

Im Liter Gramm	1887 Lepsius	1868 Fresenius	1826 Bischof
Lithiumcarbonat . . . . .	0.00 303	0.00 390	—
Natriumcarbonat . . . . .	1.74 564	1.81 999	1.74 956
Ammoncarbonat . . . . .	0.00 452	0.00 533	—
Baryumcarbonat . . . . .	0.00 001	0.00 006	—
Strontiumcarbonat . . . . .	0.00 005	0.00 006	—
Calciumcarbonat . . . . .	0.28 072	0.38 275	0.37 448
Magnesiumcarbonat . . . . .	0.79 622	1.07 426	1.09 357
Ferrocyanat . . . . .	0.02 908	0.02 138	0.11 164
Manganocarbonat . . . . .	0.00 015	0.00 031	—
Siliciumdioxid . . . . .	0.02 461	0.02 741	0.06 785
Borsäure . . . . .	Spur	Spur	—
Natriumfluorid . . . . .	Spur	Spur	—
Gehalt an festen Stoffen . . . . .	4.51 335	4.99 855	5.37 209
Kohlendioxid {	halbgebunden . . . . .	1.30 119	—
	frei . . . . .	2.79 929	—
Gesammt-Gehalt	8.61 383	8.89 150	—

Frankfurt a./M., den 13. Februar 1888.

#### 94. B. Lepsius: Vorlesungsversuch zur Demonstration der Valenz der Metalle.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. phys. Vereins zu Frankfurt a./M.]  
(Eingegangen am 17. Februar.)

Die Methode, welche L. F. Nilson und O. Pettersson kürzlich benutzt haben<sup>1)</sup>, um die Atomgewichte der Metalle der seltenen Erden zu bestimmen, indem sie abgewogene Mengen der reinen Metalle im trockenen Chlorwasserstoffgase erhitzen und die Menge des in Freiheit gesetzten Wasserstoffs feststellen, lässt sich zu einem Vorlesungsversuche verwenden, die Valenz verschiedenwerthiger Metalle zu veranschaulichen.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1886, 33, 1.

Viele Metalle werden bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur von trockener Salzsäure nicht angegriffen, zersetzen dieselbe jedoch in geschmolzenem Zustande unter Entwicklung der äquivalenten Wasserstoffmenge und Bildung des wasserfreien Chlorides. Wendet man hierbei den Atomgewichten proportionale Gewichtsmengen ein-, zwei- und dreiwertiger Metalle an, so verhalten sich die entwickelten Wasserstoffvolumina wie die Valenzen derselben; also wie 1 : 2 : 3 u. s. w.

Es würde nun ohne Zweifel am zweckmässigsten sein, wenn man sich bei der Wahl der Metalle dem natürlichen System der Elemente anschliessen könnte. Verschiedentliche Versuche, die Metalle der »ersten Reihe« als einwertige für den Versuch zu verwenden, stiessen jedoch auf Schwierigkeiten. Bei den Alkalimetallen wird beim Abwägen zuviel Feuchtigkeit angezogen und dadurch die Genauigkeit des Versuches beeinträchtigt. Auch abgemessene Stücke derselben in Drahtform von bekanntem Querschnitte, welche von der Presse sofort in ein Schiffchen und in das Versuchsrohr gebracht wurden, gaben zu ungenaue Zahlen. Schwammförmiges Silber oder Kupfer anzuwenden hatte ebenfalls wenig günstigen Erfolg, weil die Entwicklung des Wasserstoffes wegen der Schwerschmelzbarkeit der Metalle und Schwerflüchtigkeit der Chloride zu sehr verzögert wird.

Das »Chamäleon der Metalle« eignet sich dagegen in seiner Alkalinität ganz vortrefflich als einwertiges Metall für den Versuch verwandt zu werden. Wenn es auch nicht der »ersten Reihe« angehört, so ist doch nach der Dampfdichtebestimmung des Thallochlorids durch Roscoe<sup>1)</sup> an der Univalenz des Thalliums nicht zu zweifeln.

Unter den zweiwertigen Metallen der »zweiten Reihe« eignet sich Magnesium und Cadmium für den Versuch nicht, weil die Chloride dieser Metalle zu schwer flüchtig sind. Die geschmolzenen Metallkugeln betten sich in das geschmolzene Chlorid allmählich ein und bieten dann dem Chlorwasserstoff zu wenig Angriffspunkte. Das Zink dagegen, welches ein viel leichter flüchtiges Chlorid bildet, liefert in trockener Salzsäure eine regelmässige und rasche Wasserstoffentwicklung.

Als dreiwertiges Element wurde mit Vortheil das Aluminium benutzt, dessen Trivalenz ja kürzlich durch die präzise Dampfdichtebestimmung des Chlorids von Nilson und Pettersson endgültig festgestellt ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. XXVII, 426.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. I, 459.

Es würde nichts im Wege stehen, auch noch ein vierwerthiges Metall für den Versuch zu verwenden, da das von den genannten Forschern<sup>1)</sup> ebenfalls durch die Dampfdichtebestimmung des Chlorids als quadrivalent erkannte Thorium gleichfalls in trockener Salzsäure Wasserstoff entwickelt, um in das Tetrachlorid überzugehen. Da jedoch das Thorium zu selten ist, der Versuch mit 4 Metallen auch zuviel Zeit beanspruchen würde und für die Demonstration 3 Metalle völlig genügen, so habe ich mich dabei auf die Metalle Thallium, Zink und Aluminium beschränkt.

Ein Penta- oder Hexachlorid lässt sich bei dieser Reaction überhaupt nicht erhalten.

Nach mehrfachen Umänderungen hat sich folgender Apparat als zweckmässig erwiesen, welcher nach nebenstehender Zeichnung leicht verständlich ist. Die trockene Salzsäure wird in dem für Vorlesungszwecke unentbehrlichen Norblad'schen Apparate mit concentrirter Schwefelsäure aus einem festen Stück sublimirten Salmiaks entwickelt. Der aufgesetzte, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Wasch- und Trockenapparat genügt für diesen Versuch vollkommen, so dass ein Rohr mit Phosphorpentoxyd, welches Nilson und Pettersson bei der Darstellung der wasserfreien Chloride behufs deren Dampfdichtebestimmung anwandten, entbehrt werden kann. An den Entwicklungsapparat schliesst sich ein gutes, einerseits ausgezogenes und etwas umgebogenes, ca. 40 cm langes, 15 mm weites Verbrennungsrohr an.

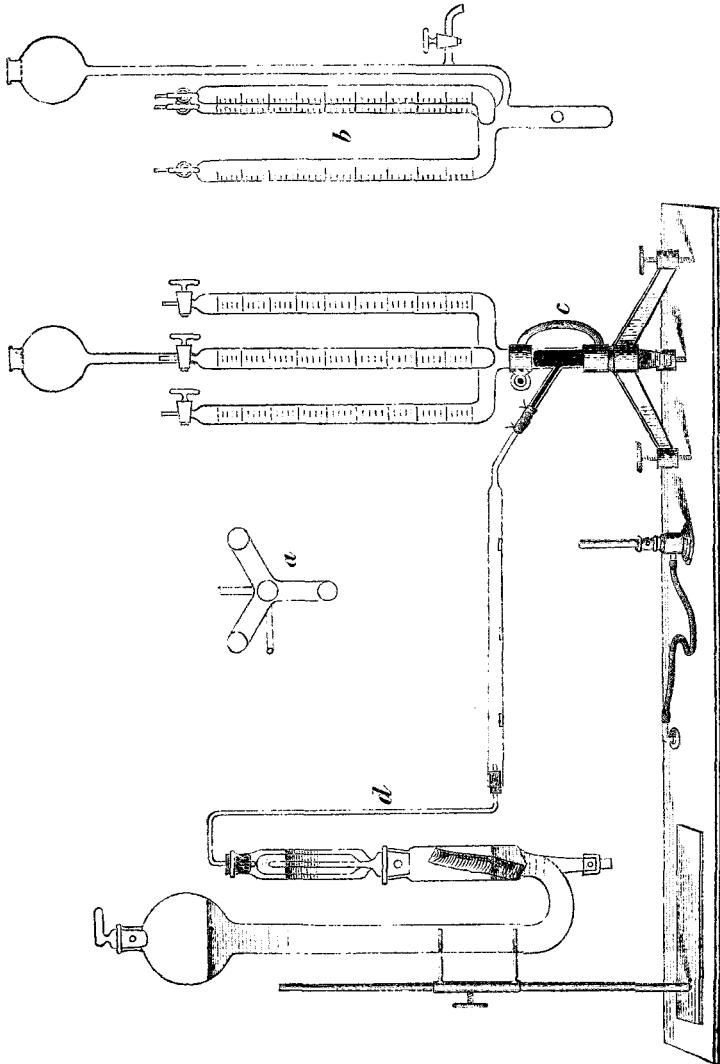
Man könnte zum Auffangen und Messen der Gasmengen natürlich jeden beliebigen Stickstoffapparat mit Quecksilberabschluss anwenden und die Volumina nachher in drei Messröhren überführen, um sie zu vergleichen. Um jedoch in der Vorlesung das Umschalten der Röhren zu vermeiden und die drei Volumina in einem Apparate nebeneinander auffangen, messen und mit einander vergleichen zu können, habe ich den in der Zeichnung verdeutlichten Apparat construiert, welchen mir die Firma Dr. Geissler's Nachfolger, Franz Müller, in Bonn in bekannter Vorzüglichkeit angefertigt hat.

Aus dem Verbrennungsrohr treten die Gase in das unten mit Quecksilber abgeschlossene Rohr ein. Ueber dem Quecksilberabschluss theilt sich dasselbe unter einem Winkel von  $120^{\circ}$  (siehe Fig. a) in drei Arme, welche 10 cm genau horizontal laufen und dann im rechten Winkel nach oben gebogen sind. Sie sind durch gut eingeschliffene Hähne geschlossen und vom Hahn aus möglichst genau in Cubikcentimeter getheilt<sup>2)</sup>. Ihre Capacität beträgt ca. 100 ccm. Etwas

<sup>1)</sup> Ebend. I, 301.

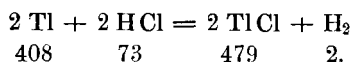
<sup>2)</sup> Will man sich damit begnügen, nur das Verhältniss der Wasserstoffmengen 1:2:3 in der Vorlesung zu zeigen und auf die absolute Messung des Wasserstoffs in dem Apparate verzichten, so kann die Theilung weggelassen werden.

unter dem Kreuzstück ist (Fig. b) noch ein Steigrohr mit Reservoir und Entleerungshahn angelöthet. Das ganze Rohr wird durch eine auf dem eisernen Dreifuss drehbare Messingfassung, die gleichzeitig als Handhabe dient, festgehalten. Der Dreifuss endlich ist mit drei Stellschrauben versehen, welche gestatten, den ganzen Apparat genau



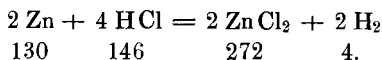
vertical zu stellen, oder aber ihn nach drei Seiten hin ein wenig zu neigen. Ueber dem Quecksilber ist der Apparat bis an die Hähne mit ca. 5 procentiger Kalilauge angefüllt.

Vor der Vorlesung werden die doppelten Atomgewichte der drei Metalle in Milligrammen genau abgewogen und in das Rohr mit Hilfe eines nicht rund geschmolzenen Glasstabes derart eingeschoben, dass sie ca. 10 cm von einander entfernt sind; zuerst 408 mg Thallium, darauf 113 mg Zink und schliesslich 54 mg Aluminium. Bei der Demonstration wird der Norblad'sche Entwicklungsapparat vorsichtig geöffnet, so dass ein langsamer Gasstrom durch das Verbrennungsrohr geht. Sobald bei geöffneten Hähnen die Luft aus demselben völlig verdrängt ist, was man bald aus der lauten Absorption der Gasblasen vernimmt, werden die drei Hähne geschlossen. Es wird nun eine Bunsenlampe unter das Thallium gestellt und gleichzeitig der Messapparat mit Hilfe einer Stellschraube derart geneigt, dass die alsbald aus dem Quecksilberabschluss austretenden Wasserstoffblasen nur in eines der drei Rohre aufsteigen können; nach wenigen Minuten hat sich dasselbe mit genau 2 mg Wasserstoff oder (normal) 22.32 ccm angefüllt, gemäss folgender Gleichung:

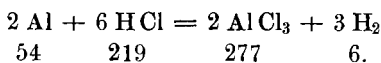


Nachdem der Wasserstoff ganz aus dem Rohre ausgetrieben und die Salzsäureblasen wieder völlig absorbirt werden, wird der Messapparat umgeschaltet: man ergreift denselben an der Handhabe *c* und dreht mit der anderen Hand den ganzen Dreifuss um 120°, so dass die kommenden Gasblasen in das zweite Messrohr eintreten müssen.

Gleichzeitig stellt man die Bunsenflamme unter das Zink und nach kurzer Zeit füllt sich das Rohr mit genau 4 mg oder (normal) 44.62 ccm Wasserstoff an:



Nach nochmaligem Drehen des Fusses um 120° wird endlich das Aluminium zum Schmelzen erhitzt. In dem dritten Rohr sammelt sich die Wasserstoffmenge von genau 6 mg oder (normal) 67.86 ccm an:



Die Chloride haben sich an den kälteren Stellen des Rohres als Sublimate oder in Gestalt erstarrter wasserheller Tropfen angesetzt; — das geschmolzene Tallochlorid zeichnet sich, so lange es heiss ist, durch seine schöne goldgelbe Farbe aus — nur ganz minimale Spuren von Verunreinigungen der Metalle bezeichnen die Stellen, wo dieselben gelegen.

Der Messapparat wird nun mit Hilfe der Stellschraube wieder vertical gestellt. Die Volumina zeigen deutlich das Verhältniss von 1 : 2 : 3 und, um genau abzulesen, ist nur noch nöthig, nacheinander

das Niveau im Steigrohr mit den drei Niveaus der Messröhren coincidiren zu lassen.

Man hat sich zweckmässig vor der Vorlesung den Coëfficienten ausgerechnet, mit welchem ein feucht gemessenes Volumen unter dem herrschenden Atmosphärendruck und bei der im Hörsaale vorhandenen Temperatur multiplicirt werden muss, um in das Normalvolumen verwandelt zu werden.

Multiplicirt man damit die abgelesenen Volumina, so erhält man, wenn man möglichst reine Metalle angewendet hatte, die Normalvolumina von 2, 4 und 6 mg Wasserstoff mit grosser Genauigkeit, woraus sich nach den vorstehenden Gleichungen die Ein-, Zwei- und Dreiwerthigkeit der angewandten Metalle ohne weiteres ableiten lässt.

Damit der Versuch gelinge, ist es nothwendig, dass die Salzsäure völlig trocken sei, man muss daher in dem Entwicklungs- wie in dem Trockenapparat ganz concentrirte Schwefelsäure anwenden, sowie jede Feuchtigkeit sowohl aus dem Leitungsrohr<sup>1)</sup> *d* wie auch aus dem Verbrennungsrohr fernhalten, da nur ganz trockene Säure die Metalle bei gewöhnlicher Temperatur nicht angreift. Der Versuch erläutert natürlich umgekehrt die wichtige oben erwähnte Atomgewichtsbestimmungsmethode, welche vor anderen den Vorzug hat, dass die Bestimmung der Gewichtsmenge des gebildeten Wasserstoffs auf volumetrischem Wege, dieses leichtesten aller Stoffe, eine sehr grosse Genauigkeit gestattet, welche auch diesem Vorlesungsversuche zu gute kommt. Auch die Erläuterung des Substitutionsgesetzes lässt sich mit demselben verbinden. Der Versuch dauert ungefähr 30 Minuten.

Frankfurt a./M., 13. Februar 1888.

---

**95. Christian Göttig: Ueber bis jetzt unbekannte Verbindungen des Aetznatrons mit Methylalkohol, welche sich auf der Wasseroberfläche bewegen.**

(Eingegangen am 17. Februar.)

Wenn man eine Lösung von Aetznatron in Methylalkohol auf gewisse Concentration eindampft, so erstarrt dieselbe beim Erkalten zu einer breiartigen Masse von krystallinischer Structur, welche sich leicht zwischen Fliesspapier abpressen lässt und in getrocknetem Zustande

---

<sup>1)</sup> Wenn das Leitungsrohr nach dem Gebrauch des Apparates nicht sofort verschlossen wird, füllt es sich immer mit Feuchtigkeit an.