

509. H. Biltz: Ueber eine Methode, das Moleculargewicht flüchtiger Chloride zu bestimmen.

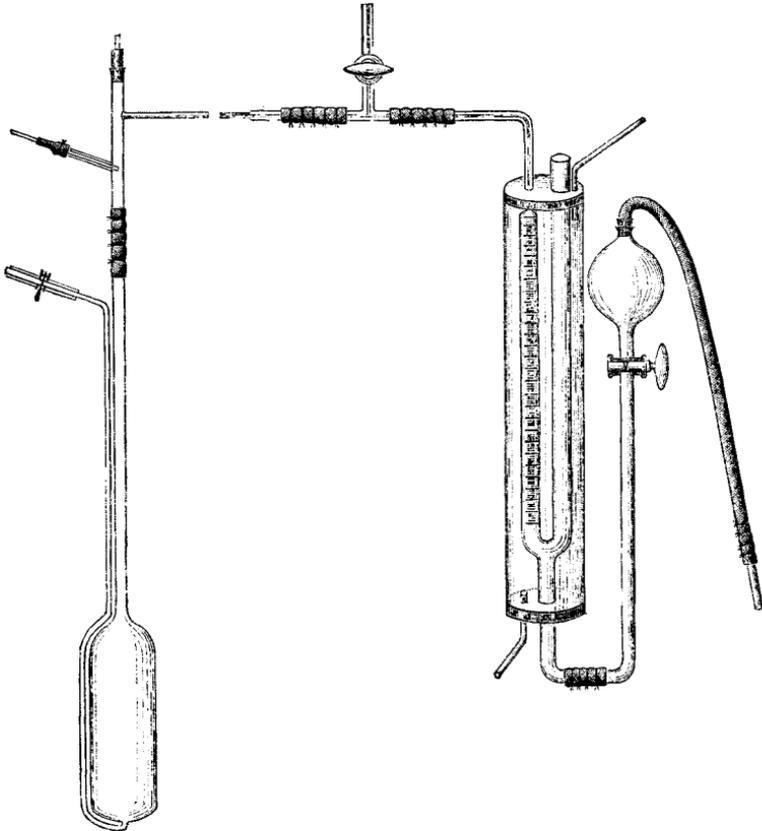
(Eingegangen am 10. August).

Das Abwägen flüchtiger Metallchloride zum Zwecke der Moleculargewichtsbestimmung ist wegen ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften eine zuweilen recht schwierige Operation. Es erschien lohnend zu versuchen, ob nicht die Gasverdrängungsmethode in der Art modificirt werden könne, dass statt zerfliesslicher Chloride wie Indiumchlorid, Aluminiumchlorid, Eisenchlorid u. s. w. die Metalle selbst abgewogen und in einer Chloratmosphäre, die zugleich den Stickstoff oder die Luft des Gasverdrängungsverfahrens ersetzt, verbrannt werden. Die Zahl der Methoden auf diesem Gebiete zu vermehren musste zudem besonders erwünscht erscheinen, seitdem Deville und Troost einerseits, Nilson und Petersson andererseits, endlich ganz neuerdings Friedel und Crafts — nach drei verschiedenen Methoden arbeitend — zu ganz verschiedenen Schlüssen bezüglich der Moleculargrösse des Aluminiumchlorids gekommen sind. Zu diesem Behufe unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Professor V. Meyer die folgende Untersuchung.

Bei der Verbrennung des Metalles in der Birne des V. Meyer'schen Dichtebestimmungsapparats wird die zur Bildung des Chlorids nöthige Menge Chlor verbraucht und eine entsprechende Menge Dampf gebildet. Die dabei auftretende Volumenänderung führt zu einer Vermehrung desselben, wenn die Verbindung nur 1 Atom Chlor im Molekül enthält, zu einer Verminderung, wenn sie mehr als zwei Chloratome enthält; unverändert bleibt das Volumen nur dann, wenn das Chlorid zwei Chloratome im Molekül, d. h. ebensoviel als das Chlor selbst enthält. Ist die Temperatur so hoch, dass die Umsetzung in der Birne schnell vor sich geht, so ist zu erwarten, dass zunächst eine Volumvermehrung auftrete, die sich durch die bei der chemischen Umsetzung frei werdende Wärme erklärt, und erst dann sich die der Dampfdichte entsprechende Volumenveränderung vollziehe; geht diese Umsetzung jedoch langsam von statten, so muss die bei der Bildung des Chlorids frei werdende Wärme gegenüber der durch die Verschiedenheit des verschluckten Gasvolumens und gebildeten Dampfvolomens verursachten verschwindend sein. Dass dies so war, zeigten die unten beschriebenen Versuche. Natürlich findet diese Methode ihre Grenzen, wo sich das Chlor zu dissociiren beginnt, also oberhalb der Rothglut.

Da es sich bei dieser Methode bald um eine Volumvermehrung bald um eine Verringerung desselben handelt, so musste von der üblichen Weise, das Volumen der Dampfmenge bei dem Gasverdrängungsverfahren zu bestimmen, abgesehen werden. Statt dessen wurde die

für derartige Zwecke zuerst von Crafts empfohlene Gasbürette verwandt, die, wenn sie Schwefelsäure als Absperrungsflüssigkeit enthält, unbedenklich bei unserem Versuch mit Chlor benutzt werden kann. Die Anwendung des Apparates ergibt sich aus nebenstehender Skizze.



Apparat zur Bestimmung des Moleculargewichtes flüchtiger Chloride.

Als Verdampfungsgefäß wurde ein etwas weites, womöglich kugelförmiges Gefäß verwandt, das, falls der Apparat aus Glas ist, mit der von V. Meyer und mir zuerst an derartigen Gefäßen zur Zuführung von Gasen angebrachten dünnen Röhre versehen war, die an der Aussenseite der Birne und am Hals entlang nach oben führt. Wie üblich war sie durch Schlauch und Schraubenquetschhahn geschlossen. Als Fallvorrichtung diente die von V. Meyer und mir vorgeschlagene Aenderung¹⁾,

¹⁾ Nachrichten der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1888, pag. 24. Zeitschrift für physikalische Chemie 1888, pag. 189.

die aus der Figur ohne Weiteres verständlich ist. An diese war statt der zum Sperrwasser und Messcylinder führenden Capillaren zunächst ein Mittelstück dickwandigen Capillarrohrs, das an einer Seite ausgezogen war und zwar an dieser Seite mit Gummischlauch und Ligaturen befestigt. Das andere Ende war ebenso mit einem T-förmigen capillaren Glasrohr aus dickem Glase verbunden und zwar so, dass der Hahn sich im Seitenansatz befand. Das andere Ende des Rohres war mit dem Zuleitungsrohr zur Gasbürette verbunden. Die bei diesen Versuchen dienende Gasbürette war eine von denen, die in V. Meyer und C. Langer's pyrochemischen Untersuchungen beschrieben ist. Ihre Anordnung ist leicht ersichtlich. Durch den am Seitenrohr angebrachten Gummischlauch kann man nach Oeffnung des Hahnes durch Saugen oder Comprimiren der in der Kugel über der Schwefelsäure stehenden Luft leicht ein Gleichgewicht der Flüssigkeit in dem U-förmig gebogenen Rohr herstellen, so dass der Druck bei den verschiedenen Ablesungen stets der gleiche, nämlich der der Atmosphäre ist. Zur Vermeidung von Temperaturschwankungen ist das U-Rohr mit einem Kühlcylinder umgeben, in den oben Wasser einfließt, während unten die entsprechende Menge abfließt. Zur Ablesung der Temperatur taucht ein Thermometer in dies Wasser. Ausserdem wurde die Gasbürette durch einen Blechschirm vor der Ausstrahlung des Ofens geschützt.

Die Versuche werden folgendermassen angestellt. Während der Ofen angeheizt wurde, wurde der Chlorentwickler, ein Ballen voller Stücke ausgekochten und mit Salzsäure behandelten Braunsteins mit Salzsäure beschickt und erwärmt. Das sich entwickelnde Gas wurde mit Wasser gewaschen und mehrfach mit Schwefelsäure, zuletzt mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Durch das Zuleitungsrohr trat es in den Apparat ein, passirte denselben und trat durch den geöffneten Hahn des T-Rohres wieder aus, und wurde in Natronlauge geleitet. Durch mehrmaliges Steigen- und Sinkenlassen der Sperrflüssigkeit in der Bürette wurde das Messrohr derselben mit Chlor gefüllt, so dass somit der ganze abgeschlossene Theil des Apparates kein anderes Gas als Chlor enthielt. Während der Chlorstrom gemässigt wurde, wurde das Metall in den Warteraum geführt, der, falls eine frühzeitige Einwirkung des Chlors auf das Metall befürchtet werden musste, vorher nach Abstellung des Chlorstromes mit Kohlensäure gefüllt war. Die Einführung des Metalles geschah stets unmittelbar vor dem Versuch selbst. Gleichzeitig wurde die Flüssigkeit im Messrohr so hoch eingestellt, dass eine Volumenveränderung die Schwefelsäure nicht über die Scala trieb. Wurde nun der Warteraum geschlossen und war die Temperatur constant, so konnte der Versuch beginnen.

Dichte der schwefligen Säure (518°).

Zur Erprobung der Methode wurde zunächst ein Versuch mit Schwefel angestellt, wobei die Birne mit Sauerstoff gefüllt war, also eine Dichtebestimmung der schwefligen Säure nach dieser Methode. Gerade diese Verbindung wurde gewählt, weil die Umsetzung so leicht und sicher vor sich geht, dass sie als Vorlesungsexperiment vielfach Anwendung gefunden hat. Bei der Verbrennung darf natürlich keine bleibende Volumenveränderung vor sich gehen. Das Dichtebestimmungsgefäß wurde in üblicher Weise im Dampf siedenden Phosphorpentasulfids auf 518° erhitzt; es war 30 cm lang und 3.3 cm weit. Drei Versuche ergaben folgende Resultate:

Dichtebestimmung der schwefligen Säure.

Substanz g	Volumen- ver- minderung cem	Druck mm	Temperatur °C.	Dichte
0.0311	0.2	751.0	21.95	2.233
0.0293	0.1	751.0	21.95	2.224
0.0306	0.2	751.0	21.95	2.233

Die berechnete Dichte ist 2.219.

Die Dichte wurde nach den oben gegebenen Andeutungen berechnet.

Das beim Versuch verbrauchte Gewicht des gasförmigen Componenten der Verbindung, in unserem Fall des Sauerstoffes ist $\frac{s \cdot y}{x}$; wenn s die abgewogene Menge des festen Componenten, also des Schwefels ist und x die im Molekül vorkommende Menge der festen, y die des gasförmigen Bestandtheiles der Verbindung ist. Wenn r das Gewicht eines Cubikcentimeters des verbrauchten Gases bei 0° C. und 760 mm ist, ist das Volumen des Gases unter denselben Bedingungen in Cubikcentimetern $\frac{s \cdot y}{x \cdot r}$; dieses Gasvolumen auf die Verhältnisse des Versuches¹⁾, d. h. auf die Temperatur der Messbürette = t und auf den bei Anwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit durch Berücksichtigung der Tension zu corrigirendem Barometerstand = b gebracht, werde mit A bezeichnet; dann ist

$$A = \frac{s \cdot y \cdot 760 \cdot (1 + 0.00367 t)}{x \cdot r \cdot b}$$

¹⁾ Die Temperatur der Birne braucht bei diesen Versuchen ebensowenig bekannt zu sein, wie bei dem gewöhnlichen Gasverdrängungsverfahren.

Statt dessen hat sich nun ein entsprechendes Volumen vom Dampf der Verbindung gebildet, das mit B bezeichnet werden soll. Die Differenz beider A — B sei C, wobei C natürlich, wenn es sich um eine Volumenvermehrung handelt, negativ ist; dieses C wird an der Bürette in Cubikcentimetern abgesehen. Es ist also B das dem Dampf entsprechende Volumen, = A — C. Da man A aus den gegebenen Daten nach der oben abgeleiteten Formel berechnen kann, C experimentell bestimmt wird, so steht der Berechnung der Dichte nach der gewöhnlichen Methode nichts mehr im Wege. Als Substanz wird natürlich das gebildete Volumen der Verbindung in Rechnung geführt, also $\frac{s \cdot (x + y)}{x}$; die Tension des Wassers wird ebenso wie beim ersten Theil der Rechnung nur dann berücksichtigt, wenn Wasser als Sperrflüssigkeit gedient hat, nicht aber, wenn Quecksilber oder Schwefelsäure dazu verwandt worden ist.

$$D = \frac{s \cdot (x + y) \cdot 587800 \cdot (1 + 0.00367 t)}{x \cdot b \cdot B}$$

Nach dieser Formel sind beim ersten Versuch 24.38, beim zweiten 22.97, beim dritten 23.99 ccm Sauerstoff mit Schwefel zu schwefliger Säure verbunden wurden und es habe sich im ersten Versuch 24.18, im zweiten 22.87, im dritten 23.98 ccm schweflige Säure gebildet. Darnach berechnet sich die Dichte zu 2.233, zu 2.224, zu 2.233 statt zu 2.219.

Dichte des Indiumchlorids.

Da die eben beschriebenen Versuche, die mit der Methode vertraut machen sollten, so günstig ausgefallen waren, versuchte ich die Dichte des Indiumchlorids nach dieser Methode zu bestimmen. Bisher lag nur eine einzige Bestimmung der Dichte der Substanz vor, die 1879 von V. und C. Meyer¹⁾ ausgeführt war. Sie hatte ergeben, dass bei beginnender Hellrothglut die Dichte dieses Chlorids 7.87 sei, während 7.60 dem Molekül InCl_3 entspricht.

Und gerade bei dieser Substanz war es von Werth, die Dichtebestimmung zu controlliren, da sie zu den zerfließlichsten gehört. Mir gelang es nach der neuen Methode ohne jede Schwierigkeit die Dichte in folgender Weise zu bestimmen.

Die Anordnung der Apparate war dieselbe, wie in der Beschreibung der Methode angegeben ist. Als Verdampfungsgefäß diente einer von den von J. Mensching und V. Meyer beschriebenen Porzellanapparaten, die von der Berliner Königl. Porzellanmanufactur hergestellt waren. Der Apparat wurde in der Kälte mit Chlor gefüllt

¹⁾ Diese Berichte XII, 611.

und dann allmählich im Perrot'schen Ofen angewärmt und so jede Möglichkeit eines Eindringens von Luft ausgeschlossen. Die Umsetzung ging bei der Versuchstemperatur — der Ofen zeigte Hellrothglut — rapide vor sich und schon nach wenigen Augenblicken war das Volumen constant.

Dichtebestimmung des Indiumchlorids.

Substanz g	Volumen- ver- minderung ccm	Druck mm	Temperatur °C.	Dichte
0.0218	2.35	744.5	26.3	7.565

Dichte des Eisenchlorids (518° C.)

Zur weiteren Prüfung der Methode wurden einige Versuche mit Eisenchlorid angestellt. Eisenchlorid bildet sich sehr leicht bei den Versuchsbedingungen; sein Verhalten bei der Dichtebestimmung in einer Chloratmosphäre ist durch die Untersuchung von W. Grünwald und V. Meyer¹⁾ klar gelegt wurde. Ihre Versuche hatten zunächst ergeben, dass die Dichte des Eisenchlorids bei 518° in einem mit Stickstoff gefüllten Bestimmungsapparat 9.569 im Mittel beträgt. Als sie in einer Chloratmosphäre (vergl. S. 699) das Chlorid sich vergasen liessen, erhielten sie annähernd denselben Werth. Chlorgas wirkte also wesentlich nicht anders als Stickstoff auf die Substanz ein. Die Versuche führte ich so aus, dass ich in die mit Chlor gefüllte Birne, die durch Phosphorpentasulfiddampf erhitzt wurde, ein gewogenes kleines Bündel Eisendraht fallen liess. Im Uebrigen wurde so verfahren, wie bei Bestimmung der Versuche mit schwefliger Säure angegeben ist.

Dichtebestimmung des Eisenchlorids bei 518°.

Substanz g	Volumen- ver- minderung ccm	Druck mm	Temperatur °C.	Dichte
0.0203	7.8	750.5	21.7	9.210
0.0205	8.25	750.5	21.0	9.661
0.0201	7.9	748.0	21.2	9.281

im Mittel 9.388.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 687.

Also auch beim Eisenchlorid erhält man nach der neuen Methode dieselben Werte, wie nach der bisherigen, nur ist die Ausführung der Versuche bei Weitem bequemer, als bei dem älteren Verfahren.

Diese Methode ist einer Erweiterung behufs Untersuchung der Dichte des Eisenchlorürs fähig, welche bequem durch Einwerfen von Eisendraht in die glühende mit Salzsäuregas gefüllte Porzellanbirne zu prüfen sein wird. Hat dasselbe die Formel FeCl_2 so wird — völlige Vergasung des Chlorürs vorausgesetzt — keine Volumenänderung eintreten, entspricht die Moleculargrösse der Formel Fe_2Cl_4 , so wird eine Contraction eintreten, bedingt durch die Ersetzung von 4 Moleküle Salzsäuregas durch 2 Moleküle Wasserstoff und 1 Molekül Eisenchloriddampf.

Trotz dieser Vortheile, welche die Methode bietet, scheint indessen die Anwendung derselben nur dort am Platze, wo sie sich aus ganz besonderen Gründen empfiehlt; denn es ist nicht zu übersehen, dass die Volumina, um deren Messung es sich handelt, bedeutend kleiner sind als bei dem gewöhnlichen Gasverdrängungsverfahren und dass daher die in der Volumenmessung vorhandene Fehler einen beträchtlich grösseren Einfluss ausüben.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

510. H. Biltz: Ueber den Einfluss der Gestalt des Gefässes bei Dichtebestimmungen unvollständig vergaster Dämpfe nach dem Gasverdrängungsverfahren.

(Eingegangen am 10. August.)

Nachdem ich durch die Untersuchung über die Moleculargrösse des Schwefels¹⁾ gezeigt hatte, dass die Dampfdichte dieses Elements, bei 518° C. nach dem Gasverdrängungsverfahren bestimmt, unter völlig gleichen Bedingungen zwischen 4.5 und 7.1 schwanke, wenn man die Menge der Substanz innerhalb bedeutender Grenzen variiren lässt (0.1067—0.0450), erschien es wünschenswerth, die schon damals ausgesprochene Ansicht, dass bei unvollkommen vergastem Dämpfen auch die Gestalt des Verdampfungsgefässes von Einfluss auf die gefundene Dichte sei, experimentell zu prüfen. In einem schmalen und hohen Gefäss wird, zumal bei nicht allzuhoher Temperatur, die

¹⁾ In meiner Abhandlung über die Dichte des Schwefels (diese Berichte **XXI**, 2016) finden sich in der Tabelle einige unrichtige Zahlen, welche im Druckfehlerverzeichniss des 11. Heftes S. 2188 verbessert sind.