Ueber die thermische Dissocation von Einlagerungsverbindungen

Autor(en): **Ephraim, Fritz**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **95 (1912)**

PDF erstellt am: **28.03.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-90234

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

qui expliquent les processus (formation d'une phase NO_2) dans les systèmes :

$$NO - NO_3H \text{ conc. et } NO_2 - NO_3H \text{ conc.}$$

Au point de vue de la loi de phases, ces systèmes comportent trois constituants indépendants.

D'autres gaz liquéfiés (NOCl) ou d'autres corps liquides aux température et pression ordinaires (SO_2Cl_2, SOCl, etc.) donnent également lieu avec l'eau à des réactions équilibrées, qui feront l'objet de recherches ultérieures.

6. Fritz Ephraim (Bern). *Ueber die thermische Dissociation von Einlagerungsverbindungen.*

Es wurde eine Anzahl von Druck-Temperaturkurven von Verbindungen des Typus $M(NH_3)_6X_2$ aufgenommen und aus diesen nach der Formel

$$Q = \frac{2T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot ln \frac{p^1}{p_2}$$

die Bildungswärme berechnet. Die so erhaltenen Zahlen für die Bildungswärme sind in befriedigender Uebereinstimmung mit denjenigen, die sich nach der Formel

$$\log p = - \frac{Q}{4{,}571T} + 1{,}75 \log T + 3{,}3$$

ermitteln lassen, letztere Formel besteht aber nur dann zu Recht, wenn die Dissociation nach dem Schema $M(NH_3)_6X_2 \rightleftharpoons M(NH_3)_5X_2 + NH_3$ verläuft, nicht aber etwa nach dem Schema $M(NH_3)_6X_2 \rightleftharpoons M(NH_3)_4X_2 + 2NH_3$. Es geht also hieraus hervor, dass die Hexammine primär stets in Pentammine übergehen und da die Kurven der niederen Ammine denen der Hexammine analog sind, so ist zu schliessen, dass ein allmählicher Abbau durch Fortnahme je eines Ammoniakmoleküls möglich ist, *dass also alle stöchiometrisch denkbaren Ammine von $(NH_3)_1$ bis $(NH_3)_6$ auch wirklich, wenn auch nur vorübergehend, existieren.*

Dies steht im Widerspruch mit den bei den Hydraten gesam-

melten Erfahrungen, denn es existieren durchaus nicht alle stöchiometrisch denkbaren Hydrate. Auch unterscheiden sich die Dampfdruckkurven der Hydrate von denen der Ammoniakate dadurch, dass sie Knickpunkte aufweisen, dass also die Hydrate nur beschränkte Existenzgebiete besitzen, während die Ammoniakatkurven stetig verlaufen. Der Grund dieses Unterschieds ist der, dass beim Zerfall des Hydrates ausser dem Bodenkörper noch eine gesättigte Lösung entsteht, während beim Zerfall des Ammoniakates nur der feste Bodenkörper zurückbleibt, das Ammoniak aber entweicht. In der aus $M(H_2O)_6X_2$ entstehenden Lösung können aber verschiedene Systeme vorhanden sein, z. B. $M(H_2O)_5X_2+1M_2O$ oder $M(H_2O)_4X_2+2H_2O$ oder $M(H_2O)_3X_2+3H_2O$ u.s.w. und es wird ein Hydrat nur dann in Erscheinung treten können, wenn es unter den gegebenen Umständen eine genügend kleine Löslichkeit besitzt. So ist die Frage nach der Existenzfähigkeit der Hydrate eine Frage nach ihrer Löslichkeit.

7. Erwin Ott. *Ueber symmetrische und asymmetrische Dicarbonsäurechloride.*

Die Frage nach der Konstitution des Succinyl- und Phtalylchlorids ist trotz zahlreicher, bis in die neueste Literatur sich erstreckender Untersuchungen noch nicht völlig aufgeklärt, wenn auch besonders durch die neueren Arbeiten über das Phtalylchlorid die Annahme der asymmetrischen Formel immer unwahrscheinlicher geworden ist. Sämtliche Beweise von V. Auger für die Laktonformel des Succinylchlorids sind schon 1897 von Vorländer als unzureichend erklärt worden, und es erschien daher wünschenswert, zunächst an möglichst günstigen Fällen die Möglichkeit des Vorkommens asymmetrischer Dicarbonsäurechloride zu prüfen. Als solche wurden die Chloride von Maleïnsäuren gewählt, da mit der Einführung einer Aethylenbindung aus stereochemischen Gründen gegenüber dem Succinylchlorid eine Steigerung der Beständigkeit des γ Laktonrings zu erwarten war.

Als zweckmässigste Darstellungsmethode für die Maleïnsäurechloride wurde die Umlagerung der entsprechenden Fumar-