

Da aber das Gas noch geringe Mengen Luft enthielt, so wurde das Chlor mit ausgekochter Natronlauge absorbiert und der zurückbleibende Gasrest (Luft) gemessen.

Aus diesen Daten berechnet sich, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich ist, das Volumen und Gewicht des Chlors. Die zwei Kugeln A und B wurden mit trockener Luft bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gefüllt und gewogen:

Links	Rechts
Kugel B + Luft + 0,0061 g =	Kugel A + Luft.

Kugel A wurde nun mit Chlor, B mit Luft gefüllt, und zwar beide bei 20,3° und 728 mm Barometerstand, und wieder gewogen:

Links	Rechts
Kugel B + Luft + 0,6788 g. =	Kugel A + Chlor.

Nach Absorption des Chlors durch Natronlauge betrug der feuchte Gasrest bei 12° und 728 mm Druck 1,50 cem, entsprechend 1,52 cem bei 20,3° im trockenen Zustande.

Es ergibt sich nun, da das Volumen beider Kugeln 393,80 cem ist:

1. A + 393,80 cem Luft = B + 393,3 cem Luft + 0,0061 g.
2. A + (393,80 — 1,52) cem Chlor + 1,52 cem Luft = B + 393,3 cem Luft + 0,6788 g.

Somit erhält man durch Subtraktion der Gleichung 1 von Gleichung 2:

$$392,28 \text{ cem Chlor} = 392,28 \text{ cem Luft} + 0,6727 \text{ g.}$$

Nun wiegt 1 cem Luft bei 20,3° und 728 mm Druck 0,0011527 g³⁾, folglich wiegen 392,28 cem Luft 0,0011527 · 392,28 = 0,4522 g.

392,28 cem Chlor wiegen daher: 0,4522 + 0,6727 = 1,1249 g, und die Dichte des Chlors bei 20,3° und 728 mm Druck (Luft von derselben Temperatur und demselben Druck = 1) ist:

$$\frac{1,1249}{0,4522} = 2,4876.$$

Nach dieser Methode wurden folgende Resultate gefunden:

Temperatur	Druck	Dichte
20,3°	732,9 mm	2,487
20,3°	732,2 mm	2,489
20,3°	728,0 mm	2,488
9,9°	731,7 mm	2,491
10,0°	719,0 mm	2,488

Im Mittel ist also die Dichte des Chlors bei 20° und 730 mm **2,488**, bei 10° und 725 mm **2,489** und nach Moissan bei 0° = **2,490**.

Aus diesen Werten berechnet sich das Molekularvolumen des Chlors bei 0° und 760 mm Druck wie folgt:

1 cem trockene Luft von 20° und 760 mm Druck wiegt 0,00157 g, und da Chlor unter diesen Bedingungen 2,488 mal schwerer als die Luft ist, so wiegt 1 cem Chlor von 20° und 730 mm Druck: 0,00157 · 2,488 = 0,0028786 g. Nun nimmt 1 cem Chlor von 20° und 760 mm Druck (der Ausdehnungskoeffizient zu $\frac{1}{273}$ gesetzt)

$$\frac{730,273}{760,293} = 0,89496 \text{ cem}$$

ein und wiegt 0,0028786 g.

Ein Grammolekül Chlor nimmt also bei 0° und 760 mm Druck ein Volumen ein von:

$$0,0028786 : 0,89496 = 70,9 (\text{Cl}_2) : x$$

$$x = \frac{0,89496}{0,0028786} = 22042 \text{ cem}$$

1 cem $\frac{1}{10}$ -n. Lösung, entsprechend 0,003545 g Chlor, zeigt daher bei 0° und 760 mm **1,1021 cem Chlorgas** an.

War aber die Versuchstemperatur nicht wie oben 20°, sondern 10°, bei welcher die Dichte des Chlors 2,489 ist, so berechnet sich das Molekularvolumen des Chlors zu **22030** cem, so daß 1 cem $\frac{1}{10}$ -n. Lösung unter diesen Bedingungen **1,1015 cem Chlorgas** anzeigt.

Für 0° berechnet sich das Molekularvolumen zu 22020 cem. Da in dieser Arbeit fast alle Versuche zwischen 10—15° ausgeführt wurden, verwendeten wir bei unseren Berechnungen 1,1015 als Faktor für die $\frac{1}{10}$ -n. Lösung.

Über die im Kalisalzlager stattgefundenen Oxydation des Eisenchlorürs durch Wasserzersetzung unter Bildung von Wasserstoff¹⁾.

Von H. PRECHT-Neu-Staßfurt.

(Eingeg. d. 30./10. 1905.)

Bei dem Abteufen der Schächte im Kalisalzbergbau und bei der Aufschließung der Carnallitlagerstätten sind häufig brennbare Gase in großen Mengen angetroffen worden. Schon bei den ersten Arbeiten im königlich preussischen Salzbergwerk zu Staßfurt im Jahre 1860 zeigten sich explosive Gase, die in der Literatur als Kohlenwasserstoffgase bezeichnet worden sind. Ich hatte im Jahre 1879 in Neu-Staßfurt Gelegenheit, die Ausströmung großer Mengen brennbarer Gase zu beobachten und fand bei der Untersuchung, daß die Gase aus fast reinem Wasserstoff bestehen. Über die Bildung des Wasserstoffes habe ich in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft von 1879 (12, 557) und 1880 (13, 2326) eine Hypothese veröffentlicht, indem ich annahm, daß der Wasserstoff durch Oxydation des Eisenchlorürs infolge der Einwirkung auf das Kristallwasser des Carnallits entstanden sei. Die damals veröffentlichte Hypothese gab auch eine vollständige Aufklärung für die auffallende Erscheinung, daß in dem Carnallitlager das Eisenoxyd nur im Carnallit innig durchwachsene Kieserit und die angrenzenden Schichten von Steinsalz eisenfrei sind. Diese Tatsache führt unbedingt zu der Annahme, daß das Eisen ursprünglich mit Carnallit chemisch verbunden war, und zwar in Form eines Doppelsalzes von Eisenchlorür-Chlorkalium. Oder man kann

³⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen S. 14 (1894).

¹⁾ Mitteilung im Bezirksverein Sachsen und Thüringen am 8./10. 1905.

annehmen, daß ein kleiner Teil des Chlormagnesiums im Carnallit durch Eisenchlorür vertreten war. Dieses eisenhaltige Doppelsalz konnte sich im Kieserit und Steinsalz nicht bilden.

Vor etwa einem Jahre fand beim Abteufen des Schachtes in Eime, Provinz Hannover, infolge Gasausströmungen eine größere Explosion statt, bei welcher mehrere Arbeiter ums Leben kamen, und daher ist wohl eine Anfrage von seiten der Oberbergämter Halle und Clausthal nach der Zusammensetzung der explosiven Gase veranlaßt worden. Ich verwies bei dieser Anfrage auf meine früheren Veröffentlichungen und konnte mitteilen, daß die vor 25 Jahren ausgesprochene Hypothese allgemein als richtig anerkannt wird. Diese Hypothese wird auch durch eine in neuester Zeit von mir gemachte Beobachtung noch bestätigt. Ich fand, daß die ältesten sekundären Bildungen des Hartsalzes, welche in unmittelbarer Fortsetzung eines Carnallitlagers auftreten, annähernd eisenfrei sind, und die Bildung dieser Hartsalzlager durch Auflösung des Chlormagnesiums und Eisenchlorürs aus dem Carnallitlager vor sich gegangen sein mußte, bevor die Oxydation des Eisenchlorürs stattgefunden hatte.

Kleine Überreste des Eisenchlorürs habe ich bereits früher gefunden und in den oben bezeichneten Abhandlungen erwähnt. Aber erst in neuester Zeit bot sich mir die Gelegenheit, große Mengen Eisenchlorür in einer im Kalisalzlager ausfließenden Lauge nachzuweisen, die man als Urlauge bezeichnen muß. Diese Beobachtung führt zu der Frage: weshalb ist das Eisenchlorür im Carnallit zu Eisenoxyd oxydiert und in der konzentrierten Chlormagnesiumurlauge, welche 35% $MgCl_2$ enthält, nicht oxydiert? Diese Frage möchte ich vorläufig dahin beantworten, daß die Gegenwart großer Mengen freien Chlormagnesiums die Oxydation des Eisenchlorürs voraussichtlich verhindert hat, und daher das Eisenchlorür in der Lauge erhalten blieb, während es sich im Carnallit, der freies Chlormagnesium nicht enthält, oxydierte und eine Wasserstoffentwicklung durch Zersetzung des Kristallwassers herbeiführte. Auch kann die Gegenwart von Magnesiahydrat, welches im Carnallit innig verteilt ist, die Zersetzung des Eisenchlorürs zu Eisenoxydul, und die Oxydation des letzteren die Wasserzersetzung bewirkt haben.

Chemische und physikalische Methoden zur Analyse verdünnter rein wässriger Glycerinlösungen.

Von H. HENKEL und A. W. ROTH.

(Eingeg. den 25./10. 1905.)

Bei Gelegenheit einer genauen Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung von Gasen in wässrigen Glycerinlösungen stellte es sich heraus, daß die Methoden zur Analyse dieser verdünnten Lösungen (bis zweifach normal) keine ausreichende Genauigkeit besaßen, und deshalb wurde versucht, die analytischen Methoden für diesen Fall umzuarbeiten.

Chemische Methoden zur Bestimmung der Konzentration von wässrigen Glycerinlösungen.

Das Glycerin des Handels wird hauptsächlich gewonnen durch Spaltung der Fette in der Seifenindustrie. Die entstehende Lauge ist sehr unrein und wird je nach Bedarf mehr oder weniger raffiniert und konzentriert. Jedoch befinden sich in dem reinen Handelsglycerin immer noch beträchtliche Mengen von fremden organischen und von anorganischen Substanzen.

Es ist natürlich, daß die analytischen Methoden sich dem angepaßt haben, und der Hauptwert darauf gelegt wurde, Glycerin bei Anwesenheit von anderen organischen Körpern, wie Fettsäuren z. B., zu bestimmen.

Diese Methoden sind sehr zahlreich und werden in den Fachschriften der Seifen- und Sprengstoffindustrie so eingehend besprochen, daß es wohl kaum nötig ist, hier näher darauf einzugehen, da es sich hier naturgemäß nur um die Analyse rein wässriger Glycerinlösungen handelt, und im folgenden werden die in Betracht kommenden Methoden nur von diesem Gesichtspunkte aus besprochen werden.

Hehner¹⁾ oxydiert Glycerin mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung. Eingehende Versuche von ihm haben gezeigt, daß selbst in den verdünntesten Lösungen alles Glycerin oxydiert wird, wenn man so viel Schwefelsäure zusetzt, daß die Lösung ca. 10% Säure enthält.

Der Gang der Analyse ist folgender. Von einer Lösung, die 80,0 g Kaliumbichromat im Liter enthält, werden aus einer Bürette so viel zu der zu untersuchenden Flüssigkeit zugegeben, daß ein Überschuß von Oxydationsmittel vorhanden ist. Dann setzt man so viel Schwefelsäure zu, daß die Lösung ca. 10% davon enthält. Der Überschuß von Bichromat wird mit einer Lösung von Mohr'schem Salz (120 g im Liter) reduziert, und der kleine Überschuß, den man zugibt, mit einer Lösung von Kaliumbichromat, die zehnmal verdünnter ist als erstere, zurücktitriert. Den Endpunkt erkennt man durch Tüpfelprobe, indem man Ferricyankalium als Indikator benutzt. Diese Methode liefert gute Resultate. Jedoch ist die exakte Ausführung oft sehr schwierig. Die erste Lösung von Kaliumbichromat ist so konzentriert, daß die Feststellung der Temperatur der Lösung sehr wichtig ist. Es ist nun oft unmöglich, in einem Laboratorium, wo Flammen brennen, in einer Bürette die Temperatur einer Lösung auf $1/10^\circ$ genau zu bestimmen. Ferner ist die Anwendung der Tüpfelprobe sehr unbequem und erfordert, um einigermaßen genaue Resultate zu liefern, sehr viel Übung.

Legler²⁾ schlägt vor, dieses Verfahren im Fresenius-Willshen Kohlensäurebestimmungsapparat auszuführen und die entweichende Kohlensäure durch Wägen des Apparates vor und nach der Reaktion zu bestimmen. Die Handhabung dieses Apparates ist nun sehr umständlich, und derselbe ist auch wegen seiner großen und komplizierten Oberfläche kaum genau zu wägen.

¹⁾ Analyst 12, 44.

²⁾ Repetitorium d. analyt. Chem. 6, 631.