

Reubold, Friedr.,
 Hauberrisser, Georg, } Polytechnikum, München (durch
 Escherich, Ferd., } W. von Miller und K. Daniel);
 Schott, H., Obstmarkt 1, }
 Schryver, Samuel, B., } Leipzig (durch C. Hagemann
 Liebigstr 18, } und B. Rassow);
 Pott, Fr. Herm., Chausseestr. 44, Berlin N (durch H.
 Drehschmidt und S. Gabriel).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 54. Lfrg. (Sprengstoffe—Stereochemie). Breslau 1893.
 705. Losanitsch, S. M. Anorganische Chemie. Belgrad 1893. (In serbischer Sprache.)
 434. Scheele, Carl Wilhelm. Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen; herausgegeben von A. E. Nordenskiöld. Stockholm 1892.

Der Vorsitzende:
 H. Landolt.

Der Schriftführer:
 i. V.
 W. Will.

Mittheilungen.

57. Spencer Umfreville Pickering: Die Hydrate der Chlorwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 2. Januar.)

Bestimmungen des specifischen Gewichts von Lösungen der Chlorwasserstoffsäure wurden im Jahre 1872 von Kolb ¹⁾ ausgeführt. Dieselben erstrecken sich auf Lösungen von 43 pCt. abwärts und zwar wurden die Beobachtungen bei 0° und bei 15° angestellt. Beim Aufzeichnen dieser Beobachtungen zeigt es sich deutlich, dass sie keinen sehr hohen Grad von Genauigkeit besitzen und nur dazu dienen können, das allgemeine Aussehen der Figur zu zeigen. Eine Eigenschaft zeigen dieselben jedenfalls mit bemerkenswerther Deutlichkeit, dass nämlich von 0 bis 37.5 pCt. beide Reihen innerhalb des Versuchsfehlers durch eine vollkommen gerade Linie dargestellt werden können, während an diesem Punkte die Werthe zu fallen beginnen und sich

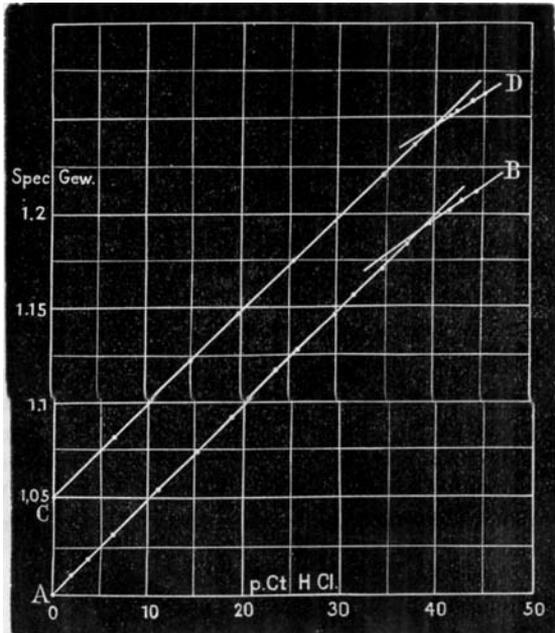
¹⁾ Comptes rendus 74, 737.

bei 43 pCt. beträchtlich unterhalb der Verlängerung der geraden Linie befinden. Die Resultate sind in Figur I AB wiedergegeben. Die Lage des auf diese Weise angedeuteten Knickes (37.5 pCt.) entspricht der Formel $\text{H Cl} + 3.36 \text{ H}_2\text{O}$, also nicht weit entfernt, andererseits aber auch nicht so nahe, als es sein sollte, von einem einfachen Molecularverhältniss. Es erschien mir möglich, dass die für die stärksten der angewandten Säurelösungen erhaltenen specifischen Gewichte in Folge eines Verlustes an Säure zu niedrig bestimmt sein könnten, und ich hielt es daher für rathsam, genügende Bestimmungen zur Feststellung dieses Punktes auszuführen; dieselben sind in Tabelle I und in Figur I CD wiedergegeben.

Tabelle I. Specifische Gewichte der Chlorwasserstofflösungen bei 15° ; Wasser von $15^\circ = 1$.

| pCt. HCl | Spec. Gew. | pCt. HCl | Spec. Gew. |
|----------|------------|----------|------------|
| 44.345 | 1.21479 | 34.464 | 1.17138 |
| 43.136 | 1.21076 | 25.260 | 1.12479 |
| 41.901 | 1.20430 | 19.688 | 1.09675 |
| 41.212 | 1.20204 | 14.788 | 1.07255 |
| 39.831 | 1.19703 | 6.382 | 1.03150 |
| 37.596 | 1.18687 | | |

Figur 1. Specifische Gewichte bei 15° .



Die Stärke der Lösungen wurde nur nach der Bestimmung ihrer Dichten festgestellt, indem der Inhalt der Flasche, in welcher die Dichte bestimmt worden war, in überschüssiges Wasser entleert und dann titirt wurde. Die so erhaltenen Resultate zeigen genau denselben Charakter wie die von Kolb, mit der Ausnahme, dass das Abfallen der Werthe bei den stärksten Lösungen nicht bei einem so niedrigen Procentgehalt beginnt. Die gerade Linie lässt sich bis zu 39.5 pCt. oder 3.1 H₂O anwenden und deutet also darauf hin, dass der Knick sich auf das Trihydrat bezieht.

Die Linie ist jedoch bis zu 40 pCt. aufwärts wahrscheinlich nicht vollkommen gerade. Der mittlere Fehler meiner Bestimmungen, abgeschätzt aus den Differenzen zwischen doppelten Analysen von Lösungen (der Fehler in den Dichtebestimmungen kann im Vergleich mit demjenigen der Bestimmungen der Stärke vernachlässigt werden) betrug 0.067 pCt. entsprechend 0.00033 in den specifischen Gewichten, während der mittlere Fehler der Punkte im Vergleich mit der hier wiedergegebenen Zeichnung etwa um ein Drittel grösser ist als jener, und ebenso sind es auch die Fehler e_2 und e_3 ¹⁾. Eine Zeichnung, welche den experimentellen Punkten genauer folgt, zeigt eine geringe Krümmung in der Strecke von 25 bis 40 pCt., und eine solche Zeichnung bringt nicht nur den hauptsächlichsten Knick in fast absolute Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung des Trihydrats (40.33 pCt.), sondern sie deutet auch einen geringen Knick bei 25 pCt. an, also an einem Punkte, wo, wie unten gezeigt werden wird, auch die Resultate der Lösungswärme einen Knick anzeigen.

Die Reihe der Gefrierpunktsbestimmungen, welche in Tabelle II und Figur II ²⁾ wiedergegeben sind, zeigen, dass dieses Trihydrat nicht nur existirt, sondern sich auch in krystallisirter Form erhalten lässt.

Chlorwasserstoffgas wurde in Wasser geleitet, welches in einer Kältemischung abgekühlt wurde, bis das Ganze zu einer trocknen Krystallmasse des Dihydrates erstarrte, welches schon von Pierre und Puchot ³⁾ isolirt und analysirt worden ist. Der Gefrierpunkt dieses Dihydrats erreicht ein Maximum bei ungefähr 49.5 pCt. und -17.4° ; die Formel HCl, 2 H₂O erfordert 50.35 pCt. Da die Krystalle nicht zum Schmelzen gebracht werden können, ohne etwas Gas abzugeben, so lässt sich die Lage des Maximums (welche mit der Zusammensetzung der reinen Krystalle übereinstimmen muss [siehe *Chem. Soc. Trans.* 1893, 143], nur durch Verlängerung der Figur mittels eines gebogenen Drahtes bestimmen.

¹⁾ siehe diese Berichte 25, 1101.

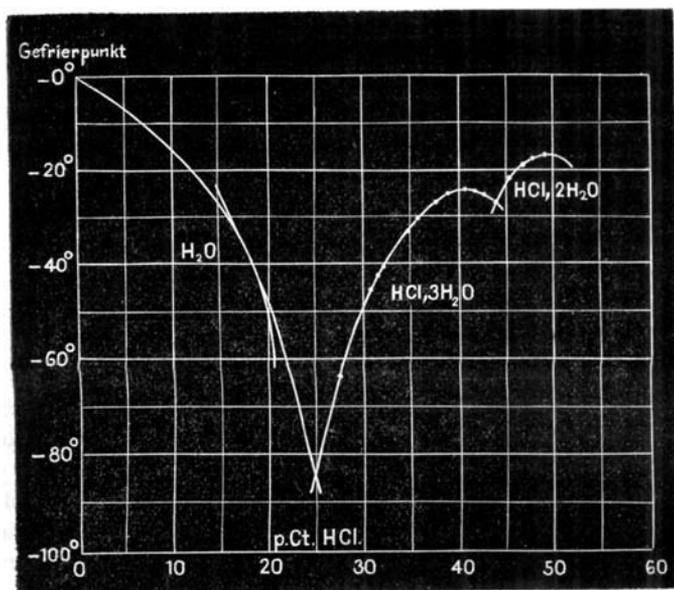
²⁾ Die Bestimmungen mit schwächeren Lösungen sind zu zahlreich, als dass sie in die Figur eingesetzt werden könnten.

³⁾ *Compt. rend.* 82, 45.

Tabelle II. Gefrierpunkte wässriger Lösungen von Chlorwasserstoffsäure, $\text{HCl} = 36.5$, $\text{H}_2\text{O} = 18$.

| Procent HCl | Moleküle HCl auf 100 H_2O | Gefrierpunkt | Procent HCl | Moleküle HCl auf 100 H_2O | Gefrierpunkt |
|-----------------------------|---|----------------------|----------------------|---|-----------------------------|
| Erste Reihe. | | | Zweite Reihe. | | |
| Das Dihydrat krystallisirt | | | Wasser krystallisirt | | |
| 48.81 | 47.02 | — 17.50 ^o | 24.11 | 15.66 | nicht bei — 82 ^o |
| 47.53 | 44.67 | — 18.00 | 23.50 | 15.15 | » » — 82 |
| 46.39 | 42.67 | — 19.75 | | | |
| 45.21 | 40.68 | — 22.45 | | | |
| 43.93 | 38.64 | — 26.25 | | | |
| Das Trihydrat krystallisirt | | | | | |
| 42.49 | 36.26 | — 25.65 | 22.84 | 14.60 | — 77.25 |
| 41.41 | 34.86 | — 24.85 | 22.39 | 14.23 | — 73.55 |
| 40.38 | 33.40 | — 24.85 | 21.87 | 13.81 | — 69.25 |
| 39.17 | 31.75 | — 25.4 | 21.32 | 13.37 | — 67.05 |
| 37.97 | 30.20 | — 26.95 | 20.69 | 12.86 | — 62.25 |
| 36.68 | 28.56 | — 29.3 | 20.04 | 12.36 | — 57.95 |
| 35.33 | 26.94 | — 32.45 | 19.41 | 11.88 | — 55.75 |
| 33.74 | 25.11 | — 37.05 | 18.83 | 11.44 | — 50.75 |
| 31.99 | 23.20 | — 42.0 | 18.16 | 10.94 | — 46.85 |
| 31.87 | 22.90 | — 44.25 | 17.45 | 10.43 | — 43.45 |
| 31.24 | 22.40 | — 46.2 | 16.72 | 9.90 | — 40.05 |
| 30.32 | 21.46 | nicht bei — 83 | 15.89 | 9.31 | — 35.6 |
| 29.30 | 20.43 | » » — 84 | 15.04 | 8.73 | — 32.15 |
| 28.19 | 19.36 | — 63.5 | 14.17 | 8.14 | — 28.45 |
| 27.19 | 18.41 | nicht bei — 79 | 13.29 | 7.56 | — 25.25 |
| 26.14 | 17.46 | » » — 82 | 12.32 | 6.93 | — 22.25 |
| 25.10 | 16.53 | » » — 79 | 11.27 | 6.27 | — 19.4 |
| | | | 10.29 | 5.65 | — 15.95 |
| | | | 9.37 | 5.10 | — 13.8 |
| | | | 8.41 | 4.53 | — 11.45 |
| | | | 7.43 | 3.95 | — 9.75 |
| | | | 6.19 | 3.26 | — 7.60 |
| 23.89 | 15.48 | — 79.5 | 5.23 | 2.00 | — 5.95 |
| 22.81 | 14.58 | — 66.5 | 3.81 | 1.95 | — 4.00 |
| 21.46 | 13.48 | — 58.5 | 2.37 | 1.20 | — 2.25 |
| 20.48 | 12.70 | — 52.6 | | | |
| 19.49 | 11.94 | — 46.1 | | | |
| 18.56 | 11.23 | — 41.75 | | | |
| 17.36 | 10.36 | — 36.65 | | | |
| 16.18 | 9.52 | — 32.2 | | | |
| 14.97 | 8.68 | — 27.6 | | | |
| 13.75 | 7.86 | — 23.55 | | | |
| 12.46 | 7.02 | — 19.1 | | | |
| 11.24 | 6.26 | — 16.75 | | | |
| 10.04 | 5.51 | — 13.75 | | | |
| 8.95 | 4.85 | — 11.55 | | | |
| 7.90 | 4.23 | — 9.45 | | | |
| 6.89 | 3.65 | — 8.0 | | | |
| 5.91 | 3.10 | — 6.3 | | | |
| 4.82 | 2.50 | — 4.7 | | | |
| 3.32 | 1.69 | — 3.0 | | | |
| 2.07 | 1.04 | — 1.6 | | | |
| 1.20 | 0.60 | — 1.0 | | | |

Figur 2. Gefrierpunkte.



Das Dihydrat decrepitiert laut, während es krystallisirt.

Nachdem eine genügende Menge Wasser zugesetzt war, um den Gefrierpunkt auf -27° zu erniedrigen, veränderte sich die Krystallisation deutlich, indem die nun entstehenden Krystalle grösser und durchsichtiger waren als diejenigen des Dihydrats; der Gefrierpunkt begann darauf zu steigen, erreichte ein Maximum bei -24.9° und fiel dann bis auf etwa -85° bei einem Gehalt von 24 bis 25 pCt., worauf dann das wohlbekanntere Auskrystallisiren von Wasser begann.

Die Lage des Maximums der zweiten Krystallisation ergab 40.8 pCt. oder $\text{HCl} + 2.94 \text{H}_2\text{O}$, ein Befund, welcher keinen Zweifel daran lässt, dass die krystallisirende Substanz das Trihydrat ist, welches 40.33 pCt. enthält. Die krystallinische Abscheidung dieses Hydrates aus Lösungen, welches 25—35 pCt. enthalten, geschieht mit grosser Schwierigkeit; man erreicht dieselbe nur durch zeitweiliges Abkühlen bis auf -80° , und in vielen Fällen konnte sie garnicht erzielt werden.

Im vorliegenden Falle habe ich die Gefrierpunktsbestimmungen ausgeführt, bevor ich die Werthe für die spezifischen Gewichte aufzeichnete, und ich kann daher nicht sagen, wie das beim Tetrahydrat der Schwefelsäure¹⁾ sowie beim Mono- und Trihydrat der Salpeter-

¹⁾ Chem. Soc. Trans. 1890, 339.

säure der Fall war¹⁾, die Existenz des Trihydrates sei vorausgesagt worden, ehe dasselbe isolirt wurde; aber die Beziehung zwischen dem isolirten Hydrat und dem Knick in den Resultaten der specifischen Gewichte ist gerade so einleuchtend, als ob das geschehen wäre, denn wenn man ein gerades Lineal an diese letzteren Resultate anlegt, so kann Niemand übersehen, dass dieselben einen markirten Knick genau an dem Punkte aufweisen, welcher mit der Zusammensetzung des isolirten Hydrates übereinstimmt.

Die Frage nach der Existenz und der Natur von Hydraten in Lösungen, welche schwächer sind als die oben angeführten, ist oft discutirt worden. Es ist bekannt, dass die Stärke der Säure, welche bei 760 mm Druck unverändert überdestillirt, fast genau mit der Zusammensetzung $HCl, 8H_2O$ übereinstimmt; es ist gleichfalls bekannt, dass Roscoe und Dittmar²⁾ durch ihre Versuche gezeigt haben, dass die Zusammensetzung der nach der Destillation in der Retorte zurückbleibenden Säure mit dem Druck wechselt, sowie dass die Stärke der Säure, welche beim Hindurchleiten eines Luftstromes durch dieselbe nicht verändert wird, mit der Temperatur wechselt. Diese Resultate sind jedoch weit entfernt, die Nichtexistenz von Hydraten in der Lösung zu beweisen, vielmehr hat Berthelot³⁾ aus dem geringen Betrag der Veränderung in der Zusammensetzung bei beträchtlichen Aenderungen von Druck und Temperatur den stärksten Beweis für das Vorhandensein von Hydraten in diesem Fall hergeleitet.

Mendelejeff zieht einen ähnlichen Schluss aus diesen Resultaten⁴⁾ obgleich ich ihm darin nicht zustimmen kann, dass ein Hexahydrat (25.24 pCt.) durch die Grenze angedeutet sei, welche man durch Veränderung des Druckes oder Erhöhung der Temperatur erhält, denn die Extrapolation, welche nothwendig ist, um diese Grenze im ersteren Fall zu erreichen, (siehe Fig. III A B), ist zu beträchtlich, um irgend welche sichere Schlüsse zu ermöglichen, und bei Erhöhung der Temperatur zeigt ein Blick auf Fig. III C D, dass diese Grenze bei 25 pCt. jedenfalls noch nicht erreicht ist.

Aus einer mathematischen Prüfung der Dichtigkeitswerthe, welche von verschiedenen Autoritäten mit Lösungen von 0—40 pCt. erhalten worden waren, schloss Mendelejeff, dass ein Krümmungswechsel bei 25 pCt. einträte; die von mir selbst erhaltenen Dichtigkeitsresultate geben bei der graphischen Prüfung, wie ich schon erwähnt habe, eine ähnliche Andeutung, und ferner habe ich gefunden, dass sowohl Berthelot's als auch Thomsen's Werthe für die Lösungs-

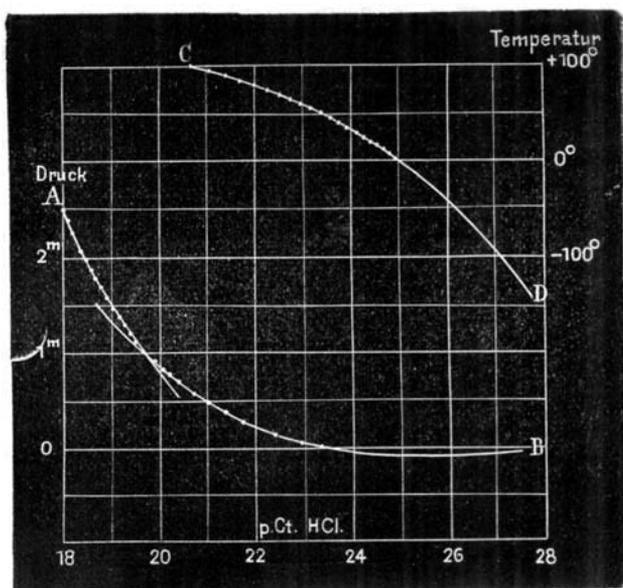
1) Chem. Soc. Trans. 1893, März.

2) Chem. Soc. Quart. Journ. 13, 156.

3) Méc. Chim. 2, 149.

4) Principles of Chemistry 1, 99.

Figur 3. Roscoe und Dittmar's Versuche.



wärme Andeutungen, wenngleich schwache, für das Vorhandensein eines Wechsels bei demselben Procentgehalt geben¹⁾, so dass die Existenz des Hexahydrats in Lösung wahrscheinlich ist.

Meine Gefrierpunktsbestimmungen können keinen Beweis bezüglich des Hexahydrats liefern, denn gerade bei der Stärke, wo ein Knick, welcher die Existenz dieses Hydrats anzeigen würde, statthaben könnte, hört die Krystallisation von Wasser auf und es beginnt diejenige des Trihydrats (s. Fig. II); jedoch deuten beide Reihen auf einen Knick bei 16.9 pCt. (17.0 bzw. 16.8) hin, welcher fast genau mit der Zusammensetzung $\text{HCl}, 10\text{H}_2\text{O}$ zusammenfällt. Die Werthe für die Dichten würden zu spärlich gewesen sein, um diesen Knick zu zeigen, ebenso wie diejenigen beim Hexahydrat, besonders wenn dieser letztere der wichtigere von beiden wäre.

Weder Roscoe's noch Dittmar's Versuchsreihen erstrecken sich bis zu einem so niedrigen Gehalt wie 17 pCt., so dass dieselben hier keinen Knick anzeigen können, die erste Reihe jedoch (A B, Fig. III) zeigt einen deutlich markirten Knick bei 19.46 pCt., (die zweite Versuchsreihe erstreckt sich nicht so weit), welcher gut mit

¹⁾ Meine Schlüsse betreffs dieses Punktes wurden gezogen, bevor ich die Ansicht von Mendelejeff kennen lernte. Berthelot's, Werthe für Lösungen oberhalb 40 pCt. können nicht acceptirt werden, da diese Lösungen bei Temperaturen unterhalb derjenigen des calorimetrischen Wassers gesättigt waren.

der Zusammensetzung eines Octohydrats übereinstimmt, dessen theoretische Zusammensetzung 20.2 pCt. verlangt.

Ogleich die Gefrierpunktsbestimmungen das Octohydrat einschliessen, so sind sie doch nicht zahlreich und in Folge der sehr niedrigen Temperaturen auch nicht exact genug, um es irgendwie wahrscheinlich zu machen, dass sie hier wie beim Dekahydrat einen Knick aufgewiesen haben würden.

Wir haben mithin einigen Grund zur Annahme der Existenz von Hydraten mit 6,8 bzw. 10 H₂O, doch ist fernerer Beweismaterial, wie es sich z. B. aus einer vollkommenen und genauen Reihe von Dichtigkeitsbestimmungen ergeben könnte, nothwendig, bevor diese Annahme als genügend sichergestellt betrachtet werden kann. Diese Hydrate schliessen die Zusammensetzung von Lösungen der Säure ein, welche selbst unter grossen Veränderungen in Temperatur und Druck unverändert destilliren, und liefern mithin eine weitere Bestätigung für die Ansicht Berthelot's, dass diese Lösungen aus mehreren dissociirenden Hydraten bestehen.

58. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

[X. Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

I. Weitere Beobachtungen über die Ester der Camphersäure; von Richard Braunschweig.

Die Camphersäure bildet zwei Reihen isomerer saurer Ester. Die als *Ortho*-Verbindungen bezeichneten, entstehen durch hälftige Esterification der Camphersäure, während die *Allo*-Verbindungen durch hälftige Verseifung der Neutralester erhalten werden¹⁾. Bei der Esterification der Camphersäure entstehen stets Gemenge von neutralen und sauren (*ortho*-) Estern und die Trennung derselben, sowie die Reingewinnung der letzteren ist immerhin eine ziemlich zeitraubende Operation. Es ist nun neuerdings ein elegantes Verfahren aufgefunden worden, welches die directe Reindarstellung dieser *Ortho*-ester in kurzer Zeit und in beliebigen Quantitäten gestattet. Die Methode ist allgemein anwendbar zur Gewinnung saurer Ester von Bicarbonsäuren und wird bei Anwendung asymmetrischer Säuren voraussichtlich wie bei der Camphersäure stets zu den Estern der *Ortho*-reihe führen. Sie beruht auf der Benutzung der Säureanhydride.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1796, (1892).