

Bei einem Wasserdruck von 10^m liefert die Pumpe eine Luftverdünnung, die nur 1 bis 2 Centimeter von dem Barometerstande abweicht. Sie gebraucht hierzu verhältnissmässig wenig Wasser und kann nicht leicht in Unordnung kommen.

Die Pumpe wird von den HH. Dreyer, Rosenkranz und Droup in Hannover geliefert, und zwar ohne Vacuummeter für 10 Mark, mit Vacuummeter für 20 Mark.

Hannover, im April 1876.

204. A. Horstmann: Zur Dissociationslehre.

(Eingegangen am 14. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bezüglich der Dissociation fester Körper in theils feste, theils gasförmige Bestandtheile bestehen noch vielfach Meinungsverschiedenheiten, sowohl über die Beweiskraft der vorliegenden Beobachtungen, als auch über die theoretische Deutung der Versuchsergebnisse. Um den Sachverhalt wenigstens in einem Falle sicher zu stellen, habe ich die Versuche von F. Isambert (Compt. rend. 64, 1259, ausführlicher Thèses présentées etc., Paris, Gauthier-Villars 1868) mit Chlor-silberammoniak ausführlich controlirt und ich glaube der Gesellschaft meine Resultate nebst einigen daran geknüpften Bemerkungen mittheilen zu dürfen, obgleich dieselben in allen wesentlichen Punkten die früheren Angaben nur bestätigen.

Die hierher gehörigen Fälle unterscheiden sich als Dissociationserscheinungen von andern äusserlich ähnlichen Zersetzung dadurch, dass die Zersetzung durch einen gewissen Druck der gasförmigen Bestandtheile aufgehalten, event. rückgängig gemacht werden kann.

Experimentell war zu entscheiden, ob sich unter gegebenen Umständen bei einem bestimmten Druck ein Gleichgewichtszustand beobachten lässt, bei welchem weder Zersetzung noch Rückbildung stattfindet, ferner ob und in welcher Weise dieser Gleichgewichtsdruck von der Temperatur und andern Umständen abhängt. Für entscheidende Versuche war vor allem die Auswahl einer passenden Verbindung wichtig, und namentlich darauf zu sehen, dass die Versuchstemperaturen und der Druck des Gases mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden konnten. Für den kohlensäuren Kalk sind die nöthigen Temperaturen zu hoch, wenn man nicht wie Hr. Debray (Compt. rend. 64, 603) ein Bad von Cadmium- oder Zinkdampf zur Verfügung hat. Die Erhitzung in einem Gasofen, wie sie Weinhold (Pogg. Ann. 149, 222) anwandte, bietet niemals die Garantie, dass ein schlecht leitender Körper in allen Theilen die gleiche gewünschte

Temperatur besitze, und ohne diese Garantie verdienen solche Versuche kaum grosses Vertrauen.

Auch die Krystallwasserverbindungen laden keineswegs zu einer Controle der betr. Debray'schen Versuche (Compt. rend. 66, 194) ein, denn aus den Beobachtungen von A. Naumann (diese. Ber. VII, 1573) und von Precht und Kraut (Ann. Chem. Pharm. 178, 129) geht jedenfalls das eine Resultat mit Sicherheit hervor, dass die Schwierigkeiten solcher Versuche mit dem Hofmann'schen Dampfdichteapparat nicht überwunden werden können. Selbst mit den complicirteren Hülfsmitteln, die Wiedemann (Pogg. Ann. Jubelband 474) anwandte, konnten Unregelmässigkeiten, welche das Resultat unsicher machen mussten, nicht vermieden werden.

Am meisten Aussicht auf Erfolg boten nach den Angaben Isambert's (a. a. O.) die Verbindungen verschiedener Metallsalze mit Ammoniak. Ich wählte die Chlorsilberverbindungen, weil dieselben neben andern günstigen Umständen den Vortheil boten, dass bei gewöhnlichen leicht constant zu haltenden Temperaturen die zu messende Spannung des Ammoniaks verhältnissmässig gross ist, so dass die Beobachtungsfehler, welche ich nicht vermeiden konnte, das Resultat nicht erheblich unsicher machen können.

Das Ag Cl befand sich bei meinen Versuchen in einem Glaskölbchen, welches an eine Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe angeschlossen war. An dem offenen Manometer der Pumpe gestattete eine hölzerne Scale die Quecksilberstände bis auf einige Zentel Millimeter abzulesen. Das Kölbchen war in der Mitte eines grossen Gefässes mit Wasser befestigt und die Temperatur des letzteren konnte auf $\frac{1}{10}$ Grad genau bestimmt werden. Das NH₃ wurde in den Apparat eingelassen durch einen gut eingeschliffenen Glashahn, dasselbe kam, vollständig trocken und rein, aus einem zweiten Kölbchen, wo es an eine grössere Menge Chlorsilber gebunden, durch Erwärmen unter beliebigem Druck frei gemacht werden konnte. Dieses NH₃-Reservoir war mit dem Hauptapparat durch mit Siegellack in einander gekittete Glasröhren verbunden. Alle Kautschuckverbindungen waren an dem Apparat vermieden, und auch die Quecksilberpumpe war so eingerichtet, dass das Eindringen von Luft nicht zu befürchten war. Ich überzeugte mich überdies bei Gelegenheit öfter von der Reinheit des NH₃ in dem Apparat.

Die Existenz eines Gleichgewichtsdruckes lässt sich für das Chlorsilberammoniak, wie für die andern hierher gehörigen Fälle, immer leicht constatiren. Lässt man zu der theilweise zersetzenen Verbindung NH₃ hinzutreten, so wird dasselbe absorbirt und der erhöhte Druck sinkt dadurch wieder; pumpst man NH₃ aus, so steigt der erniedrigte Druck durch fortschreitende Zersetzung; und sinkend wie steigend nähert sich das Quecksilber demselben Stande, welcher offenbar den

Gleichgewichtsdruck angiebt, derselbe wird auf solche Weise in gewisse Grenzen eingeschlossen. Bis derselbe Stand von beiden Seiten wirklich erreicht wird, vergeht sehr lange Zeit, da die Bewegung des Quecksilbers immer langsamer wird, je mehr es sich demselben nähert.

Um Absorption und Zersetzung zu beschleunigen, habe ich eine verhältnissmässig grosse Menge (24.5 Gr.) AgCl angewendet und dasselbe wie Isambert nur getrocknet, nicht geschmolzen. In die kompakten Massen geschmolzener Substanzen dringt nach verschiedenen Beobachtungen (vgl. L. Gmelin, Handbuch, V. Aufl., 3, 629) das Gas nur äusserst langsam und unvollständig ein. Dieselbe Bemerkung gilt auch für die Vereinigung von NH_3 mit CaCl_2 (Isambert, Thèses p. 17) und es erklärt sich daraus zum Theil die Differenz zwischen den Beobachtungen von Isambert und Weinhold, von welchen der erstere mit porösen CaCl_2 , der zweite dagegen, ohne die Erfahrungen Isambert's zu beachten, mit dem geschmolzenen Salz operirt hat (a. a. O. 219). Aehnliche Erfahrungen bei Krystallwasserverbindungen verlangen auch dort die Anwendung gepulverter Substanz statt compakter Krystalle für solche Versuche, wodurch diese nicht wenig erschwert werden.

Macht man die willkürlichen Druckänderungen des NH_3 möglichst klein, so können die Grenzen, in welche der Gleichgewichtsdruck auf die angegebene Weise eingeschlossen wird, soweit zusammengerückt werden, dass ihr Abstand nicht mehr beträgt, als die möglichen Beobachtungsfehler. Der Gleichgewichtsdruck selbst ist dadurch leicht und rasch so genau als möglich zu ermitteln, wenigstens für die Temperatur des Laboratoriums.

Wenn die Temperatur des Wasserbades mit dem Chlorsilberammoniak erhöht wird, sieht man bald den Druck des NH_3 steigen, bei der Abkühlung wieder sinken. Aber es ist klar, dass der wirklich beobachtete Druck stets hinter der Gleichgewichtsspannung zurückbleiben wird, welche der augenblicklichen Temperatur des Wasserbades entspricht, so lange sich die letztere ändert, einmal wegen der schlechten Wärmeleitung des Glases und des lockeren Chlorsilbers, zweitens wegen der Langsamkeit, mit welcher sich, wie erwähnt, das den Umständen entsprechende Gleichgewicht herstellt. Die beobachtete NH_3 -Spannung wird bei steigender Temperatur zu klein, bei fallender zu gross, und für gleiche Temperatur während des Steigens und Fallens ganz verschieden sein (Vgl. A. Weinhold a. a. O. 220). Man kann dies leicht dadurch nachweisen, dass man die Erwärmung plötzlich unterbricht und abkühlen lässt. Das Maximum des Druckes tritt dann immer erst nach einiger Zeit ein, nachdem die Temperatur ihr Maximum bereits überschritten hat und sinkt. Bei einem Versuch, bei welchem absichtlich hoch und rasch erhitzt wurde, um jenen Umstand in die Augen springen zu lassen, war der Druck anfangs

258^{mm} bei 55°.6und nach 8 Minuten 370^{mm} bei 60°.0

wo die Erwärmung unterbrochen wurde. Das Maximum des Drucks trat erst nach 20 Minuten ein mit 448^{mm} bei 55°.2 ein. Aber auch wenn sich niedrigere Temperaturen mit grosser Langsamkeit ändern, (um 1° in 10 Minuten) zeigt sich dieselbe Erscheinung noch ganz deutlich.

Solche Beobachtungen gestatten nun auch für leichter veränderliche Temperatur den Gleichgewichtsdruck in gewisse Grenzen einzuschliessen und annähernd zu bestimmen, wenn man beachtet, dass bei Eintritt des Temperaturmaximums der Druck noch zu klein, bei dem Druckmaximum aber die Temperatur zu klein, d. h. der Druck für die beobachtete Temperatur zu gross ist. So muss in dem angeführten Beispiel die Gleichgewichtsspannung bei 60°.0 grösser als 370^{mm}, bei 55°.2 dagegen kleiner als 448^{mm} sein. Das Mittel beider Werthe (409^{mm}) wird dem Gleichgewichtsdruck für die mittlere Temperatur (57°.6) nahe liegen, wie die graphische Darstellung von Isambert's Versuche (am Ende der Thèses) bestätigt. Aber die Methode muss um so genauere Resultate geben, je kleiner die Schwankungen des Drucks und der Temperatur werden. So fand ich z. B. bei einem andern solchen Versuche den Druck 724.5^{mm} bei dem Temperaturmaximum von 18°.4, und nach 11 Minuten das Druckmaximum von 728.5^{mm} bei 18°.0; der Mittelwerth von 726.5^{mm} für 18°.2 kann sich nicht mehr als einige Millimeter von der Wahrheit entfernen. Man sieht, dass eine Reihe solcher Beobachtungen, durch graphische Darstellung verbunden, den Gleichgewichtsdruck in seiner Abhängigkeit von der Temperatur bis auf die Beobachtungsfehler genau darstellen wird. Ich werde die Resultate einiger solcher Reihen, die ich hauptsächlich zu dem Zweck angestellt habe, meine übrigen Beobachtungen auf gleiche Temperatur reduciren und vergleichen zu können, weiter unten mittheilen.

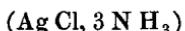
Die Erscheinung, dass der Gleichgewichtsdruck den Schwankungen der Temperatur nicht so rasch folgt als z. B. die Spannung des Dampfes einer Flüssigkeit, zeigt sich fast ausnahmslos in allen Fällen, wo bei der Dissociation eine solche Gleichgewichtsspannung in Betracht kommt, und ist jedenfalls mit Recht darauf zurückgeführt worden (Naumann, Ann. chem. Pharm. 160, 28), dass der molekulare Vorgang meist ein ziemlich complicirter ist. Die Erscheinung wird dann am auffallendsten, wenn der dissociirte Körper sich aus seinen Bestandtheilen nur in höheren Temperaturen bilden kann, bei welchen er sich schon zu zersetzen beginnt, während in niedrigeren Wärme-graden dieselben Bestandtheile ohne Einwirkung aufeinander sind. Es muss dann bei einigermaassen rascher Abkühlung ein Theil der Zerstanzungsprodukte unverbunden bleiben. Dies wurde z. B. von Wein-

hold (a. a. O. 222) für den kohlensauren Kalk beobachtet, welcher mit vielen andern dissociationsfähigen Körpern jene Eigenthümlichkeit gemein hat.

Alle solche Thatsachen sprechen nicht gerade gegen die Existenz eines für jede Temperatur bestimmten Gleichgewichtszustandes, sie beweisen nur, dass dieser Zustand schwierig herzustellen ist. Aber sie schwächen damit nothwendig die Beweiskraft von Versuchen bei welchen diese Schwierigkeiten nicht genügend berücksichtigt und überwunden sind. Darin liegt auch meiner Ansicht nach der einzige Grund zu zweifeln an der Richtigkeit der wichtigsten hierher gehörigen Folgerungen.

Nach H. Debray (a. a. O.) sollte bekanntlich der Gleichgewichtsdruck von dem Grad der Zersetzung, d. h. von dem Verhältniss in welchem der unzersetzte Körper mit dem festen Bestandteil gemischt ist, unabhängig sein. Für den kohlensauren Kalk sollte diese Folgerung unbeschränkt gelten, für die Krystallwasserverbindungen aber nur in gewissen Grenzen. Wenn ein Salz mit verschiedenem Krystallwassergehalt krystallisiert, so sollen die verschiedenen Wässerungsstufen verschiedenen Gleichgewichtsdruck zeigen können. Da Wiedemann (a. a. O. 488) und auch Kraut und Precht (a. a. O. 148) bestätigen, dass öfters beim Uebergang von einer Wässerungsstufe eines krystallwasserhaltigen Salzes zur andern eine plötzliche Druckänderung bemerkbar ist, so darf dies wohl als feststehende Thatsache betrachtet werden. Es liegt darin ein weiteres, erschwerendes Moment für die Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes, denn es ist klar, dass selbst wenn die Debray'sche Folgerung richtig ist, ein Gleichgewicht nur dann eintreten kann, wenn nur eine einzige der möglichen Verbindungsstufen in theilweiser Sättigung vorhanden ist. Bis ein solcher Zustand erreicht ist, muss der Druck sich ändern. Die grossen Unregelmässigkeiten, welche Naumann für die Spannung des Wasserdampfes über Kupfervitriol beobachtete, führt derselbe jedenfalls mit Recht auf diesen Umstand zurück (a. a. O. 1574).

Auch das Chlorsilber bildet mit dem Ammoniak zwei Verbindungen mit verschiedener Spannung. Der Unterschied ist aber so bedeutend, dass dadurch die Aufgabe sehr erleichtert wird, beide Verbindungsstufen getrennt auf ihren Gleichgewichtsdruck zu untersuchen. Ich verfuhr in folgender Weise. In dem Ammoniakreservoir war das Chlorsilber mit Ammoniak gesättigt und es herrschte darüber die grössere Spannung, welche der zweiten Verbindungsstufe



entspricht. Wenn ich den Glashahn öffnete, stellte sich in dem Apparat ein NH_3 -Druck her, der immer etwas kleiner war als in dem Reservoir, und es konnte sich desshalb, die Richtigkeit der Isambert'schen Beobachtungen vorausgesetzt, nur die erste Ver-

bindungsstufe ($2 \text{ Ag Cl}, 3 \text{ NH}_3$) mit der kleineren NH_3 -Spannung bilden, so lange Apparat und Reservoir die gleiche Temperatur des Laboratoriums hatten. So lange nun in dem Apparat nach dem Schliessen des Hahnes eine Abnahme des Druckes durch Absorption zu beobachten war, wurde immer wieder die Communication mit dem Reservoir hergestellt, nachdem von Zeit zu Zeit bei verschiedenen Sättigungsgraden in der beschriebenen Weise für verschiedene Temperaturgrenzwerte des Gleichgewichtsdruckes bestimmt worden waren. Als keine Absorption mehr eintrat, wurde der Druck des NH_3 in dem Apparat durch Erwärmen des Reservoirs entsprechend höher gehalten, um auf dieselbe Art die Bildung der zweiten Verbindungsstufe bis zur vollen Sättigung und den entsprechenden Gleichgewichtsdruck beobachten zu können. In einer dritten und vierten Versuchsperiode endlich wurde das NH_3 der beiden Verbindungsstufen allmählig durch Auspumpen entfernt, und dabei eine zweite Reihe von Grenzwerten der Gleichgewichtsspannungen für verschiedene Sättigungsgrade und Temperaturen ermittelt.

Es haben sich nun durch diese Versuche die Schlüsse von Debray und Isambert vollkommen bestätigt. Alle Differenzen, welche die gefundenen Gleichgewichtsspannungen für dieselbe Verbindungsstufe zeigten, liessen sich auf Temperaturunterschiede zurückführen. Da mir die Grösse der Aenderung des Gleichgewichtsdruckes mit der Temperatur annähernd bekannt war, konnte ich alle Beobachtungen auf gleiche Temperaturen reduciren; es blieben dann keine Differenzen zurück, welche die möglichen Beobachtungsfehler überstiegen. Namentlich wären die Abweichungen von dem Mittelwerthe nicht grösser für volle Sättigung als für minimalen NH_3 -Gehalt der betreffenden Verbindungsstufe. Ich gebe hier keine Zahlenbelege für diese Behauptung (man wird dieselben in den Verhandlungen des naturhist.-medic. Vereins zu Heidelberg von diesem Jahre finden), weil ich dafür noch einen speciellen Versuch anführen kann, der eigentlich die ganze angeführte Versuchsreihe überflüssig macht.

Ich konnte nämlich durch Oeffnen des Verbindungshahnes stets leicht constatiren, ob zwischen dem Reservoir und dem Apparat eine Druckdifferenz bestand oder nicht. Es war aber niemals eine solche Druckdifferenz zu bemerken, das Quecksilber des Manometers blieb beim Oeffnen jenes Hahnes stets vollkommen unbeweglich, wenn nur die beiden Gefässe dieselbe Verbindungsstufe enthielten und sicher dieselbe Temperatur hatten, der Sättigungsgrad mochte noch so verschieden sein. Namentlich am Schlusse der Versuche war der Druck mehrere Tage lang genau gleich, während die erste Verbindung in dem Apparat nicht mehr zu $\frac{1}{400}$, in dem Reservoir dagegen fast vollständig (zu mehr als 90 pCt.) gesättigt war.

Besondere Aufmerksamkeit habe ich noch den Erscheinungen beim

Uebergang von der einen zur anderen Verbindungsstufe gewidmet, um zu ermitteln, ob sich dabei der Gleichgewichtsdruck plötzlich oder allmälig ändert. Ich habe das Ammoniak aus der völlig gesättigten Chlorsilberverbindung in 225 Portionen entfernt, von welchen auf jede der beiden Verbindungsstufen etwa die Hälfte kam. Es stimmte dies mit den Angaben von Isambert über die Zusammensetzung und mit den Formeln $2 \text{AgCl}_3 \text{NH}_3$ und $\text{AgCl}_3 \text{NH}_3$ so genau, als ich erwarten durfte, da ich auf diesen Punkt kein besonderes Gewicht legen konnte. Bei dem fraglichen Uebergang reichte nun die Entfernung von etwa $1\frac{1}{2}$ solcher Portionen hin, um den Druck etwa 500^{mm} , die Differenz der beiden Gleichgewichtsspannungen, zu erhöhen. Dieselbe Gasmenge würde nach dem Inhalt des Apparates ungefähr dieselbe Druckdifferenz in Folge des Mariotte'schen Gesetzes hervorgebracht haben. Es war also kein allmälig Uebergang zu bemerken.

Eine auffallende Beobachtung bei dem umgekehrten Versuch, bei dem Uebergang von der ersten zur zweiten Verbindungsstufe durch Zulassen von NH_3 bestätigt in gewisser Hinsicht jenes Resultat. Man kann nämlich den Druck über der völlig gesättigten ersten Verbindungstufe steigern bis über den Gleichgewichtsdruck für die zweite Stufe hinaus, ohne dass sofort bemerkbare Absorption eintritt. Der Druck beginnt um so schneller zu sinken, je mehr er die Gleichgewichtsspannung übersteigt. Ein Ueberdruck von einigen Centimetern jedoch bleibt manchmal 5 bis 10 Minuten und mehr unverändert, während nach begonnener Bildung der zweiten Verbindung bei demselben Ueberdruck das Quecksilber rasche Absorption anzeigt. Es wurde z. B. bei einem Versuche das Quecksilber im inneren Schenkel des Manometers durch NH_3 -Zulassen rasch auf 682 herabgedrückt, nachdem längere Zeit in dem Apparat ein Druck geherrscht hatte wenig grösser als die Gleichgewichtsspannung für die erste Verbindung. Für den Gleichgewichtsdruck der zweiten Verbindung hätte das Quecksilber etwa bei dem Theilstrich 720 stehen müssen (der Druck war ca. 80^{mm} zu gross), aber noch

nach 4 Minuten war der Stand	682.0
- 6 - - - -	682.5
- 10 - - - -	684.0
- 14 - - - -	691.0

und jetzt erst begann raschere Bewegung. Das Quecksilber wurde aber sofort wieder herabgedrückt

auf 681.0 und stand jetzt	
nach 1 Minute -	684.0

- 4 - - 692.0 d. h. höher als nach 14 Minuten bei dem ersten Versuch. Die fertig gebildete Verbindung befördert offenbar die Neubildung, ähnlich wie ein Krystall in Lösung die Krystallisation begünstigt. Bei der Wechselwirkung

zwischen gasförmigen und festen Körpern ist die Erscheinung fast noch auffallender. Ich habe übrigens dieselbe Beobachtung, wenn auch weniger deutlich, beim Beginn der Bildung der ersten Verbindung aus reinem Chlorsilber machen können.

Ich glaube dass durch die mitgetheilten Versuche endgültig bewiesen ist, was schon nach Isambert's Beobachtungen nicht bezweifelt werden konnte, dass die Gleichgewichtsspannung für die beiden Verbindungen des NH_3 mit AgCl , nur von der Temperatur, und nicht von dem Grade der Sättigung oder Zersetzung abhängig ist. Die folgende Tabelle enthält die Werthe des Gleichgewichtsdruckes für beide Verbindungsstufen, für die Temperaturen, über welche sich meine Versuche erstreckten, einer graphischen Darstellung entnommen, welche nach dem gesammten Beobachtungsmaterial entworfen ist.

Dissociationsspannung

Temp. C°.	Druck in Millimetern.	von $\text{AgCl}, 3\text{NH}_3$	2 $\text{AgCl}, 3\text{NH}_3$.
6		22.0	1.4
7		23.4	1.5
8	432	24.9	1.6
9	446	26.5	1.7
10	465	28.2	1.8
11	491	30.0	1.9
12	520	31.9	2.0
13	551	33.9	2.1
14	584	36.0	2.3
15	618	38.3	2.6
16	653	40.9	2.8
17	688	43.7	2.9
18	723	46.6	3.0
19	758	49.6	3.0
20	793	52.6	3.0
21	829	55.6	

Ich bemerke, dass diese Zahlen für die erste Verbindung mit einem wahrscheinlichen Fehler von höchstens 1^{mm} zu nehmen sind. Für die zweite Verbindung wird der Fehler grösser, etwa 5^{mm}, wegen der starken Aenderung des Druckes mit der Temperatur (3^{mm} für 0°.1). Die wenigen Beobachtungen Isambert's, welche in dasselbe Temperaturintervall fallen, zeigen grössere Abweichungen. Derselbe fand z. B. 95^{mm} bei 21°, statt 55.6, für die erste Verbindung, woran offenbar die langen Kautschukverbindungen seines Apparates (Thèses p. 7), welche bei dem niedrigen Druck den Durchgang der Luft zuließen, Schuld sind.

Aus dem Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur gestattet bekanntlich die mechanische Wärmetheorie die Wärmemenge zu berechnen, welche bei einer beliebigen Zustandsänderung eines

Körpers aufgenommen wird, unter der einzigen Voraussetzung, dass der Zustand des Körpers, soweit sich derselbe ändert, durch Druck und Temperatur vollständig bestimmt sei. Diese Voraussetzung ist für die Chlorsilberammoniakverbindungen erfüllt und die Zersetzungswärme kann daher berechnet werden. Sie ergiebt sich zu etwa 9000 bis 10000 Cal. per Molekül NH_3 , wahrscheinlich etwas grösser für die erste als für die zweite Verbindung. Zum Vergleich sei hinzugefügt, dass bei der Absorption von 1 Mol. NH_3 durch Wasser nach J. Thomsen 8435 Cal. frei werden.

Durch den Nachweiss, dass für das Chorsilberammoniak der Debray'sche Satz in aller Strenge giltig ist, wird jedenfalls in andern ähnlichen Fällen für andere NH_3 Verbindungen, für den kohlensauren Kalk, für die Krystallwasserverbindungen, für die Verbindungen von Wasserstoff mit Metallen (Troost & Hantefeille, Ann. chim. phys. [5] 2, 273), derselbe Schluss erheblich gestärkt, wo er sonst auf mehr oder weniger Bedenken gestossen ist. Ich für meinen Theil zweifle nicht mehr, dass überall bei der Dissociation eines festen Körpers in einen festen und einen gasförmigen Bestandtheil ein bestimmter Gleichgewichtsdruck existirt, der weitern Zersetzung eben verhindert, aber Rückbildung noch nicht hervorbringen kann, der mit steigender Temperatur wächst, aber von dem Verhältniss, in welchem die unzersetzte Verbindung mit dem festen Zersetzungspunkt gemischt ist, völlig unabhängig ist.

Ich habe schon bemerkt, dass auch in theoretischer Beziehung Meinungsverschiedenheiten über die in Rede stehende Klasse von Dissociationserscheinungen bestehen. Pfaundler scheint zu glauben dass nach seiner bekannten Molekulartheorie dieselben ebensogut erklärt werden können, wie die Erscheinungen bei der Dissociation gasförmiger Körper in gasförmige Produkte, und Naumann (Thermochemie, S. 78) ist derselben Ansicht. Und doch hat Weinhold (Pogg. Ann. 149, 217) klar hervorgehoben, dass nach jener Theorie der Gleichgewichtsdruck nicht von dem Grad der Zersetzung unabhängig sein dürfte. Denn, um bei einem concreten Falle zu bleiben, wenn bei weiter fortgeschrittenen Zersetzung weniger kohlensaurer Kalk und mehr Aetzkalk vorhanden ist, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül Kohlensäure sich loslässt, kleiner, die Wahrscheinlichkeit, dass ein freies Kohlensäuremolekül festgehalten wird, grösser geworden. Es kann desshalb ein stationärer Zustand nur eintreten, wenn die letztere Wahrscheinlichkeit gegen die erstere durch verminderte Dichte der Kohlensäureatmosphäre wieder herabgedrückt worden ist; die Gleichgewichtsspannung muss mit fortschreitender Zersetzung kleiner werden.

Dieselbe Schwierigkeit hat mich veranlasst, eine Theorie der Dissociation auf weniger hypothetischer Grundlage zu versuchen (Ann. Ch. Pharm. 170, 192). Diese Theorie hat, in Uebereinstimmung

mit der neu bestätigten Erfahrung ergeben, dass der Gleichgewichtsdruck unabhängig sein wird von dem Grad der Zersetzung, wenn der theilweise zersetzte Körper sich chemisch und physikalisch nicht anders verhält als eine mechanische Mischung des unzersetzen Körpers mit dem festen Bestandtheil.

Ich zweifle nicht, dass die Pfaundler'sche Theorie schliesslich zu demselben Ergebniss führen wird, aber bei ihrer heutigen Form sehe ich keinen Weg, den Widerspruch mit der Erfahrung in dem beregten Punkte zu lösen.

Heidelberg, im Mai 1876.

205. Theodor Cöllen: Ueber die Sulfosäure der Parachlorbenzoësäure (Chlordräcylsäure).

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von den drei isomeren Monochlorbenzoësäuren ist bislang nur die Metachlorbenzoësäure in die entsprechende Sulfosäure von R. Otto (Ann. Chem. u. Pharm. 123, 9) übergeführt worden. Angeregt von den Arbeiten des Hrn. C. Böttinger unternahm ich es, die in ihren Verbindungen wenig studirte Parachlorbenzoësäure nach dieser Richtung einer Untersuchung zu unterziehen.

Die zu meinen Versuchen verwendete Parachlorbenzoësäure stellte ich durch Oxydation des nach K. Müller's Verfahren (Jahrb. 19, 589) bereiteten, zwischen 155—158° siedenden Monochlortoluols dar. Von den verschiedenen hierbei in Anwendung gebrachten Oxydationsverfahren bewährte sich das neuerdings von Emmerling angegebene (Diese Ber. VIII, 880) als das geeignetste. Der Vorzug desselben besteht darin, dass selbst grössere Mengen Monochlortoluol von Kaliumpermanganat rasch und vollständig in Säuren übergeführt werden. Neben überwiegender Menge Orthosäure entsteht die Parasäure. Die Säuren lassen sich leicht mit Hilfe von heissem Wasser, in welchem die Orthosäure leicht, die Parasäure dagegen sehr schwer löslich ist, von einander trennen. Der Schmelzpunkt meiner Parachlorbenzoësäure liegt bei 235° (235—236° Beilstein u. Geitner).

Um die Sulfogruppe in die Parachlorbenzoësäure einzuführen, verfuhr ich zunächst in folgender Weise. Zu der bei 100° getrockneten und fein zerriebenen Säure leitete ich bis zu vollkommener Verflüssigung resp. bis eine Probe der Masse mit Wasser keinen Niederschlag von Parasäure mehr gab, Dämpfe von Schwefelsäure-anhydrid. Die Operation nimmt mehrere Tage in Anspruch und bildet das Produkt eine braun gefärbte, dicke Flüssigkeit. Leichter und