

lich ist, ohne Bedenken Brunnenwasser zur Herstellung antiseptischer Sublimatlösungen angewandt werden dürfen, welche ohne jeden Zusatz von Kochsalz oder andern conservirenden Mitteln während einiger Monate unverändert bleiben, wenn sie in gut verschlossenen Gefässen und bei möglichst vollständigem Abschlusse des Lichts aufbewahrt werden.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

611. **W. Müller-Erzbach:** Die Dissociation des Bleiacetats und des unterschwefligsauren Natrons.

(Eingegangen am 29. October.)

Nach der barometrischen Bestimmungsmethode hat Lescoeur<sup>1)</sup> bei 20° am schwefelsauren Natron einen Dampfdruck von 13.9 mm, am kohlensauren Natron von 12.1 mm gemessen, während von mir in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> aus den Verdampfungsverlusten für dieselbe Temperatur 0.78—0.81 als die relative Spannung oder 13.6—14.1 mm als die absolute Spannung des schwefelsauren Natrons abgeleitet war. Für kohlensaures Natron hatte ich zwischen den Temperaturgrenzen von 17.5°—20° die relative Spannung 0.67 oder die absolute von 11.6 mm erhalten, so dass für diese Salze nach beiden Methoden gleiche Spannungswerte gefunden sind. Zinksulfat, Kupfersulfat und Magnesiumsulfat zeigten dagegen bei der durch Frowein<sup>3)</sup> ausgeführten barometrischen Messung höhere Werthe als die von mir beobachteten. Die Ursache solcher Abweichungen erkläre ich mir hauptsächlich dadurch, dass viele Salze überschüssig vorhandenen Wasserdampf nur unvollständig aufnehmen<sup>4)</sup> und deshalb bei der barometrischen Bestimmung zu kleine Werthe ergeben. Die von mir gefundenen Spannungen bleiben bis zur völligen Zerlegung der Verbindungen constant, und nur die letzten Reste des verdunstenden Wassers zeigen natürlich zu kleine und unbrauchbare Werthe für die relative Spannung an, weil es an Wasser fehlt, und auch vorher nehmen dieselben bei grösseren Mengen der zerlegten Salze etwas ab, weil die Entfernung der das Wasser abgebenden Schicht von der Oeffnung der Versuchsröhre grösser wird. Da es

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 1260

<sup>2)</sup> Wiedemann's Annalen XXIII, 618.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für physiolog. Chem. I. 5.

<sup>4)</sup> Wiedemann's Annalen XXXII, 323.

nun Salze giebt, für welche nach beiden Methoden gleich grosse Spannungen gefunden sind, und da die gleiche Uebereinstimmung bei der Schwefelsäure wie bei der gesättigten Kochsalzlösung nachgewiesen ist, so beruhen die bei anderen Salzen beobachteten Abweichungen nur darauf, dass die Eigenschaften der untersuchten Stoffe der Anwendung beider Methoden nicht im gleichen Maasse günstig oder hinderlich sind. Fehler entstehen bei dem barometrischen Verfahren durch die Beobachtung bei fallender Temperatur, welche zu grosse Werthe ergiebt, und auch nach meiner Methode erhält man dadurch ähnliche aber geringere Abweichungen, während eine zu schnelle Steigerung der Temperatur nach beiden Methoden auf zu kleine Werthe führt. Bis zu welchem Grade übereinstimmende Resultate nach meiner Beobachtungsweise durch möglichst unverändert gehaltene Temperatur erzielt werden können, habe ich bisher noch nicht erprobt. Die bis jetzt vorliegenden zeigen grössere und theilweise bedeutend grössere Gleichmässigkeit als die durch barometrische Messung gefundenen Reihen, jede für sich betrachtet, nur die von Frowein angegebenen Zahlen machen eine Ausnahme und enthalten geringere Abweichungen als die meinigen. Welche Bestimmungsart und ob eine allgemein die genauesten Resultate zulässt, ist demnach bis jetzt nicht zu entscheiden, auf alle Fälle ist aber zur Ermittlung des Unterschiedes in der Anziehung verschiedener Wassermoleküle die Bestimmung der relativen Verdunstung hinreichend genau. Wenn man freilich den an einzelnen Salzen wie am Kupfervitriol von mir gemachten Beobachtungen entgegen die ausdrücklich von mir ausgeschlossenen Anfangsspannungen<sup>1)</sup> mit den späteren vergleicht und nicht erst einen constanten Dampfdruck abwartet, so findet man natürlich unter sich verschiedene Werthe, hat aber damit meine Behauptungen nicht widerlegt, sondern nur die Richtigkeit meiner Beobachtungen und Angaben bestätigt. Als ein Beispiel dafür, in welchem Maasse in verschiedenen Versuchsreihen und in verschiedenen Phasen der Zersetzung die Spannungen nach meiner Bestimmungsart, also unter der Voraussetzung einer einfachen Abhängigkeit der Diffusionskonstante von dem Dampfdruck, sich veränderlich erweisen, mögen die folgenden Werthe dienen, welche ich mit einer Versuchsröhre von 77 mm Länge, 6 $\frac{1}{2}$  mm Durchmesser und einer kugelförmigen Erweiterung von 18 mm am Magnesiumsulfat beobachtete. Aus einer früheren Reihe<sup>2)</sup> hatte ich bei bedeutend abweichenden Dimensionen der Versuchsröhre 0.30 bei 18° als Mittelwerth abgeleitet. Neuerdings erhielt ich nun für die Verbindung  $MgSO_4 + 6$  bis  $7H_2O$  bei höherer Temperatur diejenem entsprechenden Werthe:

<sup>1)</sup> Wiedemann's Annalen XXXII, 331.

<sup>2)</sup> Wiedemann's Annalen XXVI, 412.

0.50	bei $31.1^{\circ}$ (nach Frowein bei $31^{\circ}$ 0.56—0.57.)
0.38	» $22.6^{\circ}$
0.40	» $23.4^{\circ}$ (nach G. Wiedemann bei $24.3^{\circ}$ 0.79, nach Frowein 0.50 und 0.49 bei $25.8^{\circ}$ .)
0.41	» $25.0^{\circ}$
0.416	» $25.1^{\circ}$

Dann wurde die Versuchsröhre zugekorkt, 34 Tage lang bei einer durchschnittlichen Temperatur von  $20^{\circ}$  sich selbst überlassen und ergab, nachher von neuem über Schwefelsäure gebracht, die Werthe:

0.31	bei $17.5^{\circ}$
0.31	» $17.8^{\circ}$
0.475	» $29.6^{\circ}$

Dabei sind alle Beobachtungen ohne Ausnahme und zwar in unveränderter Reihenfolge angeführt. Nachdem der letzte Rest des siebenten Wassermoleküls verdunstet war, erhielt ich in den folgenden 29 Tagen bei einer durchschnittlichen Temperatur von  $21.4^{\circ}$  die relative Spannung 0.025 und dann in 11 Tagen 0.022, so dass das auch früher von mir behauptete verschiedene Verhalten des siebenten und der sechs übrigen Wassermoleküle auf das deutlichste sich zu erkennen giebt.

Von dem neu untersuchten Bleiacetat,  $\text{PbC}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_3$ , habe ich für eine erste Versuchsreihe A etwas grössere Krystalle des gewöhnlichen käuflichen Salzes in Pulverform und für eine zweite Reihe B kleinere Krystalle des möglichst gereinigten Salzes verwandt. Die Constante für die chemische Verwandtschaft habe ich wie früher<sup>1)</sup> durch  $t_1 - t_2$  ausgedrückt.

#### Versuchsreihe A.

Gewicht der angewandten Substanz	Versuchstemperatur $t_1$	Relative Spannung	Der Spannung des gebundenen Wassers entsprechende Temperatur $t_2$	$t_1 - t_2$
0.396 g	12.5°	0.27	— 6.1°	18.6
	15.8°	0.32	— 0.9°	16.7
	17.8°	0.36	+ 2.4°	15.4
	17.6°	0.34	1.5°	16.1
0.5332 g	20.9°	0.37	5.6°	15.3
	21.8°	0.38	6.8°	15.0
	21.3°	0.38	6.3°	15.0
	18.7°	0.35	2.8°	15.9
	18.3°	0.34	2.1°	16.2
	30.1°	0.47	17.5°	12.6

<sup>1)</sup> Wiedemann's Annalen XXVIII, 688.

Im ersten Falle wurden 57 mg Wasser statt der nach der Zusammensetzungsberechnung berechneten 56 mg gefunden, im zweiten 77 statt 76 mg. Bei einem Reste von 0.9 H<sub>2</sub>O im ersten und von etwas weniger im zweiten Falle fiel der Dampfdruck sehr schnell und wurde minimal, als der Rückstand an Krystallwasser noch fast  $\frac{1}{3}$  Molekül ausmachte. Das soweit entwässerte Salz wurde dann an feuchte Luft gebracht, wo bald die Verbindung mit drei Molekülen Wasser wieder hergestellt war. Von neuem einer durch Schwefelsäure trocken gehaltenen Atmosphäre ausgesetzt, zeigte es ausnahmslos höhere und zugleich weniger constante Spannungswerte, nämlich:

0.485 bei 21.5°	0.38 bei 20.9°
0.475 » 20.4°	0.43 » 21.4°
0.45 » 14.9°	0.09 » 24.3°
0.43 » 15.1°	— —
0.43 » 18.6°	— —

Es blieb ein Rest von 0.32 H<sub>2</sub>O mit minimaler Spannung zurück.

#### Versuchsreihe B.

Verdunstetes Wasser	Versuchs- temperatur t <sub>1</sub>	Relative Spannung	Der Spannung des gebundenen Wassers ent- sprechende Temperatur t <sub>2</sub>	t <sub>1</sub> — t <sub>2</sub>
2.7 bis 2.5 H <sub>2</sub> O	21.4°	0.38	6.5°	14.9
2.5 » 1.9 »	21.0°	0.39	6.4°	14.6
1.9 » 1.7 »	21.5°	0.39	6.8°	14.7
1.7 » 1.4 »	20.4°	0.36	4.7°	15.7
1.4 » 1.3 »	14.9°	0.34	— 0.9°	15.8
1.3 » 1.1 »	15.1°	0.32	— 1.8°	16.9
1.1 » 0.9 »	18.6°	0.36	+ 3.1°	15.5
0.9 » 0.6 »	20.9°	0.37	5.6°	15.3
0.6 » 0.4 »	21.4°	0.37	6.1°	15.3
0.4 » 0.17 »	24.3°	0.35	—	—
0.17 » 0.0 »	24.6°	0.09	—	—

Für diese Reihe waren 0.395 g Bleiacetat verwandt. Da nach derselben die ganze Menge des Krystallwassers mit gleicher Spannung verdunstete, so hat man alle drei Moleküle als gleichartig gebunden anzusehen, und sie sind in der Zusammensetzung des Salzes nicht zu unterscheiden. Weshalb die anderen Krystallpulver der Reihe A bei übrigens gleicher Spannung während der Abscheidung des letzten

Wassermoleküls derartig zerfallen, dass der Dampfdruck ein minimaler wird, ist nicht aufgeklärt. Da aber eine solche Veränderung nicht unbedingt mit dem Austreten jenes letzten Wassermoleküls sich verbunden zeigt, so ist eine abweichende Stellung desselben nicht bestimmt erwiesen und deshalb auch in der Constitutionsformel nicht auszudrücken. Dass das Zurückbleiben des Wassers auf der hygroskopischen Wirkung des entwässerten Salzes beruhe, wie man beim Zinksulfat annehmen wollte<sup>1)</sup>, verliert beim Bleiacetat schon dadurch jede Wahrscheinlichkeit, dass das Salz in einem Falle alles Wasser verdunsten lässt. Wegen dieser vollständigen Abscheidung des Wassers halte ich die Spannungswerte der Versuchsreihe B für die normalen, doch sind sie, wie bemerkt von denen der Reihe A kaum zu unterscheiden. Auffallend ist die ungewöhnlich starke Zunahme der relativen Spannung oder die Abnahme von  $t_1 - t_2$  mit steigender Temperatur.

Das unterschwefligsäure Natron,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , zeigte in einer ersten Versuchsreihe die folgenden Spannungswerte:

Verdunstetes Wasser	Versuchs- temperatur $t_1$	Relative Spannung	Der Spannung des gebundenen Wassers ent- sprechende Temperatur $t_2$	$t_1 - t_2$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$				
+ 4.9 bis 4.6 $\text{H}_2\text{O}$	29.1°	0.33	11.4°	17.7
+ 4.6 » 4.0 »	30.1°	0.33	12.2°	17.9
+ 4.0 » 3.3 »	32.9°	0.36	15.8°	17.1
+ 3.3 » 2.6 »	32.4°	0.36	15.4°	17.0
+ 2.6 » 2.04 »	30.9°	0.34	13.2°	17.7
+ 2.04 » 1.75 »	34.2°	0.17	5.6°	28.6
+ 1.75 » 1.32 »	32.7°	0.22	8.1°	24.6
+ 1.32 » 0.96 »	32.2°	0.20	6.3°	25.9
+ 0.96 » 0.64 »	31.7°	0.18	4.40°	27.3
+ 0.64 » 0.52 »	33.1°	—	—	—
+ 0.52 » 0.52 »	13.9°	neun Tage lang	—	—
+ 0.52 » 0.51 »	38.6°	0.01	—	—
+ 0.51 » 0.48 »	50.8°	0.053	—	—
+ 0.48 » 0.27 »	50.6°	0.057	—	—
+ 0.27 » 0.04 »	52.7°	0.047	—	—

<sup>1)</sup> Wiedemann's Annalen XXXI, 204.

Das Gewicht des untersuchten Salzes betrug 0.3415 g, der ganze Wasserverlust 0.125 g, während derselbe nach der Zusammensetzungssformel sich auf 0.124 g berechnet. Wie ich wiederholt hervorgehoben habe und wie in ähnlicher Weise bei den barometrischen Messungen bemerkt ist, zeigen sich die Spannungen in höherer Temperatur gleichmässiger, doch erhielt ich in einer zweiten Versuchsreihe auch bei niedrigeren Temperaturen im Wesentlichen übereinstimmende Resultate.

Verdunstetes Wasser	Versuchs- temperatur $t_1$	Relative Spannung	Der Spannung des gebundenen Wassers ent- sprechende Temperatur $t_2$	$t_1 - t_2$
4.8 bis 4.7 $\text{H}_2\text{O}$	18.3°	0.27	— 0.6°	18.9
4.7 » 4.5 »	18.4°	0.26	— 1.6°	20.0
4.5 » 3.7 »	19.6°	0.27	0°	19.6
3.7 » 3.0 »	21.6°	0.28	+ 2.2°	19.4
3.0 » 2.5 »	18.6°	0.27	— 0.9°	19.5
2.5 » 2.2 »	19.1°	0.27	— 0.5°	19.6
2.0 » 1.97 »	22.1°	0.08	—	—
1.97 » 1.8 »	21.9°	0.11	— 9.7°	31.6
1.8 » 1.6 »	19.8°	0.12	— 10.2°	30.0
1.6 » 1.3 »	19.2°	0.10		
1.3 » 1.25 »	15.9°	0.16		
1.25 » 0.8 »	16.2°	0.10		
0.8 » 0.6 »	14.7°	0.08		
0.6 » 0.49 »	Der Dampfdruck nimmt schnell ab und wird unmerklich.			

Um die von der Ausscheidung des Salzes aus wässriger Lösung, also von der Lagerung der Bestandtheile im flüssigen Zustande unabhängige Anziehung des Wassers kennen zu lernen, habe ich noch, ähnlich wie bei anderen Salzen, den bis auf zwei Moleküle entwässerten Rückstand durch den Wasserdampf feuchter Luft in die Verbindung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4.75 \text{ H}_2\text{O}$  übergeführt. Bei der Zerlegung derselben bis zu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2.2 \text{ H}_2\text{O}$  erhielt ich dann die relativen Spannungen:

0.29 bei 23.8° ( $t_1 - t_2 = 19.2$ )

0.31 » 23.6° ( $t_1 - t_2 = 18.2$ )

0.30 » 24.8°

0.31 » 25.9°

Der Rückstand  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0.49 \text{ H}_2\text{O}$  in der gleichen Weise in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  übergeführt ergab die Werthe:

0.19 bei 14.2°	0.14 bei 15.6°
0.15 » 15.2°	0.14 » 15.2°
0.15 » 15.4°	0.10 » 7.5°
0.13 » 16.1°	0.10 » 5.3°

Dann wurde die Spannung bald minimal, und es blieb wie vorher ein Rest von annähernd  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Nach beiden Versuchsreihen besitzt die Verbindung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3$  bis 5  $\text{H}_2\text{O}$  einen ungleich höheren Dampfdruck als das wasserärmere Salz, und die bedeutende Verminderung desselben zeigt sich genau an der Grenze des zweiten Wassermoleküls. Wie vielfach bei anderen Salzen, erhält auch hier in der zurückbleibenden Verbindung mit geringerem Dampfdruck nach längerer Dissociation das gebundene Wasser eine etwas höhere Spannung, die dann constant bleibt. Sie ist an den angegebenen Zahlen, welche wie beim Bleiacetat die Ergebnisse sämmtlicher Versuche ohne Ausnahme oder Auswahl darstellen, leicht zu verfolgen. Das dritte, vierte und fünfte Wassermolekül zeigen bei der aus dem Wasserdampf der Luft gebildeten Verbindung fast genau dieselbe Spannung wie im gewöhnlichen Salze, für die beiden ersten Moleküle dagegen ist der Dampfdruck des gewöhnlichen Salzes etwas geringer. Es ist demnach zu erwarten, dass bei dem unterschwefligen Natron mit 3 bis 5 Molekülen Wasser die barometrische Methode von den meinigen nur wenig abweichende Resultate liefern würde, während bei der Verbindung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 1$  bis 2  $\text{H}_2\text{O}$  wie beim Bleiacetat für alle barometrischen Bestimmungen bei fallender Temperatur sich höhere Werthe ergeben müssen.

Während der Verdunstung des letzten Wassermoleküls wird regelmässig mit dem Austreten des Restes der ersten Hälfte desselben der Dampfdruck für gewöhnliche Lufttemperatur minimal. Nachdem der Rückstand durch Erhitzen bis 71° entwässert war, verband ich ihn durch Aussetzen an feuchte Luft von neuem mit Wasser. Er zeigte dann im Vergleiche zu dem gewöhnlichen Salze zwar etwas höhere Spannungswerthe, aber fast an derselben Grenze wie vorher nahm der Dampfdruck plötzlich ab und war bei 15° unmerklich. In höherer Temperatur zerlegte er sich und zwar wie in der ersten Versuchsreihe mit constanter oder sogar etwas zunehmender Spannung, so dass hier ebenso wenig wie beim Bleiacetat an eine hygrokopische Wirkung des entwässerten Salzes gedacht werden kann, weil dieselbe fortgesetzt abnehmende Spannungen ergeben müsste. Auch die Bildung des Salzes aus dem flüssigen Aggregatzustand kann nach den mitgetheilten Beobachtungen nicht als die Ursache für die ebenso auffällige als regelmässige Verminderung des Dampfdrucks angesehen werden, für welche ich demnach eine befriedigende Erklärung nicht gefunden habe. Erhitzt

man das unterschwefligsäure Natron stärker, so dass es das Krystallwasser schnell abgiebt, ohne jedoch einen weiteren Gewichtsverlust zu erleiden, so wird dadurch eine wesentliche molekulare Veränderung der Salzbestandtheile herbeigeführt. Denn mit dem Wasserdampf feuchter Luft verbunden ergab dasselbe die folgenden Spannungswerthe:

Zusammensetzung	Temperatur	Rel. Spannung
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		
+ 4.9 bis 4.5 $\text{H}_2\text{O}$	27.3°	0.29
+ 4.5 » 4.1 »	16.3°	0.25
+ 4.1 » 3.9 »	16.1°	0.25
+ 3.9 » 3.4 »	15.8°	0.22
+ 3.4 » 2.7 »	30.6°	0.31
+ 2.7 » 2.0 »	30.1°	0.32
+ 2.0 » 1.8 »	16.6°	0.29
+ 1.8 » 1.7 »	15.8°	0.21
+ 1.7 » 1.1 »	27.2°	0.28
+ 1.1 » 0.4 »	26.9°	0.29
+ 0.4 » 0.18 »	26.4°	0.23

Ein zweiter Versuch lieferte übereinstimmende Resultate, und daher ist in diesem Salze alles Wasser als gleich stark und fast wie in dem gewöhnlichen Salze von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3$  bis  $5 \text{ H}_2\text{O}$  gebunden anzusehen. In dem gewöhnlichen Salze dagegen sind für das Wasser unbedingt mindestens zwei Grade der Anziehung zu unterscheiden, und es kann dieser Unterschied durch die Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  ausgedrückt werden.

+ 3  $\text{H}_2\text{O}$

Das unterschwefligsäure Natron  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  vermehrt die Zahl derjenigen Salze, bei welchen der Dampfdruck nicht genau an der Grenze voller Wassermoleküle sich ändert. Nach der gegenwärtigen Ausdehnung meiner Untersuchung gehören dazu ausserdem: Borax, der salpetersaure Kalk  $\text{CaN}_2\text{O}_6 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ , salpetersaures Zink, Zinksulfat und Mangansulfat, während deutliche und wesentliche Veränderungen an der Grenze voller Moleküle bei den folgenden Verbindungen beobachtet wurden: unterschwefligsäures Natron  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ , den Sulfaten des Natriums, Magnesiums, Kupfers, Nickels, Kobalts, einer Art von Eisensulfat, dem phosphorsauren und kohlen-sauren Natron, dem gewöhnlichen salpetersauren Kalk  $\text{CaN}_2\text{O}_6 + 4 \text{ H}_2\text{O}$ , salpetersaurem Strontian, einer Art von Bleiacetat, Manganchlorür, Kobaltchlorür, Chlorcalcium, Chlorbaryum, Bromnatrium, Baryumhydroxyd und Strontiumhydroxyd.