

und Orthoamidodiäthylresorcin zum Ersatz der Amido- durch Diazo-gruppen keineswegs ein Ausnahmefall von der allgemeinen Regel vor-liegt, sondern dass die Ursachen des Misslingens der vollständigen Durchführung derselben in der Umsetzung der Diazoverbindungen mit Wasser, welche durch gleichzeitig nebenherlaufende Oxydations- und Reductionsvorgänge beeinflusst wird, zu suchen sind. Es ist gezeigt worden, dass die Bildung der Diazoverbindungen nicht nur bei Aus-schluss, sondern auch bei Gegenwart des Wassers, wenn in letzterem Falle auch unter gleichzeitiger Entstehung zahlreicher Nebenprodukte, stattfindet.

---

#### **241. W. Müller-Erzbach: Die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von der Temperatur.**

[Vorläufige Mittheilung.]  
(Eingegangen am 31. März.)

Wenn man für eine beliebige Temperatur  $t_1$  aus dem Dampfdruck von chemisch gebundenem Wasser die Temperatur  $t_2$  ermittelt, für welche unverbundenes Wasser dieselbe Spannung besitzt, so sehe ich in  $t_1 - t_2$  den Maassstab für die Festigkeit der chemischen Ver-bindung des Wassers. Bei allen bisher darauf untersuchten festen Salzen nimmt der Werth  $t_1 - t_2$  mit steigender Temperatur ab, bei den wässrigen Lösungen der Salze wächst er dagegen bis  $100^{\circ}$  um einen geringen Betrag sowohl nach den Untersuchungen ihres Dampfdrucks von Wüllner als auch nach den späteren von Tam-mann. Eine ähnliche Zunahme zeigt sich bei der verdünnten Schwefel-säure. Regnault fand die relative Spannung derselben innerhalb der Temperaturgrenzen von  $5-35^{\circ}$  ganz unregelmässig ab- oder zunehmend. Der aus dem Dampfdruck der Säuren von verschiedenem Wassergehalt bestimmte Werth  $t_1 - t_2$  ist dagegen regelmässig für höhere Wärmegrade grösser, er wächst nur ungleich, nämlich bei den concentrirten Säuren viel schneller.

Wird nun die Stärke der chemischen Anziehung des Wassers in Wirklichkeit durch den Werth  $t_1 - t_2$  gemessen, so liess sich erwarten, dass beispielsweise für Kupfervitriol und Schwefelsäure, die in den-selben Raum eingeschlossen sind, eine Gleichheit in der Wasseran-ziehung nur für eine ganz bestimmte Temperatur bestehen kann, weil für die Schwefelsäure jener Werth durch Erwärmen wächst, während er für Kupfervitriol abnimmt. Und in der That ist es leicht durch

einen einfachen Versuch nachzuweisen, dass ein solcher mit der Temperatur wechselnder Gleichgewichtszustand existirt. Bringt man in eine mit eingeriebenem und angefettetem Stöpsel verschliessbare weite Flasche ein Reagenzglas mit  $\text{CuSO}_4 + 3 \text{ bis } 4\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ , nachdem man vorher die Flasche etwa zum vierten Theil mit Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.418 gefüllt hat, so wird das Gewicht des Kupfervitriols bei  $12^\circ$  schon im Laufe eines Tages merklich grösser, während es sich bei  $50^\circ$  in wenig Stunden deutlich verringert. Auch Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.427 ist schon zu verwenden, sie giebt weniger Wasser ab und der Versuch erfordert dann längere Zeit, erweist sich aber leicht bei  $32^\circ$  bereits umkehrbar. Das Innere der umschliessenden Flasche ist gegen die atmosphärische Feuchtigkeit hinreichend abgeschlossen. Nach einem speciellen Versuche wurde eine Flasche von 31 mm Durchmesser an der Oeffnung in 7 Tagen nicht 6 mg schwerer, obgleich sie zwei Tage in einem ganz mit Feuchtigkeit gesättigten Raume gestanden hatte. Da nun eine solche Wassermenge, wenn sie in der Flasche selbst an einem Tage verdunstet, die übrigen in demselben Raume bestimmten Spannungswerte nicht irgend merklich verändert, so kommt die Störung durch von aussen eindringenden Wasserdampf gar nicht in Betracht. Es handelt sich daher bei dem beschriebenen Versuche nur um eine durch die umgebende Luft vermittelte Wechselwirkung zwischen dem Wasser des Kupfervitriols und dem der Schwefelsäure. Bei der niedrigeren Temperatur überwiegt die Anziehung des Kupfersalzes und die stärkere Dampfspannung entzieht der Schwefelsäure das Wasser, während bei der höheren Temperatur das Gegentheil geschieht.

Ohne directe Berührung der concurrienden Stoffe findet ein mit dem Wärmegrad wechselnder Austausch von Wasser statt, und so giebt sich die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von der Temperatur durch einen leicht ausführbaren Versuch mit der grössten Deutlichkeit zu erkennen.

Ueber die absoluten Werthe des bei den angegebenen Temperaturen von der Schwefelsäure wie vom Kupfervitriol ausgehenden Dampfdrucks werde ich in einer ausführlichen Abhandlung weitere Mittheilungen machen. Benutzt man Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.408, so geht noch bei  $27^\circ$  das Wasser von der Schwefelsäure an das Kupfersalz, aber beim Erhitzen bis  $70^\circ$  verlor das letztere wieder Wasser und zwar 17 Milligramm in weniger als einer Stunde. Je verdünntere Säure man verwendet, desto leichter giebt diese natürlich das Wasser ab und um so höher liegt die Temperatur für die Umkehrung der Reaction.