

Tabelle

über die Dichtigkeiten, welche Alkohol von 0.8339 spezifischem Gewicht zeigt, wenn 2 Gewichtstheile desselben mit einem Gewichtstheil Stärkemehl von nachstehenden Wassergehalten in Berührung gewesen sind.

Temperatur $12\frac{1}{2}^{\circ}$ R.

Stärke	Alkohol	Stärke	Alkohol	Stärke	Alkohol
Proc. Wasser	spec. Gew.	Proc. Wasser	spec. Gew.	Proc. Wasser	spec. Gew.
0	0.8226	22	0.8455	44	0.8643
1	0.8234	23	0.8465	45	0.8651
2	0.8243	24	0.8474	46	0.8657
3	0.8253	25	0.8484	47	0.8665
4	0.8262	26	0.8493	48	0.8673
5	0.8271	27	0.8502	49	0.8680
6	0.8281	28	0.8511	50	0.8688
7	0.8291	29	0.8520	51	0.8695
8	0.8300	30	0.8529	52	0.8703
9	0.8311	31	0.8538	53	0.8710
10	0.8323	32	0.8547	54	0.8716
11	0.8335	33	0.8555	55	0.8723
12	0.8346	34	0.8563	56	0.8731
13	0.8358	35	0.8571	57	0.8738
14	0.8370	36	0.8579	58	0.8745
15	0.8382	37	0.8587	59	0.8753
16	0.8394	38	0.8595	60	0.8760
17	0.8405	39	0.8603	61	0.8767
18	0.8416	40	0.8612	62	0.8775
19	0.8426	41	0.8620	63	0.8783
20	0.8436	42	0.8627	64	0.8791
21	0.8446	43	0.8635	65	0.8798

66. Alexander Müller: Studien über Affinität in Eisenchloridlösungen, ohne Veränderung des Aggregatzustandes.

Nur wenn die Intensität einer gefärbten Lösung (bei gleichbleibender Farbenqualität) durch Verdünnung umgekehrt proportional der Raumvermehrung abnimmt, ist man zu der Annahme berechtigt, daß

die Moleküle des färbenden Stoffes bloß mechanisch auseinandergerückt, aber nicht chemisch verändert werden. Wenn dagegen die Intensität (mit oder ohne Qualitätsveränderung) in einem anderen Verhältniß, sowohl größeren als kleineren, durch Verdünnung der Lösung verändert wird, ist man gezwungen, auf eine chemische Veränderung zu schließen.

Es ist bislang schwer zu sagen, welcher Fall bei Verdünnungen häufiger eintritt. Wahrscheinlich thut es der letztere, nämlich die unregelmäßige Intensitätsveränderung, und wahrscheinlich sind die meisten Verdünnungen mit chemischen Veränderungen des färbenden Bestandtheiles verknüpft.

Eine besonders hervorragende Stellung unter den durch Verdünnung chemisch veränderten Lösungen nehmen diejenigen der Metallchloride ein. Von diesen wiederum eignen sich wegen verhältnißmäßig hoher Qualitätsconstanz vorzüglich die Chloride des Platins und Eisens zu einem einleitenden Studium der durch Verdünnung bewirkten chromatischen Veränderungen. Den Gegenstand vorliegender Mittheilung bildet der Chromatismus des Eisenchlorids.

Aus den in besonderer größerer Abhandlung näher zu beschreibenden Versuchen *) hat sich ergeben, daß bei ziemlich gleichbleibender Farbenqualität die specifische (d. h. die auf eine bestimmte Gewichtsmenge Eisen berechnete) Intensität wesentlich abhängt:

- 1) von der Natur des Verdünnungsmittels;
- 2) von der Temperatur der Lösung, und
- 3) von dem Alter der Lösung.

1) Als Verdünnungsmittel haben gedient:

a) Wasser. Durch Verdünnung einer schwachsalzsauren concentrirten Eisenchloridlösung mit Wasser nimmt die Intensität weit schneller ab, als im umgekehrten Verhältniß der Raumvermehrung. Die specifische Intensität wird also kleiner und zwar im umgekehrten Verhältniß der Quadratwurzel aus dem Würfel des Verdünnungsgrades. Aehnliches geschieht auch, indess nicht so ausgezeichnet, beim Platinchlorid und Kupferoxydammoniak, während die specifische Intensität beim Ferridsulphat, -acetat, -formiat u. s. w. durch Wasser gesteigert wird.

b) Salzsäure, zu einer wässrigen Eisenchloridlösung gesetzt, erhöht die specifische Intensität und wirkt also der durch Wasser bedingten Abschwächung entgegen. Bei Einhaltung einer gewissen Concentration wird Salzsäure die specifische Intensität einer damit verdünnten Eisenchloridlösung nicht verändern.

*) Bezüglich meiner chromometrischen Methode siehe: „Das Complementar-Colormeter“, nebst Nachträgen, bei Gustav Ernesti in Chemnitz. Die bis jetzt gewonnenen chromometrischen Resultate sind meist durch das Journal f. pract. Chemie veröffentlicht worden.

c) Salmiak verhält sich ähnlich, aber unter den obwaltenden Verhältnissen haben 3 Atome Salmiak nicht mehr gewirkt als 2 Atome Salzsäure.

d) Gemeinsame Gegenwart von Salmiak und Salzsäure ist der Intensität des Eisenchlorids günstiger, als der Summe der Einzelwirkungen entspricht, unter den eingehaltenen Bedingungen im Verhältniß von 9 zu 8.

e) Chlornatrium in Verbindung mit Salzsäure hat die Intensität der Eisenchloridlösung weit mehr gesteigert, als Salzsäure allein, und zwar im Verhältniß von 5 zu 3, d. h. 3 Atome Chlornatrium wirken wie 5 Atome Salzsäure.

2) Bei erhöhter Temperatur nimmt die Intensität einer Eisenchloridlösung sehr merkbar zu. Eine ungefähr 30° betragende Erwärmung brachte eine Intensitätserhöhung von 1.0 auf 1.4 bis 1.5 hervor.

3) Die Intensität einer Eisenchloridlösung verändert sich nicht im Tempo des Verdünnungsprocesses oder Temperaturwechsels, sondern hängt wesentlich von der seit der räumlichen oder calorischen Veränderung verflissenen Zeit, d. h. von dem Alter der Lösung ab. Eine durch Verdünnung mit Wasser dargestellte oder eine erwärmt gewesene Eisenchloridlösung geht nur allmählich auf das ihr zukommende mögliche Intensitätsminimum herab.

Die beobachteten Erscheinungen lassen vermuthen, daß Eisenchlorid in seinen Lösungen einer chemischen Veränderung anheimfällt. Indem es durch Wasser an Intensität verliert, nähert es sich dem Ferridsulphat und -nitrat, welche beide in reiner (von gelbem oder braunem basischen Salz freier) Lösung farblos sind, ganz wie auch bei zunehmendem Verdünnungsgrad die Chloride des Kupfers, Nickels und Cobalts in wässriger Lösung den Nitraten und Sulphaten sich chromatisch nähern. Man wird diese Veränderung bis auf Weiteres als den Uebergang aus wasserfreiem Chlorid in salzsaures Oxyd aufzufassen haben.

Zusatz von Salzsäure wirkt dieser Zersetzung entgegen, weil er die Berührungspunkte zwischen den Atomen des Eisens und Chlors vermehrt.

Salmiak und Chlornatrium dürften die Widerstandsfähigkeit des Eisenchlorids gegen eindringende Wassermoleculé erhöhen durch Bildung von beständigeren Chlorsalzen, wie solche deutlicher für Platinchlorid nachgewiesen sind.

Durch Temperaturerhöhung wird die Beweglichkeit und Bewegungsschnelligkeit der in der Lösung befindlichen, gegen einander gravitirenden Eisen- und Chromatome gesteigert und deren Aneinanderlagerung befördert.

Der beobachtete Einfluß des Alters auf die Intensität deutet darauf

hin, daß die Wiedereinnahme einer Gleichgewichtslage nach erfolgter Störung ebensowenig momentan geschieht in den unmeßbaren kleinen Distanzen der chemisch gegeneinander gravitirenden Atome einer Lösung, als in den nach Sonnenfernern zu berechnenden Distanzen der Himmelskörper; er beweist das Dasein einer chemischen Trägheit.

Die Intensität des reinen Eisenchlorids ist noch nicht bekannt. Man wird sie vielleicht aus vollständigen Beobachtungsreihen über die Intensität von wässrigen Eisenchloridlösungen mit verschiedenem Gehalt an Salzsäure, Chlornatrium u. s. w. erschließen können. Der kürzeste und sicherste Weg aber dürfte sein, eine Lösung von sublimirtem Eisenchlorid in wasserfreiem Zinnchlorid oder dergleichen chromometrisch zu prüfen. Absoluter Alkohol verhält sich, nach gemachten Beobachtungen über den Chromatismus einer alkoholischen Kupferchloridlösung, gegen Eisenchlorid ähnlich wie Wasser.

Wahrscheinlich beträgt die spezifische Intensität des unzersetzten wasserfreien Eisenchlorids mehr als das Doppelte von derjenigen des Ferridacetats. In Qualität steht das Eisenchlorid etwas oberhalb des Kaliumbichromats, d. h. es absorhirt etwas mehr Roth und erscheint deshalb etwas grüner als letztgenanntes.

Außer mit oben erwähnten Zusätzen ist Eisenchlorid in 2 Fällen auch mit Essigsäure versetzt worden. Dieselbe hat eines Theils intensitätssteigernd gewirkt, wie Salzsäure, andern Theils aber zugleich die Entstehung von Ferridacetat verursacht.

In ersterer Beziehung haben in concentrirterer Lösung 11 Atome, in (zweifach) verdünnter 9 Atome Essigsäure wie 1 Atom Salzsäure gewirkt.

In letzterer Beziehung haben in der concentrirten Lösung 11 Atome, in der verdünnteren 10 Atome Essigsäure 1 Atom Salzsäure aus der Verbindung mit Eisenoxyd verdrängt.

Demnach hat die Essigsäure in beiden Beziehungen nur ungefähr ein Zehntel der Energie der Salzsäure gezeigt.

Da nach früheren, unter ähnlichen Bedingungen ausgeführten Versuchen ungefähr 5 Atome Essigsäure 1 Atom Schwefelsäure aus der Verbindung mit Eisenoxyd auszutreiben vermögen, maß man schließen, daß Salzsäure bei mittlerer Temperatur und in Lösungen, in welchen sie eine geringe Tension hat, eine fast doppelt so starke Säure ist als Schwefelsäure.

Zu ähnlichen Schlüssen führen die Beobachtungen über die leichtere Löslichkeit der Metalle und Metalloxyde in Salzsäure, sowie über die geringere Geneigtheit der Chloridlösungen zum Zerfallen in basische Verbindungen (beides natürlich für solche Metalle, deren Reaction nicht durch Entstehung unlöslicher oder schwer löslicher Verbindungen getrübt ist) — ferner über die kräftigere Einwirkung der (verdünnten) Salzsäure auf Cellulose, Stärke und Zucker. Unter anderen Bedin-

gungen, wenn nämlich die Tension der Salzsäure derjenigen der Atmosphäre sich nähert, ist Schwefelsäure entschieden stärker als Salzsäure. In gleicher Weise aber wird nach derselben Richtung hin Schwefelsäure von Phosphorsäure und diese von Kieselsäure übertroffen, während sie bei gewöhnlicher Temperatur und in wässrigen Lösungen einander im umgekehrten Sinne untergeordnet sind.

In einer früheren Arbeit ist mitgetheilt worden, daß Ferridacetat in stark essigsaurer Lösung durch Zusatz von Alkalichlorür oder -sulphat nicht merkbar verändert wird. Diese Beobachtung mit der eben besprochenen Einwirkung der Essigsäure auf Eisenchlorid und Ferridsulphat zusammengestellt, führt zu dem Schlufs, daß Salz- und Schwefelsäure aus ihren Alkaliverbindungen durch Essigsäure (bei mittlerer Temperatur) nicht ausgetrieben werden können.

67. Alex. Naumann:

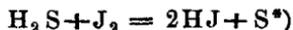
I. Ueber das verschiedene Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen und dessen Ursachen.

II. Zur Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure.

I.

Mehrtägiges Durchleiten von trockenem Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von Jod in trockenem Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur führte zu dem Ergebnifs, daß Schwefelwasserstoff auf Jod, welches in entwässertem Schwefelkohlenstoff gelöst ist, ferner auf festes und auch auf gasförmiges Jod bei Ausschluß von Wasser nicht einwirkt. Die Nothwendigkeit des Wassers für die Umsetzung von Jod und Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff und Schwefel zeigt sich auch dadurch, daß eine durch Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Aufbewahren den Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht verliert, aber beim Schütteln mit Wasser letzteres durch Ausscheidung von Schwefel trübt.

Die einschlagenden thermischen Verhältnisse geben Aufschluß über dieses Verhalten des Jods zu Schwefelwasserstoff. Die durch die Gleichung



ausgedrückte Umsetzung bedingt eine Wärmebindung von 5480**) + 2.3600**) = 12680 Wärmeinheiten. Sie findet deshalb bei gewöhnlicher Temperatur für sich allein nicht statt. Wenn dieselbe nun bei

*) Dieselbe soll nur in einfachster Weise die Mengenverhältnisse der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Körper darstellen.

**) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) XXXVII, 456; Jahresber. für Chemie f. 1858, 18.