

230. Alex Naumann: Zur Dissociationsspannung des Ammoniumcarbamats.

(Eingegangen am 18. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die gemäss vorstehender Mittheilung von G. Erckmann unter Anwendung des Hofmann'schen Dampfdruckbestimmungsapparats, also nach dem gleichen Verfahren weiter geführten Versuche, nach welchem ich ¹⁾ bis zu 46° die Dissociationsspannungen des Ammoniumcarbamats ermittelt hatte, ergaben Werthe, welche mit den von mir ¹⁾ ebenfalls oberhalb 46°, aber mit dem Gay-Lussac'schen Dampfdruckbestimmungsapparat bestimmten in leidlichem Einklang stehen, wiewohl ich letztere seinerzeit für weniger zuverlässig erklärte. Es zeigt dies folgende Zusammensetzung:

Beobachtete Dissociationsspannungen des Ammoniumcarbamats.

Temperatur	Erckmann	Naumann
	mit Hofmann's Apparat	mit Gay-Lussac's Apparat
54.75 ⁰	562.8 mm	—
55	—	591 mm
56.5	632 »	—
57	—	663 »
58	—	695 »

Die stetige Verlängerung der den vorstehenden Werthen entsprechenden Spannungscurve lässt bei 59.4⁰ die Spannung von einer Atmosphäre = 760 mm erreicht erscheinen.

Dagegen sind die von Isambert²⁾ durch ein anderes Verfahren, nach Zusammenbringen von zwei Volumen Ammoniak mit einem Volumen Kohlendioxyd, gefundenen Werthe beträchtlich höher, wenn sie auch Isambert selbst nur für »ein wenig höher« ausgiebt als die meinigen. Zur Vergleichung sind die aus der graphischen Darstellung der Erckmann'schen und meiner Beobachtungen abgeleiteten Werthe gewählt:

¹⁾ Diese Berichte 1871, IV, 779 bis 783; Ann. Chem. Pharm. 160, 1 bis 29.

²⁾ Compt. rend. 1881, 93, 731 bis 734.

Dissociationsspannungen des Ammoniumcarbamats.

Temperatur	Naumann-Ereckmann	Isambert
	mit Hofmann's Apparat	durch Zusammenbringen von $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$
37.8 ⁰	—	252 mm
38	219 mm	—
46	348 »	—
46.9	—	435 »
48	388 »	—
49.6	—	500 »
50	433 »	—
52	485 »	—
53	—	601 »
54	545 »	—
55.6	—	684 »
56	614 »	—
58	696 »	—
59	—	871 »

Nebenbei bemerkt beging Isambert, worauf schon Engel und Moitessier¹⁾ hingewiesen haben, einen groben Irrthum, indem er als Differenz der beiden von mir gegebenen Spannungswerthe 770 mm und 600 mm die Zahl 100 mm setzte, während die richtige Zahl 170 mm ihn vor der haltlosen Verdächtigung meiner Versuche bewahrt haben würde, die ich übrigens selbst in so weit für weniger zuverlässig erklärt hatte, als dieselben oberhalb 46⁰ mit dem Gay-Lussac'schen Apparat angestellt worden waren. Doch lehrt die obige vergleichende Zusammenstellung mit den nunmehrigen Ergebnissen von Ereckmann, dass auch diesem geringen Theil meiner Ergebnisse eine grössere Genauigkeit zukommt als ich ursprünglich vermuthet hatte, während verschiedene andere Forscher²⁾ sich von der Zuverlässigkeit meiner Zersetzungsspannungswerthe des Ammoniumcarbamats für niedrigere Temperaturen gelegentlich überzeugt haben.

Die Abweichungen der Isambert'schen Versuchswerthe von den meinigen und Ereckmann'schen ist unzweifelhaft in den Versuchsverfahren begründet. Isambert brachte zwei Volume Ammoniak und

¹⁾ Compt. rend. 1881, 93, S99.

²⁾ A. Horstmann, Ann. Chem. Pharm. 1877. 187, 55: R. Engel und A. Moitessier, Compt. rend. 1881, 93. 596.

ein Volum Kohlendioxyd zusammen und liess diese Componenten des Ammoniumcarbamats sich vereinigen. Nach meinen früheren a. a. O. mitgetheilten Erfahrungen über die Zeitdauer des Eintritts der Gleichgewichtsspannung des Ammoniumcarbamats in aufsteigender und in absteigender Richtung mussten unter diesen Verhältnissen Tage vergehen, bis die Spannung auf die der herrschenden Temperatur zugehörige herabsank. Isambert giebt die Dauer der einzelnen Versuche und deren näheren Verlauf nicht an. Man darf aber nach seinen Versuchsumständen vermuthen, dass seine Werthe deshalb so überaus hoch ausfielen, weil er die Grenze der bei jeder Versuchstemperatur möglichen Bildung von Ammoniumcarbammat aus den Componenten, d. h. den in absteigender Richtung erfolgenden Eintritt der wirklichen Dissociationsspannung nicht abgewartet hat.

Der umgekehrte Argwohn würde auf meine und Erckmann's Versuche nicht zutreffen, weil wir die Gleichgewichtsspannung nicht nur in aufsteigender, sondern auch in absteigender Richtung eintreten, d. h. das Gleichgewicht sowohl nach einer Temperaturerhöhung durch vermehrte Zersetzung als auch nach einer Temperaturerniedrigung durch vermehrte Rückbildung von Ammoniumcarbammat sich herstellen liessen. Jeder von uns erreichte also bei seinen Versuchen die zu ermittelnde Spannungsgrenze das eine Mal von der einen und das andere Mal von der entgegengesetzten Seite her und gewann durch die Uebereinstimmung der beiden Ergebnisse die Gewissheit der Erzielung der richtigen Grenze.

Giessen, 17. April 1885.

231. Fr. Rüdorff: Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen.

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von H. Pinner.)

Im 148. Bande von Poggendorff's Annalen habe ich Versuche über diesen Gegenstand veröffentlicht, aus welchen hervorgeht, dass es Mischungen gewisser Salze giebt, von welchen sich eine gesättigte Lösung herstellen lässt, wenn man nur einen Ueberschuss beider Salze anwendet, gleichgültig in welchem Mengenverhältniss man im übrigen diese Salze dem Wasser zum Lösen darbietet. Hierher gehören z. B. Gemische von Bleinitrat und Kaliumnitrat, Baryumchlorid und Ammoniumchlorid u. a.

Bei anderen Salzen ist es in Beziehung auf die Zusammensetzung der resultirenden Lösung von Einfluss, in welchem Verhältniss man