

Nach der Aufnahme hatte sich die Hauptmasse der Substanz an der Rohrwandung in Form eines aus 5 mm langen, dünnen Haaren bestehenden braunen Pelzes von starkem Seidenglanz angesetzt. Die Angabe der Literatur, daß Cuprichlorid bei etwa  $498^{\circ}$  schmilzt, ist wohl nur für den Fall richtig, daß Chlor beim Erhitzen entweichen kann.

#### Dissoziation des Chromichlorids.

Das Chromichlorid sublimiert bei den Temperaturen, bei denen es Chlor abspaltet, schon stark. Die ermittelten Tensionen setzen sich also zusammen aus der Summe des Chlordruckes und des Druckes der unzersetzten Substanz. Daß der Chlordruck den Hauptanteil an der Tension hat, geht aus der stark grünen Farbe hervor, die sich in dem aus dem Ofen herausragenden Teile des Quarzrohres zeigt. — Das hellviolette Chromichlorid wird beim Erhitzen auf einige hundert Grad vollkommen schwarz und nimmt beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder an.

Temp.:	885	902	920	930	933°
Druck:	205	290	415	535	605 mm

Die Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam hat mir aus dem van 't-Hoff-Fonds die Mittel zu dieser Untersuchung zur Verfügung gestellt. Ich spreche auch an dieser Stelle hierfür meinen besten Dank aus.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

#### 149. Fritz Ephraim und Paul Wagner: Über die Natur der Nebenvaleenzen. XVI.: Haftintensität des Wassers in Krystallwasser-Verbindungen.

(Eingegangen am 11. Mai 1917.)

*Auswahl des Arbeitsmaterials.* — Daß wir uns im Laufe der Untersuchungen »Über die Natur der Nebenvaleenzen« erst jetzt der zahlreichen und bequem zugänglichen Klasse der Hydrate zuwenden, hat zweierlei Ursachen.

Erstens ist die Konstitution der Hydrate weniger aufgeklärt als die vieler anderer Nebenvaleenzverbindungen, weil das Wasser sowohl an den positiven, wie auch an den negativen Bestandteil des Salzes gekettet sein kann, häufig auch gleichzeitig an beiden Bestandteilen haftet. Ist aber der Bindungsort nicht genau bestimmbar, so sind

die aus Messungen der Bindungsenergie gezogenen Schlußfolgerungen über die Abhängigkeit der Beständigkeit von der Konstitution unsicher.

Zweitens besitzen viele Hydrate schon bei niederen Temperaturen, wo ihre Tension noch sehr klein ist, Umwandlungspunkte, bei denen sie in niedere Hydrate übergehen<sup>1)</sup>. Die Messung geringer Drucke ist aber, wie in den vorübergehenden Abhandlungen oft betont wurde, mit mannigfachen Fehlerquellen behaftet und daher für sichere Schlußfolgerungen nicht verwertbar<sup>2)</sup>.

Es liegen bereits zahlreiche Dampfdruck-Bestimmungen von Salzhhydraten vor, darunter Untersuchungen, die von größter theoretischer Bedeutung geworden sind. Aber so wertvoll das vorhandene Material für andere Zwecke auch sein mag, so ist es noch völlig ungenügend für die Betrachtung der Beziehung zwischen Dampfdruck und chemischer Natur des Hydrates. Wir mußten daher unser gesamtes Vergleichsmaterial selbst sammeln und fanden in den Alaunen und zum Teil auch in den Doppelsulfaten vom Schönit-Typus,  $\overset{I}{\text{Me}_2\text{SO}_4}$ ,  $\overset{II}{\text{MeSO}_4}$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , ein recht geeignetes Material, weil diese Körperklassen einerseits sehr umfangreich sind, andererseits so hohe Schmelzpunkte besitzen, daß die reversible Abspaltung von Wasserdampf bis zu beträchtlich hohen Drucken verfolgt werden konnte, ohne daß Umwandlungserscheinungen eintraten. Schließlich ist es auch kaum zweifelhaft, daß alle Glieder der gleichen Gruppe auch gleiche Konstitution besitzen, also wirklich vergleichbares Material liefern können.

Von Alaunen untersuchten wir solche von Aluminium, Titan, Chrom, Eisen, Vanadin, Kobalt und Mangan mit Natrium, Kalium, Ammonium, Rubidium, Caesium und Thallium<sup>3)</sup>. Außerdem untersuchten wir noch einige Alaune des Aluminiums und Chroms, bei denen der Sulfatrest durch den Selenatrest ersetzt war. — Als Vergleichsmaterial in der Schönit-Gruppe dienten uns Doppelsulfate von Kupfer, Nickel, Magnesium und Mangan mit Ammonium, Kalium, Rubidium und Caesium.

*Die Untersuchungsmethode.* — Die Messung der Dampfdrucke geschah auf zwei Arten. Obgleich sich die eine als die praktischere erwies und ganz überwiegend benutzt wurde, sei auch die andere kurz beschrieben, da sie neu ist und bei geeignetem Ausbau unzweifelhaft gute Resultate gibt. Bei

<sup>1)</sup> Vergl. Ephraim, Ph. Ch. 83, 539 [1913].

<sup>2)</sup> Weitere Beispiele für solche Fehlerquellen vergl. auch in der vorliegenden Arbeit.

<sup>3)</sup> Es wurden aber nicht immer sämtliche Glieder jeder Gruppe gemessen.

ihr wurde der Wasserdampf-Druck mittels eines Hygrometers gemessen (vgl. Fig. 4):

F ist eine Flasche von 250 cem Inhalt, deren Boden abgesprengt war. Sie steht in der mit Quecksilber gefüllten Krystallisierschale K, in deren Mitte mit Picein ein kleineres Krystallisierschälchen aufgeklebt ist, das vor Beginn des Versuchs mit Phosphorpentoxyd gefüllt wird. Im Hals der Flasche sitzt eine Schraubenmutter, in der der Gewindestab S auf und abschraubbar ist: er trägt einen Haken, an dem das Hygrometer H aufgehängt wird, und endigt in eine Glocke G aus Eisen, deren Öffnung etwas größer ist als die untere Krystallisierschale. Ihr Oberteil ist tellerartig ausgestaltet und dient zur Aufnahme der Substanz. Die Messung vollzieht sich folgendermaßen: Die Glocke G wird in die Höhe geschraubt, so daß sie das Näpfchen mit

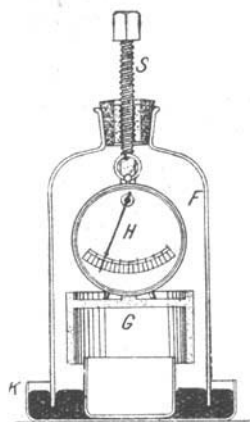


Fig. 4.

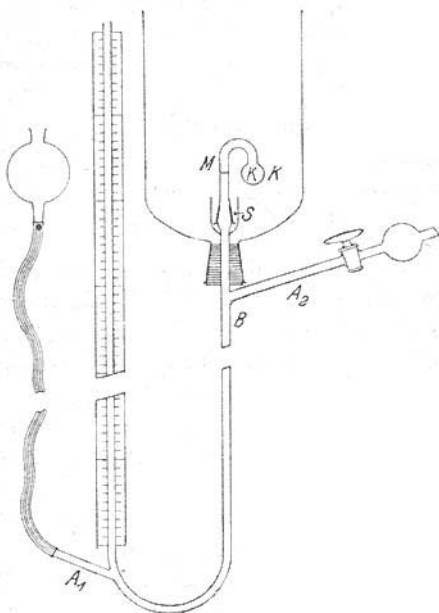


Fig. 5.

Phosphorpentoxyd nicht bedeckt. Dies wird mit der Zeit den Luftraum austrocknen. Nun wird die Glocke so weit herabgeschraubt, bis sie ins Quecksilber taucht; sie scheidet dabei das Phosphorpentoxyd von dem übrigen Raum der Flasche, so daß sich der Dampfdruck des Hydrates darin herstellen und am Hygrometer abgelesen werden kann. Die Diffusion durch den Gewindegang ist sehr gering. Der Nachteil der Methode liegt in der Unzuverlässigkeit der Hygrometer, die auch durch fortwährendes Eichern nicht behoben werden kann.

Die folgende Methode bewährte sich besser: Ein Kölbchen K von 10 cem Inhalt läßt sich durch einen mit Quecksilber dichtbaren Schliff S auf das zweischenklige Barometerrohr B aufsetzen. Dies trägt am Ansatz A<sub>1</sub> ein Quecksilber-Niveaugefäß, das an einer Rolle verschiebbar ist, ferner einen mit

einem Hahn versehenen Ansatz  $A_2$ , durch den es mit der Luftpumpe verbunden ist. Die Höhendifferenz der beiden Ansätze soll etwa 80 cm betragen. Ist die Substanz in das Kölbchen gefüllt und dies auf den Schliff aufgesetzt, so evakuiert man bei niedrig stehendem Niveaufaß und hebt dann das Quecksilber so weit, daß es durch den Hahn abzufließen beginnt. Darauf schließt man den Hahn und hebt nun das Quecksilber vollends bis zu der oberhalb des Schliffes angebrachten Marke M. Diese Stellung gilt als Nullpunkt und wird, wenn der Dampfdruck steigt, durch Heben des Niveaufaßes immer wieder hergestellt; dabei darf das Quecksilberniveau nie unter den Heizbereich sinken, da sich sonst Wasser kondensiert. — Kölbchen und Schliff befinden sich, wie aus Fig. 5 ersichtlich, in einer umgekehrten, mehrere Liter enthaltenden Flasche mit abgesprengtem Boden, die als Heizbad dient. Die Heizung erfolgt elektrisch mit Hilfe einer in der Flasche befindlichen Heizspirale, die Rührung wurde durch kräftiges Einblasen von Luft bewerkstelligt; zur Temperaturkontrolle befanden sich mehrere Thermometer in verschiedenen Höhen der Flasche. Die ganze Apparatur wird auf ein Brett montiert.

Die Brauchbarkeit des Apparats wurde durch Ausführung von Messungen solcher Hydrate geprüft, deren Dampfdruck bereits durch andere Untersuchungen bekannt war.

### Verzögerungserscheinungen und ihre Erklärung.

Bei den Alaunen erfolgte die Druckeinstellung sehr schnell und glatt. Bei den Schöniten aber war sie durch Verzögerungserscheinungen sehr erschwert, die dem Beginn der Druckeinstellung vorausgingen. Es ist eine alte Erfahrung, daß wohlausgebildete Krystalle schwerer verwittern als raue oder gar pulverisierte. Ganz kürzlich hat Rae<sup>1)</sup> wieder festgestellt, daß der Wasserverlust von Hydraten über Schwefelsäure häufig erst nach längerer Zeit einsetzt, dann aber schnell weitergeht. Er beobachtete dies u. a. auch an der Verbindung  $K_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $6 H_2O$ . Besonders augenfällig gestaltet sich unserer Erfahrung nach die Erscheinung, wenn man nicht bei Zimmertemperatur auf den Beginn der Entwässerung wartet, sondern unter Beobachtung des Druckes die Temperatur langsam erhöht. Der Druck wächst dann zunächst nur sehr wenig, bei einer bestimmten Temperatur wird aber die Verzögerung aufgehoben, und der Druck steigt plötzlich sehr bedeutend, um dann wieder konstant zu werden und bei weiterer Temperaturerhöhung eine regelmäßig verlaufende Kurve zu geben. Der eine von uns hatte diese Erscheinung bereits bei den Ammoniakaten beobachtet<sup>2)</sup> und in ihr die Folge der Bildung übersättigter fester Lösungen gesehen. Übersättigung muß gerade

<sup>1)</sup> Soc. 109, 1229 [1916].

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 83, 199 [1913]; B. 48, 1775 [1915]; 50, 529 [1917].

bei festen Lösungen besonders leicht eintreten können, denn die Entstehung von Gaskeimen ist im festen Aggregatzustand naturgemäß erschwert, weil die Ruhelage der noch festen Moleküle die Bewegung der entstehenden Einzelmoleküle einengt und die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen einer größeren Zahl herabsetzt. Die entstehenden Gasmoleküle befinden sich in dem Gitter des festen Rückstandes gleichsam in Zellen, deren Türöffnung sie bei ihrer Schwingungsbewegung nur zufällig erreichen.

Eine ähnliche Erklärung gilt vielleicht auch für die Schwierigkeit, ja Unmöglichkeit, den Gleichgewichtsdruck gewisser heterogener Systeme überhaupt zu ermitteln. Solche Fälle beobachteten z. B. Biltz<sup>1)</sup> bei den Kobaltiakten, Ephraim und Millmann<sup>2)</sup> bei den Chromiakten. Diese Verbindungen entwickeln, im abgeschlossenen Raum bei höherer Temperatur gehalten, tagelang Ammoniak, ohne einen Gleichgewichtszustand bereits zu erreichen; dabei erleiden sie zum Teil noch anderweitige Zersetzung. Andere Ammoniakate dagegen geben vollständige Gleichgewichtseinstellung in wenigen Minuten. Es fällt nun auf, daß die Schwierigkeit der Einstellung mit der Erhöhung der Valenz des Metalles steigt. Während Chromo- und Kobalto-Ammoniakate in kürzester Zeit konstante Drucke ergeben, tun Chromi- und Kobalti-Ammoniakate dies nicht. Wir vermuten, daß auch hier »sterische« Gründe vorliegen. So wie die Ester-Verseifung durch die Gegenwart voluminöser Gruppen verhindert wird, so mag die Ammoniak-Abspaltung durch die Umgebung mit einer größeren Zahl negativer Reste erschwert werden. Und analog der Unmöglichkeit der Esterbildung im Falle »sterischer Hinderung«, ist die Unmöglichkeit oder Erschwerung der Ammoniakat-Bildung aus dem Grundsatz bei starker Beschränkung des Metallkerns durch negative Reste. Chromchlorid, dessen Hexammin, einmal dargestellt, doch sehr beständig ist, reagiert z. B. mit gasförmigem Ammoniak gar nicht; mit flüssigem reagiert es zwar, da eine Lösung entsteht, in der die Moleküle einzeln liegen und daher angreifbarer sind, aber auch hier bildet sich nicht ausschließlich Hexammin, sondern Pentammin, das dann durch weitere Behandlung mit Ammoniak nicht mehr oder fast nicht mehr in Hexammin überführbar ist. — Andererseits zerfallen viele Hexammin-Chromisalze beim Erhitzen nicht etwa glatt in Ammoniak und den Rest, sondern es bildet sich gleichzeitig Ammoniumsalz. Das Ammoniak kann nur nach außen dringen, wenn es in die es umgebende Wand eine Lücke schlägt, wobei deren Bausteine sich mit dem nunmehr durchdringenden Ammoniakmolekül sekundär vereinigen können.

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 83, 177 [1913].

<sup>2)</sup> B. 50, 536 [1917].

Noch bekannter sind diese Erscheinungen bei den Salzhydraten. Krystallwasser-Verbindungen höherwertiger Metallsalze lassen sich nicht unzersetzt entwässern. Die Wassermoleküle durchbrechen die Wand der umgebenden negativen Reste nur, indem jene zusammenstürzt. Bei den Hydraten niederwertiger Metalle sind die Lücken der Wand größer und daher durchlässig: solche Hydrate können unzersetzt entwässert werden. — Durch diese Erklärung soll natürlich dem zweiten, längst anerkannten Grund für derartige Erscheinungen, der Abnahme der Polarität durch Wertigkeitserhöhung, seine Wirksamkeit nicht abgesprochen werden. Er vermag aber das Ausbleiben vieler energieliefernder Reaktionen nicht zu erklären, z. B. nicht, — um bei den schon erwähnten Erscheinungen zu bleiben, — warum Purpureochromchlorid mit Ammoniak kein Luteosalz gibt.

Das anfängliche Ausbleiben und dann plötzliche Eintreten einer Reaktion — nicht nur einer solchen, bei der sich ein Gas entwickelt —, kann aber noch einen zweiten Grund haben. Die Krystalle sind als Molekülverbindungen zu betrachten<sup>1)</sup>, in denen das Einzelmolekül seine Individualität verloren hat und nur ein Bruchstück jenes großen Moleküls ist, das wir eben als »Krystall« bezeichnen. Hieraus muß man unbedingt die Folgerung ziehen, daß die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung im Krystall eine andere, und zwar geringere, ist, als in ihren Einzelmolekülen, sei es, daß diese in Gasform, in Lösung oder in unorientiertem, festen Zustande vorliegen. Denn man muß sich ja den Zusammenhalt orientierter Moleküle als durch Nebenvaleanzkräfte bedingt vorstellen. Die zum Krystallbau verbrauchten Nebenvaleanzkräfte sind demnach der gesamten verfügbaren Energie des Moleküls entzogen. Es verhält sich ein unorientiertes Molekül zum orientierten gerade so, wie ein nascierendes Element zu dessen stabiler Form, es stellt einen Einzelteil dar, der durch Polymerisation eine von selbst verlaufende Reaktion vollzieht und dadurch die freie Energie vermindert. Hierin ist ein neuer, bisher noch kaum beachteter Grund für Reaktionsverzögerungen zu sehen. Eine krystallisierte Verbindung ist stabilisiert nicht nur durch die in ihren Einzelmolekülen herrschenden Anziehungskräfte, sondern auch durch diejenigen, die von Molekül zu Molekül tätig sind. Wird die Beziehung zum Nachbarmolekül abgebrochen, so erfolgt nicht nur Losreißung des primären Moleküls, sondern die Affinitätskraftfelder der Nachbarmoleküle werden gleichfalls beeinflußt, müssen sich neu ordnen und befinden sich im Momente der Umordnung in einem labilen Zustand, der sie dem Angriff der gegen-

<sup>1)</sup> Stark, Atomdynamik 3, 167; Pfeiffer, Z. a. Ch. 92, 376 [1915]; 97, 161 [1916]; Langmuir, Am. Soc. 38, 2221 [1916].

wärtigen Fremdsubstanzen zugänglicher macht, — wodurch Anlagerungsreaktionen ausgelöst werden können, — oder der sie der Wirkung der Wärmeschwingungen widerstandsloser aussetzt, — wodurch Spaltungsreaktionen erfolgen können. Vom sekundären Molekül greift dann, nach dessen Umformung, die Reaktion zum tertiären über und so fort. Der an einer Stelle angerissene Krystall folgt der Wirkung äußerer Kräfte, wie das an einer Stelle angerissene Kartenhaus der Wirkung der Erdschwere.

Experimentell steht damit im Einklang, daß der Druck vor Auslösung der Übersättigung nicht etwa gleich Null ist, sondern bereits einen endlichen, wenn auch geringen Wert besitzt, der mit der Temperatur regelmäßig ansteigt. Dieser Druck entspricht dem Zustande der in die Oberfläche gebetteten Moleküle, während der später auftretende, höhere Druck derjenige des gelockerten Körpers nach Abschälung der Oberfläche ist.

Die beiden hier angeführten Gründe für die Verzögerungserscheinungen, nämlich die sterische Behinderung einerseits und die Wirkung der Krystallisationskraft andererseits werden nicht ganz zu den gleichen Vorgangsformen bei den Verzögerungserscheinungen führen. Die sterische Behinderung ist besonders geeignet, den langsamen Verlauf von Reaktionen zu erklären. Die Gegenwirkung der Krystallisationskraft dagegen erklärt das plötzliche Eintreten von Reaktionen nach längerer Verzögerung. Mit der Wirkung der Krystallisationskraft in Beziehung zu setzen sind die Reaktionsphänomene, die durch Betätigung von Oberflächen-Energie eintreten. Diesen Beziehungen nachzugehen, ist hier nicht der Ort.

Im Einzelnen waren die Beobachtungen, die wir über die Verzögerung der Druckeinstellung bei Doppelsulfaten machten, folgende:

Die Temperatur, bei der die Übersättigung aufgehoben wird, ist von der Natur des Schwermetalls wesentlich mehr abhängig, als von der des Alkalimetalls. Bei unserer Versuchsanordnung lag sie für die Kupferverbindungen etwa zwischen 50° und 60°, für die Magnesiumverbindungen zwischen 90° und 95°, für die Manganverbindungen zwischen 45° und 55° und für die Nickelverbindungen zwischen 95° und 115°. Im allgemeinen wird die Übersättigung für dasjenige Salz am ehesten aufgehoben, das den höchsten Druck hat, doch gilt diese Regel nur mit Annäherung, wie das ja für Übersättigungserscheinungen selbstverständlich ist. Der »Druck der Oberflächenschicht« betrug in keinem Falle mehr als 75 mm, als die Auslösung eintrat, aber er betrug auch selten weniger als 45 mm. Wird die Aufhebung der Verzögerung schon bei niedriger Temperatur erreicht (Kupfer- und Mangan-

verbindungen), so liegt der dann zur Messung kommende Druck der »Innerschicht« im bequemen Meßbereich. Stellt er sich aber erst bei höheren Temperaturen ein (Magnesium- und Nickelverbindungen), so ist der dann zum Vorschein kommende Druck der »Innerschicht« bereits beträchtlich. Dies deutet vielleicht darauf hin, daß das Verhältnis der Drucke der Außenschicht zu denen der Innerschicht in den untersuchten Fällen annähernd das gleiche ist.

Um Umwandlungserscheinungen, die mit dem Auftreten niederer Hydrate und Lösungen zusammenhängen, handelt es sich bei dem Druckwechsel wahrscheinlich nicht, denn die Verbindungen sind nach dem Erhitzen auf die in Frage kommenden Temperaturen noch feinpulverig und lassen die Krystallstruktur unter dem Mikroskop unverändert erkennen. Sie sind zuweilen etwas zusammengebacken, da bei der Wiederabkühlung das abgegebene Wasser wieder aufgenommen werden kann und eine Verkittung der Einzelkörner bewirkt. In Fällen, wo das Auftreten von Schmelzpunkten bemerkt wurde, ist dies bei Beschreibung des Einzelmaterials besonders angegeben.

### Beständigkeit und Volumen.

*Volumen des anionischen Metalls.* — Bei den Alaunen scheint die Vergrößerung des Atomvolumens des anionischen Metalls die Stabilität des anionischen Komplexes zu begünstigen. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Temperaturen, bei denen einige Caesium-alaune (die anderen verhalten sich sehr ähnlich) den Druck von 300 mm erreichen:

Anionisches Metall:	Al	Ti	V	Cr	Fe
Dessen Atomvolumen:	10.1	9.3	8.8	7.7	7.2
Dissoz.-Temp. für 300 mm.:	96.5	>92	85	84	76.5°

Die Alaune des Mangans, Kobalts und Nickels scheinen der gleichen Gesetzmäßigkeit zu folgen, doch konnte hier infolge anderweitiger Zersetzung nur bei sehr niederen Temperaturen und Druckwerten beobachtet werden, so daß auf einen Druck von 300 mm nicht mit Sicherheit extrapoliert werden kann. — Die gegebene Beziehung zwischen Atomvolumen und Beständigkeit ist jedoch nicht unbeschränkt gültig. Sie unterliegt den gleichen Einschränkungen, die bei den Ammoniakaten erörtert wurden und ist auch, wie unten hergeleitet wird, von der relativen Kontraktion der Atome bei der Bildung der Verbindungen abhängig. Dies sieht man sehr deutlich bei den Schönit-Doppelsulfaten. Die Stabilität sinkt hier in der Reihenfolge Nickel-, Magnesium-, Mangan-, Kupfersalz; nach der Größe der Atomvolumina aber sollte das Magnesiumsalz ans Ende dieser Reihe gehören. Daß jedoch das Magnesiumatom bei der Bildung dieser Verbindungen ver-



hältnismäßig stärker kontrahiert wird, als die anderen Metalle, also schließlich einen kleineren Raum einnimmt, als man aus der Dichte des Metalles erwarten sollte, wird unten zahlenmäßig bewiesen werden.

*Volumen des kationischen Metalls.* — Die Volumwirkung des kationischen Metalls entspricht der früher beobachteten: Mit dem Anwachsen des Volumens des einwertigen Metalls steigt die Stabilität des anionischen Komplexes bei den Alaunen wie bei den Schöniten. Eine Ausnahme bildet das Thallium, das eine stärker stabilisierende Wirkung hat, als seinem aus der Dichte des Metalls berechneten Atomvolumen entspricht. Auch hier liegt der Grund in einer anormalen Kontraktion des Thalliumatoms beim Eintritt in die Verbindungen, wofür die Zahlenbelege gleichfalls unten folgen. — Das Ammonium wirkt sehr ähnlich dem Rubidium, meist etwas mehr stabilisierend als dieses. Die Caesiumalaune sind die beständigsten, im Zusammenhang auch damit die schwerst löslichen.

Die absoluten Differenzen zwischen den Dissoziationstemperaturen bei Variation des kationischen Metalls sind sehr gering. So wird z. B. der Druck von 250 mm von den Chromalaunen bei folgenden Temperaturen erreicht:

K-	Tl-	Rb-	NH <sub>4</sub> -	Cs-	Na-Chromalaun
77.5°	78.5°	79.5°	80.5°	81.5°	82.5°

Diese Temperaturen liegen einander so nahe, daß die Differenzen fast im Bereich der Versuchsfehler sind<sup>1)</sup>. Sie betragen hier zwischen Kalium- und Caesiumsalz nur 4°. Bei anderen Alaunserien sind sie nur wenig größer, am größten, soweit beobachtet, beim Aluminiumalaun, wo sie aber auch 11° nicht überschreiten. Wechsel des einwertigen Metalls hat also einen sehr geringen Einfluß auf die Stabilität.

Bei den Schöniten ist die Wirkung des Alkaliwechsels ebenso gering. Die Mangan-Schönite z. B. erreichen einen Druck von 400 mm bei folgenden Temperaturen:

K-	Rb-	NH <sub>4</sub> -	Cs-Mangan-Schönit
84.5°	85.5°	87°	87.5°

<sup>1)</sup> Vielleicht erklärt sich so auch der einzig stehende Fall, daß der Natriumalaun die geringste Tension hat; in allen anderen Alaunserien besaß er die höchste. — Die große Nähe der Dissoziationskurven macht es leider unmöglich, sie in mittlerem Maßstab auf einer Tafel hier wiederzugeben, Interessenten müssen daher auf die im experimentellen Teil gegebenen Einzeldaten verwiesen werden.

Bei den Schöniten anderer Schwermetalle sind die Differenzen auch nicht viel größer, am größten bei den Kupferverbindungen, wo sie für einen Druck von 300 mm zwischen der Kalium- und Caesiumverbindung etwa  $15^\circ$  betragen.

*Volumen des Säurerestes.* — Ein Austausch des Sulfatrestes gegen den Selenatrest bringt gleichfalls nur eine sehr geringe Veränderung des Druckes hervor. Beim Kalium- und Caesium-Aluminiumalaun besaß die Selenatverbindung 250 mm Druck bei einer Temperatur, die etwa drei Grad unterhalb der zum Sulfat-Alaun gehörigen lag. Bei Caesium-Chromalaun war die Dissoziationstemperatur der Selenatverbindung um ein geringes höher, als die der Sulfatverbindung, der Unterschied war aber so klein, daß er die Fehlergrenzen der Methode kaum überschritt. Der Ersatz von Schwefel durch Selen ist also von äußerst geringem Einfluß auf den Dampfdruck.

Werden gleichzeitig mehrere Bestandteile des Alauns ausgetauscht, so werden sich natürlich die Wirkungen superponieren und dann größere Differenzen in der Stabilität hervorbringen; aber im ganzen kann man sagen, daß sich selbst dann die Beständigkeitsverhältnisse nicht sehr stark ändern. Die Eigenschaften der Alaune werden offenbar nicht allein durch die Art ihrer Bausteine, sondern wesentlich auch durch ihre Zahl beeinflusst, die eine ganz bestimmte Anordnung bedingt. Bedenkt man, daß ein Alaun aus 48 Atomen besteht, die doch nicht ausschließlich an einen Zentralpunkt gekettet sind, sondern auch unter einander zusammenhängen, so kann der Wechsel eines einzigen Atoms, wenn er nicht etwa den ganzen Bau zerstört, keine übergroße Wirkung haben. Beim Alaun sind es zweifellos die zahlreichen Wasser-Moleküle, die den Bau des Raumgitters hauptsächlich beeinflussen. Besitzen doch die Alaune gleiche äußere Form wie die chemisch ganz anders zusammengesetzten Salze der Heteropolysäuren, die eine sehr große Anzahl von Molybdäntrioxyd- oder ähnlichen Resten enthalten, ähnlich wie die Alaune Wassermoleküle. Dieser große Mantel von Nebenmolekülen verhüllt die äußeren Eigenschaften des Körperkerns und hat seinerseits trotz seiner hohen Molekulargröße in regulärer Anordnung Platz, da er sehr symmetrisch gebaut ist.

*Volumen des Gesamtmoleküls.* — Bekanntlich ist das Volumen einer stabilen Verbindung stets kleiner als die Summe der Volumina ihrer durch Zwang erzielten Zerfallsprodukte. Die wenigen Ausnahmen, die in der Literatur beschrieben sind, bedürfen noch kritischer Sichtung. Es sei nun die Frage aufgeworfen: In welcher Beziehung steht das Gesamtvolumen einer Verbindung zu ihrer Beständigkeit

einerseits und zu den ursprünglichen Volumen ihrer Komponenten andererseits? <sup>1)</sup>

Obgleich diese Frage noch nicht endgültig beantwortet werden kann, liegen für die untersuchten Körperklassen Beobachtungen vor, auf Grund deren der Weg zu einer künftigen Klärung gewiesen werden kann. Wir sind besonders bei den Schöniten in der glücklichen Lage, hervorragend genaue Dichtebestimmungen zu besitzen, die von Tutton <sup>2)</sup> mit größter Sorgfalt ausgeführt worden sind. Das Vorliegen dieses wertvollen Materials war nicht zum mindesten bei der Auswahl dieser Körperklassen als Versuchsobjekt maßgebend.

Die folgende Tabelle zeigt, zunächst für die Doppelsalze vom Typus  $\overset{\text{I}}{\text{Me}_2}\text{SO}_4, \overset{\text{II}}{\text{MeSO}_4}, 6\text{H}_2\text{O}$ , die Werte für das Molekularvolumen, die sich aus Tuttons Untersuchungen berechnen lassen. Sie enthält in Klammern hinter den Elementsymbolen die Werte für die Atomvolumina der Elemente:

Molekularvolumen der Doppelsulfate von:

	K (45.4)	Rb (55.8)	NH <sub>4</sub>	Cs (71.0)
Mn (7.43) . . .	—	211.2	214.9	226.6
Cu (7.12) . . .	198.7	207.5	211.5	220.4
Mg (13.98) . . .	198.0	207.6	209.3	221.0
Ni (6.59) . . .	196.9	207.0	206.3	217.9

Es fällt hier auf, daß in den senkrechten Reihen die Änderung der Molekularvolumina dieser Doppelsulfate durchaus nicht der Änderung des Atomvolumens des zweiwertigen Metalls parallel geht. So sind die Molekularvolumina der Mangansalze durchweg um mehrere Einheiten größer, als die der Kupfersalze, obgleich das Atomvolumen des Mangans sich von dem des Kupfers nur um 0.3 Einheiten unterscheidet. Noch beachtenswerter ist, daß die Molekularvolumina der Magnesiumsalze bedeutend kleiner sind, als die der Mangansalze, meist auch etwas kleiner, als die der Kupfersalze, obgleich das Atomvolumen des metallischen Magnesiums das des Kupfers und

<sup>1)</sup> Es mag bei dieser Gelegenheit erwähnt werden, daß bei den sonst gut untersuchten Ammoniakaten diese Frage aus experimentellen Gründen nicht zu beantworten war. Die Dichten der untersuchten Ammoniakate sind nämlich nicht genau ermittelbar, weil bei ihrer Bestimmung die zur Entfernung anhaftender Luft nötige Evakuierung stets auch Entwicklung von Ammoniak zur Folge hat, das sich an den Körper hängt und sehr große Wägefehler verursacht. Ein Zusammenhang zwischen dem Molekularvolumen der ammoniakfreien Verbindung und der Beständigkeit des Ammoniakates existiert nicht.

<sup>2)</sup> z. B. Am. Soc. 63, 418 [1893]; 69, 346 [1896]; 87, 1136 [1905].

Mangans bedeutend übertrifft. Da nun, wie die folgende Tabelle zeigt, die Tension dieser Doppelsulfate vom Nickel über Kupfer und Magnesium zum Mangan zunimmt, so zeigt sich eine bemerkenswerte Parallelität zwischen Beständigkeit und Molekularvolumen des Gesamtsalzes. Es besitzen nämlich z. B. die

Ammonium-Doppelsulfate von	Ni	Cu	Mg	Mn
einen Druck von 300 mm bei	80	ca. 87	90	ca. 111°.

Die Wirkung des Kations macht sich, wie immer, umgekehrt wie die des Anions bemerkbar: Bei gleichem zweiwertigem Metall und wechselndem Kation nimmt die Tension mit wachsendem Volumen des Gesamtsalzes ab. Hier kommt sehr deutlich zum Ausdruck, wie das Volumen der Ammoniumsalze, das etwas größer oder nur wenig kleiner ist als das der Rubidiumsalze, zur Folge hat, daß auch der Dampfdruck der Ammoniumsalze dem der Rubidiumsalze sehr ähnelt, meist etwas geringer ist als dieser. Ein Zahlenbeispiel wurde bereits oben für die Mangan-Schönite gegeben, das auf alle andern Verbindungen übertragbar ist.

Bei den Alaunen sind wir leider nicht im Besitze von Dichtebestimmungen eines einzigen Autors, sondern die vorliegenden Daten entstammen verschiedenen Chemikern und besitzen daher auch verschiedene Exaktheit. Darum sind sie nicht mit der gleichen Sicherheit verwertbar, wie die Zahlen Tuttons bei den Schöniten. Besonders gilt dies für den Vergleich der Alaune mit verschiedenem Schwermetall. — Die folgende Tabelle gibt die Molekularvolumina einiger Alaune. In den eckigen Klammern befinden sich die Atomvolumina der Elemente, in den runden Klammern sind noch, soweit ermittelt, die Temperaturen beigefügt, bei denen der Alaun einen Druck von etwa 100 mm besitzt.

	K [45.4]	Tl [17.3]	NH <sub>4</sub>	Rb [55.8]	Cs [71.0]
Al [10.1]	541.6 (68°)	— (70°)	552.2 (72°)	551.0 (73.5°)	569.2 (76°)
V [8.8]	562.7	—	— (64.5°)	571.9 (63°)	585.5 (65.5°)
Cr [7.7]	542.2 (57°)	554.2 (61.5°)	553.6 (64°)	554.6 (63°)	— (69°)
Fe [7.2]	551.4	568.2	559.4 (ca. 51°)	— (ca. 53°)	— (58°)

Auf die Betrachtung der senkrechten Reihen muß aus dem angegebenen Grunde verzichtet werden. Die Ausnahme, die hier die Vanadinverbindungen durch zu hohes Molekularvolumen bilden, dürfte ganz oder teilweise auf die Methode der Dichtebestimmung zurückzuführen sein. In den wagerechten Reihen ist auch hier wieder die Ähnlichkeit der Molekularvolumina von Ammonium- und Rubidiumsalzen bemerkenswert und steht im Einklang mit der Ähnlichkeit ihrer Zerfallstemperaturen. Am auffallendsten ist aber, daß die Molekular-

volumina der Thalliumverbindungen wesentlich größer sind, als die der Kaliumverbindungen und etwa gleich denen der Rubidiumalaune, obgleich das Atomvolumen des metallischen Thalliums viel kleiner ist, als das des Rubidiums. Die alte Näherungsregel von der Additivität der Atomvolumina versagt hier vollkommen, dagegen entsprechen die Drucke, die die Thalliumverbindungen besitzen, innerhalb der Versuchsfehler wieder ihrer Stellung in der Größenreihe des Gesamtvolumens.

*Stabilität und Kontraktion bei der Bildung.* — Ebenso wichtig, wie die absolute Größe der Verbindungsstücke sind die Größenänderungen, die sich bei der Bildung der Verbindungen aus den Elementen vollzogen haben. Frühere Autoren<sup>1)</sup> haben bereits die Frage aufgeworfen, in welcher Beziehung die Beständigkeit einer Verbindung zu der Kontraktion stehe, die bei ihrer Bildung erfolgt. Trotz bemerkenswerter Resultate ist diese Frage bisher nur unvollkommen gelöst worden, weil die Fragesteller unbegreiflicherweise immer die absolute Kontraktion anstatt der relativen verglichen haben. Man muß nicht fragen, um wieviel sich die Elemente bei ihrer Vereinigung kontrahieren, sondern um den wievielten Teil ihres ursprünglichen Volumens. Soviel wir sehen konnten, hat einzig Stephenson<sup>2)</sup> in einer viel zu wenig beachteten Arbeit diese richtige Berechnungsweise angewandt. Es ergibt sich die überraschende Tatsache, daß die prozentuale Kontraktion bei der Bildung analoger Verbindungen stets außerordentlich ähnlich ist. Soweit die hier besprochenen Körperklassen, Alaune und Schönite, in Frage kommen, möchten wir schon jetzt die von uns berechneten Zahlen bringen.

Wir nennen die Summe der Atomvolumina der Einzelbestandteile der Salze das »additive Volumen« und vergleichen damit das Molekularvolumen des fertigen Salzes, das wir als »effektives Volumen« bezeichnen. Die folgende Tabelle zeigt, wieviel Prozent des »additiven Volumens« das »effektive Volumen« ausmacht<sup>3)</sup>.

Doppelsulfate vom Typus  $\text{Me}_2\text{SO}_4, \text{MeSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ .

	Mg	Ni	Co	Fe	Cu	Mn	Zn	Cd
K	55.1	55.9	56.1	56.7	56.4	—	55.8	57.2 <sup>0</sup> o
Rb	54.7	55.8	55.6	56.1	55.6	56.6	55.2	— »
Cs	53.9	54.0	54.6	55.2	54.6	56.2	54.1	56.6 »

<sup>1)</sup> u. a. Richards, Ph. Ch. **40**, 169, 597 [1903]; **42**, 129 [1903].

<sup>2)</sup> Chem. N. **102**, 178, 187 [1911].

<sup>3)</sup> Benutzte Einzelvolumina: K 45.4; Rb 55.8; Cs 71.0; Tl 17.3; Mg 13.9; Ni 6.68; Co 6.86; Fe 7.10; Cu 7.12; Mn 7.43; Zn 9.21, Cd 13.0;  $\text{H}_2\text{O}$  18.79; S 17.71; Se 18.54; O 13.33.

Doppelselenate vom Typus  $\text{Me}_2\text{SO}_4, \text{MeSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ .

	Mg	Zn
K . . .	58.7	50.4 %
Rb . . .	57.9	58.2 „
Cs . . .	56.8	57.2 „

## Alaune.

	Al	Cr	Fe	V
K . . . .	64.0	64.5	65.7	66.7 %
Rb . . .	63.6	64.4	—	66.1 „
Cs . . . .	63.4	—	—	65.5 „
Tl . . .	69.8	71.6	73.8	— „

Die Zahlen zeigen überraschend die Ähnlichkeit der prozentualen Kontraktion innerhalb der einzelnen Körperklassen. Sie zeigen ferner, wie die Kontraktion durchweg vom Kalium zum Caesium um ein geringes steigt. Die Abweichungen innerhalb einer Körperklasse sind so gering, daß sie sich vielleicht sogar durch ungenaue Wahl der Einzelvolumina erklären.

In dieser Tabelle kommen auch die scheinbaren Abweichungen in der Parallelität zwischen Beständigkeit und Volumengröße zu einem klaren Ausdruck. Wir sehen z. B., warum die Thalliumalaune eine andere Stellung in der Tensionsreihe haben, als nach dem Atomvolumen des metallischen Thalliums zu erwarten ist: sie haben sich bei ihrer Bildung weit weniger kontrahiert als alle anderen Alaune, das Thalliumatom nimmt also einen viel größeren Raum ein, als dem aus dem Metall zu berechnenden Atomvolumen entspricht<sup>1)</sup>.

Ein weiteres Studium der effektiven Volumina im Hinblick auf die Beständigkeit wird zweifellos wertvolle Beziehungen ergeben.

## Das Zahlenmaterial.

## I. Alaune.

In der Literatur finden sich nur Angaben über einige Dampfdruckmessungen an Kalium- und Ammonium-Aluminium-alaun, sowie an Kalium-Chrom-alaun<sup>2)</sup>. Die mit unserer Apparatur ausgeführten Kontrollmessungen sind in befriedigender Übereinstimmung mit diesen Daten.

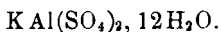
Die Alaunproben wurden, wenn nicht anders bemerkt, zwischen Filtrierpapier getrocknet, dann über Nacht an der Zimmerluft belassen, sodann fein

<sup>1)</sup> Die relativ geringe Tension der Vanadinalaune scheint damit zusammenzuhängen, daß das Vanadin geringere Kontraktion erleidet als Aluminium, Chrom und Eisen.

<sup>2)</sup> Lescocours, Bl. [2] 33, 7 [1888].

gepulvert und in dünner Schicht nochmals zwei Stunden lang der Luft ausgesetzt, schließlich in den Apparat eingefüllt und gemessen. Die Messungen ergaben folgende Resultate:

*Aluminium-Alaune.*



Temp.:	50	60	70	80	86	98°
Druck:	27.5	59	112	213	344	558 mm

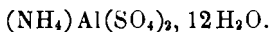
Zwischen den letzten beiden Punkten liegt der Kurvenknick, der dem Schmelzpunkt entspricht. — Zur Prüfung der Wirkung etwa zu weit gehender Verwitterung wurde eine zweite Probe solange über Schwefelsäure belassen, bis sie ein Achtel ihres Gesamt-Wassergehalts verloren hatte. Sie zeigte dann folgende Tensionen, die denen der ersten Probe sehr ähnlich sind:

Temp.:	50	60	70	80	90°
Druck:	18	51	103	200	360 mm

Beim letzten Punkt zeigte diese Probe bereits teilweise Schmelzung. Nunmehr wurde der Wassergehalt durch Verwitterung einer dritten Probe so weit herabgesetzt, daß etwa drei Moleküle entzogen waren. Der Rückstand ergab die Kurve:

Temp.:	50	60	70	80	90°
Druck:	8	43	106	177	269 mm

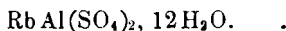
Die Tensionen sind hier etwas geringer. Nach Marino<sup>1)</sup> besitzt das nächst niedere Hydrat des Alauns die Formel  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2, 7\text{H}_2\text{O}$ .



Der Alaun war eine Stunde lang in pulverisierter Form bei 60° getrocknet worden. Die Druckaufnahme ergab folgende Kurve:

Temp.:	50	60	70	79	84°
Druck:	21	49	87	161	219 mm

Nach nochmaligem, zweistündigem Trocknen bei 60° ergab Material, von dem ein Teil zur ersten Messung benutzt worden war, bei 50° einen Druck von 20 mm, bei 80° einen solchen von 162 mm. Die Tension hatte sich also nicht geändert.



Probe I war  $\frac{3}{4}$  Stunden, Probe II war  $2\frac{1}{2}$  Stunden bei 50° getrocknet worden.

I. Temp.:	50	60	70	80	95°	
Druck:	19	40	79	151	346 mm	
II. Temp.:	50	60	70	80	90	95
Druck:	29	45	83	149	269	362
						393 mm

Schmelzung war nicht zu beobachten.

<sup>1)</sup> G. 85, II 356 [1905].

$\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$ ,

Temp.:	50	61	75	85	95	100	105°
Druck:	13	33	94	159	275	371	474 mm

Die Substanz war nach dem Versuch stark zusammengeklumpt, ohne aber ganz durchgeschmolzen zu sein. Die in der Literatur befindlichen Schmelzpunktsangaben der Alaune beanspruchen nur ungefähre Genauigkeit, da sich der Beginn des Schmelzens kaum mit Sicherheit beobachten läßt.

 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$ .

Temp.:	20.5	31	42	50	55	59°
Druck:	3	20	49	78	101	125 mm

Nach der Messung war die Substanz etwas zusammengeklumpt. Da sie auch vorher etwas an den Wänden haftete, so wurde eine neue Probe nochmals  $\frac{3}{4}$  Stunden bei 50° getrocknet, um so vorhandene Wasserspuren zu vertreiben. Die Kurve dieser Substanz liegt auch im Anfang merklich unter der ersten, steigt aber zwischen 50 und 58° ungewöhnlich an, so daß es sich hier wohl nur um eine Verzögerungserscheinung handelt, wie sie oben erörtert wurden. Bei 58° ist der Druck noch etwas größer geworden, als bei der ersten Kurve, so daß wir diese doch als richtiger betrachten. Übrigens zeigt auch sie zwischen 20.5° und 31° ungewöhnlichen Anstieg. Die Drucke der zweiten Substanz waren folgende:

Temp.:	40.5	50	58	62.5	66°
Druck:	22	57	131	160	191 mm

Diese Substanz war bei 66° noch nicht sichtbar verändert und beim Herausnehmen aus dem Apparat noch ganz pulverig.

 $\text{TiAl}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$ .

Temp.:	51	60	70	80	86	89°
Druck:	23	50	99	183	280	362 mm

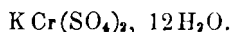
Die Verbindung erschien nach der Messung spurenweise gesintert.

 $\text{AgAl}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O} (?)$ .

Den Silberalaun, der nach den Angaben der Literatur<sup>1)</sup> durch Krystallisation aus der Lösung der Komponenten erhalten werden soll, konnten wir nicht darstellen. Einige Löslichkeitsbestimmungen zeigten uns allerdings, daß Silbersulfat von der Lösung von Aluminiumsulfat stärker aufgenommen wird, als von reinem Wasser.

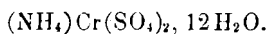
<sup>1)</sup> Kern, Chem. N. 31, 209 [1875]; Church und Northcote, Chem. N. 9, 155 [1864].



*Chrom-Alaune.*

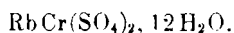
Temp.:	31	40	50	55	60	66	70	73	79°
Druck:	15	31	63	86	119	169	202	224	260 mm

In der Literatur ist der Schmelzpunkt des Kalium-Chromalauns zu 61° angegeben; unsere Substanz zeigte bei dieser Temperatur noch keine äußere Veränderung, sondern schien erst zwischen 77—78° zu einer grünblauen Masse zusammenzusintern; indessen zeigen die obersten Punkte der Tensionskurve doch schon einen verhältnismäßig geringeren Anstieg als die mittleren.



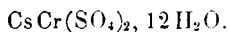
Temp.:	50	60.5	72	80	86°
Druck:	40	80	162	244	326 mm

Bei längerem Trocknen der Substanz änderte sich der Druck nicht. Sinterung wurde bei etwa 88° beobachtet, während der Schmelzpunkt in der Literatur zu 100° angegeben ist.



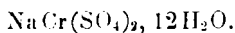
Temp.:	40	51	61.5	71	84	90°
Druck:	25	42	86	166	335	414 mm

Bei etwa 88° wurde die Substanz allmählich graugrün, bei 90° war sie stark verflüssigt.



Temp.:	44	71.8	80	90	95	97	103°
Druck:	14	119	224	411	512	548	710 mm

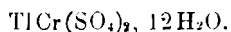
Bei Auszeichnung der Kurve erscheint der zwischen 71.8° und 80° gelegene Kurventeil etwas zu steil. Die Verbindung begann zwischen 95° und 97° ihre Farbe zu verändern und schmolz dann.



Temp.:	51	63	71	76	80	90°
Druck:	43	83	122	162	241	382 mm

Der Natriumalaun besitzt ein geringeres Krystallisationsvermögen, als die übrigen Alaune, es wurden jedoch ausgezeichnet schöne Krystalle erhalten, als eine geringe Menge von Kaliumsalz beigemischt wurde. Diese Krystalle, die bei 80° schon völlig geschmolzen waren, zeigten folgende Drucke:

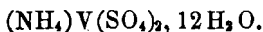
Temp.:	38	51	60	70	76	80°
Druck:	26	61	109	193	247	276 mm



Temp.:	33	41	50	61	68	73	80	87.5	94	100	102°
Druck:	8	21	44	99	155	199	265	394	507	632	672 mm

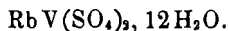
Die Kurve scheint zwischen  $87.5^\circ$  und  $94^\circ$  einen mäßigen Knickpunkt aufzuweisen, der wohl dem Schmelzpunkt entspricht.

*Vanadin-Alaune.*



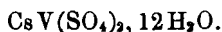
Temp.:	50	60	70	80	$90^\circ$
Druck:	37	74	140	235	431 mm

Bei etwa  $90^\circ$  wurde die Verbindung dunkelgrün und schmolz.



Temp.:	53	61.5	72.5	81	$90.5^\circ$
Druck:	53	92	201	303	447 mm

Bei  $75^\circ$  färbte sich die Verbindung dunkel, bei  $81^\circ$  war sie geschmolzen.

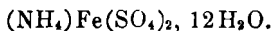


Temp.:	50	60	71	79	86	$90^\circ$
Druck:	25	67	139	218	325	413 mm

Bei  $86^\circ$  war bereits Dunkelfärbung bemerkbar, nach der Messung erschien die Substanz teilweise geschmolzen, stark gesintert. Die Farbe war grün geworden.

*Eisen-Alaune.*

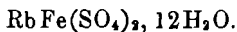
Die Messung der Eisen-Alaune war durch ihren niedrigen Schmelzpunkt erschwert. Die Kaliumverbindung schmilzt so tief, daß Drucke, die im angewandten Apparat exakt meßbar waren, noch nicht erreicht wurden.



Eine Probe, die in pulverisiertem Zustande anderthalb Tage an der Luft gelegen hatte, zeigte folgende Drucke:

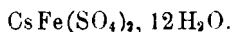
Temp.:	25	33	$41^\circ$
Druck:	6	18	39 mm

Schon bei  $33^\circ$  hatte sich das Salz an der Wandung des Kölbchens braun gefärbt, bei  $41^\circ$  war es geschmolzen. Die Braunfärbung tritt auch ein, wenn die Verbindung bei Zimmertemperatur im Exsiccator über Schwefelsäure stehen bleibt. Eine andere Probe, die zehn Tage lang an der Luft verwittert war, zeigte bei  $25^\circ$  5 mm, bei  $33^\circ$  16 mm und bei  $39^\circ$  30 mm Druck. Die Schmelzung war bei  $39^\circ$  bereits zu beobachten.



Temp.:	25	33	41	48	$56^\circ$
Druck:	4	15	33	60	114 mm

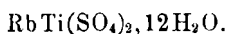
Bei 48° war die Substanz gelblich und etwas gesintert, bei 51.5° war sie geschmolzen.



Temp.:	40	52	62	80	90°
Druck:	18	56	140	369	535 mm

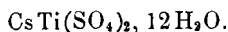
Die Substanz war nach Schluß der Messung stark gesintert, aber nicht völlig flüssig geworden. Eine Andeutung für die Konsistenzänderung liegt bei etwa 66°.

*Titan-Alaune.*



Temp.:	40	50	60	71	80	90	100	105°
Druck:	7	18	43	89	153	268	525	> 700 mm

Die Substanz war nach der Messung am äußeren Rande geschmolzen.

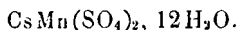


Den Caesiumalaun konnten wir, wie es scheint, nicht unoxydiert zur Messung bringen. Die Oxydation, die am Weißwerden der Verbindung erkannt wird, hat Ausscheidung von Krystallwasser zur Folge, und jedenfalls ist es darauf zurückzuführen, daß die erhaltene Kurve etwas schräger liegt, als die der Rubidiumverbindung, vor allem auch, daß der Druck größer ist, als der des Rubidiumsalses. Dennoch ist die Anführung der erhaltenen Druckwerte nicht ohne Interesse. Die reine Substanz hat sicher geringere Drucke als die Rubidiumverbindung.

Temp.:	25	30	38	45	52	61	72	80	90	95°
Druck:	7	14	31	55	83	146	244	346	516	613 mm

Äußerlich war allerdings nach der Messung keine Veränderung zu bemerken.

*Mangan-Alaune.*



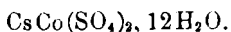
Da die Mangan-Alaune nicht aus Wasser umkrystallisierbar sind, so gelingt die völlige Entfernung der von der Darstellung her anhaltenden Schwefelsäure schwer. Bei der Caesiumverbindung glauben wir, sie durch vorsichtige Behandlung mit wasserfreiem Äther erreicht zu haben. Dieser Alaun zeigte folgende Drucke:

Temp.:	29	52	72°
Druck:	14	63	174 mm

Nur der erste dieser Druckwerte kommt dem reinen Alaun zu, denn bereits bei 33° beginnt er, sich unter Schwarzfärbung zu zersetzen. Diese Zersetzung ist durch Abkühlung nicht wieder rückgängig zu machen. Bei den anderen Mangan-Alaunen erfolgt sie noch

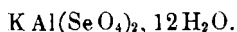
viel leichter, beim Kalium-Alaun z. B. bereits bei Zimmertemperatur, so daß hier auf Messungen verzichtet werden muß.

*Kobalt-Alaune.*



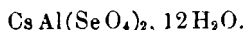
Der zwischen Papier abgepreßte und dann gut pulverisierte Caesium-alan wurde nicht an der Luft getrocknet, sondern sofort in den Meßapparat gebracht und hier einen Tag lang bei Zimmertemperatur der Wirkung der Quecksilberpumpe ausgesetzt. Er besaß bei 27° 4 mm und bei 39° 25 mm Druck. Oberhalb 40° fand schon sehr merkliche, dauernde Sauerstoffentwicklung statt, so daß weitere Messungen zwecklos wurden; die grüne Färbung der Verbindung verwandelte sich dabei in rosa. In Anbetracht dieser Zersetzlichkeit wurde auf die Untersuchung der anderen Kobaltalaune verzichtet.

*Selenat-Alaune.*



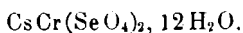
Temp.:	50	60	73.5	80	85	90.5	95°
Druck:	24	70	188	258	301	388	450 mm

Der Verlauf der Kurve deutet auf einen Schmelzpunkt oberhalb 80°. Bei 90° war die Schmelzung weit vorgeschritten.



Temp.:	50.5	61	71	80	85	90	95	97°
Druck:	12	44	97	152	197	257	504	535 mm

Der Anstieg der Kurve zwischen 90° und 95° ist auffallend.

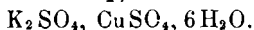


Temp.:	50	61	72	80	90	95°
Druck:	15	56	119	207	370	461 mm

Der Verlauf der Kurve ist normal.

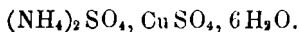
## II. Doppelsulfate vom Typus $\text{Me}_2\text{SO}_4, \text{MeSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ (Schönite).

*Kupfersalze.*



Temp.:	50	59	65	71	75	80	90°
Druck:	31	87	134	210	266	322	405 mm

Bei 75° war schon der Beginn der Schmelzung zu beobachten; oberhalb dieser Temperatur wird die Substanz intensiv grünblau; bei 90° war die Schmelzung durch die ganze Masse erfolgt.



Temp.:	52	60.5	70.5	80.5	90	95	97°
Druck:	22	45	91	169	298	399	461 mm

War nach der Messung noch ungeschmolzen.

$\text{Rb}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ .

Temp.:	25	41	56	67	73	79	82.5	88.5	96°
Druck:	18	26	37	120	181	236	295	444	599 mm

War nach der Messung etwas zusammengebacken, jedoch nicht geschmolzen.

 $\text{Cs}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ .

Temp.:	30	41	51	61	71	81	86.5	92.5	98.5	103°
Druck:	5	9	14	25	74	146	204	297	445	476 mm

Bei etwa 99° wurde die Farbe grün; bei 103° war die Verbindung geschmolzen. —

Die Aufhebung der Verzögerungserscheinungen bei der Druckeinstellung dieser Kupfersalze, die in der Einleitung erörtert wurde, erfolgte bei folgenden Temperaturen:

	K-	Rb-	$\text{NH}_4$ -	Cs-Salz
Temp. ca.:	< 50°	56°	< 52°	61°

*Nickelsalze.* $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ .

Temp.:	50	60	70.5	80	90	97°
Druck:	10	17	29	43	66	115 mm

 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ .

Temp.:	55	70	81	90	100	110	120	130°
Druck:	gering	6	17	28	46	67	408	560 mm

 $\text{Rb}_2\text{SO}_4, \text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ .

Temp.:	27	43	55	65	75	90	105	110	120°
Druck:	3	4	8	21	54	78	128	157	191 mm sehr hoch.

 $\text{Cs}_2\text{SO}_4, \text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ .

Temp.:	26.5	40	50	65	75	82	88	96	105	110	120°
Druck:	5	8	10	14	20	28	34	46	61	70 mm	sehr hoch.

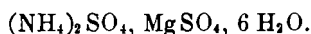
Keines der Nickelsalze war nach der Messung geschmolzen. Spuren der Sinterung machten sich zum Teil bemerkbar. — Die Aufhebung der Verzögerungserscheinungen bei der Druckeinstellung erfolgte bei folgenden Temperaturen:

	K-	$\text{NH}_4$ -	Rb-	Cs-Salz
Temp. ca.:	90	115	70	117°

Beim Rubidium- und beim Ammoniumsalz gelangten auch Teile des oberen Kurvenzuges zur Messung.

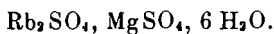
*Magnesiumsalze.* $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ .

Temp.:	55	70	80	90	95	105°
Druck:	10	18	29	88	135 mm	> 720 mm

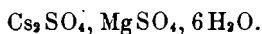


Temp.:	55	70	81	90	95	98°
Druck:	2	17	29	57	401	454 mm

Diese beiden Salze waren nach der Messung etwas gesintert, aber nicht geschmolzen.



Temp.:	25	35	45	55	66	76	85	90°
Druck:	2	3	8	19	32	50	68 mm	sehr hoch.



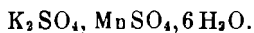
Temp.:	30	50	61	71	81	87	92.5	100°
Druck:	1	9	17	35	49	60	74	sehr hoch

Diese beiden Salze waren nach der Messung weder geschmolzen, noch gesintert. —

Die Temperaturen der Aufhebung der Verzögerung sind folgende:

	K-	NH <sub>4</sub> -	Rb-	Cs-Salz
Temp. ca.	100	95	90	100°

#### *Mangansalze.*



Der Druck war bis gegen 50° ganz unwesentlich; die Tension bildete sich dann plötzlich heraus, und man erhielt bei höheren Temperaturen folgende Werte:

Temp.:	55	62	67.5	72	77	80	85.5	91	95	99°
Druck:	101	148	186	229	285	327	417	509	593	681 mm

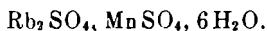
Die Substanz war merklich gesintert.



Temp.:	25	30	35	41	51	55	66	73	75°
Druck:	16	17	20	28	44	54	154	207	236 mm

Temp.:	79	82	85	90°
Druck:	283	332	371	446 mm

Die Verbindung war bei 68° schon merklich feucht und war bei 70° geschmolzen.



Temp.:	32	45	55	66	75	84	90	95°
Druck:	5	34	103	182	270	375	478	575 mm

Die Substanz schmilzt bei etwa 85°, ohne das sich dies in der Kurve scharf ausprägt.



Temp.:	30	45	56	67	77	85	90	96	101°
Druck:	2	7	90	171	264	362	446	563	676 mm

Die Substanz war nach der Messung stark zusammengeklumpt, doch scheint der Beginn der Sinterung schon bei Temperaturen unter 60° zu liegen.

Die Temperaturen für die Aufhebung der Verzögerung sind beim:

	K-	NH <sub>4</sub> -	Rb-	Cs-Salz
Temp. ca.	50	60	50	50°

Beim Caesiumsalz wurde noch eine zweite Verzögerungserscheinung beobachtet: bei 77° stieg der Druck anfangs nur auf 200 mm, also wenig über den bei 67° beobachteten, um dann plötzlich auf 264 mm anzuwachsen. Der spätere Verlauf der Kurve ist normal.

Auch für diese Untersuchung hat die Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam aus dem van't-Hoff-Fonds Mittel gewährt.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

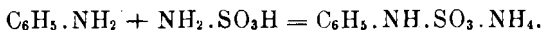
## 150. C. Paal und Max Hubaleck: Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung chemischer Reaktionen.

### III.<sup>1)</sup> Über die Pseudocumyl-sulfaminsäure.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. Mai 1917)

Amidosulfonsäure wirkt auf primäre Amine bei Temperaturen von 130—180° unter Bildung von sulfaminsauren Salzen<sup>2)</sup> ein, wie der eine von uns schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit jüngeren Fachgenossen gezeigt hat. Die Reaktion ist auf aliphatische, gemischt-aromatische und rein aromatische Amine anwendbar:



Werden die aus aromatischen Aminen darstellbaren sulfaminsauren Salze auf Temperaturen zwischen 188—230° erhitzt, so lagern sie sich in die Salze der aromatischen Aminosulfosäuren um:



Derselbe Vorgang findet auch statt, wenn man das Gemisch eines primären aromatischen Amins mit Amidosulfonsäure direkt auf die vorstehend angegebene höhere Temperatur erhitzt. Der Prozeß verläuft dann in drei Phasen: Zuerst entsteht das aminosulfon-

<sup>1)</sup> Vorhergehende Mitteilungen: I. B. 32, 1251 [1899]; II. B. 32, 2057 [1899].

<sup>2)</sup> B. 28, 3160 [1895]; B. 30, 869, 880 [1897]; B. 34, 2748, 2757 [1901].