

Luft der Einwirkung der hygroscopischen Substanzen überliess. Ich glaubte dadurch mit grösserer Sicherheit den Unterschied gleichzeitig wirkender Substanzen in der Anziehung zum Wasserdampf erkennen zu können, während ich freilich darauf verzichten musste, die Menge des bei den Absorptionsmitteln in einem bestimmten Raume zurückbleibenden Wasserdampfs dem Gewichte nach festzustellen. Die bei der Untersuchung verwandten Absorptionsmittel waren Phosphorsäureanhydrit, Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,84, Kali, Natron und Chlorcalcium, und es sollte namentlich entschieden werden, ob das eine oder andere stärker hygroscopisch wäre.

Ueber die gesättigten Lösungen von Natron, Kali und Chlorcalcium hatte ich bereits früher¹⁾ angegeben, dass dieselben in der hier angegebenen Reihenfolge eine Zunahme in der Dampfspannung zeigen, während die Kontraktionen bei ihrer Bildung aus Wasser und fester Substanz in derselben Folge abnehmen.

Da bei den stark hygroscopischen Substanzen, wenn sie nur wenig Wasser enthalten, die Dampfspannung dieses Wassers eine ganz geringe ist, so mussten die Versuche zum Theil sehr lange fortgesetzt werden, bis mit Sicherheit behauptet werden konnte, dass die eine oder andere das Wasser fester bindet.

Phosphorsäureanhydrit und concentrirte Schwefelsäure. In einer durch Quecksilber abgesperrten Atmosphäre hatte in 102 Tagen bei einer Durchschnittstemperatur von ungefähr 11° C. das Anhydrit 1 Milligramm, die Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Milligramm zugenommen. Diese Zunahme muss dem in den absperrenden kleinen Glaszylinder eingedrungenen Wasserdampf zugeschrieben werden, welcher demnach von der Phosphorsäure lebhafter aufgenommen wurde. Dass wegen verschiedener Spannkraft des Wasserdampfes letzterer von der Schwefelsäure an die Phosphorsäure abgegeben wäre, ist wegen der im Verhältniss zu der langen Dauer des Versuchs geringen Gewichtsveränderung beider Absorptionsmittel nicht wahrscheinlich, und jedenfalls ist der Unterschied in der Spannkraft des Wasserdampfs verschwindend klein.

Phosphorsäureanhydrit und Kalihydrat. In einer zugeschmolzenen Glasröhre befanden sich zwei einerseits offene Glasröhren mit den beiden Absorptionsmitteln, das Kalihydrat war bei Rothglühhitze entwässert und dann mit 2.6 pCt. Wasser versetzt, doch so, dass nach der offenen Seite eine Schicht von entwässertem Kali das andere bedeckte. Trat nun durch diese Schicht hindurch Wasserdampf aus, so war seine Spannkraft beim Kalihydrat unzweifelhaft grösser als bei der Phosphorsäure. Der Versuch dauerte in einem auch während des Winters nicht geheizten Zimmer 340 Tage, die

¹⁾ Abhandlung des natnrwissenschaftlichen Vereins, Bremen, 1879, 845.

Röhre mit Kali hatte ihr Gewicht nicht geändert, die andere war fast 1 mg schwerer geworden. Auch hier war demnach dem Kali kein Wasser entzogen. Festes Kali von grösserem Wassergehalt als der Formel $2\text{KHO} + \text{H}_2\text{O}$ entspricht, nämlich von $19\frac{1}{2}$ pCt., verlor während des Sommers in 136 Tagen 22 mg von seinem Gewicht an das Anhydrit.

Phosphorsäureanhydrit und Natronhydrat. Beim Ab-sperren über Quecksilber verlor Natronhydrat mit 4.4 pCt. Wasser an Phosphorsäure in 78 Tagen, vom April bis Juni, 4 mg.

Phosphorsäureanhydrit und Schwefelsäure mit Chlorcalcium. Chlorcalcium von der Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ würde 14 pCt., von der Formel $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $24\frac{1}{2}$ pCt. Wasser enthalten, und es wurde deshalb wasserärmeres Salz verwandt. An concentrirte Schwefelsäure gab ein solches mit 5.6 pCt. Wasser in 77 Tagen bei einer Durchschnittstemperatur von ungefähr 15°C 6 mg ab, ein anderes mit 8 pCt. Wasser in 111 Tagen während des Sommers an Phosphorsäure 11 mg. Dem Chlorcalcium wird also durch beide Säuren Wasser entzogen.

Aetzkali und Aetznatron. Natronhydrat mit 1.8 pCt. Wasser verlor in 136 Tagen vom März bis August an Kali 5 mg. In einem anderen Falle verloren 0,743 g Natron mit $11\frac{1}{2}$ mg oder $1\frac{1}{2}$ pCt. Wasser in 341 Tagen 11 mg, also die ganze Wassermenge an 0.347 g Kali mit $3\frac{1}{2}$ pCt. Wasser. Die Röhre mit Kali war dabei beinahe 12 mg schwerer geworden, so dass die Gewichtsveränderungen gut übereinstimmten. In beiden Röhren war eine Schicht von ganz entwässertem Alkali oben aufgelegt. Aetznatron kann demnach durch Aetzkali in einer zugeschmolzenen Glasröhre ganz entwässert werden. Die festen Alkalien zeigen also in der Anziehung zum Wasser gerade die umgekehrte Reihenfolge im Vergleich zu ihren gesättigten Lösungen.

Kalihydrat und Chlorcalcium. Aetzkali mit 2.2 pCt. Wasser entzog einem Chlorcalcium mit 3 pCt. Wasser in 346 Tagen 6 mg Wasser.

Natronhydrat und Chlorcalcium. Aetznatron mit 3.4 pCt. Wasser in einer Glasröhre mit Chlorcalcium von 9 pCt. Wassergehalt eingeschlossen, wurde in 136 Tagen 1 mg schwerer, während das Chlorcalcium $1\frac{1}{2}$ mg verloren hatte. Die Spannkraft des Wasserdampfes ist demnach für beide nicht wesentlich verschieden.

Um einen Anhalt zu haben über den in diesen Versuchen wirk-samen Unterschied in der Spannkraft des Wasserdampfes, wurde zunächst in dem Versuche mit Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrit die Röhre mit dem absorbirenden Anhydrit, welches in 111 Tagen 11 mg schwerer geworden war, gleich nach dem Herausnehmen aus

der zngeschmolzenen Glasröhre eine Stunde lang an die freie Luft gelegt und dabei die Spannkraft des in der letzteren vorhandenen Wasserdampfes zu 10 mm Quecksilber bestimmt. Während der einen Stunde nahm das Anhydrit 4 mg Wasser auf, in 111 Tagen, der Zeit des Versuchs, wären das 10656 mg und es würde sich daher für den absorbirten Wasserdampf innerhalb der zugeschmolzenen Glasröhre eine Spannkraft von 0.01 mm Quecksilber ergeben, wenn man voraussetzen darf, dass die Absorption der Dampfspannung in diesem Fall proportional ist. Dabei wäre die gefundene Zahl noch als ein Maximum anzusehen, weil die Phosphorsäure in der Glasröhre nahe an der Oeffnung bei der schnellen Aufnahme von 4 mg Wasser bald in der obersten wasserreicheren Schicht schwächer absorhirt. Das Kalihydrat, welches von dem Chlorcalcium in 346 Tagen 6 mg Wasser aufgenommen hatte, zeigte nachher in einer Atmosphäre von 5.3 mm Dampfspannung, auf 24 Stunden berechnet, eine Zunahme von 10 mg, so dass unter der gleichen Voraussetzung von dem Druck proportionaler Absorption, die Differenz in der Dampfspannung über Kali und Chlorcalcium 0.009 mm Quecksilber betragen würde, also etwas weniger als für Phosphorsäure und Chlorcalcium.

Die Resultate der Arbeit können in Folgendes zusammengefasst werden:

1) Für gesättigte Lösungen findet man in derselben Reihenfolge Natron, Kali und Chlorcalcium eine Zunahme in den Dampfspannungen und eine Abnahme in den Kontraktionen.

2) Phosphorsäureanhydrit, concentrirte Schwefelsäure und entwässertes Kalihydrat zeigen in der Anziehung zum Wasser keinen wesentlichen Unterschied.

3) Aetznatron und Chlorcalcium von geringem Wassergehalt unterscheiden sich von einander nur wenig in der Anziehung zum Wasser, aber sie binden es nicht so fest als Phosphorsäure oder Kali.

4) Natronhydrat kann durch Absperren mit Kalihydrat vollständig entwässert werden.

5) Der Unterschied in der Spannung des Wasserdampfes über dem Anhydrit der Phosphorsäure und fast wasserfreiem Chlorcalcium beträgt nur einen kleinen Bruchtheil eines Millimeters Quecksilbers.

Bremen, im April 1881.