

ÜBER DAS SYSTEM: WASSER-KOHLensäURE-AMMONIAK (SCHLUSS).

Von Ernst Jänecke und Erich Rahlfs.

Zur Ergänzung früherer Arbeiten über das System Wasser-Kohlensäure-Ammoniak¹⁾ wurden die beiden ternären Systeme Biuret-Ammoniumcarbonat-Harnstoff und Biuret-Dicyandiamid-Harnstoff und das binäre System Biuret-Ammoniak untersucht. Die Zugehörigkeit dieser Systeme zu den früher beschriebenen ist aus Fig. 3 leicht zu erkennen. Biuret läßt sich vom Harnstoff durch Fortnahme von Ammoniak ebenso ableiten, wie z. B. Harnstoff vom Ammoniumcarbamat durch Fortnahme von Wasser.

Wie in dem früher untersuchten Teil des Systems Wasser-Kohlensäure-Ammoniak überlagern sich auch hier Systeme verschiedener Stabilität. Die Systeme Biuret-Harnstoff und Harnstoff-Ammoniak werden z. B. von dem System Biuret-Ammoniak überlagert, ohne daß bei den Versuchstemperaturen Umwandlungen von Stoffen eines Systems in solche der beiden anderen Systeme wahrzunehmen gewesen wären.

Die Versuchsergebnisse sind in den Figuren 1 und 2 in Gewichtsprozenten wiedergegeben. Die Zusammensetzung jedes untersuchten Gemisches kann in Prozenten $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ ausgedrückt werden, wobei jedoch zu beachten ist, daß bei allen Gemischen, die oberhalb der Geraden Ammoniak-Ammoniumcarbamat-Kohlenstoffdioxid liegen, das Wasser einen negativen Wert besitzt¹⁾. Die in den Tabellen angegebenen Zahlen für Gesamt-Ammoniak bedeuten dementsprechend den Ammoniakgehalt, wie er sich aus den Komponenten der Gemische berechnen läßt. Für Tabelle 1 z. B. das Ammoniak, das im Biuret enthalten ist, vermehrt um das Ammoniak, das als solches zugesetzt wurde. Die Fig. 1 wurde unter Benutzung dieser Zahlen gezeichnet. Die Abszisse der Fig. 1 ist, wie ein Vergleich mit Fig. 3 zeigt, eine Projektion der Geraden Ammoniak-Biuret auf die Grundlinie Wasser-Ammoniak dieser Figur.

Im System Biuret-Ammoniak wurden Löslich-

keitsbestimmungen ausgeführt, die zu dem Löslichkeitsbild (Fig. 1) führten. Es ist zu ersehen, daß es eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ gibt, die gerade noch einen kongruenten Schmelzpunkt von 119° hat. Sie kann daher unterhalb 119° Bodenkörper gesättigter Lösungen sein; oberhalb 119° ist Biuret Bodenkörper.

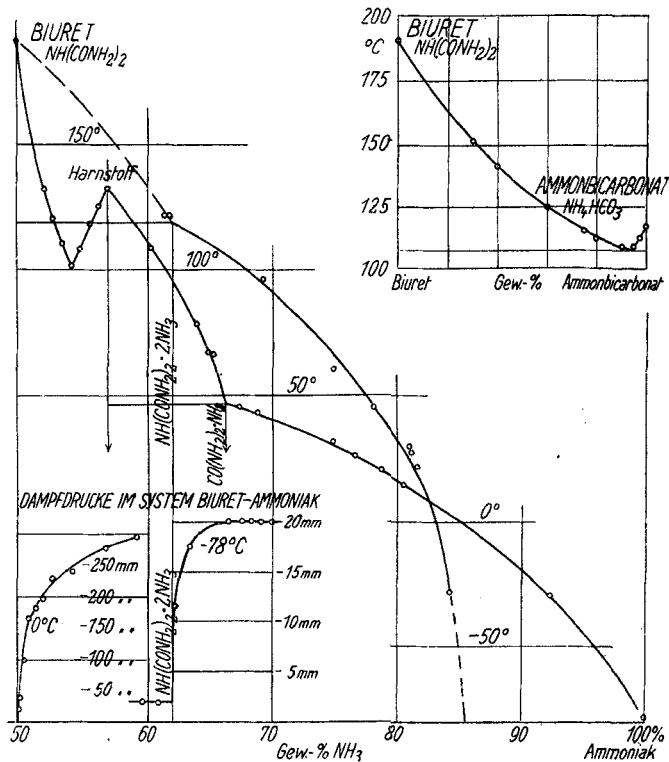


Fig. 1.

Tabelle 2.

Biuret — Ammoniak — Dampfdruckisothermen.
Einwage = 932 mg Biuret.

mg NH_3	Gewichtsprozente		p mm	°C
	$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	Gesamt NH_3		
631,8	59,6	69,9	20,0	-78° C
591,8	61,2	69,1	20,0	
551,8	62,8	68,3	20,0	
511,8	64,5	67,5	20,0	
471,8	66,4	66,5	20,0	
351,8	72,6	63,4	17,5	0° C
311,8	74,9	62,2	11,5	
271,8	77,4	60,9	2,0	
231,8	80,1	59,6	2,0	
222,0	80,8	59,2	295,0	
156,0	85,7	56,7	277,0	
90,0	91,2	54,0	240,0	
56,2	94,3	52,4	230,0	
41,5	95,7	51,7	194,0	
29,6	96,9	51,1	182,0	
17,8	98,1	50,5	164,0	
10,5	98,9	50,1	97,0	
5,9	99,4	49,8	39,0	
4,4	99,5	49,7	21,0	

Tabelle 1.

Biuret — Ammoniak — Löslichkeitstemperaturen.
Bodenkörper: Bi = $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$, A = $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Gewichtsprozente		°C	Bodenkörper
$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	Gesamt NH_3		
31,0	84,3	-28	A
36,3	81,7	+22	A
37,2	81,2	28	A
37,7	81,0	30	A
43,5	78,1	45	A
49,7	74,9	60	A
61,1	69,2	96	A
75,7	61,8	121	Bi
76,7	61,3	121	Bi

¹⁾ Ztschr. Elektrochem. 35, 716 (1929) u. 36, 645 (1930).

Die Dampfdruckmessungen in Tabelle 2 sind in Fig. 1 unten links wiedergegeben. Sie bestätigen durch die sprunghaften Änderungen des Dampfdruckes das Vorhandensein der Verbindung $NH(CONH_2)_2 \cdot 2NH_3$ und zeigen außerdem, daß eine Verbindung mit weniger Ammoniak nicht auftritt. Die Dampfdruckisotherme bei $-78^{\circ}C$ fällt von 20 mm, dem Dampfdruck der gesättigten Lösung, sprunghaft auf 2 mm, den Zersetzungsdruck des Ammoniakates bei dieser Temperatur. Die gesättigte Lösung enthält bei -78° etwa 28% Biuret, entsprechend 15% NH_3 der Figur. Die Isotherme von 0° fällt, wie die Figur zeigt, vom Zersetzungsdruck des Ammoniakates, der bei dieser Temperatur über 300 mm beträgt, kontinuierlich bis zum Druck Null des reinen Biurets.

Tabelle 3.

Biuret — Harnstoff — Schmelztemperaturen.
Bodenkörper: Bi = $NH(CONH_2)_2$, H = Harnstoff.

Gewichtsprozent		°C	Bodenkörper
$NH(CONH_2)_2$	Gesamt NH_3		
10	56,1	125	H
20	55,3	118	H
30	54,6	108	H
40	53,9	101	Bi
50	53,2	110	Bi
60	52,4	120	Bi
70	51,7	132	Bi
100	49,5	190	Bi

Das System Biuret-Harnstoff, und das früher schon beschriebene System Harnstoff-Ammoniak¹⁾ wurden in Fig. 1 mit hineingezeichnet, um die gegenseitige Überlagerung dieser Systeme zu zeigen. Der Zeichnung nach ist oberhalb $8^{\circ}C$ das System Biuret-Ammoniak das stabilere, während unterhalb dieser Temperatur das System Harnstoff-Ammoniak stabiler ist.

Die Versuchsdaten im System Biuret-Ammonbicarbonat führten zu der Darstellung der Fig. 1 oben rechts. Dieses System hat ein Eutektikum bei $107^{\circ}C$ bei einem Gehalt von 7% Biuret.

Tabelle 4.

Biuret — Ammonbicarbonat — Schmelztemperaturen.

Bodenkörper: Bi = $NH(CONH_2)_2$,
B = NH_4HCO_3 .

Gewichtsprozent	°C	Bodenkörper
$NH(CONH_2)_2$		
0	117	B
2,5	112	B
5,0	109	B
10,0	109	Bi
20,0	112	Bi
25,0	115	Bi
40,0	124	Bi
60,0	141	Bi
70,0	151	Bi

¹⁾ l. c. Seite 649.

Tabelle 5.

Biuret — Harnstoff — Ammonbicarbonat — Schmelztemperaturen.

Bodenkörper: Bi = Biuret, H = Harnstoff,
B = Ammonbicarbonat.

Gewichtsprozent		°C	Bodenkörper
$NH(CONH_2)_2$	NH_4HCO_3		
36	10	102	Bi
32	20	99	Bi
28	30	99	Bi
24	40	99	Bi
20	50	100	Bi
16	60	100	Bi
27	10	96	H
24	20	84	H + Bi
15	50	90	Bi
12	60	92	Bi
9	70	92	Bi
6	80	94	B
18	10	103	H
16	20	90	H
14	30	77	H
12	40	79	Bi
10	50	82	Bi
8	60	84	Bi + B
6	70	93	B
4	80	98	B
9	10	111	Bi
8	20	97	Bi
7	30	84	Bi
6	40	73	B
5	50	80	B
4	60	88	B
3	70	96	B

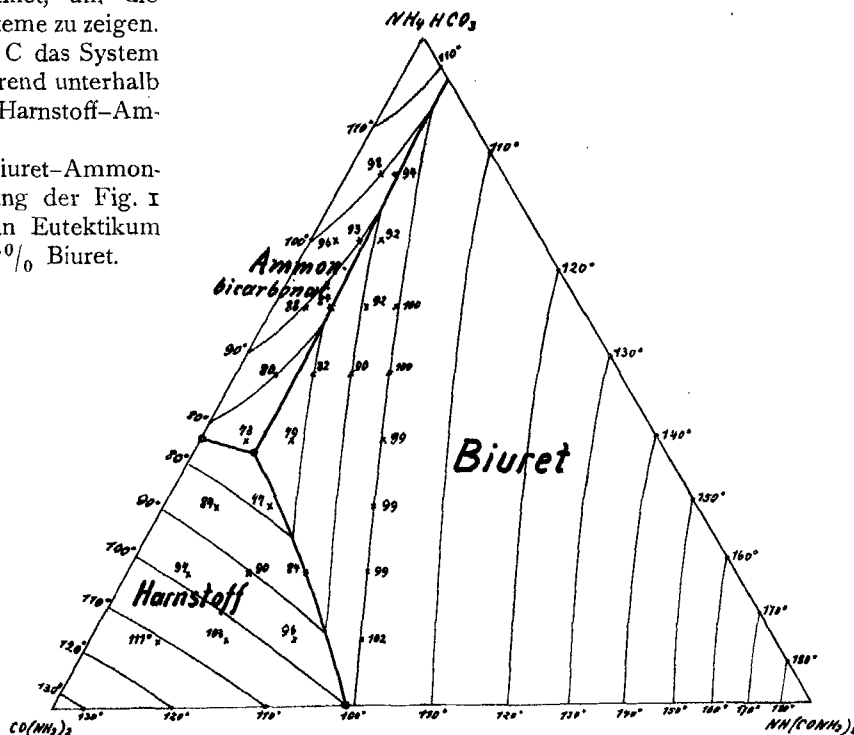


Fig. 2.

Biuret-Harnstoff-Ammonbicarbonat. Gew.-%.

In der Fig. 2 ist das Schmelzbild des ternären Systems Biuret-Harnstoff-Ammonbicarbonat wiedergegeben, das drei binäre Eutektika enthält und ein ternäres bei etwa 70°C und 8% Biuret, 54% Harnstoff und 38% Ammonbicarbonat. Das Grenzsystem Harnstoff-Ammonbicarbonat wurde bereits früher beschrieben¹⁾.

Von dem benachbarten ternären System Biuret-Harnstoff-Dicyandiamid konnten nur die beiden binären Grenzsysteme Biuret-Harnstoff und Harnstoff-Dicyandiamid²⁾ untersucht werden, da bei allen Gemischen aus Biuret und Dicyandiamid und bei allen ternären Gemischen Zersetzung eintrat, ehe der Schmelzpunkt erreicht war. Die Lage der Zweisalzlinien und der Schmelzisoothermen konnte jedoch mit Hilfe der Nachbarsysteme ziemlich gut konstruiert werden.

In Fig. 3 wurden die beiden ternären Systeme im Zusammenhang mit den früher beschriebenen dargestellt. Es zeigt sich, daß das frühere Bild durch sie harmonisch ergänzt wird; die Zweisalzlinien und die Schmelzisoothermen gehen kontinuierlich von den Nachbarsystemen in die genannten über. Nach Fig. 3³⁾ liegt das Ausscheidungsgebiet von Ammoncarbonat bei Lösungen mit hohem Ammoniakgehalt und wird unterhalb 46° von dem Ausscheidungsgebiet des Ammoncarbamats begrenzt. Im Gebiet des Ammoncarbonats können aber metastabile Lösungen mit Carbamat als Bodenkörper hergestellt werden. Schüttelt man Ammoncarbammat mit Ammoniaklösungen bei 0° , so läßt sich aus den Zahlenwerten eine Löslichkeitskurve $a' b' c$ konstruieren, die in die Kurve cd für stabile Carbamatlösungen übergeht. (Der Punkt c ist um ein geringes nach oben verlegt.) Die Tabelle 6 (s. S. 12) gibt die untersuchten Gemische wieder.

Versuche 1, 3 und 5 wurden 24 Stunden, Versuche 2, 4 und 6 48 Stunden geschüttelt. Die Zusammensetzung der Lösungen wurde aus der Bodenkörpermenge und den angewandten Gemischen berechnet.

Wie die Figur 4 zeigt, sind diese Lösungen in bezug auf Carbonat als Bodenkörper stark übersättigt. Die Lösungen sind gleichwohl tagelang haltbar und scheiden erst allmählich das Carbonat aus. Noch haltbarer sind die

metastabilen Lösungen von Harnstoff in Ammoniakwasser. Die Löslichkeit ist hier, wie die Fig. 4 ($a'' b'' c''$) zeigt, noch erheblich größer als $a' b' c'$. Auch mit Wasser ohne Ammoniakzusatz lassen sich metastabile Lösungen von Ammoncarbammat herstellen. Werden 100 g Ammoncarbammat mit 135 cm^3

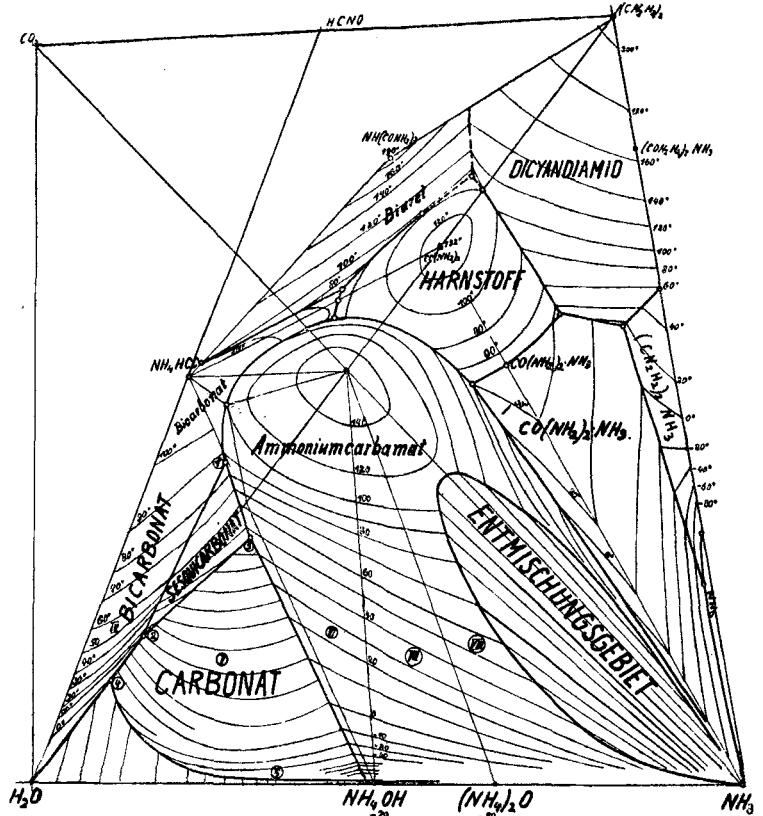


Fig. 3.

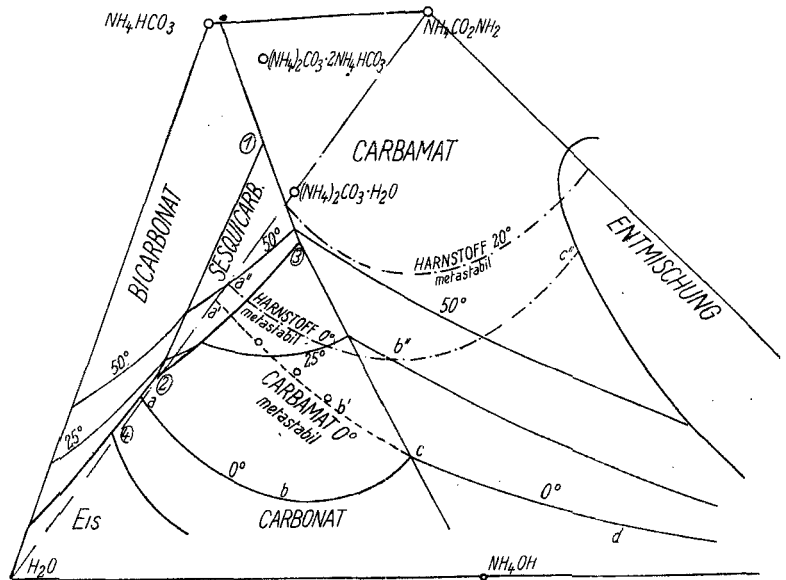


Fig. 4.
Metastabile Lösungen.

¹⁾ l. c. S. 648.

²⁾ l. c. S. 651.

³⁾ Die Gerade $\text{NH}_3 - \text{HCNO}$ ist durchzuzeichnen und geht durch $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$.

Tabelle 6.
Ammoncarbamat — Ammoniak — Wasser (metastabil).
Löslichkeit bei 0° C.
50 g NH₄CO₂NH₂.

	Angewandt		Bodenkörper gNH ₄ CO ₂ NH ₂	Gewichtsproz. in Lösung	
	gH ₂ O	gNH ₃		CO ₂	NH ₃
1.	59,3	7,7	2,3	23,5	24,9
2.	59,3	7,7	1,5	23,8	25,0
3.	63,6	15,4	4,0	20,9	28,4
4.	63,6	15,4	4,3	20,8	28,4
5.	70,3	24,7	3,6	18,6	31,8
6.	70,3	24,7	3,4	18,7	31,8

Wasser bei 0° geschüttelt, so löst sich dieses für einige Stunden vollständig auf. Mit 120g Wasser geschüttelt, erhält man nach einem Tag 30 g, nach

2 Tagen 68 g Bodenkörper, der mikroskopisch leicht als Carbonat festgestellt werden kann. Wird die Lösung bei 20° weiter geschüttelt, so verringert sich der Bodenkörper, und der übrigbleibende feste Anteil besteht vollständig, wie das Mikroskop zeigt, aus Ammonsesquicarbonat. Dieses entspricht den früheren Untersuchungen: die Gerade H₂O — NH₄CO₂NH₂ liegt bei Temperaturen unterhalb etwa 10° in dem Gebiete vom Carbonat, oberhalb vom Sesquicarbonat. Aus Ammoncarbamat läßt sich auf diese Weise bequem Sesquicarbonat herstellen.

Mit diesen Untersuchungen soll das Studium des Systems H₂O—CO₂—NH₃—(C₃N₄) zunächst abgeschlossen werden. Stellt man die Ergebnisse durch ein Quadrat dar, wie dieses kürzlich angegeben wurde (Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 1931, 196, 343), so erhält man die Fig. 5. Diese bezieht sich nicht mehr auf Gewichtsprozent CO₂ + NH₃ (± H₂O), sondern auf molekulare Verhältnisse. Von den nicht untersuchten Teilen ist das Gebiet CO₂—HCNO—H₂O von Interesse. Wir gedenken dieses, sobald es möglich ist, näher zu untersuchen. Es wird durch Schichtenbildung (Schmelzen von CO₂·6H₂O) und hohe Schmelzdrucke ausgezeichnet sein. Auch kritische Erscheinungen werden die Untersuchung erschweren.

Zusammenfassung.

Eine genaue Untersuchung der Systeme Biuret—Harnstoff—Ammonbicarbonat (bzw. Dicyandiamid) führte zur Ergänzung früherer Untersuchungen im System H₂O—CO₂—NH₃—(C₃N₄). Es wurden Dampfdruckmessungen und Löslichkeitsbestimmungen gemacht. Neu gefunden wurde eine Ammoniakverbindung des Biurets: NH(CONH₂)₂·2NH₃. Vom Ammoncarbamat wurde für 0° die metastabile Löslichkeitskurve in Wasser und nicht zu konzentrierten Ammoniaklösungen bestimmt. Die Ergebnisse wurden in Figuren und Tabellen niedergelegt.

Oppau, Forschungslaboratorium d. I. G. Farbenindustrie.

(Eingegangen am 27. August 1931.)

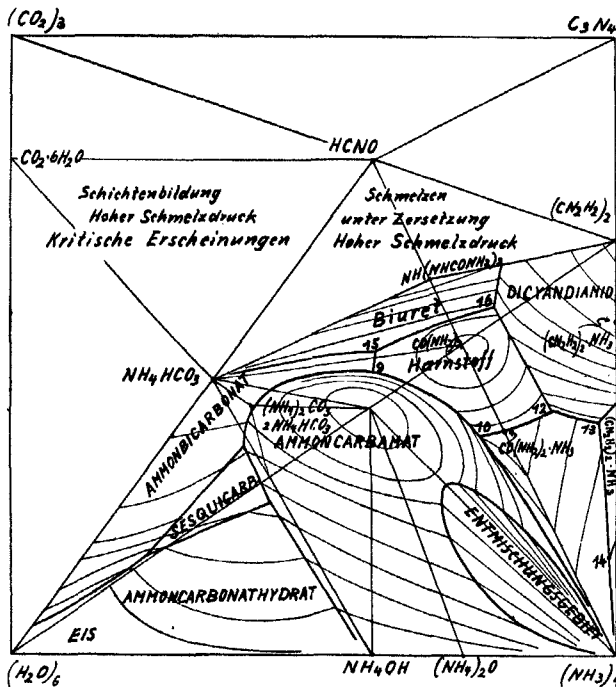


Fig. 5.

Gesamtbild des Systemes (± H₂O)—CO₂—NH₃ dargestellt

im Quadrat $O_6 \times N_4$.

ÜBER DEN WASSERSTOFFEFFEKT.

Von F. Tödt.

In mehreren Veröffentlichungen wurde von Wolf in dieser Zeitschrift ein Effekt beschrieben, der darin besteht, daß Neutralsalz enthaltende Pufferlösungen, die mit einer Wasserstoffelektrode in Berührung sind, sauer werden, wenn man eine Zeitlang Wasserstoff einleitet (Ztschr. Elektrochem. 37, 619 bis 623 (1931); 36, 803 bis 807 (1930). Eine Deutung dieses „Wasserstoffeffektes“, der im Hinblick auf die Zuverlässigkeit der als Standard-

methode geltenden elektrometrischen p_H-Messung mit der Wasserstoffelektrode von Bedeutung ist, ist bisher nicht gelungen. Landt (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1930, 969) machte auf den Zusammenhang zwischen dem Wolfschen Wasserstoffeffekt und den Beobachtungen von Kōlthoff und Kameda aufmerksam, die ebenfalls ein Sauerwerden von Lösungen, die unter Wasserstoffeinleiten mit einer platinieren Platin-elektrode in Be-