

welche mir als die einfachste erscheint, vorläufig anzudeuten. Ich bin mir sehr wohl bewusst, dass zu einer genaueren Aus- und Durchbildung der Methode für die Praxis noch zahlreiche grundlegende Arbeiten durchzuführen sind. So z. B. ist der Einfluss der Volumvergrößerung, welche die in Anwendung kommende Methylalkohol-Normallösung (hier 100 ccm) durch die Aufnahme von Melitriose erfährt, in Rechnung zu setzen; es ist ferner festzustellen, ob die spezifische Drehung der wasserfreien Melitriose in Methylalkohol nicht eine andere ist, als die der wasserhaltigen, welchen Einfluss invertzuckerhaltige Zuckerproben ausüben, ob die Drehung eines Gemisches von Rohrzucker und Melitriose in Methylalkohol gleich der Summe der einzelnen Drehungen beider Körper ist und dergleichen mehr. Kurz es sind zahlreiche zeitraubende Arbeiten auszuführen, vielleicht auch Correctionstabellen zu entwerfen, um zu einer allgemein anwendbaren und praktisch verwertbaren Methode zu gelangen, über die ich aber trotzdem hoffe bald ausführlich berichten zu können, da ich die Arbeiten ohne Unterbrechung fortzusetzen gedenke.

598. W. Müller-Erzbach: Die Constitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur (Nitrate und Hydroxyde).

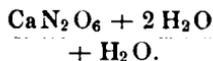
(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die nachstehend kurz mitgetheilten Resultate sind nach der mehrfach beschriebenen Methode¹⁾ durch Vergleichung der aus gleichen Gefässen in trocken gehaltene Luft verunstendenden Mengen von gebundenem und unverbundenem Wasser gefunden. Nach diesen Beobachtungen habe ich der besseren Anschaulichkeit wegen, wie in den bezüglichen früheren Mittheilungen Constitutionsformeln aufgestellt, welche sich auf die in bestimmten Stadien der Zerlegung plötzlich eintretenden Spannungsabnahmen gründen. Es ist dabei stets vorausgesetzt, dass die wasserärmere Verbindung in der wasserreicheren für sich abgesondert vorhanden ist, also ein selbstständiges Molekül bildet. Wäre das nicht der Fall und eine grössere oder die gesammte Menge des gebundenen Wassers gleichartig der wasserfreien Componente gegenübergestellt, so wäre es zunächst unerklärlich, weshalb fast überall

¹⁾ Wiedemann's Annalen 23, 607.

an ganz bestimmten Grenzen voller Verbindungsgewichte nach Art des Verlaufs chemischer Reactionen die Dissociation aufhört oder sprunghaft abnimmt. Ausserdem aber sollte man dann erwarten, dass an den Grenzen, wenn hier eine durch nichts angezeigte Umlagerung des Gesamtmoleküls stattfindet, jedenfalls infolge der Nachwirkung der inneren Bewegung anfänglich eine stärkere Dissociation der rückständigen Verbindung sich zeigen müsste. Thatsächlich wurde aber in vielen Fällen, am phosphorsauren Natron, Eisenvitriol, Zinkvitriol, Choralcium, Chlorbaryum, unterschwefligsauren Natron das Gegentheil beobachtet, indem der Rückstand erst ganz allmählich anfing sich stärker zu zersetzen und die normale Dampfspannung anzunehmen. Daher erscheint mir die Annahme als die nächste, dass die Rückstände mit geringerer Dissociationsspannung für sich geschlossene einheitliche Complexe von Molekülen bilden, welche erst durch die Spannkraft des in denselben vorhandenen Wassers, sobald der Gegenstand von anderem Wasserdampf fehlt, in ihrem Zusammenhang eine Störung erfahren und nachher sich regelmässig zerlegen. Diese Ansicht wird noch durch die Beobachtung unterstützt, dass eine nicht geringe Zahl von wasserhaltigen Salzen, z. B. Kupfervitriol, Borax, salpetersaurer Kalk, Eisenvitriol, Chlormagnesium, Chlorbaryum, welche als beständig bekannt sind, bei der ersten Abgabe von Wasser eine den Salzresten ganz analoge Erscheinung zeigen, insofern sie erst nach längerer Einwirkung der trockenen Atmosphäre — zum Theil von mehr als einer Woche — eine merkliche Zerlegung und erst später eine gleichmässige Dampfspannung erkennen lassen. Die Salzreste haben demnach die Eigenschaft der unzersetzten Moleküle und müssen wie diese als selbstständige Verbindungsgruppen angesehen werden. Daher glaube ich nach den Veränderungen in der Dampfspannung innerhalb wasserreicherer Moleküle, die leichter zersetzbar sind, andere von geringerem Wassergehalt und grösserer Stabilität annehmen zu dürfen, und ich bringe diese Auffassung in der Zusammensetzungsformel zum Ausdruck.

Der salpetersaure Kalk, $\text{Ca N}_2\text{O}_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$, verliert alles Wasser mit der relativen Spannung 0.06 bis 0.07. Eine weisse krystallinische Salzmasse, welche sich aus der wässrigen Lösung des Nitrats neben Schwefelsäure in verdünnter Luft ausschied, enthielt nur 3 Moleküle Wasser, von welchen eins mit der relativen Spannung 0.10 bis 0.11 entwich, die beiden anderen mit der geringeren von 0.04. Die Constitution dieses Salzes wäre demnach

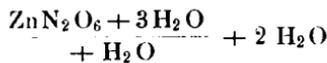


Wurde demselben ein viertes Wassermolekül zugesetzt und die Masse nachher geschmolzen, so entwich ungefähr die Hälfte des vierten

Moleküls unter der ziemlich constanten Spannung von 0.27 bis 0.36, dann fiel diese auf 0.08 bis 0.07, und noch vor der vollständigen Entfernung des vierten Wassermoleküls wurde die frühere relative Spannung 0.04 wieder erreicht. Dieses ungleiche Verhalten der verschiedenen Theile des Wassers in der vorher geschmolzenen Masse ist der beste Beweis für das Fortbestehen einer Molekülverbindung innerhalb einer Flüssigkeit, welche mit der Verbindung gleichartige Bestandtheile enthält.

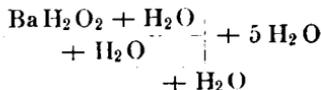
Salpetersaurer Strontian, $\text{SrN}_2\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, liess alles Wasser unter meist recht gleichmässiger relativer Spannung — 0.61 bei 12.4° — verdunsten und veranlasst deshalb keine Unterscheidung der Wassermoleküle in der Zusammensetzungsformel.

Zinknitrat, $\text{ZnN}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, ergab für die beiden letzten Wassermoleküle die relative Spannung 0.18 bei 16.1° , welche während der Verdunstung des dritten Moleküls schnell auf 0.025 sank und dann unmerklich wurde. Das Verhalten des Wassers wird demnach durch die Formel



ausgedrückt. Graham konnte aus dem Salze durch Erhitzen bis 100° 3 Moleküle Wasser austreiben und erhielt den Rückstand $\text{ZnN}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Baryumhydroxyd, $\text{ZnBaH}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, entlässt das achte Wassermolekül unter der hohen relativen Spannung 0.88 bis 0.92, dann fünf Moleküle mit der Spannung 0.18 bis 0.22, das zweite Molekül mit der Spannung 0.10 bis 0.12 und hält ein Molekül zurück, so dass die Zusammensetzungsformel die folgende ist



Strontiumhydroxyd $\text{SrH}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ verliert ein Wassermolekül mit der relativen Spannung 0.73 bei 17.6° , sechs Moleküle mit der Spannung 0.27 bei 18.5° , während das letzte Molekül wie bei der Baryumverbindung zurückbleibt. Das von dem vorhergehenden etwas abweichende Verhalten dieses Hydroxyds führt demnach auf die Formel

