

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

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

Von

R. Fresenius.

Diffusion von Dämpfen, als Mittel zur Unterscheidung zwischen scheinbaren und wirklichen Dampfdichten. Pebal (diese Zeitschrift 1. 462) hat auf experimentellem Wege mittelst eines Diffusionsapparates nachzuweisen versucht, dass der Dampf des Salmiaks aus Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas, welche nur mechanisch gemengt sind, besteht. J. A. Wanklyn und John Robinson (Zeitschr. f. Chemie u. Pharmacie 6. 177 u. Journ. f. prakt. Chem. 88. 490) machen darauf aufmerksam, dass Wanklyn (Playfair u. Wanklyn, Transact. Royal Soc. Edinb. 1861. Vol. 22. Part. III. 458) bereits vor zwei Jahren vorgeschlagen habe, die Diffusion zum Studium unregelmässiger Dampfdichten zu benutzen, und führen dann eine Reihe von Versuchen an, durch welche sie den Beweis zu liefern gedachten, dass auch Schwefelsäurehydrat und Fünffach-Chlorphosphor in der Hitze eine Zersetzung erleiden, jenes in Wasserdampf und den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure, — dieser in Phosphorchlorür und Chlor. Bei Construction ihres Diffusionsapparates vermieden sie, um die Einrede von vornherein abzuschneiden, die Substanz der porösen Wandung, etwa des Asbestes,*) welchen Pebal angewandt hat, könne bei der Zersetzung mitgewirkt haben, jedes Diaphragma und benutzten nach Graham's ursprünglichem Vorschlage (Pogg. Annal. 1829) einfache Oeffnungen oder kurze

*) Asbest übt übrigens bei der niedrigen Temperatur, welche bei dem Pebal'schen Versuche angewandt wird, keine zersetzende Wirkung auf Salmiak aus, Sainte-Claire Deville, (Compt. Rendus 56. 731).

Röhren. Der von den Verfassern angewandte sehr einfache Apparat hatte folgende Einrichtung:

Der 10 Millimeter weite Hals eines Glaskolbens von 500 CC. Inhalt wurde eingeschoben in die etwas weitere Mündung eines zweiten Glaskolbens von 100 CC. Inhalt, so dass kein vollständig luftdichter Schluss Statt fand. Der erste Kolben, welcher zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz bestimmt war, wurde schief aufrecht gestellt, der zweite Kolben, in welchem sich das Gas befand, in das die Dämpfe diffundiren sollten, war an seinem Boden mit einem angelötheten, engen, bald nach stumpfwinkliger Biegung in wagerechter Richtung sich fortsetzenden Rohre verbunden, durch welches während der Operation ein ununterbrochener, langsamer Strom des betreffenden Gases in vollkommen trockenem Zustande eingeleitet wurde, um in dem engen, ringförmigen Zwischenraume zwischen den Kolbenhälsen wieder auszutreten. Den so eingerichteten Apparat erhielten die Verfasser während des Experiments in einem Luftbad auf einer über dem Verdichtungspunkt der zu diffundirenden Dämpfe liegenden Temperatur.

Wenn die Diffusion hinlänglich lange gedauert hatte, liess man den Apparat erkalten und analysirte den Inhalt des aufrecht stehenden grösseren Kolbens, um zu sehen, ob durch die Diffusion eine Veränderung in der Zusammensetzung der zur Untersuchung genommenen Substanz bewirkt worden war.

Wenn sich Schwefelsäurehydrat in höherer Temperatur in Anhydrid und Wasser zerlegt, so mussten die Verfasser, in dem Maasse als Wasserdampf leichter ist, als der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, jener in atmosphärische Luft rascher diffundiren als dieser, somit der Inhalt des Kolbens an Schwefelsäure relativ reicher werden. Zwei Versuche bestätigten diese Voraussetzung. Eine Mischung von 95 Schwefelsäure-Monohydrat und 5 Wasser lieferten, nachdem die Diffusion bei 520°C. eine Stunde gedauert hatte, einen Rückstand, der 60 Proc. Monohydrat und 40 Proc. Anhydrid enthielt, — und eine Mischung von 99 Monohydrat und 1 Wasser liess, kürzere Zeit bei 445°C. der Diffusion ausgesetzt, einen aus 75 Proc. Hydrat und 25 Proc. Anhydrid bestehenden Rückstand. In beiden Fällen bestand die durch Wiederverdichtung der im grösseren Kolben gebliebenen Dämpfe gebildete Substanz theils aus Krystallen, theils aus Flüssigkeit und rauchte stark an der Luft. — Fünffach-Chlorphosphor, frei von Phosphorchlorür und von beigemengtem Chlor, $\frac{3}{4}$ Stunden lang bei 300°C. in Kohlensäure diffundirend, lieferte freies Chlor im entweichenden Gase und so viel Phosphorchlorür im Rückstande, dass dasselbe 0,0175 Quecksilberchlorür

aus mit Salzsäure angesäuerter Quecksilberchloridlösung fällte. — Bei einem zweiten Versuche, bei welchem die Diffusion 2 Stunden lang bei 300° fortgesetzt worden war, wurden 0,0285 Grm. Calomel erhalten. — Wenn man den Fünffach-Chlorphosphor in atmosphärische Luft statt in Kohlensäure diffundiren lässt, so reducirt der Rückstand im Kolben das Quecksilberchlorid nicht, weil das Phosphorchlorür von dem Sauerstoff der Luft in Phosphoroxychlorid verwandelt wird.

Sainte-Claire Deville (Comptes Rendus 56. 729) bestreitet in seiner Abhandlung „über die Dissociation *)“ der Kohlensäure und die Dichtigkeiten der Dämpfe“ in keiner Weise die Richtigkeit der von Pebal, wie von Wanklyn und Robinson erhaltenen Resultate, wohl aber die Schlüsse, welche man daraus gezogen hat. Nach seiner Ansicht wird die Zersetzung des Salmiakdampfes bei dem Pebal'schen Versuche, wie die des Schwefelsäurehydrates und des Phosphorchlorides bei den Versuchen von W. und R. durch die Diffusionskraft bewirkt, in ähnlicher Art wie saures schwefelsaures Kali oder Alaun, wenn sie in Wasser gelöst sind, im Graham'schen Diffusionsapparate zersetzt werden, und man kann somit nicht behaupten, dass die genannten Körper bei den Temperaturen, welche bei den Experimenten eingehalten wurden, ohne Weiteres zerfielen. Um seine Behauptung durch einen schlagenden Versuch zu unterstützen, liess Sainte-Claire Deville in einem von aussen mittelst Quecksilberdampfes constant auf 350° C. erhitzten Gefässe, in welchem ein Luftthermometer angebracht war, gleich starke Ströme von Ammoniakgas und von Chlorwasserstoffgas zusammentreten. Es zeigte sich sofort eine bedeutende Temperaturerhöhung, sie stieg ungeachtet der abkühlenden Wirkung der nur 350° warmen Wandungen auf 394,5°. Somit zersetzt sich der Salmiak nicht allein nicht bei 394,5°, sondern es findet gerade das Umgekehrte statt, seine Bestandtheile vereinigen sich bei dieser Temperatur unter Entbindung einer grossen Wärmemenge.

Spectral-Analyse. G. Kirchhoff (Poggend. Annal. 118. 94) gibt eine genaue Darlegung der Geschichte der Spectral-Analyse und der Analyse der Sonnenatmosphäre und würdigt darin die Verdienste aller

*) So nennt der Verf. die unter dem Einflusse der Wärme eintretende freiwillige Zersetzung der Körper, soferne sie nur partiell und bei einer Temperatur erfolgt, welche niedriger ist, als die, welcher absolute Zersetzung, d. h. vollständige Zurückführung in die Elemente entspricht.