

Einleiten in eine mit Eisenvitriollösung be- schickte Vorlage unschädlich gemacht wurden, so dass bei der Ausführung der betreffenden Versuche irgend eine Belästigung durch die unerträglich riechenden und in hohem Grade giftigen Osmiumtetroxyddämpfe in keiner Weise eintrat.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass sich selbst Spuren von Osmium, bez. von niederen Oxyden desselben sehr leicht dadurch nachweisen lassen, dass man eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz mit Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure im trockenen Reagensglase erhitzt: alsbald tritt der intensive und charakteristische Geruch des Osmiumtetroxyds auf; nach meinen Erfahrungen ist das die einfachste und dabei eine überaus empfindliche Probe zum qualitativen Nachweis selbst der kleinsten Mengen von Osmium.

Vor der Salpetersäure bietet die Verwendung der Chromsäure als Oxydationsmittel den Vortheil, dass die Bildung von Stickstoffoxyden, welche durch ihren Geruch event. zu Täuschungen Veranlassung geben könnten, ausgeschlossen ist, und dass ferner die Mischung von Schwefelsäure und Chromsäure selbst auf hoch erhitztes, compactes Osmium noch energisch oxydiren einwirkt.

Ueber die Moleculargrösse des flüssigen Wassers und das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz.

Von Wilhelm Vaubel.

Auf Grund der Annahme, dass bei dem Zusammenhalt gleichartiger Stoffe in einem Molecul, also z. B. zwischen den Atomen $J + J$ im Jodmolecul, zwischen $NO_2 + NO_2$ im Stickstofftetroxyd u. s. w. nur die Masse der Bestandtheile in Frage kommt, habe ich¹⁾ mit Hülfe des aus den Dissociationswärmen dieser Körper durch Division mit dem Verbindungsgewicht erhältlichen Factors aus den Verdampfungswärmern für eine Reihe von Stoffen die Grösse der Molecularassociation berechnet. Die hierdurch erhaltenen Zahlen zeigten vielfach völlige oder doch annähernde Übereinstimmung mit den von Ramsay und Shields²⁾ mit Hülfe der Oberflächenspannung bez. von J. Traube³⁾ unter Anwen-

dung des Covolums berechneten Moleculargrössen.

Für die Grösse des Wassermoleküls im flüssigen Zustande erhielt ich in der Nähe des Siedepunktes den Werth 4,4. Die Berechnung geschah in folgender Weise:

Nach L. Boltzmann⁴⁾ bez. Berthelot und Ogier⁵⁾ bedarf

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ Grammmolecul } J_2 \text{ zur Zerlegung } & 285,3 \text{ k} \\ 1 & N_2O_4 & 106,2 \\ & & (1 \text{ k} = 100 \text{ g Cal.}) \end{array}$$

Hieraus ergiebt sich als Verhältnisszahl für die Zerlegung

$$\begin{array}{rcl} \text{von } J_2 \text{ pro g } & \frac{285,3}{254} = 1,122 \\ & N_2O_4 & \frac{106,2}{94} = 1,127. \end{array}$$

Dieselbe Grösse ergiebt sich aus der Umwandlungswärme bei Cupri- und Mercuriverbindungen in Cupro- und Mercuroverbindungen.

Für das Wasser berechnet sich dann a) aus der Verdampfungswärme die Grösse der Association folgendermaassen:

Die Verdampfungswärme für 18 g Wasser beträgt 9650 Cal. Die entsprechende äussere Arbeit zur Überwindung des Atmosphärendrucks beträgt $2(273 + 100) = 746$ Cal. Somit verbleiben $9650 - 746 = 8902$ Cal. = 89,02 k. Die Association ist somit

$$\frac{89,02}{18 \cdot 1,122} = \frac{89,02}{20,20} = 4,4.$$

Nach dieser Berechnung ergiebt sich aus der Verdampfungswärme der Werth $(H_2O)_{4,4}$ als Durchschnitt für die Molecularassociation in der Nähe des Siedepunktes. Aus stereochemischen, krystallographischen und anderen Gründen⁶⁾ habe ich diesen Werth auf $(H_2O)_6$ erhöht, so dass also beim Siedepunkte des Wassers neben Molekülen $(H_2O)_6$ auch so viel gewöhnliche Dampfmoleküle H_2O vorhanden sind, dass der durchschnittliche Werth = $(H_2O)_{4,4}$ ist.

Nach den Beobachtungen und Berechnungen von Eötvös, Schiff, Ramsay und Shields u. s. w. lässt sich das Moleculargewicht ermitteln.

b) aus der Oberflächenspannung. Ramsay und Shields legten als den für nichtassoziierte Verbindungen gültigen Werth der Capillaritätskonstante die Zahl 2,121 zu Grunde, während der höchste der bisher beobachteten Werthe = 2,248 war. Nach noch

¹⁾ W. Vaubel, Journ. pr. Ch. 55, 542; 57, 537.

²⁾ Ramsay u. Shields, Zeitschr. physik. Ch. 12, 433, 1893; vgl. auch ibid. 13, 657, 1893; 15, 89, 99, 166, 1895.

³⁾ J. Traube, Ber. 28, 2724, 2924, 3292, 1895; 29, 1024, 1896; 31, 130, 1898; Liebig's Ann. 290, 43, 1896; Wied. Ann. 61, 380, 395, 1897.

⁴⁾ L. Boltzmann, Vorlesgn. über Gastheorie 1898 II, 192. Leipzig.

⁵⁾ Berthelot u. Ogier, Compt. rend. 94, 916, 1882; Ann. chim. et phys. 30, 382, 1883.

⁶⁾ Vgl. hierzu W. Vaubel, Stereochem. Forsch. Bd. I, Heft 2. Chemiker-Ztg. 1900.

näher an der betreffenden Litteraturstelle erläuterten Berechnungsverfahren ergiebt sich dann der Associationsfactor J aus der Capillaritätsconstante k des zu untersuchenden Körpers nach der Gleichung

$$\left(\frac{2,121}{k}\right)^{1/2} = f.$$

Für k ergab sich nun nach der ersten Beobachtung für Wasser bei 10° die Zahl 0,87, bei 20° die Zahl 0,89. Hieraus berechnet sich f zu 3,81 bei 10° und 3,68 bei 20° und unter Zugrundelegung von 2,248 die Zahl 4,154 bei $0-10^\circ$. Später zeigte Ramsay⁷⁾, dass dieser Werth zu hoch ist, da noch eine kleine Correctionsgrösse eingeführt werden muss. Es ergiebt sich dann

$$f = \left(\frac{2,121}{k} (1 + \mu T)\right)^{1/2}.$$

μ ist für Wasser = 0,00218, T die von der kritischen Temperatur abwärts gerechnete Zahl. Hieraus ergiebt sich für Wasser der Associationsfactor für 20° zu 2,644.

Nun haben aber vor Kurzem Dutoit und Friedrich⁸⁾ gezeigt, dass der höchst erreichbare Werth für die Capillaritätsconstante bis jetzt 2,63 ist, welche Zahl sie für Benzophenon fanden. Von andern hohen Werthen seien erwähnt 2,57 für Diphenylamin, 2,53 für Dimethyl-o-toluidin. Legen wir diesen höchsterreichten Werth zu Grunde, so ergiebt sich für die uncorrigirte Zahl

$$f = \left(\frac{2,63}{0,87}\right)^{1/2} = 6,62$$

und für die corrigirte Zahl.

$$f = \left(\frac{2,63}{0,87} (1 - 0,00218 \cdot 88)\right)^{1/2} = 4,11.$$

Also auch aus der Oberflächen- spannung ergiebt sich ein Werth von 4,11 bis 6,62. Derselbe kann von 4,11 aus noch eine Erhöhung erfahren, sobald die Capillaritätsconstante für irgend einen Stoff grösser gefunden wird als der für Benzophenon gefundene von 2,63.

Nach den von J. Traube gegebenen Daten lässt sich

c) aus der Dichte und dem Covolum die Moleculargrösse des flüssigen Wassers berechnen. Das Molecularvolum derselben ist $V_m = 2 \cdot 3,1 + 2,3 + \text{Covolum} = 8,5 + \text{Covolum}$; weiterhin ist

$$\frac{V_m}{d} = \frac{18}{0,999} = 18; \text{ Covolum} = 18 - 8,5 = 9,5.$$

Nun ergiebt sich das molecularare Covolum für nicht associirte Flüssigkeiten zu

⁷⁾ B. Ramsay, Zeitschr. physikal. Chem. 15, 106, 1894.

⁸⁾ P. Dutoit u. L. Friederich, Compt. rend. 130, 327, 1900; Arch. sc. phys. nat. 11, 105, 1900.

25,9. Hieraus berechnet sich der Associationsfactor des flüssigen Wassers

$$f = \frac{25,9}{9,5} = 2,73.$$

Hierbei bedeuten die Zahlen 3,1 die Volumconstante für Wasserstoff, 2,3 die für Hydroxyl.

Bekanntlich ist es nun für ringförmige Verbindungen, z. B. Benzol und seine Derivate nothwendig, bei der Berechnung des molekularen Volums eine Correctionsgrösse, ein sogen. Decrement, einzuführen, welches aber durch die ringförmige Structur bedingt ist. Dasselbe beträgt für Benzol — 13,1.

Ist meine Annahme richtig, dass dem Wasser das Molekül $(H_2O)_6$ zukommt, so haben wir es in diesem Complex mit einer Ringbindung zu thun, die etwa derjenigen entspricht, welche wir beim Benzol haben, nur dass hier die einzelnen Glieder H_2O sind, während sie dort aus CH bestehen.

Führen wir bei dem Wasser dasselbe Decrement ein, welches für die Benzolderivate gilt, so ergeben sich Resultate, welche nicht verwendbar sind, d. h. sie sind viel zu gross, als dass sie eine Berechnung des Associationsfactors gestatteten. Vielmehr musste hier eine gewisse Grösse zugezählt werden an Stelle des für das Benzolmolekül einzuführenden Decrements.

Es zeigt sich also, dass die Berechnung der Moleculargrösse aus der Dichte und dem Covolum nicht möglich ist, so lange nicht die Verhältnisse bei analogen Verbindungen bekannt sind.

Somit stehen folgende Zahlen zur Verfügung:

aus der Oberflächen- spannung	aus der Ver- dampfungswärme
bei 10° 4,11 (bis 6,62)	bei 100° 4,4

Unter Zugrundelegung dieser Werthe ergiebt sich somit, dass wir es bei dem flüssigen Wasser mit dem Complex $(H_2O)_6$ zu thun haben, dass dann derselbe mit Zunahme der Temperatur theilweise zerfällt, so dass bei 100° im Durchschnitt der Associationsfactor 4,4 beträgt. Somit haben wir bei 100° ein Gemisch von $1(H_2O)_6 + 2,8H_2O$, während bei niederer Temperatur dieses Verhältniss zu Gunsten der $(H_2O)_6$ sich verändern wird.

Von anderen Berichten über die Moleculargrösse des flüssigen Wassers seien noch folgende erwähnt.

Über die Constitution des Wassers ist eine Arbeit von H. Witt⁹⁾ erschienen, die sich mit Speculationen abgibt, ob neben den

⁹⁾ H. Witt, Övers. Vet. Akad. Förh. 1900, 63.

Molekülen (H_2O), solche aus 6, 8, 10 oder 12 H_2O bestehen. Er entscheidet sich für (H_2O)₈. Ein Beweis hierfür wird nicht erbracht.

J. J. van Laar¹⁰⁾ vertritt den Standpunkt, dass dem flüssigen Wasser im Durchschnitt der Molekülcomplex (H_2O)₈ zu Grunde liege. Er glaubt nur unter dieser Annahme eine genügende Constanze der Dissociationswärme für die einzelnen Temperaturgrade erreichen zu können. Zunächst zeigt sich diese Constanze bei den von ihm berechneten Werthen nicht. Dieselben steigen von 1930 g Cal. pro 18 H_2O bei 0—20° bis zu 2740 g Cal. bei 120—140°. Er schiebt die Unregelmässigkeit theilweise auf die Ungenauigkeit der von Ramsay und Shields berechneten Werthe. Dabei legt er den corrigirten Werth 1,707 zu Grunde, der aber, wie ich vorher zeigte, jedenfalls erhöht werden muss auf mindestens 4,11.

Von Interesse ist nur noch, dass van Laar die Dissociationswärme für 18 g Wasser zu 1930 g Cal. = 19,30 k berechnet, während sich der von mir mit Hülfe der Gravitoaffinität erhaltene Werth = 18 × 1,122 = 20,20 k ergiebt. Schon unter Zugrundelegung dieses Werthes von 19,30 k müsste van Laar aus der Verdampfungswärme den von mir berechneten Werth von (H_2O)₈ für 100° erhalten. Es liegt also durchaus kein Grund vor, an der Richtigkeit der von mir gemachten Berechnungen und Annahmen zu zweifeln.

Diese Berechnung des Associationsfactors des flüssigen Wassers zu (H_2O)₈ stimmt, wie ich bereits in den Stereochem. Forschungen Bd. I, Heft 2 ausgeführt habe, mit den krysallographischen und stereochemischen Beobachtungen und Annahmen überein. Er zeigt ferner Übereinstimmung mit den von mir für die elektrolytische Dissociation in der wässrigen Lösung vertretenen Anschauungen¹¹⁾, wonach die Constanze der Neutralisationswärme zu 137—140 k daher röhrt, dass $H + OH$, die vorher als Ionen als nur hinsichtlich der Gravitoaffinität getrennt angesehen werden, sich vereinigen und die entstandenen Dampfmoleküle H_2O sich zu dem Complex (H_2O)₈ zusammenlagern. Beobachtung und Berechnung zeigten sehr gute Übereinstimmung.

Weiterhin konnte ich zeigen, dass die für die Zersetzungspunkte des Wassers sowie aus der Grove'schen Gasbatterie erhaltenen Werthe in genügender Übereinstimmung mit

dieser Annahme stehen. Ich habe außerdem daselbst die Annahme vertreten, dass die elektrolytische Dissociation durch eine Association der Ionen oder des Kations mit dem Molekülcomplex (H_2O)₈ bez. (H_2O)₆ bedingt sei.

Diese Annahme führte zu weiteren Folgerungen, deren Berechtigung ebenfalls durch verschiedene Übereinstimmungen dargethan wurde.

Nachstehend möge noch eine kurze Bepprechung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes in Beziehung zu dieser Annahme folgen. Ostwald hatte aus dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung abgeleitet

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)v},$$

wobei $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ die Concentration der Ionen und $1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ die der nicht dissociirten Salze bedeuten.

Dieselbe erwies sich als nicht gültig für starke Elektrolyte. Auf rein empirischem Wege leitete Rudolphi die Formel

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)Vv}$$

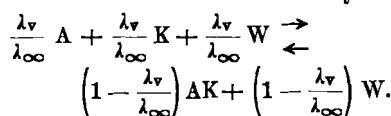
ab.

Dieselbe wurde von van 't Hoff¹²⁾ durch

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2 v}$$

ersetzt, welche Gleichung mit den Thatsachen noch bessere Übereinstimmung zeigte. Wiederholt sind später Versuche von H. Jahn, van Laar, Arrhenius u. s. w. gemacht worden, diese Differenz zwischen Theorie und Praxis zu beseitigen. Der Erfolg ist jedoch ein negativer geblieben.

Nehmen wir an, das Wasser betheilige sich in der Form des Complexes (H_2O)₈ = W an der Reaction, so erhalten wir folgende Gleichgewichtsgleichungen, wenn A = Anion, K = Kation und AK der Elektrolyt ist.



Setzen wir für A, K, W den Wert 1 und dementsprechend auch für AK, so erhalten wir aus dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) \left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) k.$$

¹⁰⁾ J. J. van Laar, Lehrb. mathem. Chemie. Leipzig 1901. S. 36—37.

¹¹⁾ Vgl. W. Vaubel, Chem.-Ztg. 23, No. 75, 1899; 24, No. 5 u 35, 1900.

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^3}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2} \text{ für 1 Liter}$$

und

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^3}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2} \text{ für } v \text{ Liter.}$$

Wir sind also auf diesem Wege zu demselben Ergebniss gekommen, welches van 't Hoff auf empirischem Wege ableitete. In welcher Weise die Association des Anions oder Kations an den Complex $(H_2O)_5$ oder $(H_2O)_6$ zu denken ist, soll später noch ausführlich erörtert werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass die Gleichung nur dann gilt, wenn nur das Anion oder nur das Kation sich anlagert; es besteht also diese Möglichkeit nur für eines der Ionen.

Studien über die maassanalytische Bestimmung des Eisens und eine neue Methode der Reduction von Eisenoxydverbindungen.

Von Dr. Wilhelm Heinrich Gintl.

(Mittheilung aus dem chem. analyt. Institute der
k. k. D. Techn. Hochschule zu Prag.)

Gelegentlich der Untersuchung über die Darstellung krystallisirter Thonerde¹⁾ etc. hatte ich eine grössere Reihe von Bestimmungen des Eisens neben Thonerde auszuführen und hatte dabei Veranlassung, die verschiedensten maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Eisens durchzuprüfen und bezüglich des Grades ihrer Genauigkeit zu erproben. Meine in dieser Richtung angestellten Versuche erstreckten sich einerseits auf die Methoden der directen maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxyds, wie sie namentlich für den Fall, dass das Eisen in salzsaurer Lösung vorliegt, mehrseitig und in verschiedenen Modificationen empfohlen worden sind, andererseits auf die Methode der maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxyduls, nach vorheriger Reduction etwa vorhandenen Eisenoxyds, in ihren verschiedenen Modificationen, wobei ich insbesondere noch Gelegenheit nahm, die für die Reduction empfohlenen verschiedenen Mittel einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen.

Ich hatte bei diesen Arbeiten mehrfach Gelegenheit, nicht nur die Unzuverlässigkeit einer ganzen Reihe von empfohlenen Methoden festzustellen, sondern auch zu erfahren, dass

selbst Methoden, welche allgemein als zuverlässig gelten und darum mit Vorliebe angewendet werden, in Bezug auf die Verlässlichkeit ihrer Resultate sehr erhebliche Mängel aufweisen, die namentlich dann besonders fühlbar werden, wenn es sich um die Bestimmung kleiner Eisenmengen handelt. Bei der Wichtigkeit, welche eine genaue Kenntniss des Grades der Genauigkeit der dem Analytiker so häufig vorkommenden Eisenbestimmung für die analytische Praxis ohne Zweifel hat, halte ich es nicht für überflüssig, die Ergebnisse meiner bezüglichen Untersuchungen in Kürze mitzutheilen und zugleich über ein neues Verfahren der Reduction von Eisenoxydsalzlösungen zu berichten, welches alle Mängel ausschliesst, die den sonst gebräuchlichen Reductionsmethoden anhaften.

Von den für die directe maassanalytische Bestimmung des Eisenoxyds angegebenen Methoden habe ich zunächst die von Fresenius²⁾ ausgearbeitete Modification der Zinncchlorürmethode, ebenso wie die von Uelmann³⁾ empfohlene abgekürzte Methode geprüft, ohne indessen zu vollkommen befriedigenden Resultaten zu gelangen. Zumal bei Bestimmung kleiner Eisenmengen, für welche das Verfahren von Uelmann, wie schon andererseits bemerkt, ganz unsicher ist, ist auch die Fresenius'sche Methode der Rückmessung des Überschusses von Zinncchlorür mit Jodlösung, mit nennenswerthen Mängeln behaftet, welche bei Bestimmung kleiner Eisenmengen zu einer gewissen Unsicherheit führen.

Der Bestand solcher ergiebt sich schon, abgesehen von der unter gewissen Versuchsbedingungen eintretenden Reaction zwischen Eisencchlorür und Jod bei Gegenwart eines Alkalichlorides und der hierdurch bedingten Anspruchnahme eines Theiles des Jods durch das vorhandene Eisenoxydulsalz, aus der Notwendigkeit doppelter Titration.

Sind die hierdurch bedingten Fehler auch nicht gross, so dass sie bei Bestimmung grösserer Eisenmengen wohl vernachlässigt werden können, so machen sie sich, wenn es gilt, kleine Mengen von Eisen zu bestimmen, doch sehr deutlich bemerkbar. Dann ist das Verfahren aber auch verhältnissmässig umständlich, und endlich ist die leichte Veränderlichkeit der Zinncchlorürlösung eine Fehlerquelle, deren Vermeidung eine öfter wiederholte Controle des Wirkungswertes erfordert, da die Oxydation selbst bei der vorgeschlagenen Art der Aufbewahrung und des Abfüllens der gestellten

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 26.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 50.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 1173.