

344. W. Müller-Erbach: Die Dissociation wasserhaltiger Salze und die Beziehung derselben zu dem Molekularvolumen des gebundenen Wassers.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach den Versuchen von Hrn. A. Naumann ¹⁾ lässt ein Krystall von Kupfervitriol in Torricelli's Vacuum bei unveränderter Temperatur eine constante Höhe der Quecksilbersäule nicht erkennen, wie es nach früheren Versuchen angenommen wurde. Auch fand Hr. Kraut beim Gyps eine ähnliche Unbeständigkeit in der Spannung des aus der Verbindung austretenden Wasserdampfes, und sie ist nach der Anordnung jener Versuche erklärlich, da die Wiederaufnahme des durch zu starkes Erwärmen oder auf andere Weise frei gewordenen und dann bei überschüssiger Spannung vorhandenen Wasserdampfes nur langsam oder garnicht erfolgt. Deshalb wird in der Barometerröhre nicht nur die Spannkraft des gebundenen Wassers gemessen, sondern es kommt gleichzeitig ein, nach der Dauer des Versuches, wie nach der Art des Salzes wechselnder Betrag an schon ausgeschiedenem, überschüssigen Wasserdampf für die Depression der Quecksilbersäule mit zur Wirkung. Meine auf die Beseitigung jenes hinderlichen Wasserdampfes gerichteten Bemühungen waren schliesslich von Erfolg und führten auf eine Anordnung des Versuches, durch welche nach zahlreichen, gegenwärtig schon vorliegenden Proben bei einer stets über mehrere Tage sich erstreckenden Versuchsdauer untereinander recht gut übereinstimmende Resultate erhalten wurden.

Kleine, an einer Seite zugeschmolzene und durch Ausblasen kugelförmig erweiterte Glasröhren von möglichst gleichem Querschnitt und gleicher Länge nahmen die Salze auf und wurden in weite, durch Glasstöpsel verschliessbare Flaschen gebracht. Letztere waren auf dem Boden durch eine mehrere Centimeter hohe Schicht concentrirter Schwefelsäure bedeckt, so dass die Spannung des Wasserdampfes innerhalb der Flaschen andauernd nahezu null blieb. Deshalb verlieren die Glaskölbchen um so mehr an Gewicht, je stärker die Spannung des in ihnen vorhandenen Wasserdampfes anwächst, wie sich leicht durch Versuche mit reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen feststellen lässt. Nur wenn die Spannung 9 oder 10 Mal grösser wurde als die bei gewöhnlicher Temperatur, dann war die Gewichtsabnahme des Kölbchens im Verhältnisse eine etwas geringere und jedenfalls deshalb, weil die Absorption des Wasserdampfes durch die Schwefelsäure jetzt nicht schnell genug erfolgte. Für die viel geringeren Spannungen des in den Salzen gebundenen Wassers konnte demnach

¹⁾ Diese Berichte XII, 451.

für die von mir zunächst berücksichtigten niederen Temperaturen das Verhältniss zu der Spannung des freien Wassers aus den Gewichtsverlusten zweier Kölbchen mit Salz und mit Wasser in dem durch die Schwefelsäure trocken gehaltenen Raume mit grosser Gleichmässigkeit bestimmt werden, was auch die Erfahrung bestätigte. In zugeschmolzenen Röhren, welche absorbirendes Kali und das zu untersuchende Salz enthalten, erhält man ebenfalls für die Beurtheilung der Abstufungen in den Dissociationsspannungen brauchbare Resultate. Hängt man diese Röhren auf längere Zeit an zwei Fäden auf, von denen der eine an der Wage und der andere ausserhalb derselben befestigt ist, so kann man an dem Ausschlage der Wage das allmähliche Uebertreten des Wassers von einer Seite der Röhre auf die andere erkennen und in einer recht interessanten Weise die Veränderung in der Spannung mit der Temperatur wie nach der Zusammensetzung des rückständigen Salzes verfolgen.

Von den in der beschriebenen Weise beobachteten Resultaten will ich die wichtigsten hervorheben. Alle bisher von mir untersuchten Salze, welche nach früheren Versuchen ihr Wasser theilweise oder ganz bei einer bestimmten Temperatur nur im Vacuum verlieren sollen, geben bei hinreichender Versuchsdauer das Wasser ebenso vollständig im luftgefüllten Raume an starke Absorptionsmittel ab, wie ja auch Dalton's Gesetz es erwarten lässt.

Schwefelsaures Natron ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$) ist unter den untersuchten Salzen das einzige, bei welchem die Spannkraft des gebundenen Wassers erst dann sich ändert, wenn nur noch ein letzter kleiner Rest davon vorhanden ist. Nach der Dampfspannung, welche über die Constitution der Salze wesentliche Aufschlüsse verspricht, hätte man deshalb eine vollständig gleichartige Anziehung der 10 Wassermoleküle im Glaubersalze anzunehmen. Wie weit die einzelnen Versuchsergebnisse übereinstimmen, geht aus der nachstehenden Zusammenstellung hervor, die ich als ein Beispiel meiner Beobachtungen mittheile:

Menge des Salzes	Durchschnittliche Temperatur (annähernd)	Versuchsdauer	V ₁ Gewichtsverluste in Milligr.	V ₂ Gewichtsabnahme des Wassers in gleichen Röhren	Verhältniss der Spannungen $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$
0.160	20°	26 Std.	19	24	0.79
—	19°	21 $\frac{1}{2}$ »	13	16	0.81
—	16 $\frac{1}{2}$ °	40 »	23	32	0.72
0.631	20°	23 $\frac{1}{4}$ »	14	18	0.78
—	18 $\frac{1}{2}$ °	41 $\frac{1}{2}$ »	23 $\frac{1}{2}$	33	0.71
—	20°	32 »	20	25 $\frac{1}{2}$	0.78

Phosphorsaures Natron ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$) zeigte bei vollem Wassergehalt und 17° das Spannungsverhältniss 0.67, nach Verlust von 25 pCt. Wasser bei 20° 0.33—0.34—0.35 und bei 16° 0.30, so dass mindestens zwei verschiedene Grade in der Dissociation des gebundenen Wassers angezeigt sind. Wo die Grenzen liegen, ist noch nicht ausgemacht, Hr. Debray¹⁾ hatte nach seinen Versuchen die beiden Verbindungen mit 12 und mit 7 Molekülen Wasser unterschieden. Die ohne Beschreibung der wahrscheinlich principiell gegen früher nicht geänderten Versuchsmethode von ihm genannten Zahlen stimmen für die erste Verbindung nahezu mit den meinigen überein, und es scheint demnach dieses Salz leichter überschüssig vorhandenen Wasserdampf wieder aufzunehmen und den Gleichgewichtszustand herzustellen.

Kohlensaures Natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$) liess für die neun zuerst verdunstenden Wassermoleküle keinen grossen Unterschied in dem Spannungsverhältniss von durchschnittlich 0.67 bei 20° erkennen, nur das letzte Molekül ist fester gebunden, wie es früher durch Austrocknen im Vacuum gleichfalls beobachtet ist.

Borsaures Natron ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$) zeigte bei 20° 0.28 der Spannung von reinem Wasser, die Sulfate von Zink bei $18\frac{1}{2}^\circ$ und Magnesium bei 18° 0.35 und 0.31. Alle drei Salze geben das Wasser nach einem bestimmten Grade der Zersetzung ungleich langsamer ab, als vorher, die Grenzen für die Veränderungen sind noch nicht bestimmt.

In höherer Temperatur wurde für die sechs genannten Salze ebenso wie für Kupfervitriol eine höhere Spannung beobachtet und zwar so, dass für alle, freilich in ungleichem Grade, das Verhältniss zu der Spannung des freien Wassers von gleicher Temperatur um so mehr der Einheit sich nähert, je höher die Versuchstemperatur liegt. Das gebundene Wasser erreicht also mit steigender Temperatur mehr und mehr die Eigenschaft des nicht gebundenen, ebenso wie nach allgemeiner Annahme die chemische Verwandtschaft abnimmt und man kann deshalb thatsächlich in der Differenz von 1 und jenen Verhältnisszahlen einen Maassstab finden für die Veränderung der einen Komponente der Verbindung oder für die Grösse der auf sie ausgeübten chemischen Anziehung. Dass man die Unterschiede in der Spannung des gebundenen und des freien Wassers bei verschiedenen Temperaturen nicht direkt vergleichen darf, ist durch die Veränderlichkeit in der Spannung des freien Wassers bedingt und bereits früher von Hrn. Wiedemann²⁾ hervorgehoben. Aber das Verhältniss der Spannungen bietet einen brauchbaren Maassstab für die chemische Verwandtschaft, und ich habe

¹⁾ Compt. rend. 66, 194.

²⁾ Poggendorff's Jubelb. 474.

dasselbe deshalb zur Bestimmung der Festigkeit der molekularen Verbindungen wasserhaltiger Salze benutzt. Namentlich versuchte ich festzustellen, ob diese Festigkeit zu der Contraction bei der Bildung der Verbindungen in einfacher Beziehung steht.

Manche der bereits bekannten Beobachtungen sind ohne weiteres in diesem Sinne zu deuten. Nach den Angaben von Thorpe und Watts¹⁾ liegen für die Sulfate des Magnesiums, Zinks, Nickels, Mangans, Eisens und Kupfers die Volumina des ersten Wassermoleküls, wenn das Volumen des wasserfreien Salzes unverändert in den wasserhaltigen angenommen wird, zwischen den Grenzen 9.1 und 11.9, während die der übrigen Moleküle 13.7 bis 15.4 Raumtheile ausmachen. Diese letzteren sind nun nach mehrfachen übereinstimmenden Beobachtungen beim Erhitzen bis 100⁰ oder höchstens nach einer Angabe für Eisenvitriol bis 140⁰ zu entfernen, während die Abscheidung des restirenden einen Wassermoleküls bei allen ein Erhitzen bis mindestens 200⁰ erfordert.

Die spezifischen Gewichte der wasserhaltigen wie der wasserfreien schwefelsauren, kohlsauren und borsauren Salze des Natriums sind bekannt und die Volumina der Wassermoleküle berechnen sich nach denselben für das erste durchschnittlich auf 16.7, für das kohlsaure auf 15.2 und für das borsaure nach verschiedenen Angaben auf 13.2 bis 14.8 Raumtheile. Nach der Verdunstung wurden für die gleiche Temperatur die Spannungsverhältnisse 0.78 für das schwefelsaure, 0.67 für das kohlsaure und 0.28 für das borsaure Natron gefunden, und es zeigen demnach diese drei Salze gleichen Wassergehalts von 10 Molekülen ganz wie die vorhergenannte Gruppe eine regelmässig mit der Contraction des gebundenen Wassers zunehmende Verminderung der Dissociationsspannung. Wenn dieselbe bei dem borsauren Salze für die letzten Wassermoleküle noch geringer wird, so beweist das nur eine noch stärkere Anziehung derselben durch die Bestandtheile des wasserfreien Salzes. Für andere Gruppen von Salzen ist diese Beziehung noch nicht weiter untersucht und ich behalte mir darüber wie über die bezüglichen Dissociationserscheinungen überhaupt weitere Mittheilungen vor.

Nur eine merkwürdige Erscheinung sei noch kurz erwähnt. Mehreren früheren Beobachtern ist es aufgefallen, dass die Krystalle anscheinend nach einer äusseren mechanischen Verletzung zuweilen eine stärkere Dissociation zeigen, als im unverletzten Zustande. Ich habe eine solche Ungleichheit der Dissociation bis jetzt nur am Kupfervitriol und am Borax beobachtet und für Kupfervitriol bestimmt festgestellt, dass nicht eine mechanische Verletzung, sondern nur die

¹⁾ Chem. Soc. Journ. 37, 102.

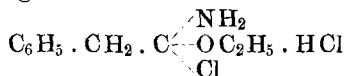
durch chemische Ausscheidung erfolgende Störung des Gleichgewichts innerhalb des Moleküls die Ursache jener Erscheinung ist. In einem der darüber angestellten Versuche verloren 0.185 g möglichst fein zerriebenen Kupfervitriols bei einer von 16° allmählig auf 22° gestiegenen Zimmertemperatur in 7 Tagen 1 mg an concentrirte Schwefelsäure, dann in 8 Tagen beim Fallen der Temperatur bis $16\frac{1}{2}^{\circ}$ $\frac{1}{2}$ mg, in den 6 folgenden Tagen zwischen $16\frac{1}{2}^{\circ}$ und $18\frac{1}{2}^{\circ}$ $2\frac{1}{2}$ mg und nachher zwischen 16° und 20° in 8 Tagen 7 mg. Nachdem einmal ein Theil des Wassers abgegeben ist, hat demnach die Festigkeit des Moleküls bedeutend abgenommen und es liegt nahe, diese Erscheinung mit dem Verhalten einer beschädigten Mauer zu vergleichen, aus welcher in ähnlicher Weise die Steine leichter abgetrennt werden können als es vorher aus der abgeschlossenen Verbindung derselben möglich war. Wie weit die Zersetzung des Kupfervitriols bei gewöhnlicher Temperatur vorschreitet, ist noch nicht ausgemacht, doch ging in zwei Fällen mehr als ein Drittel des vorhandenen Wasser durch Verdunstung verloren.

345. G. Luckenbach: Ueber einige Derivate des Benzylcyanids.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Phenylacetimidoäther.

In das gut gekühlte Gemisch gleicher Moleküle absoluten Alkohols und Benzylcyanids wurde durch Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und dann das Gefäß gut verschlossen bei Seite gestellt. Nach einiger Zeit war die Reaktionsmasse, in welcher 2 Moleküle Salzsäure enthalten waren, in einen dicken, klaren Syrup übergegangen. Die entstandene Verbindung, die die Zusammensetzung:



besitzen muss, raucht stark an der Luft, hält sich aber im verschlossenen Gefäß wochenlang unverändert.

Erst wenn das Gefäß offen in einen Trockenraum über Schwefelsäure und Natriumhydrat gebracht wird, bemerkt man ein Aufsteigen von Blasen. Es entweicht Salzsäure, und es scheiden sich lange, con-