: $A = A' - U$, $B = B' - U$, so erhält man

$$k_1 - (k_1 + g) \left[\frac{k_3 g (B' - U)}{(k_3 g + k_4) (A' - U)} + \frac{g - k_4/g}{A' - U} \right] = 0. \quad 39)$$

Die Wasserstoffionenkonzentration g und der Hydrolysegrad werden nur von der Verdünnung unabhängig, wenn U herausfällt und A' und B' nur in Form des von der Verdünnung unabhängigen Verhältnisses B'/A' vorkommen. Diese Größen treten in beiden Gliedern der großen Klammer auf. Der Einfluß der Verdünnung auf das erste Glied verschwindet, wenn $U = 0$, also bei unendlicher Verdünnung, oder wenn $A' = B'$. Die Unabhängigkeit der H^+ -Konzentration von der Verdünnung gilt daher in der Lösung des reinen Salzes genauer als bei Gegenwart eines Überschusses von Säure oder Base.

Außerdem bedingt aber auch das zweite Glied eine Abhängigkeit des g von der Verdünnung, die, wie man nunmehr sieht, auch in den größten Verdünnungen nicht verschwindet, da selbst für $U = 0$ das von der Verdünnung abhängige A' im Nenner stehen bleibt. Damit die durch das zweite Glied bedingte Abhängigkeit von der Verdünnung verschwindet, muß $g = k_4/g = f$, also die Lösung neutral sein. Das ist der Fall in einer unendlich verdünnten Lösung, für eine nicht unendlich verdünnte Lösung aber mit Rücksicht auf die aus dem ersten Glied folgende Bedingung $A' = B'$ (daher auch $A = B$) streng und unabhängig von der Verdünnung nur, wenn $k_1 = k_3$ ist [Gleichung 29), 30)]. Streng gilt daher die Unabhängigkeit des Hydrolysegrades und der Wasserstoffionenkonzentration von der Verdünnung nur für binäre Salze, deren Säure und Base gleiche Dissoziationskonstante haben

und zwar nur bei Abwesenheit eines Überschusses von Säure und Base.

Bei ternären Salzen sind die Bedingungen für das Auftreten einer von der Verdünnung unabhängigen Wasserstoffionenkonzentration noch ungünstiger, weil zwei verschiedene undissoziierte Salze in Betracht kommen. Wie die Gleichungen 14), 17) und die damit zusammenhängenden zeigen, sind a/A , b/a , c/A , d/A , e/A , f und g von der Verdünnung annähernd unabhängig, wenn das Verhältnis B/A und bei Gegenwart eines anderen Salzes auch C/A konstant gehalten wird. Tatsächlich ändern sich aber letztere Verhältnisse beim Verdünnen einer konzentrierten Lösung ziemlich stark. Welchen Einfluß dies auf den Hydroxylionengehalt einer Ammoncarbonatlösung hat, kann leicht an der Hand der im vorigen gegebenen Zahlenbeispiele überblickt werden.

Wir betrachten die Lösung $A' = 1$, $B = 2$ (Tabelle 3). Die Gesamtkonzentration des NH_3 ist 2·869, die des CO_2 1·659, das Verhältnis N/CO 1·73, die Hydroxylionenkonzentration $f = 1·522 \times 10^{-5}$. Beim Verdünnen bleibt das Verhältnis N/CO ungeändert. Für die Lösung, welche das gleiche Verhältnis zeigt, aber $A = 0·01$ entspricht, findet man durch Interpolation aus Tabelle 3 ungefähr $\text{N} = 0·01881$, $\text{CO} = 0·01088$, $10^5 f = 1·186$. Beim Verdünnen der Lösung mit $\text{N} = 2·869$, $\text{CO} = 1·659$ auf das 153fache ändert sich also die Hydroxylionenkonzentration von $1·522 \times 10^{-5}$ auf $1·186 \times 10^{-5}$ oder um 22%. Diese starke Veränderung wird dadurch hervorgerufen, daß das undissoziierte Salz hauptsächlich NH_4HCO_3 ist, also in seiner Zusammensetzung stark von der Zusammensetzung des gesamten gelösten Salzes abweicht.

Geht man von der verdünnteren Lösung mit $A = 0·1$, $B = 0·2$ aus, welche $\text{N} = 0·233$, $\text{CO} = 0·1248$, $10^5 f = 1·522$ hat, so kommt man durch Verdünnen auf das 11·5fache auf eine Lösung mit $\text{N} = 0·02035$, $\text{CO} = 0·1090$, $10^5 f = 1·403$; die Änderung von f beträgt also weniger als 8%.

Weniger veränderlich ist der OH' -Gehalt bei den Lösungen mit $B/A'' = 1$ (Tabelle 4), bei denen das undissoziierte Salz ungefähr die Zusammensetzung des gelösten hat. Geht man von der Lösung mit $A'' = B = 1$ aus ($\text{N} = 1·509$, $\text{CO} = 1·469$), so liefert sie beim Verdünnen auf das 137fache eine Lösung mit $\text{N} = 0·01100$, $\text{CO} = 0·01070$; $10^7 f$ ändert sich von 7·746 auf 9·62 oder um 12·4%. Die Änderung geht in entgegengesetzter Richtung wie bei den Lösungen mit $B = 2A$. Es liegt der unerwartete Fall vor, daß eine alkalische Lösung durch Verdünnen stärker alkalisch wird. Bei der Hydrolyse der Salze aus starken Basen und schwachen Säuren ist das bekanntlich (entgegen einer bisweilen zu findenden Meinung)

nicht der Fall. Denn bei ihnen nimmt zwar der Hydrolysegrad mit steigender Verdünnung zu, aber die Konzentration der Hydroxylionen nimmt ab.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß man passend gewählte Salze aus schwachen Säuren und schwachen Basen verwenden kann, um auch ohne genaue Herstellung einer bestimmten Konzentration bestimmte Wasserstoffionenkonzentrationen ziemlich annähernd zu reproduzieren.

Sind A und B verschieden, so hat man den Fall der gewöhnlich gebrauchten Puffermischungen. Die im vorstehenden gegebenen Formeln können daher dazu dienen, ihren Wasserstoffionengehalt zu berechnen.

Ammoncarbonatlösungen nach Einstellung des Carbamatgleichgewichtes.

Die erste Aufgabe war, die Konstanten der Carbonat-Carbamatgleichgewichte [k_6 und k_7 in Gleichung 7) und 8)] zu ermitteln. Die Versuche haben gezeigt, daß der Carbamatgehalt mit steigender Konzentration der Lösung stark zunimmt. Diese Zunahme hat zwei Ursachen.

In verdünnten Ammoncarbonatlösungen, in denen nach den Versuchen wenig Carbamat da ist und die Konzentrationen der undissoziierten Salze gering sind, wachsen a , d , e ungefähr proportional der Konzentration des Ammoncarbonats [Gleichungen 13) bis 17)]. l und m sind aber den Produkten ae und ad proportional und wachsen daher ungefähr mit dem Quadrat der Ammoncarbonatkonzentration. Diese Ursache bewirkt auch in konzentrierteren Lösungen ein starkes Anwachsen des Carbamats, wenn auch in diesen nicht auf eine quadratische Beziehung geschlossen werden kann. Für die Gesamtmenge des ionisierten und hydrolysierten Carbamats hat man

$$l+m = k_6 ae + k_7 ad = ad(k_2 k_6/g + k_7) = adK. \quad (40)$$

K ist konstant, solange g als konstant betrachtet werden kann. In verdünnten Lösungen, in denen das undissoziierte Ammoncarbammat vernachlässigt werden kann, kann man daher k_6 und k_7 bei gegebenem A/B beliebig wählen, wenn nur die Bedingung $k_2 k_6/g + k_7 = K$ erfüllt ist, wobei K einen bestimmten Wert hat.

Die zweite Ursache für das Ansteigen des Carbamatgehaltes mit der Konzentration, die Bildung von undissoziiertem Ammoncarbammat, ändert diesen Sachverhalt: Die Menge des undissoziierten Ammoncarbamats steigt nur mit l an und ist von m unabhängig. Ist daher $k_6 = 0$, so wird kein undissoziiertes Ammoncarbammat gebildet und die Vermehrung des Carbamats lediglich durch das starke Anwachsen von m bewirkt. Ist dagegen k_6 von Null verschieden, so muß der Carbamatgehalt stärker anwachsen, da nun auch der Einfluß des undissoziierten Carbamats hinzukommt.

Die Tatsache, daß die Carbaminsäure in saurer Lösung nicht beständig ist, legte die Vermutung nahe, daß die undissoziierte Carbaminsäure nicht existenzfähig sei. Dann müßte $m = 0$, $k_7 = 0$ sein. Hieraus würde folgen, daß die Dissoziationskonstante der Carbaminsäure [Gleichung 9)] sehr groß ist. Da die Carbaminsäure nach allen Analogien eine schwache Säure sein muß, war diese Folgerung bedenklich. Immerhin war aber die erwähnte Vermutung nicht unmöglich, da es vielleicht genügte, wenn die Konstante zwar groß gegenüber denen der Kohlensäure, aber an sich doch noch klein angenommen wurde, und dies schien wegen der bereits erwähnten, bisweilen auftretenden negativierenden Wirkung der Aminogruppe nicht unzulässig. Die Annahme mußte aber fallen gelassen werden. Denn es zeigte sich, daß sie ein zu rasches Ansteigen des Carbamatgehaltes mit der Konzentration ergibt. Versuche, sowohl k_6 als k_7 endlich zu wählen, gaben ebenfalls ein zu rasches Ansteigen. Mit den Versuchen steht vielmehr die Annahme im Einklang, daß in der Lösung nur undissoziierte Carbaminsäure, aber keine ionisierte und daher auch kein undissoziiertes Ammoncarbammat vorhanden ist. Es ist also $k_6 = 0$ zu setzen, während sich $k_7 = 2.7$ ergab. Es soll damit nicht gesagt werden, daß k_6 keinen endlichen Wert habe. Aber er muß so klein sein, daß er näherungsweise vernachlässigt werden kann. Die Dissoziationskonstante der Carbaminsäure muß daher sehr klein sein.

Der angegebene Wert von k_7 ist nur als vorläufiger Wert zu betrachten, da die zugrunde liegenden Versuche von

Fenton, sowie Burrows und Lewis nicht sehr gut übereinstimmen.

Es hat sich gezeigt, daß auch die Annahme $k_6 = 0$ zu erklären vermag, daß die Carbaminsäure in saurer Lösung nicht beständig ist. In dieser geht die Kohlensäure größtenteils in den undissoziierten Zustand über. In Gleichung 8) ist dann d sehr klein und daher auch m .

Im folgenden sind die verwendeten Formeln mitgeteilt mit Ausnahme der auf $k_7 = 0$ bezüglichen, da diese doch dem Fall des Carbonat-Carbamatgleichgewichtes nicht entsprechen.

Näherungsrechnung für alkalische Lösungen und endliche Werte von k_6 und k_7 .¹ Es wurde wieder A und B als gegeben angenommen [Gleichung 10), 11)], aber in Gleichung 11) c vernachlässigt. Das ist in alkalisch reagierenden Lösungen zulässig, weil in ihnen sehr wenig undissoziierte Kohlensäure vorhanden ist. Ebenso wie bei der Näherungsrechnung für reine Ammoncarbonatlösungen kann man auch A als durch $A = d + e + l + m$ definiert betrachten. Dann liegt in der Gleichung für A keine Vernachlässigung. Trotzdem wird aber der Ansatz ebenso wie bei reinen Ammoncarbonatlösungen für $B \sim A + C$ unbrauchbar. Ferner wurde in der Gleichung 1) f und g vernachlässigt. Das ist zulässig, solange je eine der anderen Konzentrationen dagegen groß ist. Hierdurch wird die Anwendung der Formeln für außerordentlich verdünnte Lösungen ausgeschlossen. Als Gleichgewichtsbedingungen waren dann 6) bis 8) zu benutzen. Die Gegenwart des Anions einer starken Säure, welche die Formeln nicht wesentlich verwickelter macht, wurde wieder durch die Größe C eingeführt.

Drückt man in 1) l durch 7) aus, so folgt

$$a = \frac{C + d + 2e}{1 - k_6 e}, \quad l = \frac{k_6 e (C + d + 2e)}{1 - k_6 e},$$

$$m = \frac{k_7 d (C + d + 2e)}{1 - k_6 e}. \quad (41)$$

¹ Auch gültig für $k_6 = 0$.

Aus 10) folgt dann

$$b = B \frac{(C+d+2e)(1+k_6 e+k_7 d)}{1-k_6 e}, \quad 42)$$

aus 11)

$$d = \frac{1+k_7 C+2k_7 e}{2k_7} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4k_7 [A - e - k_6 e(A+C+e)]}{(1+k_7 C+2k_7 e)^2}} \right). \quad 43)$$

Hierdurch sind alle Unbekannten auf e zurückgeführt. Dieses ergibt sich dann aus

$$F = 0 = ke(C+d+2e) - Bd(1-k_6 e) + d(C+d+2e)(1+k_6 e+k_7 d). \quad 44)$$

In dieser Gleichung ist selbstverständlich d aus 43) einzusetzen. Für ihre Auflösung nach Newton braucht man die Ausdrücke

$$\frac{\partial d}{\partial e} = - \frac{1+2k_7 d+k_6(A+C+2e)}{1+k_7(C+2d+2e)},$$

$$F' = k(C+4e) + [k+k_6(B+C)+2]d + 4k_6 de + (2k_7+k_6)d^2 \\ + \frac{\partial d}{\partial e} \{ -B+C+e[k+2+k_6(B+C)] + 2k_6 e^2 + \\ + 2(1+k_7 C)d + (2k_6+4k_7)de + 3k_7 d^2 \}.$$

Ist e berechnet, so ergeben sich a , b , d , l , m aus vorstehenden Formeln, g aus 4), f aus 5), c aus 3).

Weder d noch F sind homogene Funktionen von Konzentrationen. Daraus folgt, daß die Konzentrationen, ausgedrückt in Bruchteilen von A , selbst bei näherungsweise Berechnung nicht von der Verdünnung unabhängig sind. Diese Abweichung von dem Verhalten reiner Ammoncarbonatlösungen ist eine Folge des Carbaminsäuregleichgewichtes und bleibt auch bei $k_6 = 0$ bestehen.

Viel einfacher wird die Rechnung, wenn man a und d als bekannt annimmt. Man erhält dann

$$e = (a-d-C)/(2+k_6 a). \quad 45)$$

Dann folgen b , l , m aus 6), 7), 8). Aus 3) und 4) folgt ferner $c = k_2 d^2 / k_1 e$.

Man kann auch statt a und d d und e willkürlich wählen. Da die Wasserstoffionenkonzentration durch d und e festgelegt ist [Gleichung 4)], kann man so leicht die Zusammensetzung der Lösungen von bestimmter Wasserstoffionenkonzentration ausrechnen. a ergibt sich dann aus Gleichung 4) und daraus die übrigen Konzentrationen.

Näherungsrechnung für saure Lösungen. Da die Carbonsäure eine schwache Säure sein muß, kann sie in sauren Lösungen jedenfalls als undissoziiert angenommen und daher l vernachlässigt werden, auch wenn sich zeigen sollte, daß k_6 im allgemeinen nicht gleich Null gesetzt werden darf.

Handelt es sich um Lösungen, die nur infolge großen Kohlensäuregehaltes sauer sind, so sind folgende Gleichungen zu benutzen: 10) in der Form $B = a + b + m$, 11) in der Form $A = c + d + m$ (mit Vernachlässigung von e), 1) in der Form $a = d + C$, ferner 6a) und 8). Daraus folgt

$$\begin{aligned} m &= k_7 d(d+C), \quad b = B - (d+C)(1+k_7 d), \\ c &= A - d[1+k_7(d+C)]. \end{aligned} \quad 46)$$

Zur Berechnung von d hat man

$$F = 0 = k' d(d+C) - [B - (d+C)(1+k_7 d)] \cdot \{A - d[1+k_7(d+C)]\}. \quad 46a)$$

Zur Auflösung dieser Gleichung nach Newton braucht man

$$F' = k'(C+2d) + [1+k_7(C+2d)] \cdot [A+B - (1+k_7 d)(C+2d) - k_7 C d].$$

Aus d können dann die übrigen Unbekannten unter Vermeidung jener Formeln berechnet werden, in denen sie als kleine Unterschiede großer Zahlen erscheinen.

Für die durch Zusatz starker Säuren bereiteten stark sauren Lösungen darf g nicht vernachlässigt werden. Die Gleichung für die Elektroneutralität ist daher zu schreiben $a+g = d+C$. Dagegen kann nunmehr b vernachlässigt werden,

wie man z. B. aus Tabelle 4 sieht. Zieht man die Gleichung für A und außerdem 3) und 8) heran und betrachtet man A , a und g als gegeben, so erhält man

$$d = k_1 A / (k_1 + g + k_1 k_7 a). \quad (47)$$

Dann ergibt sich c aus 3), m aus 8). Ferner ist $C = a + g - d$.

Strenge Rechnung für $k_6 = 0$. Wenn A , B , C gegeben sind, ergibt sich aus den stöchiometrischen Bedingungen und Gleichung 8)

$$\begin{aligned} d &= a + g - 2e - f - C, \quad b = B - a[1 + k_7(a + g - 2e - f - C)], \\ c &= A - e - (1 + k_7 a)(a + g - 2e - f - C). \end{aligned} \quad (48)$$

Für alkalische Lösungen dient die letzte Gleichung nur zur Elimination, aber nicht zur Berechnung von c , welches hier als Unterschied großer Zahlen erscheint. Ferner ist wie immer $f = k_4/g$. Dieser Wert ist in die folgenden Formeln einzusetzen, in denen der Einfachheit halber das Zeichen f beibehalten ist. Aus 2) ergibt sich dann

$$e = \frac{1}{2} \left[a + g - f - C - \frac{k_3 B - a(k_3 + f)}{k_3 k_7 a} \right]. \quad (49)$$

Durch Einsetzen in 4) folgt dann

$$\begin{aligned} a &= \frac{M}{2k_3 k_7 g} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4k_3^2 k_7 g B(2k_2 + g)}{M^2}} \right) = \\ &= \frac{M \sin^2 \frac{\varphi}{2}}{k_3 k_7 g \cos \varphi}, \end{aligned} \quad (50)$$

wo gesetzt ist:

$$M = k_3 k_7 g (g - f - C) + (k_3 + f)(2k_2 + g)$$

und

$$\tan^2 \varphi = \frac{4k_3^2 k_7 g B(2k_2 + g)}{M^2}$$

Zur Berechnung von g hat man dann

$$\begin{aligned} F = 0 &= \frac{k_1}{2} (2A - a - g + f + C) - \\ &- \frac{k_3 B - a(k_3 + f)}{k_3 k_7 a} \left[g + k_1 k_7 a + \frac{k_1}{2} \right]. \end{aligned} \quad (51)$$

Zur Auflösung dieser Gleichung nach Newton braucht man die Ausdrücke

$$F' = \frac{\partial a}{\partial g} \left\{ -\frac{k_1}{2} - \frac{k_1[k_3 B - a(k_3 + f)]}{k_3 a} + \frac{B(g + k_1 k_7 a + k_1/2)}{k_7 a^2} \right\} - \frac{k_1}{2} - \frac{k_1 k_4}{2g^2} - \frac{k_3 B - a(k_3 + f)}{k_3 k_7 a} - \frac{k_4(g + k_1 k_7 a + k_1/2)}{k_3 k_7 g^2},$$

$$\frac{\partial a}{\partial g} = \frac{k_3 B - k_3 k_7 a^2 - a[k_3 k_7 (2g - C) + k_3 - 2k_2 k_4/g^2]}{k_3 k_7 g [2a + g - f - C] + (k_3 + f)(2k_2 + g)}.$$

Man hat einen Näherungswert für g zu wählen, damit a nach 50) zu berechnen, dann F , $\partial a/\partial g$, F' . In den von mir gerechneten Fällen ist die Annäherung schlecht und vielstelliges Rechnen erforderlich.

Viel einfacher werden die Formeln, wenn man nicht A und B , sondern a und d als gegeben ansieht. Man erhält dann

$$g = \frac{a - d - C}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(2k_2 d + k_4)}{(a - d - C)^2}} \right). \quad 52)$$

Dann folgt e aus 4), f aus 5), b aus 2), c aus 3), m aus 8).

Bei der Rechnung nach 52) genügt häufig die Reihenentwicklung der Wurzel mit Abbrechen nach dem zweiten Glied, wodurch man erhält

$$g = (2k_2 d + k_4)/(a - d - C). \quad 53)$$

Nimmt man in der Reihenentwicklung für g noch ein Glied mehr hinzu, so erhält man für e den Ausdruck

$$e = \frac{k_2 d(a - d - C)}{2k_2 d + k_4} \left[1 + \frac{2k_2 d + k_4}{(a - d - C)^2} \right]. \quad 54)$$

Zahlenbeispiele und Ableitung der Konstanten der Carbamatbildung. Zuerst wurden mit $10^{11} k_2 = 1.3$ Beispiele gerechnet, bei denen $B = 2A$ und $k_7 = 0$ gesetzt wurde.¹ Bei $B = 2A$ ist das Verhältnis N/CO wegen der Bildung des undissoziierten NH_4HCO_3 etwas kleiner als 2:1. Diese Rechnungen waren daher mit den Beobachtungen von Fenton

¹ Die benutzten Formeln sind nicht angegeben.

sowie Burrows und Lewis, die von reinen Ammoncarbonatlösungen ausgingen, nicht völlig vergleichbar. Aber sie waren doch nach verschiedenen Richtungen von Nutzen. Erstens zeigten sie, daß für $k_7 = 0$ k_6 ungefähr 100 für $k_2 = 1.3 \times 10^{-11}$, beziehungsweise 27 für $10^{11} k_2 = 6$ sein muß und gaben damit die Möglichkeit, zusammengehörige Werte von k_6 und k_7 auf Grund der Gleichung 40) aufzusuchen, welche in verdünnten Lösungen ebenfalls den Beobachtungen ungefähr entsprechen mußten. Zweitens konnte auf Grund dieser Rechnungen geschätzt werden, wie das Verhältnis B/A gewählt werden muß, damit N/CO ziemlich genau 2:1 wird. Nun wurde die Rechnung mit $k_2 = 1.3 \times 10^{-11}$, $k_6 = 100$, $k_7 = 0$ für einige dieser Bedingung entsprechende Wertepaare A, B durchgeführt. Diese ergab zweifellos, daß die Annahme $k_7 = 0$ ein zu rasches Ansteigen der Carbamatkonzentration ergibt. Dann wurde mit $10^{11} k_2 = 1.3$, $k_6 = 40$, $k_7 = 1.3$ gerechnet. Diese Rechnung zeigte immerhin eine gewisse Annäherung an die Beobachtungsergebnisse, Sie wurde in etwas verwickelter Weise zu einer neuen Schätzung der Konstanten verwendet. Es wurde angenommen, daß die auf das Ammoncarbonat bezüglichen Konzentrationen a bis e sowie die der undissoziierten Ammoncarbonate sich bei einer kleinen Änderung des Carbamatgehaltes nicht ändern. Dann konnte man für verschiedene Werte von k_6 die zugehörigen Werte von l und des undissoziierten Ammoncarbamats, für verschiedene Werte von k_7 die zugehörigen Werte von m ausrechnen. Nun wurden jene Wertepaare von k_6 und k_7 ausgesucht, welche für zwei verschiedene Konzentrationen den nach den Versuchen zu erwartenden Carbamatgehalt gaben. Hiernach konnten für $k_2 = 1.3 \times 10^{-11}$ $k_6 = 40$, $k_7 = 1.0$ und $k_6 = 0$, $k_7 = 2.3$ in Betracht kommen. Diese Wertepaare wurden daher durchgerechnet. Nur das letztere Wertepaar entsprach bei höheren Konzentrationen den Beobachtungen.

Den Einfluß der Wahl der Konstanten auf das Ergebnis der Rechnung zeigt Tabelle 6. Sie bezieht sich auf Lösungen, in denen N/CO ungefähr 2:1 ist. A oder d wurde willkürlich gewählt: das B oder a , welches zu dem gewünschten Verhältnis führt, mußte dann durch Probieren gefunden werden.

Tabelle 6

Annahmen	$A = 0.2$ $B = 0.428$	$A = 0.2$ $B = 0.428$	$d = 0.139$ $a = 0.171$	$d = 0.0806$ $a = 0.0854$
$k_6 =$	100	40	40	0
$k_7 =$	0	1.3	1	2.3
Formel	—	44)	45)	45)
a	0.20245	0.17253	0.171	0.0854
b	0.16960	0.19840	0.1903	0.1086
c	0.03312	0.03224	0.03231	0.031173
d	0.14096	0.13920	0.139	0.0806
e	0.00276	0.00375	0.00362	0.0024
$10^5 f$	1.508	2.070	2.00	2.291
$10^{10} g$	6.6321	4.8319	4.99	4.365
l	0.05595	0.02585	0.02475	0
m	0	0.03122	0.02377	0.01583
NH_4HCO_3	0.0345	0.0305	0.03020	0.0124
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0.00900	0.00893	0.00873	0.00381
$\text{NH}_4\text{OCONH}_2$	0.0177	0.00906	0.00873	0
N	0.516	0.494	0.4749	0.2299
CO	0.261	0.2485	0.23903	0.11518
Carb	0.0736	0.06613	0.05725	0.01583
% Carb	28	26.6	23.9	13.7
N/CO	1.98	1.99	1.99	1.995

Um die Genauigkeit der Nahrungsformeln 44) und 45) zu zeigen, sind auch Rechnungen nach den genauen Formeln 51) und 53) beigefügt.

Aus der Tabelle 6 sieht man u. a. folgendes. Die Nahrungsformel 45) gibt sehr gut brauchbare Werte. Bei den verdünntesten Lösungen beeinflusst die Wahl der Konstanten der Carbamatgleichgewichte, wenn sie nur ungefähr in der durch Gleichung 40) geforderten Beziehung stehen, die Menge der zum Ammoncarbonat gehörenden Molekelarten nur wenig und auch die Gesamtmenge des Carbamats nicht stark; nur die Aufteilung der Carbaminsäure auf freie Säure, Ionen und undissoziiertes Salz ändert sich naturgemäß stark. Selbst für

$(10^{11} k_2 = 1.3).$

$d = 0.0806$	$A = 0.09895$	$A = 0.01$	$A = 0.01$	$d = 0.00956$	$d = 0.00956$
$a = 0.0854$	$B = 0.2098$	$B = 0.02055$	$B = 0.02055$	$a = 0.0101$	$a = 0.01002$
0	0	100	40	40	0
2.3	2.3	0	1.3	1	2.3
53)	51)	—	44)	45)	45)
0.0854	0.08542	0.010220	0.010101	0.0101	0.01002
0.10816	0.10855	0.010104	0.010232	0.01014	0.01030
0.031179	0.0311746	0.041786	0.041747	0.041763	0.041722
0.0806	0.080601	0.009536	0.009556	0.00956	0.00956
0.002389	0.002397	0.032207	0.032265	0.032247	0.00023
2.2796	2.2874	1.779	1.824	1.81	1.850
4.3866	4.37175	5.6198	5.4840	5.53	5.404
0	0	0.032255	0.049153	0.049076	0
0.015832	0.015835	0	0.031255	0.049657	0.032204
0.0124	0.0124	0.03578	0.03575	0.03574	0.035715
0.00380	0.00381	0.03146	0.031466	0.03146	0.031466
0	0	0.04390	0.04202	0.042004	0
0.2294	0.2298	0.02150	0.02146	0.02134	0.02140
0.1151	0.1151	0.01076	0.01076	0.01073	0.010757
0.015832	0.015835	0.032646	0.032372	0.032073	0.032204
13.8	13.8	2.46	2.2	1.93	2.05
1.993	1.996	2.00	1.99	1.99	1.990

Lösungen, die für die gesamte Kohlensäure viertelnormal sind, trifft dies noch einigermaßen zu.

Als zum Rechnen mit $10^{11} k_2 = 6$ übergegangen wurde, konnte durch Probieren ziemlich rasch ermittelt werden, daß nunmehr $k_6 = 0$, $k_7 = 2.7$ zu wählen sei. Hiermit wird nach Gleichung 9) $k_8 = 1458$. Die folgenden Werte (Tabelle 7) sind nach der Näherungsformel 45) gerechnet, wobei d willkürlich gewählt und das zur Herstellung des Verhältnisses $N:CO = 2:1$ nötige a durch Probieren gefunden wurde. Um den Einfluß dieses Verhältnisses auf die Zusammensetzung der Lösung zu zeigen, sind auch einige Zahlenreihen für andere Verhältnisse aufgenommen.

Tabelle 7

Nr.	1	2	3	4
<i>a</i>	1·000	0·9400	0·9350	0·5775
<i>b</i>	3·086	2·465	2·416	1·187
<i>c</i>	0·033600	0·034236	0·034299	0·033606
<i>d</i>	0·6000	0·6000	0·6000	0·4000
<i>e</i>	0·2000	0·1700	0·1675	0·08875
10 ⁵ <i>f</i>	5·554	4·721	4·652	3·697
10 ¹⁰ <i>g</i>	1·801	2·118	2·150	2·705
<i>m</i> = Carb ...	1·620	1·523	1·515	0·6238
NH ₄ HCO ₃ ...	0·309	0·296	0·2944	0·1556
(NH ₄) ₂ CO ₃ ...	0·318	0·270	0·266	0·1151
N.....	6·65	5·76	5·6912	2·774
CO.....	3·047	2·859	2·843	1·3836
% Carb.....	53·2	53·3	53·3	45·1
N/CO.....	2·183	2·015	2·002	2·004

Nr.	10	11	12	13
<i>a</i>	0·01198	0·7520	0·7700	0·7160
<i>b</i>	0·01098	2·375	2·352	1·539
<i>c</i>	0·042020	0·032620	0·032814	0·034213
<i>d</i>	0·0100	0·4470	0·4640	0·4890
<i>e</i>	0·00099	0·1525	0·1530	0·1135
10 ⁵ <i>f</i>	1·650	5·685	5·495	3·868
10 ¹⁰ <i>g</i>	6·061	1·759	1·820	2·585
<i>m</i> = Carb ...	0·033235	0·9076	0·9647	0·9453
NH ₄ HCO ₃ ...	0·03670	0·204	0·213	0·210
(NH ₄) ₂ CO ₃ ...	0·03350	0·198	0·204	0·163
N.....	0·02465	4·635	4·708	3·736
CO.....	0·012354	1·909	1·999	1·921
% Carb.....	2·62	47·5	48·3	49·2
N/CO.....	1·995	2·429	2·355	1·945

[$k_2 = 6 \times 10^{-11}$, Gleichung 45)].

5	6	7	8	9
0·4150	0·2649	0·1262	0·0610	0·06149
0·7365	0·3979	0·1531	0·06213	0·06541
0·033130	0·032465	0·031527	0·049091	0·048704
0·3000	0·2000	0·1000	0·0500	0·0500
0·05750	0·03245	0·0131	0·00550	0·005745
3·195	2·704	2·183	1·833	1·914
3·130	3·698	4·580	5·455	5·223
0·3361	0·1430	0·03408	0·008235	0·008303
0·0998	0·0538	0·01919	0·00690	0·00695
0·0658	0·0340	0·01178	0·00410	0·00422
1·7190	0·9276	0·3561	0·14647	0·15059
0·8595	0·4635	0·17830	0·07482	0·07531
39·1	30·85	19·1	11·0	11·0
2·000	2·001	1·997	1·958	2·000

14	15	16	17
0·7150	0·7430	0·7500	0·0854
1·520	1·652	1·604	0·02355
0·034269	0·034182	0·034441	0·035413
0·4900	0·5020	0·5130	0·0806
0·1125	0·1205	0·1185	0·002400
3·825	4·000	3·850	0·4963
2·614	2·500	2·598	20·15
0·9460	1·007	1·039	0·01859
0·210	0·219	0·225	0·01242
0·1614	0·174	0·174	0·003811
3·714	3·969	3·966	0·14758
1·920	2·023	2·070	0·11836
49·3	49·8	50·2	15·7
1·934	1·962	1·916	1·247

Bei Nr. 3 bis 7, 9, 10 ist $N:CO$ nahezu gleich 2. Man sieht, daß die Alkalinität mit steigender Verdünnung ziemlich stark abnimmt. Der Vergleich von Nr. 6 und 10 (Verdünnung auf das 37·5fache) ergibt eine Abnahme der Hydroxylionenkonzentration um 39%. Durch die Carbamatbildung wird also die Eigenschaft reiner Ammoncarbonatlösungen, daß die Alkalinität von der Verdünnung nur mäßig abhängt, stark beeinträchtigt.

Die Lösungen enthalten einen sehr bedeutenden Bruchteil des Ammoniaks als freies NH_3 . Wenn auch dieser Bruchteil in Lösungen, in denen N/CO wesentlich kleiner als 2 ist, stark abnehmen muß, so kann doch auch ohne Rechnung kein Zweifel sein, daß die gewöhnlichen Ammoncarbonatlösungen genügend freies Ammoniak enthalten, um Carbonate der mit Ammoniak komplexbildenden Metalle auflösen zu können. Selbst bei Nr. 17 ($N:CO = 1·247$) sind noch 16% des Ammoniaks frei.

Vergleich der berechneten Werte mit den beobachteten. Hiefür eignen sich zunächst die Messungen von Fenton bei 20 bis 22° sowie die von Burrows und Lewis bei 25° über den Carbamatgehalt der Lösungen beim Gleichgewicht. Bei beiden Untersuchungen wurde von reinen Ammoncarbamatlösungen ausgegangen; N/CO war daher 2. Aus Berechnungen von der Art der im vorstehenden mitgeteilten für Lösungen mit $N/CO = 2$ konnte man für die experimentell untersuchten Lösungen den als Carbamat vorhandenen Bruchteil durch Interpolation nach $\log CO$ finden; liegen die berechneten Werte nahe genug beieinander, so ist lineare Interpolation zulässig. Die in dieser Weise berechneten Werte sind in der folgenden Tabelle 8 mit den gefundenen zusammengestellt.

Man sieht, daß alle Berechnungen, in denen nicht $k_6 = 0$ gesetzt ist, ein zu starkes Ansteigen des Carbamatgehaltes mit der Konzentration ergeben. Dagegen muß die Übereinstimmung bei $10^{11} k_2 = 6$, $k_6 = 0$, $k_7 = 2·7$ als völlig ausreichend bezeichnet werden. Es kommt da in Betracht, daß die Genauigkeit der Versuche nicht hoch eingeschätzt werden kann.

Tabelle 8.

CO	5.791	1.066	0.5333	0.277	0.1955	0.185	0.138	0.111	0.1067	0.0500
	Prozent Carbatnat									
Gefunden Fenton p. 389	—	40.37	32.65	—	—	—	—	—	14.50	—
» p. 390	—	—	—	25.13	—	20.38	15.53	8.44	—	—
» Burrows—Lewis	60.82	—	—	—	19.2	—	—	—	—	9.9
Berechnet mit $10^{11} k_2 = 1.3$ und										
$k_6 = 157, k_7 = 0$	—	—	—	33	28	28	24	21	21	13
$k_6 = 120, k_7 = 0$	—	48	38	28.5	24	24	20.5	18	17.5	10
$k_6 = 100, k_7 = 0$	—	44	37	28	23	22.5	19	16.5	16.5	9.5
$k_6 = 40, k_7 = 1.3$	—	46	35	28	23	22.5	18.5	16	15.5	9
$k_6 = 40, k_7 = 1$	—	49.1	37.5	26.4	21.4	20.7	17.0	14.5	14.1	7.8
$k_6 = 0, k_7 = 2.3$	—	41.5	32.0	23.3	19.3	18.7	15.6	13.4	13.1	7.8
Berechnet mit $10^{11} k_2 = 6$ und										
$k_6 = 0, k_7 = 2.3$	—	—	26	19	16.5	16	14	13	12.4	8.5
$k_6 = 0, k_7 = 2.7$	61.22	41.8	32.7	24.5	20.2	19.6	15.8	13.8	13.6	8.5
Gefunden—Berechnet	-0.4	-1.4	0	+0.6	-1.0	+0.8	-0.3	-5.4	+0.9	+1.4

1 1 g Carbatnat in 1.5 g Wasser.

2 Extrapoliert.

Der Wert von Fenton für $\text{CO} = 0.111$ steht mit seinem eigenen Wert für $\text{CO} = 0.1067$ im Widerspruch und darf daher völlig außer Betracht bleiben. Die Beobachtungen von Fenton und von Burrows und Lewis stimmen untereinander nur beiläufig überein, wie man insbesondere aus den Zahlen für $\text{CO} = 0.1955$ und 0.185 sieht.

Nicht so gut wie im ganzen ist die Übereinstimmung, wenn man bloß die Versuche von Burrows und Lewis in verdünnterer Lösung betrachtet. Die Rechnung gibt zweifellos ein stärkeres Ansteigen des Carbamatgehaltes mit der Konzentration als diese zwei Versuche von Burrows und Lewis. Diese Unstimmigkeit ist entweder auf einen Fehler in der Analysenmethode oder auf einen in den hier gemachten Annahmen über den Gehalt der Lösungen an undissoziierten Salzen zurückzuführen. Wenn letztere Annahmen ungefähr richtig sind, so sind die Zahlen der genannten Beobachter mit den Dissoziationskonstanten der Kohlensäure und des Ammoniaks nicht verträglich.

Burrows und Lewis haben angenommen, daß in verdünnter Lösung das Quadrat der Carbamatkonzentration in grober Annäherung der dritten Potenz der Carbonatkonzentration proportional sei. Diese Beziehung gibt einen noch langsameren Anstieg der Carbamatkonzentration als ihre Beobachtungen. Aus Gleichung 41) bis 44) ergibt sich, daß überhaupt keine einfache Beziehung zwischen diesen Größen zu erwarten ist. Eine ganz grobe Annäherung für verdünnte Lösungen würde aber, wie schon erwähnt, zu einer anderen Beziehung führen, nämlich zu der, daß die Carbamatkonzentration proportional dem Quadrat der Ammoncarbonatkonzentration ist.

Es mußte ferner geprüft werden, ob die hier angenommenen Konstantenwerte mit der Unbeständigkeit der Carbaminsäure in saurer Lösung verträglich sind. Diese Prüfung habe ich mit Hilfe der Gleichung 47) ausgeführt. Für g wurden die Werte 10^{-5} und 10^{-3} angenommen. Werte von A und a , die zu $\text{N}/\text{CO} = 2$ führen und ungefähr gleiche Gesamtkonzentrationen geben, mußten durch Probieren gefunden werden. So erhielt man:

Tabelle 9.

A	0·1134	0·1155
a.....	0·1876	0·19
b.....	$1·045 \times 10^{-5}$	$1·055 \times 10^{-7}$
c.....	0·1085	0·1154
d.....	0·003255	0·043463
e.....	$5·319 \times 10^{-9}$	$4·482 \times 10^{-13}$
g.....	10^{-5}	10^{-3}
m.....	0·001649	0·041777
C	0·1844	0·1910
N	0·2311	0·2311
CO	0·1156	0·1156
NH ₄ Cl	0·03963	0·04102
NH ₄ HCO ₃	0·002168	0·048299
% Carb.....	1·4	0·015

Beide Zahlenreihen beziehen sich auf eine Lösung von 0·1156 Molen (NH₄)₂CO₃ im Liter, die im reinen Zustand nach Einstellung des Gleichgewichtes nach Tabelle 7 14·5% Carbamat enthält und die mit wechselnden Mengen Salzsäure versetzt ist. Schon der Zusatz von 0·1844 Molen HCl genügt, um die Wasserstoffionenkonzentration 10^{-5} zu erzeugen und den Carbamatgehalt auf 1·4% herabzudrücken, während zur Bindung des im angewendeten Salz enthaltenen Ammoniaks 0·231 Mole nötig sind. Dabei sind noch immer $0·00217 + 0·00325 = 0·00542$ Mole NH₃ (2·3% des Gesamtgehaltes) als NH₄HCO₃ (dissoziiert und undissoziiert) vorhanden. Eine weitere Vermehrung des HCl-Zusatzes um 0·0066 Mole (auf 0·191) gibt die Wasserstoffionenkonzentration 10^{-3} und drängt den Carbamatgehalt auf 0·015% zurück. Somit sind die Werte $k_6 = 0$, $k_7 = 2·7$ geeignet, die Unbeständigkeit der Carbaminsäure in saurer Lösung darzustellen. Diese Unbeständigkeit beruht nach Gleichung 8) darauf, daß in saurer Lösung d sehr klein wird, während a nur mäßig ansteigt, nach Gleichung 9 a) darauf, daß die Verkleinerung von b viel stärker ist als das Anwachsen von c . Dazu kommt dann noch, daß wegen der beschränkten Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser c überhaupt nicht über eine gewisse Grenze wachsen kann.

Ganz anders fällt der Vergleich der hier berechneten Zahlen mit den Versuchen von Buch aus. Diesen Versuchen entsprechen ungefähr die Nummern 11 bis 16 der Tabelle 7. Buch hat durch Dampfdruckmessungen den Gehalt der Lösungen an CO_2 und NH_3 , also c und b ermittelt. Im folgenden sind seine Ergebnisse mit denen meiner Rechnung zusammengestellt.

Tabelle 10.

Nr. 1..	1			2			3		4	
	Gef.	Ber. 13	Ber. 14	Gef.	Ber. 11	Ber. 12	Gef.	Ber. 15	Gef.	Ber. 16
$\text{CO} \dots$	1·91	1·92	1·92	1·91	1·91	2·00	2·0	2·02	2·06	2·07
$\text{N} \dots$	3·73	3·74	3·71	4·61	4·63	4·71	3·97	3·97	3·97	3·97
$10^4 c \dots$	5·31	4·21	4·27	1·37	2·62	2·81	4·05	4·18	5·90	4·44
$b \dots$	0·658	1·54	1·52	1·73	2·38	2·35	0·842	1·65	0·700	1·60

Die Übereinstimmung der c ist mangelhaft, die der b völlig ungenügend. Die kleinen Unterschiede zwischen den N und CO in den gefundenen und berechneten Zahlen können die großen Unterschiede in den b - und c -Werten nicht erklären; das zeigen insbesondere die Fälle, in denen zwei Berechnungen für etwas verschiedene Gesamtkonzentrationen angegeben sind. Diesen Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung glaube ich vorläufig keine Bedeutung beilegen zu sollen; denn die Ergebnisse Buch's sind unwahrscheinlich. Er hebt dies selbst bezüglich des Verhältnisses der NH_3 -Drucke der Lösungen 1 und 2 hervor und gibt auch an, daß die Lösung 1 für die Hydrolysekonstante des NH_4HCO_3 nur ein Achtel des aus den bekannten Dissoziationskonstanten folgenden Wertes liefere. Ganz unwahrscheinlich ist aber auch die von Buch gefundene starke Änderung der Konzentrationen der undissoziierten Molekeln bei geringfügigen Änderungen der Gesamtzusammensetzung der Lösung, z. B. die Verminderung des freien Ammoniaks um 17% und die Vermehrung

¹ Die Nummern sind die der Tabelle 3 von Buch.

der freien Kohlensäure um 46% bei einer Vermehrung des gesamten Kohlensäuregehaltes um nur 3% und bei gleichem Gesamtgehalt an Ammoniak (Lösungen 3 und 4). Die kleineren, von Buch gefundenen Gehalte an freiem Ammoniak würden, wenn sie richtig wären, beweisen, daß ein viel größerer Teil des Ammoniaks auf die undissoziierten Salze entfällt, als den hier gemachten Annahmen und wohl auch den sonstigen Erfahrungen entspricht.

Man kann die Versuche von Buch etwa in folgender Weise berechnen. Die Elektroneutralität erfordert mit Vernachlässigung der Ionen des Wassers $a = d + 2e + l$. Nun soll gesetzt werden $l = \alpha d$. Unter der früher begründeten Annahme, daß das Auftreten der Carbaminsäureionen zu vernachlässigen ist, würde $\alpha = 0$ sein. Diese Annahme, welche sich unter Heranziehung der eingangs dargelegten Annahmen über die Beziehungen zwischen den Konzentrationen der undissoziierten Salze und ihrer Ionen ergeben hat, darf nunmehr nicht gemacht werden, weil eben die Versuche von Buch mit diesen Annahmen nicht verträglich sind. Wohl aber wird man annehmen dürfen, daß α nicht größer als 1 sein wird. Denn nach den vorliegenden Versuchen ist der Carbaminsäuregehalt etwa der Lösung 4 von Buch auf ungefähr 50% zu schätzen. Da man ferner annehmen darf, daß die Carbaminsäure eine sehr schwache Säure ist, so wird der Gehalt an Carbaminsäureionen jedenfalls nicht größer sein als der an HCO_3^- . Ersetzt man nun in der Gleichung für die Elektroneutralität l durch αd , ferner mit Hilfe der Gleichungen 2) bis 5) d und e durch b, c, g , so erhält man

$$k_3 b g^2 / k_1 k_4 c - \alpha - 1 - 2k_2 / g = 0.$$

Aus dieser Gleichung kann man g und damit auch a, d und e ausrechnen, da b und c durch den Versuch gegeben sind. Für die Lösung 4 von Buch erhält man

α	$10^{10} g$	a	b	$10^4 c$	d	e
0	4·247	0·5352	0·700	5·90	0·4168	0·05888
1	5·591	0·7045	0·700	5·90	0·3166	0·03398

Hiedurch sind für die beiden äußersten α -Werte die Anteile festgelegt, die als NH_3 , CO_2 und dissoziierte Salze vorhanden sein müssen. Dann bleibt ein Rest von NH_3 und CO_2 , der in Form undissoziierter Salze und freier undissoziierter Carbaminsäure da sein muß. Das Mengenverhältnis zwischen diesem restlichen NH_3 und CO_2 ergibt dann, welcher Anteil auf die Verbindungen mit zwei Stickstoffatomen in der Molekel [undissoziiertes $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und $\text{NH}_2\text{COONH}_4$] und welche auf die Verbindungen mit einem N (undissoziiertes NH_4HCO_3 und NH_2COOH) entfällt. So erhält man

		Ionisierte Salze			
α	NH ₃	CO ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃	NH ₄ HCO ₃	NH ₂ COONH ₄
0	0·7	0·0359	0·059	0·417	—
1	0·7	0·0359	0·034	0·317	0·317

		Nicht ionisiert	
α	(NH ₄) ₂ CO ₃ +NH ₂ COONH ₄	NH ₄ HCO ₃ +NH ₂ COOH	
0		1·15	0·43
1		0·86	0·53

Die für $\alpha = 0$ berechneten Werte sind ganz unannehmbar. Sie schließen die Voraussetzung in sich, daß keine Carbaminsäureionen da sind; daher kann auch kein undissoziiertes Ammoncarbamats angenommen werden. Die Carbaminsäure, deren Konzentration auf 1·03 zu schätzen ist, müßte also ganz als freie Säure da sein. Es ergibt sich aber für die Summe von Carbaminsäure und Ammonhydrocarbonat 0·43! Das undissoziierte Salz mit zwei N in der Molekel müßte ausschließlich neutrales Ammoncarbonat sein. Es würden also auf 1·15 Mole undissoziiertes Salz nur 0·059 Mole dissoziiertes Salz kommen.

Aber auch $\alpha = 1$ gibt keine befriedigenden Werte. Diese Annahme bedeutet, daß die Konzentration des dissoziierten Ammoncarbamats gleich der des dissoziierten Ammonhydrocarbonats ist. Daher sollen 0·71 Mole Carbaminsäure als undissoziiertes Salz und freie Säure da sein. Würde man annehmen dürfen, daß sie ganz als undissoziiertes Salz da ist, so würden bei einer Gesamt-NH₄-Konzentration 0·70 0·15 Mole undissoziiertes neutrales Ammoncarbonat auf 0·034 Mole dissoziiertes kommen, was immerhin möglich ist. Aber mit der Gegenwart von 0·71 Molen undissoziierte Ammoncarbamats ist die Gegenwart von nur 0·317 Molen des dissoziierten Salzes kaum verträglich. Nimmt man, um dieses Mißverhältnis zu vermeiden, einen Teil der Carbaminsäure frei an, so muß die Menge des undissoziierten neutralen Ammoncarbonats wesentlich größer angenommen werden und kommt dadurch in ein Mißverhältnis zu dem dissoziierten Anteil. Nimmt man z. B. für das undissoziierte Ammoncarbamats die Konzentration 0·32, was noch hoch ist, und daher für die freie Carbaminsäure 0·39 an, so bleiben 0·54 Mole undissoziiertes (NH₄)₂CO₃, was gegenüber dem dissoziierten Anteil zu hoch ist. Man würde also bei einem Teil dieser Ammonsalze Dissoziationsverhältnisse anzunehmen haben, wie sie sonst nur bei Schwermetallsalzen bekannt sind.

Ich halte es daher nicht für wahrscheinlich, daß die Nichtübereinstimmung zwischen Buch's Versuchen und meinen Berechnungen auf der Unrichtigkeit der hier gemachten Annahmen über den Gehalt der Lösungen an undissoziierten

Salzen beruht. Buch nimmt an, daß das Henry'sche Gesetz bei den von ihm verwendeten NH_3 -Konzentrationen nicht zutrifft. Ich kann mich der Vermutung nicht erwehren, daß Fehler der angewendeten Methode eine Rolle gespielt haben.

Versuche zur Bestimmung des freien Ammoniaks in Ammoncarbonatlösungen hat auch Sacher¹ angestellt. Seine Methode bestand einfach darin, daß er bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches titrierte. Bei Ammoniaklösungen erhielt er so, wenn auch schwankende und im Mittel etwas zu hohe, so doch ungefähr richtige Ergebnisse. Die Ammoncarbonatlösungen stellte er durch Versetzen von Ammonhydrocarbonatlösungen mit Ammoniak her. Nach der erwähnten Titrationmethode fand er etwas (um 3 bis 16% bei gleichen Versuchsbedingungen) mehr Ammoniak, als dem zugesetzten freien Ammoniak entspricht. Es liegt auf der Hand, daß dies keine Bestimmungsmethode für freies Ammoniak in Carbonatlösungen ist; denn durch Zusatz der Titriersäure verschiebt sich das Gleichgewicht. Die Titration sagt nur etwas über den Zustand der Lösung beim Verschwinden des Ammoniakgeruches und ist dann bestenfalls eine Methode, um Lösungen von nahe bei Null liegendem Ammoniakdruck aufzusuchen. Gleichheit der Ammoniakdrucke beim Titrationsendpunkt kann nicht behauptet werden, da die Methode hierfür aus Gründen, deren Anführung kaum nötig ist, viel zu ungenau ist. Das beweisen übrigens schon die Schwankungen in den Ergebnissen.

Die von Sacher verwendete Lösung enthielt im Liter 0.115 Mole NH_4HCO_3 und außerdem 0.0882 Mole NH_3 . Dem entspricht $N = 0.203$, $\text{CO} = 0.115$, $N/\text{CO} = 1.76$. Die Zusammensetzung einer solchen Lösung kann man mit Hilfe der Tabelle 3 in folgender Weise ermitteln. Durch Interpolation aus den CO-Werten kann man den der Lösung entsprechenden A' -Wert finden, der eventuell durch Probieren zu verbessern ist. Für diesen A' -Wert kann man die Zusammensetzung der Lösung und daher auch N/CO für $\alpha = 1.75$ und $\alpha = 2$ durch Interpolation schätzen und hat dann durch Interpolation jenes α aufzusuchen, welches den richtigen N/CO -Wert gibt. Für die Sacher'sche Lösung wird $A' = 0.093$, $\alpha = 1.8645$, woraus durch Interpolation aus der Tabelle 3 $b/A = 0.791$, $b = 0.0736$ folgt. Es ist also nicht das ganze frei zugesetzte Ammoniak in freier Form vorhanden. b würde

¹ Chemikerzeitung (Cöthen), 37, 1222 (1913).

sich noch verkleinern, wenn die Carbamatbildung berücksichtigt würde oder wenn behufs Darstellung der Versuche von Buch die Annahmen so abgeändert würden, daß ein kleinerer Gehalt an freiem Ammoniak herauskäme. Die Konzentration des freien Ammoniaks im Gemisch ist daher jedenfalls kleiner als die, welche in freier Form zugesetzt wurde, entgegen der Annahme von Sacher.

Zusammenfassung.

Es werden die Ursachen der lösenden Wirkung von Ammoncarbonatlösungen auf Carbonate besprochen. Daran anschließend wird eine Berechnung der Zusammensetzung von Ammoncarbonatlösungen für beliebige Verhältnisse von CO_2 und NH_3 und bei Gegenwart des Anions einer starken Säure, die als völlig dissoziiert betrachtet werden darf, unternommen. Die Rechnung wird in einer bisher noch nicht angewendeten Art geführt. Zuerst werden die Beziehungen zwischen den durch Dissoziation und Hydrolyse entstehenden Molekelarten entwickelt, die sich immer richtig berechnen lassen, da hier die Unsicherheit hinsichtlich der Dissoziation der starken Elektrolyte keine Rolle spielt. Dann werden aus den Konzentrationen dieser Molekelarten die Konzentrationen der undissoziierten Salze unter der Annahme geschätzt, daß diese Konzentrationen durch die zugehörigen Ionenprodukte bestimmt werden, und zwar bei Salzen von gleichem Bau der chemischen Formel (also einerseits bei binären, andererseits bei ternären Salzen) in gleicher Weise. Als Normalelektrolyte für diese Schätzungen werden KCl und BaCl_2 gewählt. Diese Art der Rechnung hat den Vorteil, daß andere Annahmen über den Gehalt an undissoziierten Salzen jederzeit eingeführt werden können, dafür aber den Nachteil, daß man nicht unmittelbar die Zusammensetzung einer Lösung von gegebenem Gesamtgehalt berechnen kann. Vielmehr ist man genötigt, jene Ausgangswerte der Rechnung, welche zu der gewünschten Gesamtzusammensetzung führen, durch Probieren zu finden oder die Zusammensetzung solcher Lösungen durch Interpolation aus vorher berechneten Tabellen zu ermitteln.

Es werden sowohl Näherungsformeln als strenge Formeln abgeleitet. Die Näherungsformeln erweisen sich in den geprüften Fällen als so genau, daß die Anwendung der rechnerisch

unangenehmen strengen Formel entbehrlich ist. Die Formeln werden entwickelt für Ammoncarbonatlösungen, und zwar sowohl für den Fall, daß sie carbamatfrei sind, als auch für den, daß das Carbaminsäuregleichgewicht sich eingestellt hat, ferner auch für die Hydrolyse binärer Elektrolyte. Diese Formeln eignen sich auch zur Berechnung der Zusammensetzung der sogenannten Puffermischungen.

Es wird gezeigt, daß die Unabhängigkeit des Hydrolysegrades und damit auch des Wasserstoff- und Hydroxylionengehaltes von der Verdünnung bei Salzen aus schwachen Säuren und Basen, die aus der üblichen näherungsweise Behandlung dieses Falles folgt, nicht streng gilt. Streng gilt sie bei binären Elektrolyten nur, wenn die Säure und die Base gleiche Dissoziationskonstante haben. Dann ist die Lösung bei jeder beliebigen Konzentration neutral. In allen anderen Fällen ist die Unabhängigkeit der Hydrolyse von der Verdünnung ein nur bei unendlicher Verdünnung streng richtiges Grenzgesetz. Es gilt um so weniger genau, je mehr das Verhältnis zwischen Säure und Base in den auftretenden undissoziierten Salzen von dem Gesamtverhältnis zwischen Säure und Base in der Lösung abweicht. Daher gilt es bei binären Elektrolyten weniger genau, wenn Säure und Base in der Lösung nicht in äquivalenten Mengen enthalten sind.

Größere Abweichungen treten bei neutralen ternären Salzen auf, da die in ihren Lösungen auftretenden undissoziierten Salze überwiegend das saure Salz enthalten. Daher ändert sich der Hydroxylionengehalt in carbamatfreien Lösungen von neutralem Ammoncarbonat ziemlich stark und noch stärker in denen, in welchen sich das Carbonat-Carbamatgleichgewicht eingestellt hat. Bei Lösungen, die ungefähr dem Ammonhydrocarbonat entsprechen, sind die Änderungen geringer und kann der unerwartete Fall eintreten, daß die alkalische Lösung durch Verdünnen stärker alkalisch wird.

Aus den vorliegenden, auf 20 bis 25° bezüglichen Versuchen wird die Konstante des Carbonat-Carbamatgleichgewichtes abgeleitet. Die Versuche lassen sich nur durch die Annahme darstellen, daß die Carbaminsäure fast ausschließlich als freie undissoziierte Säure auftritt, also ihr Ammonsalz

fast völlig hydrolysiert ist. Nimmt man einen erheblichen Gehalt an Carbaminsäureionen an, so ergibt die Rechnung ein stärkeres Ansteigen des Carbaminsäuregehaltes mit steigender Konzentration als der Versuch. Die Gleichgewichtskonstante hat ungefähr den Wert $2 \cdot 7 [\text{NH}_4^+][\text{HCO}_3^-] = [\text{NH}_2\text{COOH}]$. Hiemit lassen sich die vorliegenden Versuche über das Carbonat-Carbamatgleichgewicht ausreichend darstellen. Dieser Wert steht auch mit der Tatsache im Einklang, daß die Carbaminsäure in saurer Lösung zerfällt. Mit den Versuchen von Buch über den CO_2 - und NH_3 -Druck von Ammoncarbonatlösungen steht dieser Wert zusammen mit den bekannten Dissoziationskonstanten der Kohlensäure und des Ammoniaks nicht im Einklang. Diese Abweichung ist unbedenklich, weil die Versuche von Buch nicht frei sind von inneren Unwahrscheinlichkeiten. Die Versuche von Sacher sind nicht geeignet, über den Gehalt der Ammoncarbonatlösungen an freiem Ammoniak Aufschluß zu geben.

Die Zusammensetzung von Ammoncarbonatlösungen wird durch mehrere Zahlenbeispiele erläutert.
