

Welches die Ursache für das verschiedene Verhalten des nascirenden und freien Chlors ist, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden. Man könnte geneigt sein, dieselbe in dem labileren Zustande zu suchen, welchen die Stoffe während des status nascendi zu zeigen pflegen. Doch ist es eben sowohl möglich, dass andere, mehr mechanische Ursachen vorliegen, auf welche in der folgenden Abhandlung eingegangen werden soll.

Hier möchten wir noch darauf hinweisen, dass die Existenzfähigkeit des Chlors Cl_2 und des Chlors $\frac{2}{3}\text{Cl}_2$ bei der gleichen Temperatur, welche unsere Versuche erwiesen haben, durchaus analog der Thatsache ist, dass Sauerstoff und Ozon, die sich in ihren Dichten genau wie die beiden Modificationen des Chlors zu einander verhalten, ebenfalls bei der gleichen Temperatur, und sogar neben einander bestehen können ¹⁾.

Vorstehende Versuche waren beendet, als wir Kenntniss von den Untersuchungen des Hrn. Crafts ²⁾ über die Dichte der Halogene bei Glühhitze erhielten. Die Ergebnisse der Versuche dieses Forschers stehen mit den unsrigen in vollkommener Uebereinstimmung. Für das Jod fand Hr. Crafts, wie wir, die Dichte = $\frac{2}{3}\text{J}_2$, während er für das Chlor, das er nicht im nascirenden Zustande, sondern als freies Gas in den Apparat einführte, das Molekulargewicht entsprechend der Formel Cl_2 ermittelte. — Dass auch bezüglich des Broms unsere Versuche, soweit sie unter gleichen Bedingungen angestellt wurden, nahe übereinstimmen, werden wir in einer besonderen Abhandlung zeigen.

112. Victor Meyer: Einige Beobachtungen über Dampfdichten.

(Eingegangen am 25. Februar 1880.)

In der Mittheilung „über das Verhalten des Jods in hoher Temperatur“ (S. 394) habe ich darauf hingewiesen, dass die HH. Deville und Troost bei ihren Untersuchungen über die Dampfdichten keine Aenderung der Dichte des Joddampfes bei 1000°C constatiren, während meine Versuche, sowie die des Hrn. Crafts, eine Abnahme der Dichte um $\frac{1}{3}$ des normalen Werthes nachgewiesen haben. Ueber die Ursache dieser Differenz kann im Augenblicke ein bestimmter Auf-

¹⁾ Das eben beschriebene Verfahren der Gasdichtebestimmung gestattet in sehr bequemer Weise, die Dichte permanenter Gase bei Glühhitze zu bestimmen; wir haben mit Hilfe desselben das spec. Gewicht des Wasserstoffgases bei sehr hohen Hitze-graden festgestellt, und scharf mit der Formel H_2 übereinstimmend gefunden. Für den Wasserstoff bedurfte das Verfahren einiger Abänderungen, welche wir mit den erhaltenen Resultaten demnächst veröffentlichen werden.

²⁾ Compt. rend. 90, 183.

schluss noch nicht gegeben werden. Allein ich glaube doch auf einige Punkte binweisen zu dürfen, die möglicherweise die Verschiedenheit der Ergebnisse erklären können. Nachdem nämlich gezeigt ist, dass das Chlor, je nachdem es fertig gebildet oder nascirend angewandt wird, bei Glühhitze entweder die Formel Cl_2 beibehält oder sich in $\frac{2}{3}\text{Cl}_2$ verwandelt, muss man an die Möglichkeit denken, dass auch das Jod, je nach den Bedingungen des Versuchs, die Dissociation zu $\frac{2}{3}\text{J}_2$ erleiden oder als J_2 bestehen bleiben könne. Nun sind die Versuche von Deville und Troost einerseits, und die meinigen andererseits, unter sehr abweichenden Bedingungen angestellt. Deville und Troost bringen das Jod in den kalten Apparat, welcher dann langsam erhitzt wird. Das Jod verwandelt sich also zunächst, sobald die Temperatur auf 200° gestiegen, in normales Jodgas, J_2 , welches dann allmählig mehr und mehr erhitzt und schliesslich zum Glühen gebracht wird. Bei dem Luftverdrängungsverfahren wird dagegen das Jod direkt in den glühenden Apparat geworfen, also ganz brüsk aus dem festen Zustande in den des glühenden Gases verwandelt. Es scheint mir nicht undenkbar, dass eine bei dieser Art der Vergasung eintretende Dissociation unter andern Bedingungen ganz ausbleiben oder erst bei viel höherer Temperatur eintreten kann. Es wäre dies nicht ohne Analogie. Ich will nur daran erinnern, dass bei trockenem Destillationen häufig ganz verschiedene Reactionen eintreten, je nach dem das Erhitzen langsam oder brüsk vorgenommen wird.

Es ist ferner darauf hinzuweisen, dass bei meinen Versuchen der zu untersuchende Dampf stets in Berührung mit einem fremden Gase (Luft, Stickstoff u. s. w.) ist, was bei dem Dumas-Deville-Troost'schen Verfahren nicht der Fall ist. Nun ist es bekannt, dass die Anwesenheit fremder, chemisch indifferenten Gase zuweilen einen sehr bemerkbaren Einfluss auf den Molekularzustand von Gasen ausübt; ja es ist nachgewiesen, dass die Dissociation complicirterer Moleküle oder Molekulargruppen, welche man durch hohe Temperaturen zu erreichen pflegt, schon bei viel niederen Wärmegraden eintreten kann, wenn fremde Gase zugegen sind, welche den Partialdruck des fraglichen Dampfes verringern. Dies zeigen die schönen Untersuchungen von Horstmann¹⁾ über den Essigsäuredampf; dieselben ergaben, dass die Dichte dieses Dampfes, welche bekanntlich, wenn der Körper für sich angewandt wird, erst weit über seinem Siedepunkt normal wird, schon bei Zimmertemperatur gleich dem theoretischen Werth ist, wenn man den Dampf gemischt mit sehr viel Luft untersucht. Man kann daher wohl daran denken, dass Jodgas sich anders verhält, wenn es nur mit sich

¹⁾ Diese Berichte III, 78 und XI. 1278.

selbst, oder wenn es mit einem anderen Gase in Berührung ist. Mit Bezug auf diesen Punkt kann ich mittheilen, dass jedenfalls eine chemische Einwirkung des fremden Gases hier nicht im Spiele ist, da die verschiedenartigsten Gase, soweit ich sie geprüft habe, sich dem Jod gegenüber ganz gleich verhalten. Denn die Dichtebestimmungen des Joddampfes ergaben identische Resultate, gleichviel ob sie in Luft oder in Stickstoff ausgeführt wurden. Sauerstoff und Stickstoff zeigen also hierbei keine Verschiedenheit. Aber auch ein zusammengesetztes, in seinen Eigenschaften von den beiden genannten gänzlich abweichendes Gas, die Salzsäure, verhält sich ebenso. Ich habe nämlich, gemeinschaftlich mit Hrn. C. Meyer, die Dampfdichte des Jodes im Salzsäuregas bestimmt, genau in der Weise meiner übrigen Versuche, nur mit dem Unterschiede, dass das verdrängte Gas, anstatt über Wasser, über Quecksilber aufgefangen, und dass die wirksame Quecksilbersäule in Rechnung gebracht ward.

Um die Anwendbarkeit des Salzsäuregases für diesen Zweck zu prüfen, bestimmten wir zunächst die Dichte des Quecksilberchloriddampfes im Salzsäuregas, bei mässiger Hitze im Bleibade, unter Benutzung eines Glasgefässes, mit folgendem Ergebnisse:

$S = 0.1568$ g; $B = 720.3$ mm; $t = 19.5^{\circ}$; $V = 17.5$ ccm.

Q (wirksame Quecksilbersäule) = 129.5 mm

Gefunden Berechnet f. $HgCl_2$.

Dichte 9.55 9.36.

Der Versuch ward nun mit Jod bei höchster Gelbglut ausgeführt; das Salzsäuregas wurde, wie gewöhnlich, mit Hilfe der engen bis auf den Boden des Porzellangefässes reichenden Platinröhre in den glühenden Apparat eingeführt. Eine Dissociation des Salzsäuregases in Chlor und Wasserstoff bei der Versuchstemperatur war nicht zu beobachten, vielmehr war nach 3stündigem Hindurchleiten das austretende Gas von Wasser vollständig absorbirbar und ohne Reaction auf Jodkalium und Stärke. Trotzdem ist wohl unzweifelhaft, dass im Apparate eine spurenweise Zersetzung der Salzsäure, wie sie von Deville und Troost mit Hilfe des heiss-kalten Rohrs nachgewiesen worden, stattfindet; allein dieselbe entzieht sich der Beobachtung, da die Spaltungsprodukte im Momente des Eintretens in den kälteren Theil des Apparates sofort wieder zu Salzsäure zusammentreten. Demnach konnte dieselbe auch keinen störenden Einfluss auf die Dampfdichtebestimmung ausüben. — Ich bemerke noch, dass man das (sorgfältig getrocknete) Salzsäuregas vor Anstellung des Versuchs mehrere Stunden durch den Apparat strömen liess.

Die Bestimmung der Dampfdichte des Jods bei ca. 1570° , so ausgeführt, ergab:

$S = 0.1186$ g; $B = 720.8$ mm; $t = 16.5^{\circ}$; $V = 20.0$ ccm; $Q = 103$ mm.

	Gefunden	Berechnet für $\frac{4}{3}J_2$
Dichte	5.98	5.83.

Der Joddampf erleidet also in der Glühhitze dieselbe Dichteänderung, gleichviel ob die Dampfdichtebestimmung in Stickgas, Sauerstoff oder Salzsäuregas ausgeführt wird.

In wie weit die oben ausgesprochenen Vermuthungen Berechtigung haben, namentlich ob dieselben auch bei der Verschiedenheit, welche nascirendes und fertig gebildetes Chlor zeigen, in Betracht kommen, wird experimenteller Prüfung bedürfen. Denn auch beim Chlor aus Platinchlorür findet, wie beim Jod, brüsker Uebergang aus dem festen Zustand in den des gelbglühenden Gases statt. Von grossem Interesse wären erneuerte Dampfdichtebestimmungen des Jods bei hoher Temperatur nach dem Dumas'schen Verfahren; ferner ist es wichtig, die Dampfdichte des Chlors nach dem Gasverdrängungsverfahren in einer Chloratmosphäre zu bestimmen. Mit letzterem Versuche bin ich beschäftigt.

113. Victor Meyer und H. Züblin: Ueber Platinbromid.

(Eingegangen am 25. Februar 1880.)

Zum Zwecke einer Untersuchung über die Dampfdichte des nascirenden Broms bei hoher Temperatur beabsichtigten wir, uns Platinbromür, Pt_2Br_4 , darzustellen. Bei diesem Anlasse machten wir die Beobachtung, dass das Bromid, $PtBr_4$, welches bisher noch nicht dargestellt ist ¹⁾, mit der grössten Leichtigkeit rein zu erhalten ist, und dass dasselbe ganz unerwartete, von denen des s. g. Platinchlorids in jeder Hinsicht verschiedene Eigenschaften besitzt.

Platinbromid erhielten wir durch Erhitzen von Platinschwamm mit Brom und wässriger Bromwasserstoffsäure auf 180° im zugeschmolzenen Rohr. Die filtrirte Flüssigkeit wird eingedampft und der Rückstand bei 180° getrocknet. Das so erhaltene Bromid wird mit Wasser extrahirt, von einem geringen Rückstande (Platinbromür) abfiltrirt, eingedampft und der Rückstand abermals bei 180° getrocknet.

Die Analysen ergaben:

Substanz: 0,2595 g; Pt: 0.0982 g.

0.2877 g wurden im Kohlensäurestrom vorsichtig geglüht und das Brom in Jodkaliumlösung geleitet. Das ausgeschiedene Jod erforderte 22.3 ccm $\frac{1}{10}$ Normalhyposulfit. Es hinterblieben 0.1090 g Pt.

	Gefunden		Berechnet für $PtBr_4$
Pt	37.84	37.88	38.15
Br	—	62.00	61.85.

¹⁾ Vgl. Gmelin-Kraut, Unorgan. Chemie [III. Aufl., 1875] Bd. 3, S. 1081.