Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die Bedingungen, unter denen Metallsulfide niedergeschlagen und aufgelöst werden, hat Ostwald in seinen »Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie¹⁾« festgelegt. Er leitet aus der Theorie der elektrolitischen Dissoziation und dem Massenwirkungsgesetz ab, dass durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff unter Druck Metallsulfide auch aus solchen Lösungen gefällt werden können, die unter Atmosphärendruck keinen Niederschlag liefern, und, dass andererseits durch Verminderung des Drucks die Fällung solcher Metallsulfide, die unter gewöhnlichen Bedingungen von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden, verhindert werden kann.

Ihre experimentelle Bestätigung finden diese theoretischen Ableitungen in den Versuchen von G. Bruni und M. Padoa.²⁾ Diese zeigen, dass unter einem Druck von 14—16 Atmosphären durch Schwefelwasserstoff aus Lösungen von Eisen- und Zinksulfat, von Kobalt- und Nickelchlorür die entsprechenden Sulfide gefällt werden, während ja bei gewöhnlichem Druck unter denselben Bedingungen keine Fällung stattfindet.

Hingegen wird eine Kadmiumsulfatlösung, die doch sonst unter der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs einen starken Sulfidniederschlag liefert, unter vermindertem Druck nicht gefällt; schon beim Durchleiten eines Luft- oder Wasserstoffstroms löst sich das vorher gefällte Kadmiumsulfid wieder auf. Die Verfasser stellen quantitative Untersuchungen dieser Verhältnisse in Aussicht.

Die Beziehung des Schmelzpunktes zum Ausdehnungskoeffizienten der starren Elemente hat zuerst Th. Carnelley³⁾ beschäftigt. Dieser fand, dass je niedriger der Schmelzpunkt eines Elementes desto grösser

1) Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelmann, 4. Auflage, 1904.

2) Rend. R. Acc. dei Linc. (5) **14**, 2. Sem. 525 (1905); durch Beiblätter zu den Annalen der Physik **30**, 602.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11**, 2289; **12**, 439.

sein Ausdehnungskoeffizient ist, und begründete diese allgemeine Regel ausführlich; in einer Tabelle gab er die Schmelzpunkte der Elemente abwärts steigend geordnet und daneben die Ausdehnungskoeffizienten. Mit Ausnahme von Arsen, Antimon, Wismut, Tellur und Zinn wachsen die entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten beständig an. Raoul Pictet¹⁾ stellte bald darauf eine Formel auf, aus der sich dieselbe Beziehung ergibt. Neuerdings hat J. v. Panayeff²⁾ in ähnlicher Weise wie Carnelley auf diese Beziehung hingewiesen.

Aus der von H. F. Wiebe³⁾ aufgefundenen Beziehung der spezifischen Wärme der Elemente zu ihrem Schmelzpunkt lässt sich auf Grund des Dulong-Petit'schen Gesetzes die von Carnelley aufgestellte Regel rechnerisch ableiten.

Bezeichnet man das Atomgewicht eines Elementes mit a , die spezifische Wärme mit c , die absolute Temperatur des Schmelzpunktes mit T , den kubischen Ausdehnungskoeffizienten mit α , so stellt der folgende Ausdruck eine Formulierung der Wiebe'schen Regel dar:

$$\alpha = \frac{1}{2,6 a \cdot c \cdot T}$$

Wiebe⁴⁾ zeigt nun neuerdings, dass sich dieser Ausdruck auf Grund des Dulong-Petit'schen Gesetzes ($a \cdot c = 6,4 = \text{konst.}$) in folgende Formel überführen lässt:

$$\alpha = \frac{1}{16,6 T}$$

und gibt so die Formulierung der Carnelley'schen Regel: Der Ausdehnungskoeffizient eines Elementes ist seinem Schmelzpunkt umgekehrt proportional.

Da nun $16,6 = \sqrt{275} = \sqrt{\frac{1}{\beta}}$ ⁵⁾ ist, leitet Wiebe weiter eine Beziehung zum Gay-Lussac'schen Gesetz ab. Setzt man den Ausdruck $\sqrt{\frac{1}{\beta}}$ in die erste Formel ein, dann ist

$$\beta = (\alpha T)^2.$$

1) Comptes rendus 88, 855.

2) Annalen der Physik [4. F.] 18, 210; vom Verfasser überreicht.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 13, 1258.

4) Annalen der Physik [4. F.] 19, 1076.

5) β ist der Ausdehnungskoeffizient der Gase.

Eine Tabelle zeigt, dass der Ausdehnungskoeffizient der Gase, aus dieser Formel berechnet, 0,00370 ist.

Über die Theorie des Abtropfens hat Th. Lohnstein¹⁾ ausführliche Mitteilungen gemacht, die deshalb hier erwähnt werden mögen, weil schon früher von anderen Autoren, zum Beispiel Traube, auf die Bestimmung der Tropfenzahl, in die sich ein gewisses Flüssigkeitsvolumen teilt, quantitative Methoden zur Bestimmung verschiedener chemischer Substanzen gegründet worden sind.

Lohnstein fasst den Inhalt seiner ersten Arbeit folgendermassen zusammen :

Das Gewicht G eines sich (unendlich langsam) an einer kreisförmigen Scheibe, beziehungsweise einem solchen Rohr, von dem Durchmesser $2r$ bildenden, abfallenden Tropfens ist nicht, wie die älteren Autoren annahmen, gleich $2r\pi\alpha$, auch nicht, wie J. Traube nachweisen zu können glaubte, proportional dem Produkte aus der Kapillaritätskonstante und dem Kosinus des Randwinkels, sondern es ist

$$G = 2r\pi\alpha f\left(\frac{r}{a}\right)$$

wobei a und α durch die bekannte Relation $\alpha = \frac{1}{2} a^2 \sigma$ (σ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit) verbunden sind. $f(x)$ ist darin eine Funktion, die sich durch einen einfachen, analytischen Ausdruck nicht darstellen lässt und in dem in Betracht kommenden Bereiche ihres Argumentes erheblichen Schwankungen unterliegt, so dass also auch nicht, wie manche Autoren angeben, die Gewichte der von Röhren gleichen Durchmessers abfallenden Tropfen verschiedener Flüssigkeiten deren Kapillaritätskonstanten proportional sind. Die Werte von $f(x)$ sind durch eine im Original mitgeteilte Tabelle gegeben, die für das Intervall von $x = 0$ bis $x = 0,2$ noch durch das im Abschnitt VIII der Arbeit Ausgeführte zu ergänzen ist. Man erkennt daraus, dass zwischen $x = 0$ und $x = 0,1$ $f(x)$ von 1 bis 0,805, von $x = 0,1$ alsdann erheblich langsamer abnimmt, bis es für einen Wert von x zwischen 1,0 und 1,4 seinen Minimalwert erreicht. Von letzterem aus steigt $f(x)$ dann wieder.

Die Molekulargrößen einiger Salze in Pyridin hat Schroeder²⁾ untersucht; nach seinen Angaben zeigten die untersuchten Quecksilber-

1) Annalen der Physik [4. F.] **20**, 237 und 606.

2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **44**, 1.