

Körper fallen fast zusammen und es erscheint sehr leicht möglich, dass bei der Behandlung des Oxydationsproductes 1 Molekül Kohlensäure abgespalten und dadurch Isonicotinsäure gebildet wurde. Man darf wohl um so mehr wagen, diese Vermuthung auszusprechen, als bisher im Steinkohlentheer auch von Kohlenwasserstoffen nur methylierte Derivate, keine solchen mit längeren Seitenketten gefunden worden sind.

28. W. Müller-Erzbach: Die Dissociation des phosphorsauren Natrons und das aus seiner Dampfspannung abgeleitete Maass für die chemische Anziehung des Krystallwassers.

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die Adhäsionskraft des von Thonerde oder Eisenoxyd absorbierten Wassers zu bestimmen, hatte ich aus der Dampfspannung dieses Wassers die Zahl der Wärmegrade ermittelt, um welche unverbundenes Wasser von der Versuchstemperatur an abzukühlen ist, damit es eine mit der des absorbierten gleiche Spannung annimmt¹⁾. Da eine solche Abkühlung dieselbe Veränderung bewirkt, wie die Adhäsion, so wurde sie als gleichwerthig angesehen und der gefundene Unterschied in der den verschiedenen Spannungen entsprechenden Temperatur ergab das Kraftmaass nach Wärmeeinheiten. Es war nur noch zu beachten, dass das absorbierte Wasser als fest anzusehen ist und deshalb jene Maasszahl noch mit 0.502, der specifischen Wärme des Eises, multiplicirt werden muss. Die Anziehung des chemisch gebundenen Wassers kann ganz auf dieselbe Weise gemessen werden, indem man die Dissociationsspannung benutzt. In beiden Fällen wird dabei zwar ausschliesslich der Energieverlust des einen der sich bindenden Stoffe berücksichtigt, aber dadurch vereinfacht sich gerade die Bestimmung, weil so nur die Veränderungen der bestimmten Eigenschaft eines einzigen Körpers zu vergleichen sind.

Zahlreiche mit dem vorgeschlagenen Maasse gefundene Resultate²⁾ führten auf den an sich wahrscheinlichen und für manche Umsetzungen ja erwiesenen Satz, dass die chemische Anziehung an sich bei gleicher Entfernung und unveränderter Wärmecapacität von der Temperatur

¹⁾ Wiedemann's Ann. 28, S. 685.

²⁾ Exner's Rep. 22, S. 538.

unabhängig ist. Unter anderem ergaben die zahlreichen Versuche von Herrn G. Wiedemann über die Dampfspannung wasserhaltiger Salze, dass die Anzahl der in der bezeichneten Weise für die eine Eigenschaft als der chemischen Anziehung aequivalent berechneten Wärme-einheiten um gewisse Mittelwerthe regellos schwankten, so dass sie bei der weiteren Fehlergrenze der Beobachtungsmethode mit aller Bestimmtheit als constant hingestellt werden konnten.

Unter den mir bekannt gewordenen Messungen von Dissociationsspannungen findet sich nun eine von Herrn H. Debray¹⁾ mitgetheilte Reihe, welche die analoge Gleichheit der Calorieen nicht ausdrückt, sondern auf eine starke und ganz ungleichmässige Abnahme der chemischen Verwandtschaft innerhalb der Temperaturgrenzen von 12° und 40° schliessen lassen würde. Sie spricht deshalb, die Unveränderlichkeit der Affinität vorausgesetzt, gegen die Zulässigkeit des angewandten Maasses, und ich wurde dadurch veranlasst, diese Reihe nach meiner mehrfach beschriebenen Methode der Spannungsmessung einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Die Genauigkeit solcher Messungen hat für eine Salzlösung durch eine nachträgliche barometrische Bestimmung, die gerade für wässrige Lösungen ungleich sicherer ist als für solche Salze, eine neue Bestätigung erfahren. In einer früheren Mittheilung²⁾ hatte ich die nach der Verdunstung bestimmte relative Spannung der gesättigten Kochsalzlösung $\frac{134}{181} = 0.74$ für eine mittlere Versuchstemperatur von 13.9° angegeben. Die Herren Warburg und Ihmore³⁾ fanden nun in einer späteren Untersuchung für dieselbe Lösung bei 13.7° die relative Spannung 0.73, bei 15.7° 0.74 und bei 17.7° 0.73, also ein vollständig übereinstimmendes Resultat. Die von mir angestellten Beobachtungen der Dampfspannung der verdünnten Schwefelsäure hatten eine ähnliche Uebereinstimmung mit den bekannten Messungen Regnault's ergeben, und so liess sich erwarten, dass meine Versuche eine Entscheidung darüber ermöglichen würden, ob die nach Calorieen ausgedrückte chemische Verwandtschaft des Wassers im phosphorsauren Natron mit 7—12 Mol. Wasser in den Temperaturgrenzen von 12.3° und 40° wirklich von 5.4—1.7 abnimmt, wie aus Debrays Versuchen hervorgeht, oder nicht.

Zunächst prüfte ich das phosphorsaure Salz von neuem auf die Gleichmässigkeit der Verdunstung bei konstanter Temperatur und fand nur für schwache Dampfspannungen bei niedriger Luftwärme grössere Abweichungen, z. B. für die mittlere Temperatur von 7.1° nach dem einen Versuche die relative Spannung 0.65, nach einem anderen 0.60

¹⁾ Chem. Jahresb. 1868, 75.

²⁾ Wiedemann's Ann. 25, S. 361.

³⁾ Wiedemann's Ann. 27, S. 504.

und ähnliche Schwankungen für 5°. Herr G. Wiedemann hat bei seinen Beobachtungen über die Dissociation solche Abweichungen bis gegen 30° verfolgt, während in höherer Temperatur die Zahlenwerthe konstanter wurden. Ich möchte, besonders auch für meine Versuchsmethode, die Ursache für die Abweichungen in dem vielfach von mir beobachteten¹⁾ grösseren Widerstände der wasserhaltigen Moleküle gegen die erste Zersetzung suchen, es wäre dann erklärlich, weshalb dieser Einfluss mit zunehmender Dissociationsspannung abnehmen und schliesslich für höhere Temperaturen verschwinden kann. Von verschiedenen Spannungswerten für die niedrigere Temperatur verdiensten demnach die höheren den Vorzug. vorausgesetzt, dass man festgestellt hat, dass nicht überschüssiges Wasser in den Krystall eingeschlossen war. Auf alle Fälle empfiehlt es sich beiden Fehlerquellen gegenüber die Messung erst dann anzufangen, wenn die Dissociation bereits etwas vorgeschritten ist. Unter Beachtung dieser Umstände habe ich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthe erhalten. Dabei bedeutet T die mittlere Temperatur während des Versuchs, S die entsprechende Spannung des unverbundenen Wassers, RS die aus der Verdunstung gefundene relative Spannung, S₁ die daraus berechnete Spannung des gebundenen Wassers, T₁ die Temperatur des unverbundenen Wassers für die Spannung S₁, ferner T-T₁, mit 0.502 multipliziert, die der chemischen Verwandtschaft des Wassers für die Spannungsänderung äquivalente Zahl von Calorien und endlich U die Abweichungen von den Mittelwerthen 4.3 und 10.1

T Grad	S	RS	S ₁	T ₁ Grad	T-T ₁	U
-----------	---	----	----------------	------------------------	------------------	---

1. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7 \text{ bis } 12 \text{ H}_2\text{O}$.

13.8	11.76	0.70	8.2	8.4	5.4	(+ 1.1)
18.9	16.2	0.71	11.5	13.5	5.4	(+ 1.1)
24.8	23.3	0.76	17.7	20.3	4.5	+ 0.2
29.9	31.4	0.77	24.1	25.4	4.5	+ 0.2
31.5	34.4	0.80	27.5	27.6	3.9	- 0.4
35.9	43.9	0.78	34.4	31.5	4.4	+ 0.1
52.0	101.5	0.82	82.8	47.9	4.1	- 0.2
54.2	113.0	0.82	90.6	49.7	4.5	+ 0.2
57.4	131.8	0.83	109.4	53.5	3.9	- 0.4
59.3	144.0	0.81	116.6	54.9	4.4	+ 0.1

¹⁾ Berl. Akad. Ber. 1885, S. 377.

T Grad	S	RS	S ₁	T ₁ Grad	T - T ₁	U
2. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{ bis } 7 \text{ H}_2\text{O}$.						
17.5	14.9	0.42	6.36	4.6	12.9	(+ 1.5)
26.25	25.35	0.50	12.7	15.0	11.3	+ 1.2
26.6	25.9	0.52	13.4	15.9	10.7	+ 0.6
32.6	36.6	0.52	19.0	21.4	11.2	+ 1.1
56.1	123.8	0.64	79.2	47.0	9.1	- 1.0
57.8	134.2	0.65	87.1	48.9	8.9	- 1.2
59.2	143.3	0.61	86.2	48.7	10.5	+ 0.4
60.1	149.5	0.625	93.4	50.3	9.8	- 0.3
61.8	161.7	0.63	101.9	52.1	9.7	- 0.4

Die Temperatur wurde stets nach dem Gewichte des verdunsteten Wassers bestimmt. Sie muss während des Versuchs möglichst unverändert bleiben oder etwas steigen, und es ist, wenigstens für Versuchstemperaturen von mehr als 35° , dem Schmelzpunkte, streng darauf zu achten, dass sie nicht fällt. Das phosphorsaure Natron hat nämlich in hohem Grade die Eigenschaft, bei der Abkühlung nach dem Schmelzen in dem Zustande der früheren grösseren Energie zu be-
harren. Bei langsamer Abkühlung bis zur Lufttemperatur zeigte es regelmässig die Erscheinung der Ueberschmelzung. Ebenso ist die bedeutend höhere specifische Wärme des vorher geschmolzenen Salzes, welche nach Person fast bis zum Doppelten des normalen Werthes vom krystallirten Salze ansteigen kann, ein Hinweis auf dieselbe Eigenschaft. Zur näheren Feststellung dieses Einflusses auf die Spannungsmessung liess ich in einem besonderen Versuche die Temperatur allmäthlich von 62° auf 53° fallen, und ich erhielt nun die relative Spannung 0.98, einen viel höheren Werth als je vorher, so dass also das Salz und unverbundenes Wasser fast gleiche Wassermengen durch Verdunstung verloren hatten. War das Salz dagegen vorher nicht geschmolzen, also nicht über 35° erhitzt, so habe ich keinmal beim Sinken der Temperatur von der erwähnten Abnormität etwas bemerkt, die Dampfspannung ergab dann stets die gewöhnlichen Werthe. Lässt man das flüssige Salz in der Versuchsröhre erstarren, so zeigt es unmittelbar nachher im festen Zustand einen geringeren Dampfdruck als gewöhnlich, und es dauert längere Zeit, bis es so weit verwittert ist, dass es die normale Spannung wieder erreicht hat.

Der Nichtbeachtung dieser Umstände wie der Unfähigkeit des Salzes, geringe Beträge an überschüssigem Wasserdampf aus der umgebenden Atmosphäre schnell wieder aufzunehmen, schreibe ich es zu, dass Herr Debray für beide Verbindungen des phosphorsauren Natrons eine ungleich stärkere Zunahme der relativen Spannung gefunden hat. Die von mir für T-T, erhaltenen Werthe weichen von den Mittelwerthen

4.5 und 10.4 noch etwas ab, aber wenn man die, wie bemerkt, unter sich weniger übereinstimmenden und weniger zuverlässigen Bestimmungen bei Versuchstemperaturen unter 20° auslässt, so werden die Abweichungen von den neuen Werthen 4.3 und 10.1 so gering, dass sie die aus der Tabelle hervorgehende Grenze für die Versuchsfehler entschieden nicht überschreiten. Ob der zunehmende Abstand der Salzbestandtheile durch die Wärme oder die mit der Temperatur bekanntlich wachsenden Werthe der Calorieen die in beiden Reihen hervortretende Tendenz nach einer geringen Abnahme der berechneten Wärmeeinheiten für höhere Temperaturen veranlassen, war nicht zu entscheiden. Jedenfalls führen beide Versuchsreihen auf das übereinstimmende Resultat, dass innerhalb der Temperaturgrenzen von 13° bis 62° die chemische Anziehung zwischen dem phosphorsauren Natron und dem Krystallwasser einen unveränderlichen oder wenig veränderlichen Werth besitzt, und sie bestätigen von neuem die Brauchbarkeit des angewandten Kraftmaasses.

Durch bedeutende Temperaturerhöhung muss wegen der zunehmenden Entfernung der Componenten die Anziehung schwächer werden, so dass dadurch und durch die grössere Bewegungsenergie des gebundenen Wassers die leichtere Zerlegbarkeit der stark erhitzen Salze ohne Schwierigkeit erklärt werden kann. Ich vermuthe jedoch nach dem Verhalten¹⁾ des von der Thonerde absorbirten Wassers, dass auch stärkere Abnahmen der chemischen Affinität erst in einer wesentlich höheren Temperatur als bei 62° erfolgen.

Nach dem Ergebnisse meiner Untersuchung steht die Dissociation des phosphorsauren Natrons zu der der schwefelsauren Salze nicht im Gegensatz, wie man nach Herrn Debray's Versuchen annehmen musste, sondern sie erweist sich in beiden Arten von Salzen in gleicher Weise mit der Temperatur veränderlich.

29. O. Loew: Einige Bemerkungen über Formose.

(Eingegangen am 17. Jan.: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Behauptung von Tollens²⁾, dass die Formose nicht zu den wahren Zuckerarten zu gehören scheine, weil er keine Lävulinsäure daraus zu erhalten vermochte, veranlasst mich zu einigen Bemerkungen. Conrad und Guthzeit haben kürzlich gefunden³⁾, dass zwischen der

¹⁾ Wiedemann's Ann. 28. 695.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2134.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2573.