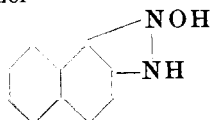
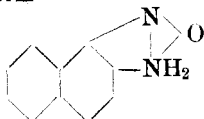


das Verhalten der Substanz vollkommen im Einklang steht. Die von Ilinski aufgestellte Formel



muss daher durch die Form



ersetzt werden.

Bei der Ausführung der obigen Versuche erfreuten wir uns der ausgezeichneten Unterstützung des Hrn. Dr. S. Hegel.

### 119. W. Grünwald und Victor Meyer: Untersuchungen über die Dampfdichte des Eisenchlorids bei verschiedenen Temperaturen.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

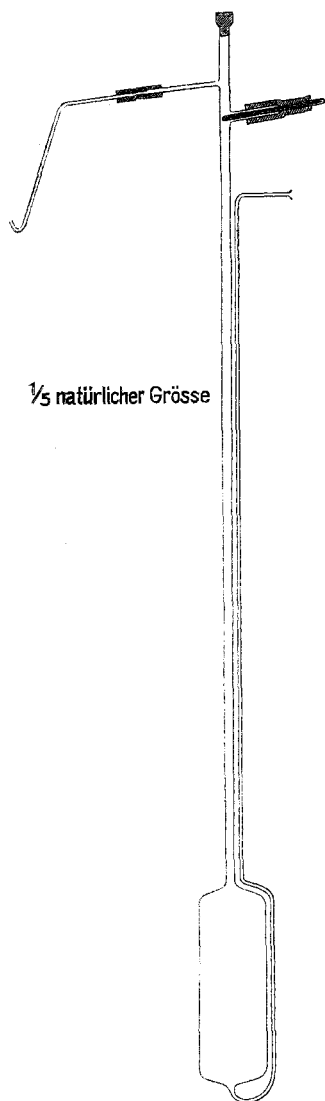
Vor Kurzem hat der Eine von uns<sup>1)</sup> die Gründe dargelegt, aus welchen die älteren Dichtebestimmungen des Eisenchloriddampfs als entscheidend für die Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  nicht mehr angesehen werden können. Wir haben deshalb eine ausführliche Untersuchung über die Molecularformel des Eisenchlorids angestellt.

Das zu den Versuchen benutzte Eisenchlorid wurde erhalten, indem wir feinen Eisendraht im trockenen Chlorstrom in einer Glasröhre schwach erhitzen und das Product alsdann sublimirten, wobei sich das gebildete Eisenchlorid in hexagonalen Blättchen von cantharidengrüner Farbe im auffallenden Lichte und purpurrother Farbe im durchfallenden Lichte in dem kälteren Theil der Röhre absetzte. Vermittelst eines Glashakens wurde das sublimirte Eisenchlorid aus der Glasröhre in ein heisses trockenes Präparatenröhrchen gestossen, das durch einen Gummischlauch fest an die Glasröhre geschlossen war. Das so erhaltene Präparat war nach dem Ergebniss der Analyse völlig trocken und rein.

0.1404 g Eisenchlorid gaben 0.0695 g Eisenoxyd entsprechend 34.65 pCt. Eisen, und 0.3732 g Chlorsilber entsprechend 65.76 pCt. Chlor.

	Ber. für $\text{FeCl}_3$	Gefunden
Fe	34.46	34.65 pCt.
Cl	65.54	65.76 „

<sup>1)</sup> Biltz und V. Meyer, diese Berichte XXI, 23.



Wir bestimmten zunächst die Dichte des Eisenchlorids im siedenden Schwefel, zu dessen Aufnahme wir eine eiserne, unten geschlossene Röhre von 620 mm Höhe, 60 mm Durchmesser (im Lichten) und 5 mm Wandstärke benutzten. In dieser wurde in einem, durch sechs grosse Bunsenbrennergeheizten Lothar Meyer'schen Luftbade Schwefel zum lebhaften Sieden erhitzt.

Der zur Bestimmung benutzte Victor Meyer'sche Dampfdichte-Apparat hatte einige Modificationen erhalten. Damit einmal die ganze Birne vollständig gleichmässig erhitzt sei und ganz im siedenden Schwefel sich befinde, wandten wir einen Apparat an, dessen Birne eine Höhe von nur 125 mm und einen Durchmesser von 45 mm, während der ganze Apparat eine Länge von 670 mm hatte.

Zur bequemeren Füllung des Apparates mit Stickgas wurde nicht mehr wie früher eine bis auf den Boden des Apparates gehende Röhre benutzt, sondern ein Gaszuleitungsrohr (siehe die Zeichnung), das, an den Boden der Birne angeschmolzen und unten direct umbogen, längs der Wandung des Apparates entlang lief und etwa in Höhe der Fallvorrichtung rechtwinkelig geknickt war<sup>1)</sup>.

Ausserdem hatten wir den Apparat mit der an anderem Orte<sup>2)</sup> von V. Meyer und Biltz beschriebenen einfachen neuen Fallvorrichtung versehen, deren Einrichtung aus der Figur

verständlich ist; sie wirkt, indem der seitlich eingeschobene, in einen

<sup>1)</sup> Diese Vorrichtung entspricht der Einrichtung des von Mensching und V. Meyer construirten Platinapparates. An gläsernen Dampfdichtebestimmungs-Apparaten ist sie zuerst von H. Biltz und mir bei Versuchen über die wechselnde Dichte des Schwefels angebracht worden, über die bald berichtet werden soll.

V. M.

<sup>2)</sup> Nachr. d. K. Ges. d. Wissensch. f. Göttingen, 1888, No. 2, p. 19.

eng anschliessenden Kautschuckschlauch eingezwungte Glasstab mit dem Schlauch für einen Augenblick zur Seite gezogen wird, so dass das Eimerchen, bei geschlossen bleibendem Apparat, aus dem kleinen Warteraum in die heisse Birne stürzt. — Der Apparat wurde so tief in das Schwefelbad eingeführt, dass der siedende Schwefel denselben bis zu einer Höhe von 400 mm umgab, mithin die ganze Birne sicher auf eine Temperatur von  $448^{\circ}$  erhitzt wurde. Controlbestimmungen mit reinem Jod zeigten, dass der Apparat normal functionirte.

Die Bestimmungen mit Jod ergaben:

Angewandtes Jod g	Temperatur des Messrohres $^{\circ}$ C.	Barometerstand mm	Verdrängtes Gasvolum cem	Gefundene Dampfdichte
0.1221	8	742.5	11.5	8.752
0.1324	8.5	743	12.2	8.949

Die berechnete Dichte des Jod ist 8.8.

Sobald der Schwefel constant siedete, liessen wir durch das am Boden der Birne angebrachte Gaszuleitungsrohr in den Apparat reinsten Stickstoff einströmen, der durch glühendes Kupfer vom Sauerstoff und durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid von Feuchtigkeit befreit war; während dessen tauchte das Gasenbindungsrohr in die Sperrflüssigkeit ein. War nach 15 Minuten sicher alle Luft aus dem Apparat verdrängt, so wurde unter fortgesetztem Einleiten von Stickstoffgas der die Fallvorrichtung luftdicht verschliessende enge Korkstopfen gelüftet und das Eimerchen mit der Substanz rasch in den Warteraum eingeführt. Um auch aus diesem jede Spur von Luft zu verdrängen, liessen wir das Stickgas kurze Zeit durch den Warteraum streichen, setzten alsdann unter weiterem Einleiten von Stickgas den Korkstopfen fest ein und verschlossen das Stickgas-Zuleitungsrohr mit einer Klemmschraube. Sobald jetzt das Volumen vollständig constant geworden war, liessen wir das Substanzeimerchen in die Birne fallen. Die Füllung des Eimerchens geschah in der von V. und C. Meyer<sup>1)</sup> angegebenen Weise.

#### I. Versuche im Schwefeldampf ( $448^{\circ}$ C.).

Die Vergasung verlief regelmässig aber nur mässig rasch. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Gasentbindungsrohr mittelst Klemmschraube luftdicht verschlossen, die Klemmschraube des Stickgaszuleitungsrohrs geöffnet, und der Apparat unter Stickstoffdruck langsam erkalten gelassen. Das Eisenchlorid fand sich nach dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1198.

Erkalten in grossen sechseckigen Blättern sublimirt; die Birne wurde mit destillirtem Wasser ausgespült und dies gab eine klare hellgelb gefärbte Lösung, die mit Ferrocyankalium und Salzsäure einen dicken blauen Niederschlag, mit Ferricyankalium und Salzsäure jedoch nicht die geringste Reaction auf Ferrosalze zeigte.

Die Dichtebestimmungen verliefen vollständig glatt und ergaben folgende Werthe:

Angewandtes Chlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0864	9	742	6.7	10.675
0.1271	9.5	741	10.0	10.559
0.1324	9.5	741.4	10.75	10.227
0.0834	9.5	753	6.5	10.487

Im Mittel ergibt sich die gefundene Dampfdichte als 10.487 bei 448°.

Aus diesen, wie wir glauben, völlig einwurfsfreien Bestimmungen folgt, dass schon bei der Siedetemperatur des Schwefels die Dichte des Eisenchlorids etwas kleiner ist, als der Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  — welche 11.2 verlangt — entspricht. Bei niedriger Temperatur zu arbeiten war ausgeschlossen, da schon im Schwefeldampf die Vergasung nicht sehr rasch vor sich ging, und sie wäre daher bei einer, selbst nur wenig niedriger liegenden Temperatur entschieden langsamer verlaufen, als es bei einer normalen Bestimmung der Fall sein darf.

## II. Versuche im Dampfe von Phosphorpentasulfid (518° C.).

Als Erhitzungsflüssigkeit bei höherer Temperatur benutzten wir kochenden Schwefelphosphor,  $\text{P}_2\text{S}_5$ , vom Siedepunkt 518°<sup>1)</sup>. Ein Gemisch von 2 Theilen rothem Phosphor und 5 Theilen Schwefelblumen wurde in einer gusseisernen Röhre, welche die gleichen Dimensionen wie die bei den ersten Versuchen angewandte besass, zum Sieden erhitzt. Der Lothar Meyer'sche Ofen genügte hier nicht mehr, um die Heizflüssigkeit zu genügend lebhaftem wallenden Sieden zu bringen, wohl aber ein gut regulirbarer Perrot'scher Gasofen. Der Schwefelphosphor siedete in demselben so stark, dass er sich beim Oeffnen der Röhre, die durch einen zweitheiligen Deckel lose verschlossen war, jedesmal entzündete. Wir arbeiteten nun genau, wie bei den ersten Versuchen. Wir nahmen 3 Bestimmungen

<sup>1)</sup> H. Goldschmidt, diese Berichte XV, 303.

vor, die völlig regelrecht verliefen und übereinstimmende Werthe lieferten:

Angewandtes Chlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.10145	15.5	744	9.1	9.497
0.11995	16	743	10.65	9.607
0.1349	15.5	740.5	12	9.601

Im Mittel ergibt sich demnach die Dichte zu 9.569 bei 518°.

Obwohl nach dem Erkalten des Apparats unter Stickgasdruck das Eisenchlorid in schönen, sechsseitigen Blättchen sublimirt war, hatte doch eine geringe Zersetzung des Eisenchlorids stattgefunden, da die durch Ausspülen der Birne erhaltene hellgelbe Lösung mit Ferricyankalium und Salzsäure eine Reaction auf Ferrosalze ergab. Wir suchten die Grösse dieser Zersetzung zu constatiren, indem wir durch directe Titrirung mit übermangansaurem Kali den Gehalt der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung an Eisenoxydulsalz bestimmten. Der Gesamtgehalt an Eisensalzen wurde darauf, nach vorheriger Reduction mit chemisch reinem Zink und Schwefelsäure, in derselben Lösung volumetrisch festgestellt.

Die Bestimmung ergab, dass ungefähr ein Zehntel des angewandten Eisenchlorids als Oxydulsalz im Apparate vorhanden war.

Natürlich können diese und die bei den folgenden Versuchen angestellten titrimetrischen Bestimmungen nicht entscheiden, wie gross die Zersetzung des Eisenchlorids in Eisenchlorür und Chlor im Augenblick der Dichtebestimmung ist; denn beim Erkalten des Apparats wird freies Chlor und Eisenchlorür sich jedenfalls wieder vereinigen zu Eisenchlorid, und zwar in verschiedenem Maasse, je nachdem bei der Condensation der Dämpfe die Eisenchlorürkrystalle zufällig mehr oder weniger von Eisenchloridkrystallen umhüllt werden.

### III. Versuche im Zinnchlorürdampfe (606° C.)<sup>1)</sup>

Käufliches Zinnchlorür wurde durch allmähliches Eintragen in einen hessischen Tiegel, den wir in einem Kohlenofen erhitzen, entwässert. Wir steigerten die Temperatur bis zum ruhigen Fluss der Masse, die alsdann auf eine Metallplatte ausgegossen wurde.

Eine eiserne Röhre konnte für die Versuche mit Zinnchlorür nicht angewandt werden, da letztere das Eisen stark angreift. In einem

<sup>1)</sup> H. Biltz und V. Meyer, diese Berichte XXI, 22 und Göttingen, Nachrichten 1888, 19.

hessischen Tiegel von 195 mm Höhe und 15—20 mm Wandstärke wurden für jeden Versuch 500 g entwässertes Zinnchlorür zum Sieden erhitzt und hierbei genau so verfahren, wie es Biltz und V. Meyer in ihrer ausführlichen Abhandlung über die Siedepunktsbestimmung des Zinnchlorürs beschrieben. Der bei diesen Bestimmungen benutzte Dampfdichte-Bestimmungsapparat hatte eine Birne von nur 120 mm Höhe, und der Dampfdichte-Bestimmungsapparat wurde bis zu 150 mm Höhe von den Dämpfen des siedenden Zinnchlorürs umgeben. Der hessische Tiegel wurde in einem kleinen Kohlenofen erhitzt und mit einem gut passenden, durchbohrten Eisenblechdeckel versehen. Sobald die Temperatur in der Birne vollständig constant geworden, wurde in genau derselben Weise wie früher operirt. Die Verdampfung des Eisenchlorids verlief erheblich schneller als in den vorhergehenden Versuchen, aber auch hier regelmässig.

6 Versuche ergaben folgende Werthe:

Eingewogenes Eisenchlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.1180	13	742.5	12.2	8.144
0.1000	9.5	732	9.75	8.626
0.0614	13.5	764	5.8	8.678
0.0898	13	762.5	8.8	8.364
0.0774	15	762	7.75	8.265
0.0958	12.5	762	9.55	8.218

Im Mittel ergibt sich also die Dichte 8.383. Das Eisenchlorid war im Apparat, wenn auch nicht so schön wie in den ersten Versuchen, so doch sublimirt. Aber auch hier hatte eine theilweise Zersetzung zu Eisenchlorür stattgefunden. Die titrimetrischen Bestimmungen zeigten, dass nahezu ein Achtel des angewandten Eisenoxydsalzes in Eisenoxydulsalz umgewandelt war.

#### IV. Versuche mit Platinapparat im Perrot'schen Ofen bei circa 750° C.

Um die Dampfdichten bei noch höherer Temperatur zu bestimmen, bedienten wir uns des von Victor Meyer und Mensching<sup>1)</sup> beschriebenen Platinapparates und wurden nun neben den Dampfdichtegleichzeitig Temperaturbestimmungen ausgeführt.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physikal. Chemie I, 145.

Die Temperaturbestimmungen wurden genau in der von Mensching und Victor Meyer beschriebenen Weise vorgenommen. Im Perrotischen Gasofen (grosses Modell von Wiesnegg in Paris) befand sich eine innen und aussen glasierte Berliner Porcellanröhre von 1200 mm Höhe, 60 mm äusseren und 43 mm inneren Durchmesser, welche die Diffusion von Flammgasen in den Platinapparat verhinderte. Innerhalb dieser Porcellanröhre wurde der Platinapparat mittelst einer eisernen Klammer so aufgehängt, dass die Birne im heissesten Theile der Röhre sich befand. Ein zweitheiliger Chamottedeckel verschloss oben die Porcellanröhre und gestattete, zeitweilig geöffnet, den Platinapparat zu betrachten.

Nachdem wir durch einige Controlbestimmungen mit Quecksilber festgestellt hatten, dass der so aufgestellte Apparat gut functionirte — es wurde für die Dichte des Quecksilberdampfes 6.928 und 6.970 statt 6.913 gefunden<sup>1)</sup> — nahmen wir Dichtebestimmungen mit Eisenchlorid vor.

Drei Dampfdichtebestimmungen, die schnell und regelmässig verliefen, gaben folgende Werte:

Eingewogenes Chlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometerstand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0454	10	764	6.8	5.389
0.0280	10	762.5	4.2	5.391
0.0452	10	764	6.6	5.528

Je zwei mit dem 1. und 2. Versuche verbundene Temperaturbestimmungen zeigten folgende Hitzgrade an:

Inhalt des ganzen Apparates bei 0° und 760 mm Barometerstand = 223.4 ccm.

Inhalt der Compensator bei 0° und 760 mm = 10.8 ccm.

1)

Eingewogenes Quecksilber g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometerstand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0829	10.5	753	9.7	6.928
0.0619	10.5	753	7.2	6.970

Gasvolum im Apparate ccm	Gasvolum im Compen- sator ccm	Barometer- stand mm	Temperatur des Messrohres °C.	Berechnete Versuchs- temperatur °C.
67.6	7.6	764	11	759.8
71.4	7.4	764	11	725
67.2	7.5	762.5	9	775.6
66.6	7.4	762.5	9	770.4

Nach der dritten Bestimmung liessen wir den Apparat, sehr allmählich, vollständig von der Luft abgeschlossen unter Stickgasdruck erkalten und untersuchten alsdann den Inhalt der Birne. Wir erhielten eine klare Lösung, die mit Ferrocyankalium und mit Ferricyanikalium einen blauen Niederschlag gab. Beim Titriren mit Kaliumpermanganat fanden wir, dass sich ungefähr ein Drittel des Eisenchlorids zu Eisenchlorür umgesetzt hatte.

#### V. Versuche bei circa 1050° C.

Bei dem folgenden Versuche steigerten wir die Temperatur bis zur hellen Rothgluth des Platins. Sobald das Volumen constant geworden war, massen wir die Temperatur, die nahezu 1077° — bei weiteren Versuchen 1036° — ergab, füllten den Apparat alsdann wieder mit Stickgas und liessen nun eine Dichtebestimmung folgen:

#### Temperaturmessung:

Gasvolumen im Apparat ccm	Gasvolumen im Compensator ccm	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Berechnete Versuchs- temperatur °C.
54.8	7.8	12.5	756.5	1077

#### Dichtebestimmung:

Eingewogenes Eisenchlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0319	10	756.5	4.9	5.307

Die nachfolgende Untersuchung des Birneninhaltes ergab eine Umsetzung von ungefähr ein Drittel des angewandten Eisenoxydsalzes zu Eisenoxydulsalz.

Eine weitere Dichtebestimmung bei fast der gleichen Temperatur lieferte ähnliche, wenn auch nicht genau übereinstimmende Werthe.



## Temperaturmessung:

Gasvolumen im Apparat ccm	Gasvolumen im Compensator ccm	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Berechnete Versuchs- temperatur °C.
57.5	8	12	738.5	1036

## Dichtebestimmung:

Eingewogenes Eisenchlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Verdrängtes Gasvolumen ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0277	12	738.5	4.75	4.915

Die Titirung ergab, dass etwa ein Fünftel des angewandten Eisenchlorids zu Eisenchlorür sich umgesetzt hatte.

Demnach erhält man bei Temperaturen über 1000° etwas schwankende Zahlen, sowohl für die Dampfdichte als auch für den Grad der Zersetzung des Eisenchlorids, eine Thatsache, die erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass in dem auf helle Rothgluth erhitzten Platinapparat sich ein Gemisch aus folgenden Körpern befindet: Stickgas, Eisenchlorid-dampf, mehr oder weniger vollständig vergastetes Eisenchlorür<sup>1)</sup>, freies Chlor und Platinchlorür. Je nach der Dauer der Erhitzung des Apparates, der Uebereinanderlagerung der aus den sich verdichtenden Gasen sich absetzenden Chlorür- und Chloridkrystalle und der davon abhängigen Rückbildung von Chlorid aus Chlorür und Chlor u. s. w., wird eine verschiedenartige gegenseitige Umsetzung eintreten und werden verschiedene Zahlenwerthe erhalten.

## VI. Versuche bei circa 1300° C.

ergaben ungefähr dieselben Werthe, wie sie bei 1000° gefunden wurden:

## Dichtebestimmung:

Angewandtes Chlorid g	Barometer- stand mm	Temperatur des Messrohres °C.	Volumen ccm	Gefundene Dichte
0.0279	744.5	8	4.45	5.155
0.0495	744.5	8	7.95	5.115

<sup>1)</sup> Es unterliegt keinem Zweifel, dass das schwer flüchtige Eisenchlorür bei dieser Temperatur noch weit davon entfernt ist, eine constante, von der Temperatur unabhängige Dichte zu besitzen.

## Temperaturmessung:

Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Gasvolumen im Apparat ccm	Gasvolumen im Compensator ccm	Berechnete Ver- suchstemperatur °C.
9.5	744.5	47.3	7.2	1328
9.5	744.5	47.7	7.2	1310

## Dichtebestimmung:

Angewandtes Chlorid g	Barometer- stand mm	Temperatur des Messrohres °C.	Volumen ccm	Gefundene Dichte
0.0324	744	9.5	5.0	5.361
0.0461	744	9.5	7.6	5.019

## Temperaturmessung:

Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Gasvolumen im Apparat ccm	Gasvolumen im Compensator ccm	Berechnete Ver- suchstemperatur °C.
9.5	744	47.0	7.2	1341

In Folge der mit Steigerung der Temperatur unregelmässig zunehmenden Zersetzung des Chlorids zu Chlorür kann natürlich eine regelmässige Dichtencurve bei unseren Versuchen nicht erwartet werden. Während von 448° zu 518° und 606° die Dichte langsam sinkt — bei 448° ist sie 10.5; bei 518°: 9.5; bei 606°: 8.4 — wird sie bei 750° sehr bedeutend kleiner (5.4).

Dies unverhältnismässig rasche Sinken der Dichte zwischen 600° und 750° erschien uns auffallend. Wir glaubten, es könne dieses an einer zersetzenden Wirkung des Platins liegen, und führten deshalb Dichtebestimmungen des Eisenchlorids im Platinapparat bei Temperaturen unter 750° aus. Der Platinapparat wurde in einem Lothar Meyer'schen Luftbade erhitzt, dessen Boden mit einer 20 mm dicken Sandschicht bedeckt war. Wir erreichten so im Luftbade für die Länge der Birne des Platinapparates eine möglichst gleichmässige Erhitzung. Obgleich bei verschiedenen Versuchen ungefähr ein Drittel bis die Hälfte des angewandten Eisenchlorids zu Chlorür geworden war, so erhielten wir doch Werthe, welche von den bei gleicher Temperatur in Glasgefässen erhaltenen nicht erheblich abwichen.

## Temperaturmessung:

Gasvolumen im Apparate	Gasvolumen im Compensator	Temperatur des Messrohres	Barometer- stand	Berechnete Ver- suchstemperatur
ccm	ccm	°C.	mm	°C.
82.7	10.3	13.5	745.5	612

## Dichtebestimmung:

Eingewogenes Eisenchlorid	Temperatur des Messrohres	Verdrängtes Gasvolumen	Barometer- stand	Gefundene Dampfdichte
g	°C.	ccm	mm	
0.0434	15	4.6	745.5	7.929

## Temperaturmessung:

Gasvolumen im Apparate	Gasvolumen im Compensator	Temperatur des Messrohres	Barometer- stand	Berechnete Ver- suchstemperatur
ccm	ccm	°C.	mm	°C.
79.7	10	11	747.5	645

## Dichtebestimmung:

Eingewogenes Eisenchlorid	Temperatur des Messrohres	Verdrängtes Gasvolumen	Barometer- stand	Gefundene Dampfdichte
g	°C.	ccm	mm	
0.0299	15	3.75	747.5	6.736
0.0379	12.5	5	746	6.83

(Bei 606° im Zinnchlorürbade und im Glasgefäße erhielten wir 8.4.)

Aus diesen Versuchen ergibt sich:

Das Eisenchlorid verdampft im Schwefeldampf (448° C.) völlig unzersetzt, seine Dichte ist aber schon bei dieser Temperatur entschieden kleiner als dem Werthe  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  entspricht. Da die Vergasung im Schwefeldampf nicht rasch genug vor sich geht, um Versuche bei noch niedrigerer Temperatur für die Moleculargewichtsbestimmung zulässig erscheinen zu lassen, so folgt, dass eine Tempe-

ratur, bei der das Eisenchlorid die Molecularformel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  besitzt, nicht existirt, und dass sein Moleculargewicht von Beginn der Vergasung an kleiner —, folglich =  $\text{FeCl}_3$  ist.

Freilich, ausser diesem indirecten Beweis lässt sich ein positiver für jene Moleculargrösse, — wie er von Nilson und Pettersson für das Aluminiumchlorid erbracht ist — für das Eisenchlorid aus unseren Versuchen nicht sicher ableiten, da das Salz schon bei  $518^\circ$  merklich in Chlorür übergeht und diese Zersetzung mit steigender Temperatur zunimmt. Dass wir bei  $750^\circ$  und  $1077^\circ$  Werthe erhielten, die ziemlich genau auf die Formel  $\text{FeCl}_3$  stimmen — 5.4 und 5.3 statt dem berechneten 5.6 — kann, in Rücksicht auf die erhebliche Chlorürbildung, nicht als Beweis angesehen werden. — Mit grossem Interesse sehen wir nun den Dichtebestimmungen des Eisenchlorürs entgegen, welche die HH. Nilson und Pettersson — nach gütiger Privatmittheilung — demnächst ausführen werden.

Bei den beschriebenen Versuchen war schon bei  $518^\circ$  eine Dissociation des Eisenchlorids constatirt worden. Es erschien möglich, dass diese Zersetzung aufgehoben oder verringert werden würde in einer Atmosphäre, die aus einer der Substanzen besteht, in welche das Chlorid durch seine Dissociation zerfällt. Durch diesen Kunstgriff gelang es bekanntlich Wurtz, das Phosphorpentachlorid unzersetzt zu vergasen. Wir führten deshalb noch eine Reihe von

Dichtebestimmungen in einer Chloratmosphäre  
bei  $448^\circ$  und  $518^\circ$

aus. Ein bequemes Verfahren für derartige Dichtebestimmungen ist vom Einen von uns vor 8 Jahren ausgearbeitet, jedoch nicht näher beschrieben worden. Dasselbe ermöglicht, das Volumen des verdrängten Chlors — das sich über Wasser nicht auffangen lässt — dadurch zu ermitteln, dass man es aus dem Dichtebestimmungs-Apparat in ein geräumiges Reservoir treten lässt, das mit trockener Luft von unveränderlicher Temperatur gefüllt ist. Die aus diesem Reservoir durch das Chlorgas verdrängte Luft — die nur ein relativ geringer Bruchtheil des Reservoirinhalts sein darf — wird in der gewöhnlichen Weise über Wasser aufgesammelt und gemessen.

Wir benutzten den zu Anfang beschriebenen gläsernen Dampfdichtebestimmungs-Apparat, an welchem an Stelle des Gasentbindungsrohres ein Gabelrohr angebracht war, das einerseits in eine Wanne mit Natronlauge, andererseits in das Reservoir — einen 200 ccm fassenden, vertical stehenden Cylinder — führte, der am oberen Ende zu einem Gasentbindungsrohr ausgezogen war. Um die Temperatur des Reservoirs constant zu erhalten, wurde dasselbe mit einem Mantel versehen, durch welchen wir ununterbrochen Wasserdampf strömen liessen.

Das überschüssige, zur Füllung des Apparates dienende Chlor wurde, bei abgesperrem Reservoir, in die Natronlauge geleitet, um Belästigung zu vermeiden. Nachdem der Apparat ganz mit reinem, luftfreiem Chlor erfüllt war, ward die Communication mit dem Laugegefäss unterbrochen und diejenige mit dem Reservoir hergestellt.

Die ersten Dichtebestimmungen stellten wir im siedenden Schwefel an und arbeiteten in Bezug auf Erhitzung des Apparates etc. genau in der früher beschriebenen Weise.

Saures chromsaures Natrium und Salzsäure lieferten uns reines Chlorgas, welches durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurde. Nachdem der chlogefüllte Apparat constante Temperatur angenommen hatte, lüfteten wir den Stopfen, der die Fallvorrichtung verschliesst, brachten das Substanzeimerchen in den Warterraum und liessen kurze Zeit das Chlor durch den Warteraum strömen; somit war auch der obere Glastheil des Apparates völlig mit luftfreiem Chlor erfüllt. Dann liessen wir das Eimerchen hinabstürzen.

Zwei Dichtebestimmungen, die wir so in einer Chloratmosphäre im Schwefelbade ausführten, lieferten nahezu gleiche Werthe — 10.6, und 10.7 — wie die Bestimmungen, die wir in einer Stickgasatmosphäre bei gleicher Temperatur ausgeführt hatten — 10.49.

Eingewogenes Chlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometerstand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0454	12.5	747	3.55	10.68
0.0532	13.5	739	4.25	10.62

Auch bei der Temperatur des siedenden Phosphorpentasulfids erhielten wir Werthe, die nahezu mit den im Stickgas ausgeführten Bestimmungen übereinstimmen.

Eingewogenes Chlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometerstand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0790	16	744	7.5	8.979
0.0652	10	744	5.7	9.484

Die Vergasung des Eisenchlorids in einer Chloratmosphäre führt also zu Resultaten, die mit den in der Stickgasatmosphäre erhaltenen übereinstimmen.

Durch die ausgezeichnete Untersuchung von Nilson und Pettersson über das Aluminiumchlorid<sup>1)</sup>, sowie durch die vorstehende Arbeit über das Eisenchlorid kann nunmehr die Annahme einer Vierwerthigkeit der Metalle der Eisengruppe als beseitigt angesehen werden, nachdem V. und C. Meyer schon 1879 für das Indiumchlorid die Formel  $\text{InCl}_3$  nachgewiesen haben. Indem ich diese erfreuliche Vereinfachung unserer theoretischen Anschauungen constatire, muss ich zugleich mein Bedauern darüber aussprechen, dass ich selbst<sup>2)</sup> im Jahre 1879 durch — allerdings nur 2 — Versuche über das Eisenchlorid, welche ich jetzt nicht mehr als maassgebend betrachten kann, zur Befestigung der Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  beigetragen habe.

Nachdem Nilson und Pettersson für das Aluminiumchlorid — über dessen Dampfdichte vor ihnen nur Deville und Troost gearbeitet hatten — die Formel  $\text{AlCl}_3$  sicher nachgewiesen haben, wird wohl Niemand anstehen, auch dem Bromid und Jodid die Formeln  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{AlJ}_3$  zu ertheilen. Ich möchte indessen daran erinnern, dass die Dichtebestimmungen von Deville und Troost<sup>3)</sup> für diese beiden Körper bei  $448^\circ$  zu den Werthen  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  und  $\text{Al}_2\text{J}_6$  geführt haben. Es wäre daher gewiss erwünscht, wenn auch diese beiden Substanzen einer neueren Untersuchung auf ihre Dichte unterworfen würden.

Sind für die Halogenverbindungen des Eisens und Aluminiums die Formeln  $\text{Fe}_2\text{R}_6$  und  $\text{Al}_2\text{R}_6$  beseitigt, so liegt doch keine Berechtigung vor, die von Deville und Troost bei ihren Versuchen im Schwefeldampf erhaltenen Dichtezahlen als unrichtig anzusehen. Deville und Troost arbeiteten nach dem Dumas'schen —, Nilson und Pettersson sowie wir nach dem Gasverdrängungsverfahren. Beide Methoden müssen nun zwar bei Körpern, die durch genügende Erhitzung in den normalen Gaszustand versetzt wird, identische Resultate ergeben, nicht aber notwendigerweise bei Dämpfen, die, wie die vorliegenden, noch nicht vergast sind und eine mit der Temperatur wechselnde Dichte besitzen. Da beim Gasverdrängungsverfahren die Dämpfe mit Stickstoff gemischt —, beim Dumas'schen dagegen unverdünnt sind, so ist eine weiter gesteigerte Dichteabnahme bei der ersteren Methode keineswegs unmöglich. Es ist nicht undenkbar, dass aus diesem Grunde Deville und Troost bei  $448^\circ$  höhere und zufällig mit den Formeln  $\text{Al}_2\text{R}_6$  und  $\text{Fe}_2\text{R}_6$  übereinstimmende Werthe erhielten. Nur mit Aluminiumchlorid haben die genannten Forscher auch bei einer anderen Temperatur — im Dampfe siedenden Queck-

1) Zeitschr. f. physik. Chemie I, 459.

2) V. und C. Meyer, diese Berichte XII, 1199.

3) Compt. rend. 49, 239; Ann. Chem. Pharm. 113, 46.

silbers — gearbeitet; aus welchem Grunde sie hier denselben Werth fanden, wie bei 448°, kann zur Zeit nicht angegeben werden. —

Nachdem die vorstehende Arbeit vollendet, ersehe ich aus dem kürzlich ausgegebenen Hefte 1 der Comptes rendus<sup>1)</sup>, dass Roux und Louïse neue Dampfdichtebestimmungen des Aluminiumäthyls vorgenommen haben und aus diesen die Formel  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  ableiten. Ohne eine Kritik dieser Arbeit schon heut auszusprechen, gestatte ich mir doch die Bemerkung, dass ich in derselben einen Beweis für diese Formel nicht erblicke, und dass ich soeben, gemeinsam mit Hrn. Grünwald, mit einer Untersuchung über die Moleculargrösse des Aluminiummethyls beschäftigt bin, die, obwohl noch nicht ganz abgeschlossen, doch schon jetzt mit Sicherheit ergeben hat, dass Moleküle der Formel  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  bei keiner Temperatur existiren.

Victor Meyer.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

## 120. K. Auwers: Ueber die Anwendbarkeit der Raoult'schen Methode der Moleculargewichts-Bestimmung im chemischen Laboratorium.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzem hat Hr. Prof. V. Meyer an dieser Stelle auf die Bedeutung der Raoult'schen Methode der Moleculargewichtsbestimmung hingewiesen, deren Anwendbarkeit gelegentlich einer Untersuchung über die isomeren Benzildioxime erprobt wurde.

Umfassende Untersuchungen, welche früher von Blagden<sup>2)</sup>, Rüdorff<sup>3)</sup> und Coppet<sup>4)</sup> mit wässerigen Lösungen, in neuester Zeit von Raoult<sup>5)</sup> auch mit einer Reihe von anderen lösenden Medien angestellt worden waren, hatten zur Erkenntniss bestimmter Gesetzmässigkeiten bezüglich des Einflusses geführt, welchen die chemische Natur und die Menge eines gelösten Körpers auf den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels ausüben, und auf dieser Grundlage arbeitete Raoult

<sup>1)</sup> Bd. 106, p. 73.

<sup>2)</sup> Phil. trans. LVIII, 277.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. CXIV, 63; CXVI, 55; CXLV, 599.

<sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [4] XXIII, 366; XXV, 502; XXVI, 98.

<sup>5)</sup> Ann. chim. phys. [5] XX, 217; XXVIII, 133; [6] II, 66, 93, 99, 115; IV, 401; VIII, 289, 317; Compt. rend. CII, 1307.