

Mittheilungen.

506. Carl Langer und Victor Meyer: Neue Untersuchungen über Chlor und Brom; vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 15. November.)

Die Untersuchungen der letzten Jahre, welche an die von C. und V. Meyer¹⁾ im Jahre 1879 aufgefundene Dissociation der Halogene anknüpfen, haben bisher nur für das Jod zu einem abschliessenden Ergebnisse geführt.

Nachdem Crafts und F. Meier²⁾ gezeigt haben, dass die von V. Meyer³⁾ erreichte Herabdrückung der Joddichte von 8.8 auf 5.8, d. i. auf $\frac{2}{3}$ des normalen Werthes, nicht die endliche Dissociationsgrenze bezeichnet, indem sie bis zum Werthe 5.1 gelangten; nachdem es V. Meyer⁴⁾ unmittelbar darauf gelang, die Dichteverringeringung bis auf den Werth 4.5, also die Hälfte der theoretischen Dichte (berechnet 4.4) zu bringen; und nachdem endlich Crafts und Meier⁵⁾ gefunden haben, dass dieser Werth bei weiterer Steigerung der Temperatur und Verringerung des Druckes nicht mehr verändert wird, — kann es als festgestellt angesehen werden, dass die Ursache jener Dichteabnahme in einer, nach der Gleichung:

$$J_2 = J_1 + J_1$$

verlaufenden, langsam fortschreitenden Dissociation des Jodmoleküls besteht.

Für die beiden anderen Halogene ist ein solcher Beweis noch nicht erbracht; vielmehr lässt sich aus den vorliegenden Beobachtungen bisher nur folgern, dass die Moleküle des Broms und Chlors in der Glühhitze ebenfalls dissociirt werden, dass aber die Dissociation erst bei viel höherer Temperatur beginnt, als beim Jod, und dass sie bei Temperaturen, die bei diesem bereits zur Halbiring führen, erheblich weniger weit fortgeschritten ist. Die geringsten Dichten, welche in einwurfsfreien Versuchen bei der höchsten Temperatur des Perrot'schen Ofens erreicht wurden, sind für Chlor: 2.05 statt der normalen Dichte von 2.45⁶⁾, während für Brom⁷⁾ (als freies Element angewandt) sichere Zahlen bisher noch nicht vorliegen.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1426.

²⁾ Diese Berichte XIII, 851.

³⁾ Diese Berichte XIII, 394.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 1010.

⁵⁾ Compt. rend. 92, 39; diese Berichte XIV, 356.

⁶⁾ V. Meyer, diese Berichte XIII, 1721.

⁷⁾ Derselbe, diese Berichte XIII, 405.

Wir haben nun eine neue Versuchsreihe begonnen, welche darüber Aufschluss geben soll, ob unter günstigeren Bedingungen auch die Dichten des Chlors und Broms bis auf die Hälfte reducirt werden können, und um zu sehen, ob mit einer solchen, eventuell zu erreichenden Dichte die Grenze der Verringerung erzielt sei.

Bei diesen Versuchen haben wir den bisher eingeschlagenen und bei den Untersuchungen über das Jod mit Erfolg benutzten Weg, die Anwendung des V. und C. Meyer'schen Gasverdrängungsverfahrens, verlassen. Wir haben ferner auf die Anwendung des früher benutzten Platinchlorürs und Platinbromids verzichtet und ausschliesslich mit freiem, auf die gewöhnliche Weise dargestellten und sorgfältig gereinigten Chlor und Brom gearbeitet.

Da es sich gezeigt hatte, dass mit den bis jetzt angewandten Temperaturen nur ein relativ geringer Dissociationsgrad zu erreichen sei, während andererseits diese Temperaturen die höchsten sind, welche das Porzellan von Bayeux ohne allzu bedenkliche Erweichung erträgt, so war es bei Fortsetzung der Versuche in der angedeuteten Richtung vorgeschrieben, entweder das Material für Herstellung der Gefässe zu wechseln, oder ein anderes Mittel zur Steigerung der Dissociation zu wählen. Wir entschieden uns für das letztere; denn als neues Gefässmaterial hätte kaum etwas anderes als Platin in Betracht kommen können, welches uns, da es an den kälter bleibenden Theilen des Apparates angegriffen worden wäre, nicht geeignet erschien.

Das Mittel, welches wir, statt Steigerung der Temperatur, zur Erleichterung des Eintritts der Dissociation anwandten, ist das für diesen Zweck schon mehrfach benutzte: Verdünnung des erhitzten Dampfes mit einem indifferenten Gase.

Dass wir uns hiervon einen nennenswerthen Erfolg zu versprechen haben würden, dafür schienen uns vor allen andern die schönen Versuche von Horstmann¹⁾ über die Essigsäure zu sprechen. Dieser Forscher hat bekanntlich gefunden, dass der Dampf der Essigsäure, welcher, für sich allein untersucht, erst bei 250° die normale Dichte zeigt, bereits bei Zimmertemperatur ein mit der Theorie genau übereinstimmendes Volumgewicht hat, wenn man ihn mit einem sehr grossen Ueberschuss von Luft verdünnt.

Nimmt man an, dass die Verringerung der abnormen Dichte des Essigsäuredampfes auf den normalen Werth ihre Ursache in einer Dissociation der, im noch nicht völlig vergasteten Dampfe enthaltenen Moleculargruppen hat, so folgt aus Horstmanns Beobachtungen, dass man (um einen etwas derben Ausdruck zu gebrauchen) bei Disso-

¹⁾ Diese Berichte III, 78.

ciationsversuchen eine Ersparniss in der Erhitzung von wenigstens 230° C. machen kann, wenn man das Mittel der Verdünnung zu Hülfe nimmt. Da wir nun unseren Porzellangefässen irgend welche Höhererhitzung, geschweige denn eine solche um mehrere hundert Grade, unmöglich zumuthen konnten, so begnügten wir uns bei unseren neuen Versuchen vorläufig mit den bisher angewandten Temperaturen, wandten aber dafür das Mittel der Verdünnung mit einem fremden Gase an.

Im Uebrigen war das benutzte Verfahren im Wesentlichen dasjenige, welches der Eine von uns¹⁾ als Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes permanenter Gase beschrieben, und später in Gemeinschaft mit H. Goldschmidt²⁾ für Temperaturen bis 1200° ausgearbeitet hat. Ein horizontales Rohr, das auf beiden Seiten in Capillarröhren ausmündet, wird auf die Versuchstemperatur gebracht und mit dem zu untersuchenden Gase, in unserem Falle Chlor oder Brom, das mit einem grossen Ueberschusse von Luft oder Stickstoff vermischt worden, gefüllt. Nachdem das Gasgemisch die Versuchstemperatur angenommen, wird es mittelst reiner, luftfreier³⁾ Kohlensäure, welche durch die eine der capillaren Mündungen eingeleitet wird, aus dem Rohr verdrängt und zwar so, dass es zunächst in einen Jodkaliumlösung enthaltenden Absorptionsapparat, und aus diesem in ein mit Alkalilauge gefülltes Gasmessrohr gelangt. Das Halogen (Chlor resp. Brom) bleibt im Jodkaliumapparat und wird durch Titriren bestimmt; im Gasmessrohr wird die Menge des verdünnenden Gases (Luft oder Stickstoff) ermittelt, nachdem die Lauge durch destillirtes Wasser ersetzt ist. Unmittelbar vor und nach dem Versuch wird die gleiche Operation, aber unter Anwendung von reiner Luft (ohne Halogen) ausgeführt, und die im Rohr enthaltene Luftmenge ebenso über Alkalilauge gesammelt und über Wasser gemessen. Die völlige Uebereinstimmung der vor und nach dem Versuche gefundenen Luftmengen beweist, dass während des Versuchs keine Temperaturänderung stattgefunden hat. Die so gefundenen Luftmengen geben, verglichen mit dem Inhalt des Rohres bei Zimmertemperatur, zugleich die Versuchstemperatur, die übrigens für die Gasdichtebestimmung nicht bekannt zu sein braucht.

Aus den genannten Bestimmungen ergibt sich ohne weiteres die gesuchte Dichte. Man kennt das Volumen reiner Luft, welche der

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XIII, 2019.

²⁾ V. Meyer und H. Goldschmidt, diese Berichte XV, 137 und 1161.

³⁾ Die Herstellung fast ganz luftfreier Kohlensäure, die sich bekanntlich aus Marmor und Salzsäure sowie Magnesit nicht erhalten lässt, ist uns durch Anwendung eines Apparates, in welchem das Gas aus ausgekochter Soda-lösung und Salzsäure entwickelt wird, gelungen.

Apparat bei der Versuchstemperatur fasst; man kennt ferner das Luftvolumen, welches er bei der gleichen Temperatur mit halogenhaltiger Luft gefüllt, einschliesst. Die Differenz beider Volume giebt das Volumen des Halogens. Da nun das Gewicht des letzteren durch Titriren ermittelt ist, so sind die zur Dichtebestimmung erforderlichen Daten gegeben; denn als Temperatur wird (wie beim Luftverdrängungsverfahren) die Zimmertemperatur, als Druck der um die herrschende Tension des Wasserdampfes verringerte Barometerstand in Rechnung gebracht, während die Versuchstemperatur selbst nicht in Betracht kommt.

Dieses Verfahren, für niedere Temperaturen und indifferente Gase äusserst einfach und leicht ausführbar, gestaltet sich immerhin schwieriger, wenn es sich um so aggressive Körper wie Chlor und Brom handelt und besonders wenn bei Roth- und Gelbglühhitze gearbeitet wird. Wir haben indessen die sich entgegenstellenden Hindernisse, wenn auch erst nach zahlreichen Versuchen, so ziemlich überwunden. Es versteht sich von selbst, dass die Berührung der Gase mit anderen als aus Glas und Porcellan bestehenden Theilen des Apparates ausgeschlossen ward, sowie, dass nur äusserst reines Chlor und Bromgas, welches unmittelbar vor dem Eintritte in das Versuchsrohr successive durch Wasser, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid strich, zur Verwendung kam. Das Brom, das aufs sorgfältigste gereinigt war, wurde vor der Verwendung schliesslich in einem mit eingeschliffenem Geissler'schen Thermometer versehenen und in den Kühler eingeschliffenen Fraktionirkölbehen destillirt und von völlig constantem Siedepunkt gefunden. Das Chlor ward aus Kaliumbichromat und Salzsäure entwickelt und in einem ausschliesslich aus Glas gefertigten Gasometer mit dem verdünnenden Gase gemischt. Von grösster Wichtigkeit für uns aber war, dass wir durch die Porzellanfabrik Gosse in Bayeux die erforderlichen Porzellanapparate in trefflicher Ausführung und durch Hrn. Franz Müller (vormals Dr. Geissler) in Bonn Glashähne erhielten, welche ohne jedes Schmiermittel schliessen, und die wir vor dem Gebrauche einer successiven Waschung mit rauchender Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Aether unterwarfen, ohne dass dadurch ihr dichter Schluss nachgelassen hätte. — Die ausführliche Beschreibung des Verfahrens wie aller Einzelheiten für eine spätere Abhandlung vorbehaltend, geben wir heut nur kurz einige der erhaltenden Resultate.

Wir arbeiteten bei den Temperaturen

14° (Zimmertemperatur)

100° (Wasserdampf)

circa 900° (Fletcher'scher Ofen ohne Gebläse)

circa 1200° (Derselbe mit Gebläse).

Wir wollen indessen heut nur einige, theils bei niederen Temperaturen, theils mit unverdünntem Chlor erhaltene Resultate mittheilen. Obwohl wir auch bei den höheren Hitzegraden schon zahlreiche Versuche bei wechselnder Verdünnung durchgeführt haben, bedürfen doch die Resultate derselben vor der Veröffentlichung noch öfterer Controle. Da aber wegen der Schwierigkeiten, die die Versuche bieten, die Arbeit nur langsam fortschreitet, hielten wir eine wenigstens vorläufige Mittheilung über den Gegenstand für gestattet.

Es seien zunächst einige Versuche über das Chlor mitgetheilt, welche wir nur anstellten, um uns über die Brauchbarkeit des Verfahrens und des Apparates zu orientiren. Wir fanden die Dichte des unverdünnten Chlors bei 100° . = 2.50

desselben, verdünnt mit dem 5fachen Vo-

lumen Luft = 2.51

desselben, verdünnt mit dem 15fachen

Volumen Luft = 2.46

ferner die Dichte des unverdünnten Chlors

bei 900° = 2.49 2.46 2.41 2.46

und desselben bei 1200° = 2.41 2.42 2.45 2.47 2.44.

Alle diese Zahlen stimmen mit dem normalen Werthe von Cl_2 , 2.45 gut überein.

Von Interesse sind noch einige Versuche über die Dichte des Broms bei niederer Temperatur und starker Verdünnung. Das Brom, welches bei 63° C. siedet, zeigt, wie Hans Jahn¹⁾ nachgewiesen hat, bei Temperaturen, die nicht sehr hoch über seinem Siedepunkte liegen, eine viel grössere Dichte als die berechnete, und erst gegen 230° , also 170° über seiner Kochtemperatur, sinkt seine Dichte auf den normalen Werth von Br_2 herab. Hans Jahn arbeitete mit unverdünntem Brom. Wenn nun unsere Voraussetzung, dass die Verdünnung die Dissociation der Halogenmoleküle beschleunigen werde, richtig war, so durften wir erwarten, mit stark verdünntem Brom schon bei niederer Temperatur den normalen Werth der Bromdichte zu finden. Dies hat sich völlig bestätigt. Das Brom, mit seinem 10fachen Volumen Luft verdünnt, zeigt schon bei Zimmertemperatur, also ca. 50° unterhalb seines Siedepunktes, genau die für Br_2 berechnete Dampfdichte.

Dies zeigen die folgenden Bestimmungen:

Brom bei 13.5° ; Verdünnung:

10.5 Theile Luft auf 1 Theil Bromdampf. Dichte = 5.51.

¹⁾ Sitzungsberichte d. K. Akademie zu Wien, Märzheft 1882. Diese Berichte XV, 1238.

Brom bei 13.5°; Verdünnung:

10.1 Theile Luft auf 1 Theil Bromdampf. Dichte = 5.54.

Brom bei 14°; Verdünnung:

10.1 Theile Luft auf 1 Theil Bromdampf. Dichte = 5.45.

Brom bei 14°; Verdünnung:

10.3 Theile Luft auf 1 Theil Bromdampf. Dichte = 5.46.

Diese 4 übereinstimmenden Resultate stimmen mit dem für Br₂ berechneten Werthe 5.52 sehr befriedigend überein.

Wir hoffen bald über die Fortsetzung dieser Versuche bei starker Verdünnung und hohen Temperaturen zu berichten.

Noch eine auf das Chlor bezügliche Bemerkung möge schliesslich hier Platz finden.

Schon im Jahre 1880 ist durch übereinstimmende Versuche von Craft's¹⁾, sowie V. Meyer und Züblin²⁾ gezeigt worden, dass das in der gewöhnlichen Art bereitete Chlorgas bis zu 1200° keine oder höchstens eine sehr geringe Verringerung seiner Dichte erkennen lässt, während nach V. Meyer das in Form von Platinchlorür angewandte Halogen nur bis zur Temperatur der Hellrothgluth die für Cl₂ berechnete Dichte 2.45 besitzt, bei höher gesteigerter Temperatur aber kleinere Werthe ergibt, welche bei ca. 1400° bis auf 2.05 herabsinken. Diese schwer verständliche Thatsache, welche seiner Zeit zu der Hypothese Anlass gab, dass das nascirende Chlor sich leichter dissociire, als das fertig angewandte Element, erklärt sich, wie wir glauben, in viel einfacherer Weise durch die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen. Das fertig angewandte Chlor wurde in den Versuchen von V. Meyer und Züblin so in den Apparat geleitet, dass es demselben ganz erfüllte, somit unverdünnt zur Untersuchung kam, und deshalb die normale Dichte zeigte. Das Platinchlorür aber wurde in den erhitzten, mit Luft gefüllten Apparat, gemäss den nothwendigen Bedingungen des Luftverdrängungsverfahrens, nur in solcher Menge gebracht, dass das daraus entwickelte Chlor das Gefäss bis zu einem Drittel oder höchstens zur Hälfte erfüllte, und somit reichlich Luft vorfand, mit welcher es sich vermischte; die Verdünnung veranlasste die beobachtete Dissociation. Diese Erklärung giebt zugleich Aufschluss darüber, warum Hr. Craft's, der ja ebenfalls nach dem Luftverdrängungsverfahren, aber mittelst freien, in den Apparat eingeleiteten Chlorgases, arbeitete, nur eine sehr kleine Dichteverringerung des Chlors (um etwa 3 pCt.) bei ca. 1200° beobachtete. Er leitete 10 ccm Chlorgas langsam auf den Boden eines

¹⁾ Compt. rend. 90, 184.

²⁾ Diese Berichte XIII, 399.

glühenden luftgefüllten und vertikal stehenden Porcellancylinders von 100 ccm Inhalt; das Chlor verdrängte die Luft aus dem unteren Theile des Apparates, welche, in die Höhe geschoben, sich nur wenig mit dem Chlor vermengte, letzteres wurde daher nur an der Grenzschicht verdünnt, und demgemäss war die Dissociation eine geringe. Ganz anders beim Hineinwerfen des mit Platinchlorür gefüllten Eimerchens in den glühenden Cylinder. Augenblicklich und mit äusserster Heftigkeit entwickelt sich das Chlor und wird in die Luftmasse des Apparates geschleudert, mit der es sich so natürlich in viel höherem Maasse vermischt. Die Verdünnung des Chlors ist also bei Anwendung von Platinchlorür eine viel beträchtlichere, und demgemäss auch die Zahl der dissociirten Moleküle, deren Maass die beobachtete Dichteverringerung ist, eine grössere, als bei Anwendung des frei eingeleiteten Chlorgases.

Zürich, November 1882.

507. Victor Meyer: Bemerkung über Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 15. November.)

Im Folgenden erlaube ich mir einige kurze Bemerkungen über die Ausführung von Dampfdichtebestimmungen im chemischen Laboratorium, zu welchen ich mich im rein sachlichen Interesse gedrängt fühle, und deren öffentliche Aussprache mir in Rücksicht auf meine mehrjährige Beschäftigung mit dem Gegenstande gestattet sein möge.

Das Verfahren der Dampfdichtebestimmung durch Luftverdrängung, welches ich gemeinschaftlich mit Carl Meyer im Jahre 1878 mitgetheilt habe, hat sich seither rasch bei den Chemikern eingebürgert, und eine viel grössere Verbreitung erlangt, als ich bei der Veröffentlichung desselben erwartet und beabsichtigt hatte. Aus dem Studium der chemischen Tagesliteratur habe ich den Eindruck empfangen, dass es bei hohen wie niederen Temperaturen und bei Substanzen aller Kategorien angewandt wird; Beilstein's Handbuch der organischen Chemie¹⁾ sagt von demselben (S. 16) dass es »fast alle andern Verfahren in den Laboratorien verdrängt habes«, und noch weiter geht V. v. Richter, welcher in der kürzlich erschienenen dritten Auflage seiner »Chemie der Kohlenstoffverbindungen«²⁾ beim Kapitel »Dampfdichtebestimmung« überhaupt nur dieses Verfahren beschreibt, während er von den älteren Methoden sagt (S. 16), dieselben werden

¹⁾ Leipzig, bei Leopold Voss, 1880.

²⁾ Bonn, bei Max Cohen und Sohn, 1882.