

# Vergleichende Beobachtungen

über den

## Unterschied in der Spannkraft des Wasserdampfs

bei

### verschiedenen hygroskopischen Substanzen.

Von W. Müller-Erbach.

In den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften zu München vom Jahre 1862\*) findet sich eine Angabe Pettenkofers, dass Luft durch Chlorcalcium nicht vollständig getrocknet wird. Lapeyres\*\*) machte weiter die Beobachtung, dass durch wasserärmeres Chlorcalcium getrocknete Luft im Stande wäre, einem wasserreicheren Chlorcalcium von seinem Wasser zu entziehen, und Fresenius\*\*\*) theilte mit, dass Chlorcalcium von 21 Prozent Wassergehalt bei 22° in einem Liter Luft  $\frac{2}{3}$  bis 1 mgr Wasser zurücklässt, welches von concentrirter Schwefelsäure noch aufgenommen wird. Herr Fresenius verglich auch die wasseranziehende Kraft verschiedener Absorptionsmittel und fand in absteigender Abstufung die Reihenfolge  $P_2O_5$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $CuSO_4$ ,  $CaO$ . Dass die Temperatur dabei einen wesentlichen Einfluss ausübt, hob namentlich Herr Dibbits†) hervor, indem er feststellte, dass dasselbe Chlorcalcium in einem Liter Luft bei höheren Temperaturen grössere Mengen von Wasserdampf unabsorbirt zurücklässt. Bei 30° blieben in einem Falle sogar über 3 mgr rückständig. Die Resultate der Herren Dibbits und Fresenius wurden mit Chlorcalcium von verschiedenem Wassergehalt erhalten und sind deshalb ohne weiteres nicht zu vergleichen, sie bestätigen jedoch die Erfahrung von Lapeyres, dass das wasserreichere Chlorcalcium weniger absorbirt.

Die nachstehend mitgetheilten Versuche sollten nun zunächst die relative Spannkraft des Wasserdampfs über gesättigten Lösungen verschiedener Absorptionsmittel ergeben, und nachher versuchte ich festzustellen, welches Verhältniss in der Spannung oder der Verdichtung des Wasserdampfs diese Absorptionsmittel dann zeigen, wenn sie sehr wenig und jedenfalls weniger Wasser enthalten als zur ersten Hydratbildung nöthig ist. Die angewandten Absorptionsmittel

\*) II, 59.

\*\*) Journ. f. pract. Chem. (2) 11, 26 u. 12, 347.

\*\*\*) Zeitschr. anal. Chem. IV, 177.

†) Zeitschr. anal. Chem. XV, 432.

waren Kalihydrat, Natronhydrat, Chlorcalcium, concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrit. Während bei dem vorerwähnten Versuche allgemein die zu trocknende Luft über die hygroskopischen Substanzen hinwegströmte, habe ich durch Quecksilber abgesperrte oder in zugeschmolzene Glasröhren eingeschlossene Luft der Einwirkung der Absorptionsmittel ausgesetzt, weil ich dadurch mit grösserer Sicherheit den Unterschied gleichzeitig wirkender Substanzen in der Anziehung zum Wasserdampf glaubte erkennen zu können. Dabei musste ich freilich darauf verzichten, die Menge des bei den Absorptionsmitteln in einem bestimmten Raume zurückbleibenden Wasserdampfs dem Gewichte nach festzustellen. Das Absperren über Quecksilber konnte einfach so ausgeführt werden, dass Glascylinder oder Retorten 5 bis 10 cm tief mit dem offenen Ende in Quecksilber eingetaucht und zur Aufnahme von kleineren Glascylindern mit den Absorptionsmitteln herausgehoben wurden. Durch wiederholtes schnelles Einführen oder Herausnehmen der kleinen Cylinder wurde der Wasserdampfgehalt einer kugeligen Retorte von 2025 ccm Inhalt, welche einen 18 cm langen Hals von  $2\frac{1}{2}$  cm innerer Weite hatte, gar nicht merklich geändert, weil, namentlich vorn durch den Hals, das Austreten und Eintreten von Wasserdampf sehr langsam erfolgt. Das Sättigen der 2025 ccm Luft durch destillirtes Wasser aus einem im Halse der Retorte stehenden nahezu 1 cm weiten Glascylinder erforderte in einem Falle bei  $16^{\circ}$  C. durchschnittlicher Temperatur 5 Tage und ziemlich dieselbe Zeit auch das Austrocknen der gesättigten Luft durch Schwefelsäure. Eine grössere Retorte von 2220 ccm Inhalt und kürzerem nur 12 cm langem Halse brauchte bei  $15^{\circ}$  zum Austrocknen und Sättigen mit Wasserdampf nicht längere Zeit. In welchem Maasse dabei der Vorgang an Intensität verliert, giebt sich deutlich in den folgenden Zahlen zu erkennen, welche beim Verdunsten des Wassers aus einem 1 cm weiten Glascylinder in die Retorte von 2025 ccm gefunden sind. Dieselbe hatte nämlich bei durchschnittlich  $17^{\circ}$  Wärme von der Gesamtmenge an Wasserdampf aufgenommen:

	nach 3 Stunden	22 Prozent.	
„	24	66	„
„	48	81	„
„	100	97	„
„	120	100	„

Da bei den stark hygroskopischen Substanzen, wenn sie nur wenig Wasser enthalten, die Dampfspannung dieses Wassers eine ganz geringe ist, so mussten die Versuche zum Theil sehr lange fortgesetzt werden, bevor mit Sicherheit behauptet werden konnte, was mir vorzugsweise wichtig war zu entscheiden, dass die eine oder andere Substanz stärker hygroskopisch ist.

1. Die relative Spannung des Wasserdampfs über gesättigten Lösungen von Kali, Natron, und Chlorcalcium.

Die starke Kontraktion von Kali und namentlich Natron beim

Auflösen im Wasser hatte mich auf die Annahme geführt,\*) dass das Wasser von denselben im Vergleich zu dem von anderen Lösungen sehr fest gebunden sein müsste, und diese Annahme fand ich sowohl durch die Angaben von Wüllner\*\*) über die Dampfspannung bei wässrigen Salzlösungen als auch durch eigene Versuche bestätigt. Um sicher zu sein, dass die benutzten Lösungen gesättigt waren, wurde darauf gehalten, dass stets noch etwas ungelöste feste Substanz vorhanden war.

Da die Dampfspannung bei den meisten meiner Versuche zu gering war, um sie und namentlich den Unterschied derselben in verschiedenen Fällen direkt zu bestimmen, so suchte ich, wie oben bemerkt, den Unterschied in der Spannung dadurch festzustellen, dass ich die zu untersuchenden Substanzen in zwei an einer Seite offenen Glaszylindern innerhalb eines von der äusseren Luft abgeschlossenen Raums auf einander einwirken liess und aus den Gewichtsveränderungen der Glaszylinder auf das Eintreten oder Austreten von Wasserdampf schloss. Auf diese Weise wurde beobachtet, dass bei 17° C. die Natronlösung dem Kali in 7 Tagen einmal 1 $\frac{1}{2}$  mgr, in einem zweiten Versuche in 26 Tagen bei 15° C. 8 mgr Wasserdampf entzog. Chlorcalciumlösung verlor in verschiedenen Versuchen und ungleich grossen Röhren an Kali in 6 Tagen 8 mgr und in 15 Tagen 42 mgr, an Natron in 7 Tagen 30 mgr. Die Gewichtsveränderungen waren ziemlich genau der Zeit proportional, wie sich bei der mit der Temperatur nur wenig veränderten Dampfspannung erwarten liess. Es ergab sich demnach nach der Dampfspannung für die gesättigten Lösungen in allen Versuchen die gleiche Reihenfolge Natron, Kali und Chlorcalcium. Dieselbe stimmt mit der Reihenfolge der Kontraktionen vollständig überein, denn nach den Angaben von Dalton, Lowitz und Gerlach berechnen sich die Kontraktionen für gesättigte Lösungen von Natron, Kali und Chlorcalcium auf 0,126—0,125 und 0,086. Auch im festen Aggregatzustand zeigen die drei Absorptionsmittel nach ihrem Wassergehalt verschiedene Dampfspannung,\*\*) und es konnten z. B. aus einer Retorte von 2025 ccm durch festes Natron mit geringem Wassergehalt der Luft noch 1 $\frac{1}{2}$  mgr Wasserdampf entzogen werden, nachdem sie vorher bei 18° durch Chlorcalcium von 28 Prozent Wassergehalt getrocknet war. Das angewandte Chlorcalcium hatte demnach eine um 0,75 mm grössere Spannkraft. Dabei wurde in einem Falle ein interessanter Vorgang beobachtet. Chlorcalcium wurde in einer Glasröhre der freien Luft ausgesetzt, um über 2 Moleküle Wasser, bis 28 Prozent aufzunehmen. Dieses Chlorcalcium verlor in der durch Aetznatron ausgetrockneten Retorte an 2 Liter Luft, in 28 Stunden 3 mgr, um dann in den folgenden 4 Tagen in derselben Retorte wieder 1 $\frac{1}{2}$  mgr schwerer zu werden. Es hatte

\*) Abhdl. nat. Ver. Bremen (1879) VI, 343.

\*\*) Pogg. 110, 564.

\*\*\*) Abhdl. nat. Ver. Bremen (1879) VI, 345.

sich demnach zuerst an der Luft eine äussere Schicht von wasserreicherem Chlorcalcium gebildet, welches Wasser in die Retorte verdampfen liess, nur ganz langsam hatte dann die äussere Schicht Wasser an die übrige Masse abgegeben, so dass schliesslich die Dampfspannung auch in dieser Schicht wieder abnahm und aus der Retorte Wasser absorbiert wurde. Daher muss man jedenfalls mit dem Ablesen einige Zeit warten, wenn man erheblichere Mengen von Wasserdampf durch Chlorcalcium entfernen will oder wenn man dasselbe wiederholt zum Trocknen benutzt.

2. Die relative Spannkraft des Wasserdampfs über Absorptionsmitteln, die weniger Wasser enthalten als zur ersten Hydratbildung erforderlich ist.

Dass man die Aufnahme von Wasser von den drei bisher genannten Absorptionsmitteln nicht als eine Bildung von wasser-gesättigten neben wasserfreien Partikeln auffassen dürfte, hatten bereits die zuletzt erwähnten Versuche ergeben. Zwischen der wasserfreien Substanz und ihrer gesättigten wässrigen Auflösung sind Zwischenstufen wasserhaltiger Verbindungen zu unterscheiden, welche das Wasser mit grösserer oder geringerer Festigkeit gebunden halten, und es sollte nun festgestellt werden, welchen Unterschied die hygroskopischen Substanzen würden erkennen lassen für das erste Molekül Wasser, mit welchem sie sich verbunden haben. Sie wurden deshalb mit weniger als einem Molekül Wasser verbunden der gegenseitigen Einwirkung ausgesetzt, und es sind auf diese Weise untersucht das Anhydrit der Phosphorsäure, Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,84, Kalihydrat, Natronhydrat und Chlorcalcium.

Phosphorsäureanhydrit und concentrirte Schwefelsäure. In einer durch Quecksilber abgesperrten Atmosphäre hatte in 102 Tagen bei einer Durchschnittstemperatur von ungefähr 11° C. das Anhydrit 1 mgr, die Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  mgr an Gewicht zugenommen. Diese Zunahme muss dem in dem absperrenden kleinen Glaszylinder bei wiederholten Wägungen eingedrungenen Wasserdampf zugeschrieben werden, welcher demnach von der Phosphorsäure etwas lebhafter aufgenommen wurde. Dass die Spannkraft des Wasserdampfs über einer dieser Säuren bei der herrschenden Temperatur irgend merklich grösser gewesen wäre, muss wegen der langen Dauer des Versuchs entschieden in Abrede gestellt werden. Dibbits fand zwar in einem Versuche, dass 30 Liter bei 10° durch Schwefelsäure getrockneter Luft 0,6 mgr an Phosphorsäureanhydrit verloren, aber in anderen Fällen verlor auch das Anhydrit Wasser an die mit Schwefelsäure getrocknete Luft.

Phosphorsäureanhydrit und Kalihydrat. In einer zugeschmolzenen Glasröhre befanden sich 2 einerseits offene Glasröhren mit den beiden Absorptionsmitteln, das Kalihydrat war bei Rothgluth entwässert und dann mit 2,6 Prozent Wasser versetzt, doch so, dass nach der offenen Seite der Glasröhre eine Schicht von dem entwässerten Kali das andere bedeckte. Trat nun durch

diese Schicht hindurch Wasserdampf aus, so war seine Spannkraft beim Kalihydrat jedenfalls grösser als bei der Phosphorsäure. Der Versuch dauerte in einem auch während des Winters nicht geheizten Zimmer 340 Tage, die Röhre mit Kali hatte ihr Gewicht dabei nicht verändert, die andere war fast 1 mgr schwerer geworden. Auch hier war demnach dem Kali kein Wasser entzogen. Festes Kali von grösserem Wassergehalt als der Formel  $K_2 H_2 O_2 + H_2 O$  entspricht, nämlich von 19 $\frac{1}{3}$  Prozent, verlor dagegen während des Sommers in 136 Tagen 22 mgr an das Phosphorsäureanhydrit.

Phosphorsäureanhydrit und Natronhydrat. Beim Absperren über Quecksilber verlor Natronhydrat mit 4,4% Wasser an Phosphorsäure in 78 Tagen vom April bis Juni 4 mgr.

Phosphorsäureanhydrit und Schwefelsäure mit Chlorcalcium. Chlorcalcium von der Formel  $Ca Cl_2 + H_2 O$  würde 14 Prozent, von der Formel  $Ca Cl_2 + 2H_2 O$  24 $\frac{1}{2}$  Prozent Wasser enthalten, und es wurde deshalb wasserärmeres Salz verwandt. An concentrirte Schwefelsäure gab ein solches mit 5,6 Prozent Wasser in 77 Tagen bei einer Durchschnittstemperatur von ungefähr 15 $^{\circ}$  6 mgr ab, ein anderes mit 8 Prozent Wasser in 111 Tagen während des Sommers an Phosphorsäure 11 mgr und in einem anderen Versuch 6 mgr. Um einen Anhalt zu haben für die Beurtheilung des Unterschieds in der Spannkraft des Wasserdampfes über der Phosphorsäure und dem Chlorcalcium wurde nach dem vorletzten Versuche die Röhre mit dem Anhydrit 1 Stunde lang an die freie Luft gelegt, nachdem die Spannkraft des in der letzteren vorhandenen Wasserdampfes zu 10 mm bestimmt war. Dabei nahm das Anhydrit 4 mgr Wasser auf, in 111 Tagen der Zeit des Versuchs, wären das 10656 mgr, und es würde sich daher für den absorbirten Wasserdampf innerhalb der zugeschmolzenen Glasröhre eine Spannkraft von 0,01 mm Quecksilber ergeben, wenn man voraussetzen darf, dass die Absorption der Dampfspannung in diesem Fall proportional ist. Dabei wäre die gefundene Zahl noch als ein Maximum anzusehen, weil die Phosphorsäure in der Glasröhre in der Nähe der Oeffnung bei der schnellen Aufnahme von 4 mgr Wasser bald in der obersten wasserreichen Schicht schwächer absorhirt.

Kalihydrat und Natronhydrat. Natronhydrat mit 1,8 Prozent Wasser verlor in 136 Tagen von März bis August an Kali 5 mgr. In einem anderen Falle verloren 0,743 gr Natron mit 11 $\frac{1}{2}$  mgr oder 1 $\frac{1}{2}$  Prozent Wasser in 341 Tagen 11 mgr, also die ganze Wassermenge, an 0,347 gr Kali mit 3 $\frac{1}{2}$  Prozent Wasser. Die Röhre mit Kali war dabei beinahe 12 mgr schwerer geworden, so dass die Gewichtsveränderungen gut übereinstimmen. In beiden Röhren war eine Schicht von ganz entwässertem Alkali oben aufgelegt. Aetznatron kann demnach durch Aetzkali in einer zugeschmolzenen Glasröhre vollständig entwässert werden. Gegenüber den gesättigten Lösungen zeigen die beiden festen Alkalien in der Anziehung zum Wasser gerade das entgegengesetzte Verhalten.

Kalihydrat und Chlorcalcium. Kalihydrat mit 2,2 Prozent Wasser entzog einem Chlorcalcium mit 3 Prozent Wasser in 346 Tagen 6 mgr Wasser. Die Kaliröhre zeigte nachher in einer Atmosphäre von 5,3 mm Dampfspannung auf 24 Stunden berechnet eine Zunahme von 10 mgr, so dass unter der früheren Voraussetzung die Differenz in der Dampfspannung über Kali und Chlorcalcium 0,009 mm betragen würde, also etwas weniger als für Phosphorsäureanhydrit und Chlorcalcium.

Natronhydrat und Chlorcalcium. Natron mit 3,4 Prozent Wasser in eine Glasröhre mit Chlorcalcium von 9 Prozent Wassergehalt eingeschlossen wurde in 136 Tagen 1 mgr schwerer, während das Chlorcalcium  $1\frac{1}{2}$  mgr verloren hatte. Die Spannkraft des Wasserdampfes ist demnach für beide nicht wesentlich verschieden.

Die wichtigeren Resultate der Untersuchung können nach den vorstehenden Mittheilungen in Folgendes zusammengefasst werden:

1. Für gesättigte Lösungen findet man in derselben Reihenfolge Natron, Kali und Chlorcalcium eine Zunahme in den Dampfspannungen und eine Abnahme in den Kontraktionen.
2. Phosphorsäureanhydrit, concentrirte Schwefelsäure und entwässertes Kalihydrat zeigen in der Anziehung zum Wasser keinen wesentlichen Unterschied.
3. Aetznatron und Chlorcalcium von geringem Wassergehalt unterscheiden sich von einander nur wenig in der Anziehung zum Wasser, aber sie binden es nicht so fest als Phosphorsäure und Kali.
4. Natronhydrat kann durch Absperren mit Kalihydrat vollständig entwässert werden.
5. Der Unterschied in der Spannung des Wasserdampfes über dem Anhydrit der Phosphorsäure und fast wasserfreiem Chlorcalcium beträgt nur einen kleinen Bruchtheil eines Millimeters Quecksilber.

Bremen, im April 1881.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Abhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins zu Bremen](#)

Jahr/Year: 1881-1882

Band/Volume: [7](#)

Autor(en)/Author(s): Müller-Erzbach W.

Artikel/Article: [Vergleichende Beobachtungen über den Unterschied in der Spannkraft des Wasserdampfs bei verschiedenen hygroskopischen Substanzen. 215-220](#)