

Das Molekulargewicht der Metallchloride;

von *L. Rügheimer* und *E. Rudolphi*.

Seit Einführung des Molekularbegriffs in die Chemie hat auch die Frage nach dem Molekulargewicht der Metallchloride ein hohes Interesse für sich in Anspruch genommen. Hing doch die Feststellung dieser Werthe eng mit der Frage nach der Wahl der Atomgewichte zusammen und konnte eine werthvolle Bestätigung der auf Grund anderer Principien, namentlich des Dulong-Petit'schen Gesetzes, angenommenen Grössen bilden, und hat es sich doch gezeigt, dass, wenn diese Wege zu verschiedenen Resultaten führen, der erstere der zuverlässigere ist. Aber auch abgesehen davon musste die Kenntniss der Molekulargrösse der Metallhalogenide, dieser einfachst zusammengesetzten Salze der Metalle, werthvoll erscheinen, da man hoffen durfte, hier am ehesten einen Einblick in das Wesen dieser Elemente und die Art des Zustandekommens der Verbindungen, in den inneren Aufbau zu erhalten.

Das lange Zeit einzige Mittel zur Lösung jener Frage, die Bestimmung der Dampfdichte, hat im Laufe der Zeit für eine mit der Ausbildung der Methoden, welche die Bestimmung des specifischen Gewichts der Dämpfe bei hoher Temperatur gestatten, sich mehrende Anzahl von Metallchloriden ausgeführt werden können, Dank einer genügend leichten Verdampfbarkeit und hinreichenden Beständigkeit derselben. Aber naturgemäss musste jene Zahl in Anbetracht dieser Erfordernisse eine begrenzte bleiben.

Eine weitere Förderung durfte man nach der Entdeckung der Methoden für die Molekulargewichtsbestimmung erwarten, welche sich auf die Gesetze verdünnter Lösungen stützen; aber es ist bekannt, wie gerade das abnorme Verhalten der Salze in den zunächst in Betracht kommenden wässrigen Lösungen veranlasste, dass jene Gesetze erst sehr allmählich sich Anerkennung verschaffen konnten, als durch Arrhenius in der

Hypothese der elektrolytischen Dissociation eine einleuchtende Erklärung für jenes Verhalten gefunden worden war. — Man glaubte diese Dissociation durch Benutzung anderer, namentlich organischer Lösungsmittel an Stelle des Wassers hintanhalten zu können. Indessen hat die Erfahrung gezeigt, dass dies nur in verhältnissmässig wenigen Fällen gelingt, dass im Allgemeinen die Verhältnisse hier noch complicirter liegen als bei wässrigen Lösungen. Es erübrigt sich uns, hierauf näher einzugehen, nachdem in dankenswerther Weise von zwei Seiten, einerseits von Walden¹⁾ und andererseits von Dutoit²⁾, eine zusammenfassende Darstellung der vorliegenden Ergebnisse erfolgt ist.

Für eine umfassendere, gleichmässige Bearbeitung der Frage nach dem Molekulargewicht der Metallchloride mit Hilfe einer der osmotischen Methoden, wie sie von uns beabsichtigt wurde, eignen sich die wenigen sonach von den bisher benutzten Lösungsmitteln etwa in Betracht kommenden schon deshalb nicht, weil nur einige gewisse Metallchloride in genügender Menge zu lösen vermögen. Für unsere Zwecke war nach den bisherigen Erfahrungen ein einfach zusammengesetztes Lösungsmittel zu wählen. Es musste befähigt sein, eine möglichst grosse Anzahl von Metallchloriden aufzunehmen. Es musste weiter geeignet sein, den complicirenden, die Resultate trübenden Einfluss der elektrolytischen Dissociation möglichst auszuschalten. Hierfür die Wahl zu treffen, hat der Eine³⁾ von uns vor einiger Zeit einen Weg angegeben. Auf Grund der allgemeinen Dissociationsgesetze wird man annehmen dürfen, dass bei ionisirbaren Körpern, welche sich in kleiner Menge in einer grösseren Menge Lösungsmittel befinden, die elektrolytische Dissociation dann in genügender Weise zurückgedrängt werden wird, wenn Lösungsmittel und gelöster Körper ein gleiches Ion abzuspalten befähigt sind. Dem würde aber entsprechen, wenn bei der Bestimmung des Molekulargewichts der

¹⁾ Walden, Zeitschr. f. physikal. Chem. **46**, 103 u. a.

²⁾ Dutoit, Journ. de chim. phys. **1**, 617.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3030.

Metallchloride ein geschmolzenes Metallchlorid als Lösungsmittel gewählt wird. Wir haben als solches siedendes Wismuthchlorid angewandt. Das bei unseren Versuchen eingeschlagene Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung stützte sich auf die Darlegungen der vorhergehenden Abhandlung.

Bei Benutzung kochenden Wismuthchlorids als Lösungsmittel — nach Freyer und V. Meyer⁴⁾ siedet Wismuthchlorid bei 447° — war von vorneherein von einer Molekulargewichtsbestimmung bei Chloriden abzusehen, die bereits bei einer so niedrigen Temperatur verdampfen, dass brauchbare Resultate nicht erwartet werden konnten. Aber im Uebrigen hat sich dasselbe sehr gut bewährt. Von den Metallchloriden, welche für die Untersuchung herangezogen werden sollten und demgemäss auf ihre Löslichkeit hin geprüft wurden, erwiesen sich nur Magnesiumchlorid, Nickelchlorür, Chromchlorid und Cerchlorid als unlöslich.

Noch war bei Verwendung von Wismuthchlorid als Lösungsmittel die Frage zu beantworten, ob die Dichte des Dampfes im gesättigten Zustande sich bereits genügend der normalen nähert, um als normal für die Berechnung angenommen zu werden. Dies machen in der That Dampfdichtebestimmungen wahrscheinlich, die Jacquelain⁵⁾ bei 490,4°, also einer etwa 43° über dem Siedepunkte liegenden Temperatur ausgeführt hat.

Die von uns erhaltenen Resultate sind recht befriedigend. Sie können als Beweis dafür dienen — wenn es eines solchen Beweises noch bedarf — dass auch Salze ebenso wie nicht ionisierbare Körper sich dem Raoult'schen Gesetze unterordnen, wenn nur die Umstände richtig gewählt werden.

Der Apparat für die Bestimmung des Molekulargewichts.

In Betreff des Apparates sei auf die Zeichnung Fig. 1, Tafel I verwiesen. Das Siederohr m m m hat in seinem Haupttheile eine Weite von 2,4 cm, oben ist ein kleines Stück eines

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **2**, 4.

⁵⁾ Ann. chim. phys. **66**, 131.

etwas engeren Glasrohres zur Aufnahme des Korkes *k* aufgeschmolzen. Seine Höhe beträgt 26 cm. An seinem oberen Theile besitzt dasselbe zwei Ansatzröhren, die unter einem Winkel von etwa 45° angeschmolzen sind, eine engere *i* und eine weitere *n*. Die letztere, etwa 14—15 cm lang, trägt eine Vorrichtung, die gestatten soll, Substanz in das Innere des Siederohres gelangen zu lassen, ohne dass der Druck sich ändert, wenn er geringer ist als der atmosphärische. Zu dem Behufe ist bei *r* mit Hülfe eines durchbohrten Korkstopfens ein kurzes Stück Glasrohr eingesetzt, über dessen Ende ein dickwandiger Kautschukschlauch gezogen ist, der seinerseits durch ein einseitig zugeschmolzenes *t* geschlossen ist. In der Mitte des Kautschukschlauches befindet sich ein Schraubquetschhahn *s*.

Es hat sich bewährt, die Siedefässer, die sonst öfter während des Versuchs, namentlich aber beim nachherigen Abkühlen sprangen, unten mit einer etwa 6 cm hohen dünnen Lehm-schicht zu bekleiden. Der Siedeteller φ war in folgender Weise hergestellt. Eine Asbestplatte wurde in der Mitte mit einem runden Loche versehen, so dass das Siedefäss eben hindurchgeführt werden konnte, eine zweite mit einer Ausbiegung, die unten abgeschnitten wurde; die beiden Asbestplatten wurden auf einander und zwischen ihnen ein mit einer beutelförmigen Ausstülpung versehenes Drahtnetz durch eine genügende Anzahl von Drahtstiften festgeklemt. Auf dieser Ausstülpung ruhte das Siedefäss während des Versuches. Es war von zwei Mänteln umgeben, einem inneren *o* aus einem Auerlichtcylinder bestehenden und einem äusseren *p* aus Asbest mit Glimmerfenster. Um beide bequem gleichzeitig mit dem Untersetzen des Siedetellers von unten über das Siedefäss schieben zu können, waren sie fest mit einander verbunden. Der Cylinder sass in Durchbohrungen der Kreisscheiben einer an ihrem gewölbten Theile mit Glimmerfenster versehenen Trommel aus Asbestpappe fest. Er war während des Versuches gleichfalls oben durch einen Deckel von Asbestpappe geschlossen.

Für die Aufstellung des Siedegefässes ist ein recht kräftiges und in allen seinen Theilen fest und sicher stehendes Stativ zu verwenden.

Jene Vorrichtungen haben sich bei der in Betracht kommenden hohen Temperatur gut bewährt; sie gewährleisteten einerseits einen genügenden Schutz des Siedegefässes und andererseits war die Wärmeausstrahlung gering genug, um mit Hilfe eines grossen Teclubrenners das Wismuthchlorid bequem in genügendem Kochen erhalten zu können.

Im Siederohre befindet sich durch einen Korkstopfen befestigt der das Gefäss l tragende Theil des Luftthermometers und an diesen schliessen sich die übrigen Theile desselben an, wie es in der vorhergehenden Abhandlung des Näheren dargelegt wurde. Um das Siedegefäss mit dem dasselbe umgebenden Apparate bequem unter Lösen des Schliffes bei u abnehmen und wieder an Ort und Stelle bringen zu können, wie es für die im Nachfolgenden zu beschreibenden Operationen nothwendig ist, ist es erforderlich, das Luftthermometer in genügender Höhe über dem Arbeitstische anzubringen, was durch Aufstellen auf einer geeigneten, auf dem Tische fest aufliegenden Kiste bewirkt wurde.

Das Siedegefäss steht durch das Ansatzrohr i in aus der Zeichnung leicht ersichtlicher Weise luftdicht in Verbindung mit dem Trockenthurm b, der oben und unten mit Chlorcalcium, in der Mitte mit Natronkalk beschickt ist. Von diesem führt eine Glasröhre in einen der drei Tuben einer $2\frac{3}{4}$ Liter fassenden Woulff'schen Flasche g, die dem Druckausgleiche dient. Die beiden anderen Tuben dienen einerseits zur Verbindung mit dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Manometer und andererseits mit der Mariotte'schen Flasche f (vergl. den Schluss der vorhergehenden Abhandlung).

Der Trockenthurm h dient zum Schutze der folgenden Theile des Apparates gegen die dem siedenden Wismuthchlorid in kleiner Menge entströmenden Dämpfe. Fehlt derselbe, so

ist nach einiger Zeit das Quecksilber des Manometers angegriffen und gestattet keine exacten Druckablesungen mehr.

Von der Mariotte'schen Flasche führt die Verbindung unter Zwischenschaltung einer mit Hahn zum Einlassen von Luft versehenen Flasche zur Wasserluftpumpe.

Das Vorgehen bei den Versuchen und die Berechnung der Resultate.

Es musste in erster Linie die Aufgabe ins Auge gefasst werden, das hygroskopische und der Zersetzung durch Wasser ausgesetzte Lösungsmittel in brauchbarem Zustande in das Siedegefäß zu bringen. Es erwies sich hierfür am practischsten, das käufliche reine Wismuthchlorid (von Kahlbaum bezogen) einer erneuten Destillation zu unterwerfen und das Destillat im Siedegefäß als Vorlage aufzufangen. Da die gewöhnlichen Retorten, welche anfangs für die Destillation benutzt wurden, sich als zu wenig widerstandsfähig erwiesen, wurden später Destillirgefäße angewandt, deren Form aus der Zeichnung (r Fig. 2, Tafel II) ersichtlich ist (Durchmesser der Kugel 6 cm, Länge des oberen Theiles des Ausflussrohres 10 cm und des herabgebogenen Theiles 22 cm). Wir haben sie zuletzt aus besonders widerstandsfähigem Jenenser Glas herstellen lassen. Werden die Kugeln vorher gut mit Lehm beschlagen, so bleiben sie auch bei sehr häufiger Wiederbenutzung brauchbar.

Sollte das Siederohr als Vorlage dienen, so musste es selbstverständlich genügend vorgewärmt werden, wenn es beim Eintritt des heißen Wismuthchlorids nicht springen sollte. Aber auch das Gefäß des Luftthermometers musste in das heiße, noch flüssige Lösungsmittel eingeführt werden. Also auch hier war ein genügendes Vorwärmen erforderlich. Anfangs geschah dies mit Hülfe der Flamme; aber bei der in diesem Falle uncontrolierbaren Temperaturdifferenz sprang das Luftgefäß mehrfach. Es wurde daher ein Luftbad construirt, in welchem sowohl das übergegangene Wismuthchlorid flüssig erhalten werden konnte, als auch gleichzeitig das Thermometergefäß ein Vorwärmen auf eine geeignete Temperatur erfuhr.

Ein mit Glimmerfenster versehener cylindrischer Asbestmantel von beiläufig 26 cm Höhe und 19 cm Durchmesser wurde auf eine als Heizplatte dienende Asbestscheibe gestellt und mit einer Asbestplatte bedeckt (Fig. 2, Tafel II). Die letztere hatte drei Oeffnungen. Durch eine der Oeffnungen wurde das Siederohr eingeführt und auf die untere Asbestplatte gestellt, die mittlere diente zum Einsetzen eines Thermometers, dessen Kugel sich ungefähr in der Mitte des Behälters befand, und die dritte zum Einführen des das Gefäss tragenden Theiles des Luftthermometers, der durch geeignetes Stützen des herausragenden Stückes in seiner Lage erhalten wurde. Da es mehrmals vorkam, dass die Heizplatte während des Gebrauches des Luftbades Risse und Löcher erhielt und somit dann die Gefahr bestand, dass das Luftgefäss mit der Flamme in Berührung kommen und unbrauchbar werden konnte, war dasselbe durch ein an dem Asbestmantel mit Draht befestigtes Schutzrohr umgeben. Man erhitze durch einen untergestellten grossen Brenner auf etwa 300° und erhielt das Luftbad auf dieser Temperatur, während das Lösungsmittel in das in demselben befindliche Siedegefäss destillirt wurde.

Vor dem Einsetzen in das Luftbad wurde das Siedegefäss mit dem in demselben zu befestigenden Theile des Luftthermometers und geeigneten Verschlüssen für die Röhren i und n gewogen und sodann mit dem Lehmbeschlage versehen.

Für die Destillation wurden je etwa 170 g Wismuthchlorid in die Destillirkugeln gebracht. Es wurde erwärmt, bis das reine Chlorid zu destilliren begann, der Vorlauf sorgfältigst durch Bespülen mit der Flamme aus dem Abflussrohre entfernt und dieses erst hierauf in das Siedegefäss eingesenkt. Dabei wurde das Festwerden des Destillats im Abflussrohre durch rasche Destillation, eventuell durch Erwärmen desselben mit der Flamme verhindert. Da die Siedegefässe stets von gleicher Weite angewandt wurden, so konnte man durch das Glimmerfenster hindurch an einer am Asbestmantel angebrachten Marke erkennen, wenn eine etwa genügende Menge Lösungsmittel

übergegangen war. War dies der Fall, so wurde die Destillation unterbrochen und die Retorte entfernt. Nun warf man die als Siederleichterer dienenden, vorgewärmten Platinschnitzel in das Siedegefäß, nachdem das Gewicht derselben vorher festgestellt worden war (circa $2\frac{1}{2}$ g). Die gewöhnlich hierfür verwandten Granaten oder Glasperlen waren wegen des hohen specifischen Gewichts des Lösungsmittels unbrauchbar.

Hierauf wurde das Luftthermometergefäß in das flüssige Wismuthchlorid eingesenkt, der Kork k fest eingedrückt und das so montirte Siederohr möglichst rasch in den Apparat für die Molekulargewichtsbestimmung (Fig. 1, Tafel I) eingeschaltet. — Bei geöffnetem Hahn α des Luftthermometers wird der Schliß u nach vorherigem guten Einfetten eingedreht, das Siedegefäß in seiner Lage durch eine vorher in die richtige Stellung gebrachte Klemme unterhalb des Korkes k festgehalten, die Vorrichtung zum Eintragen der Substanz aufgesetzt und die Verbindung mit dem Trockenthurm hergestellt. Die Mäntel und der Siedeteller, beides vorgewärmt, werden über- bzw. untergeschoben und sofort die Flamme untergesetzt. Hierauf wird der Quecksilberverschluss durch Eingiessen von Quecksilber in den Napf bei u hergestellt.

Bringt man, wie es anfangs geschah, hierbei das Lösungsmittel in wieder erstarrtem Zustande zur Verwendung, so läuft man Gefahr, dass beim Wiederschmelzen das Siedegefäß springt, andererseits bietet jene Art des Vorgehens den Vortheil grosser Zeitersparniss. Dass diejenigen Theile des Luftthermometers, die der Erwärmung nicht ausgesetzt werden sollen, durch eine genügende Anzahl von Asbestschirmen geschützt wurden, ist bereits früher erwähnt. Flamme und Siedegefäß umgab ein grosser Metallschirm; es ist einleuchtend, dass bei der hohen Temperatur im Siedegefäß jedwede Zugluft unliebsame Schwankungen derselben hervorrufen und daher aufs Peinlichste ferngehalten werden musste.

Für die Molekulargewichtsbestimmung war der Siedepunkt des Wismuthchlorids bei zwei verschiedenen, nahe bei einander

liegenden Drucken festzustellen und bei dem niedrigeren die Siedeerhöhung zu messen, die durch Eintragen einer bestimmten Menge Substanz hervorgerufen wird. Als einer jener Drucke wurde der jeweilig herrschende gewählt und als zweiter ein um 11—21 mm tiefer liegender. Das Druckrohr der Mariotteschen Flasche war vor Beginn der Versuche so tief in die Schwefelsäure eingesenkt worden, dass beim Andrehen der Wasserluftpumpe die gewünschte Druckdifferenz erzeugt wurde.

Nach dem Einschalten des Siedegefässes in der oben dargelegten Weise genügte ein etwa viertelstündiges Erhitzen, um das Wismuthchlorid in lebhaftes Sieden zu versetzen. Die Flamme ist so zu reguliren, dass zwar stets kräftiges Kochen statthat, aber andererseits die Condensation der Dämpfe genügend unterhalb der Ansatzstellen der Röhren n und i eintritt. Geschieht dies nicht, so läuft man Gefahr, dass grössere Mengen Lösungsmittel sich in den Ansatzröhren fest absetzen und dass der Korkstopfen angegriffen wird und so der Unannehmlichkeit einer unbefriedigenden Bestimmung diejenige einer Erneuerung des Stopfens und somit auch des Thermometergefässes hinzutritt.

Nachdem das Wismuthchlorid eine Viertelstunde lang im Kochen erhalten worden war und während dieser Zeit durch Eindrehen der Schraube ν für ein genügendes Benetzen des Messrohres gesorgt war, wurde der Hahn α des Luftthermometers und gleichzeitig auch der mit dem Messrohr ω in Verbindung stehende grosse Ballon geschlossen, das Mikroskop vor dem U-Rohr so aufgestellt, dass das klare Bild des Quecksilbermeniskus einigermassen auf den Faden einstand und die Feineinstellung mit Hilfe der Schraube ν bewirkt. Wenn nach längerer Zeit die Quecksilberkuppe ihre Lage nicht verändert hatte, las man den Amylalkoholstand ab. Jetzt wurde durch Andrehen der Pumpe der Druck und damit auch der Siedepunkt des Lösungsmittels erniedrigt, die Schraube ν wurde zurückgedreht und der Meniskus für die nunmehrige Temperatur zur Einstellung gebracht. War Temperaturconstanz vorhanden,

so wurde der Amylalkoholstand von Neuem abgelesen. Beide Ablesungen wurden sodann bei erneuter Einstellung der Drucke controllirt; war genügende Uebereinstimmung vorhanden, so wurde das Mittel genommen, war dies nicht der Fall, so wurde eine weitere Controlle vorgenommen. Hierdurch erlangen diese für die Bestimmung des Molekulargewichts grundlegenden Messungen einen hohen Grad der Sicherheit. Sie wurden im Allgemeinen jeweilig so lange bei ein und derselben Stellung des Druckrohres der Mariotte'schen Flasche ausgeführt, bis die Untersuchungen für längere Zeit unterbrochen werden mussten. Die trotzdem auftretenden, selbstverständlich kleinen Differenzen sind auf die Aenderung der äusseren Verhältnisse, unter denen die Beobachtungen angestellt wurden, wie des Barometerstandes, des specifischen Gewichts der Flüssigkeiten u. s. w. zurückzuführen.

Den Bestimmungen der Siedetemperaturen unter den beiden verschiedenen Drucken schloss sich diejenige der Differenz der letzteren durch Ablesen des Manometers an.

Jetzt musste die Siederhöhung gemessen werden, welche durch Auflösen einer abgewogenen Menge Substanz bei dem niedrigeren der beiden Drucke hervorgerufen wird. Die zu lösenden Substanzen kamen in Pastillenform zur Verwendung, ausnahmsweise auch in Form zusammengeschmolzener Stücke. Für den wasserfreien Zustand derselben wurde peinlichst Sorge getragen. Es erschien am bequemsten, wenn auch während des Eintragens der verminderte Druck erhalten blieb. Daher wurde der für das Einführen bestimmte Tubus n des Siederohres mit der bereits oben beschriebenen Vorrichtung r st versehen. Die Substanzen wurden in bis zur Einführung verstöpselt gehaltenen Gläschen von der Form und Grösse des Röhrchens t abgewogen. Während die Pumpe im Gange blieb, wurde der Schlauch durch Schliessen des Quetschhahns s zusammengedrückt, das Röhrchen t abgenommen und durch ein anderes die Substanz enthaltendes ersetzt; durch Wiederöffnen der Klemmschraube gelangte dieselbe in das siedende Lösungsmittel. Hierbei war meistens zu-

nächst in Folge der hervorgerufenen Abkühlung ein Steigen des Quecksilbermeniskus zu beobachten, dem dann ein allmähliches Zurückgehen folgte. Die Quecksilberkuppe wurde durch Heben des Amylalkoholstandes in gleichem Maasse dem Faden nahe gebracht. Nach etwa fünf Minuten war die Temperatur constant, es wurde scharf eingestellt und der Amylalkoholstand abgelesen. Gewöhnlich wurde in gleicher Weise noch eine weitere Menge Substanz eingetragen und die Siedeerhöhung gemessen.

Der Barometerstand wurde an einem im Arbeitsraume befindlichen, mit Nonius versehenen Barometer abgelesen und auf eine etwaige Aenderung hin bei Gelegenheit der Temperaturmessungen controllirt.

Die vorbeschriebenen Operationen von dem Moment des Schliessens des Hahnes α am Luftthermometer bis zur letzten Ableseung nahmen etwa eine Zeit von $\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch.

Es wurde die Wasserluftpumpe abgestellt, die Flamme gelöscht und der Hahn α geöffnet. Nach Verlauf von etwa zehn Minuten löste man den Kork k und zog das Luftgefäss so weit empor, dass es nicht mehr in das Lösungsmittel eintauchte, um die Unbequemlichkeit des nachträglichen Herausschmelzens zu vermeiden. Nach völligem Erkalten wurde der Siedeteller und Mantel entfernt, das Siedegefäss mit dem in demselben befindlichen Theile des Luftthermometers abgenommen und der Lehmbeschlag durch Abbröckeln und Abspülen mit Wasser entfernt.

Wurde nunmehr das Gewicht des Siederohres mit Inhalt und den früher mitgewogenen Theilen festgestellt, so erhielt man nach Abzug des früher im leeren Zustande bestimmten Gewichtes und desjenigen der eingetragenen Substanz und der Platinschnitzel die Menge des Lösungsmittels⁶⁾.

⁶⁾ Wird die Wägung des Lösungsmittels alsbald nach völligem Erkalten vorgenommen, so ist für die hierbei erforderliche Genauigkeit die durch etwaige Wasseranziehung während des Abkühlens in Folge Lösen des Korkes k und Emporhebens des Thermometergefässes bewirkte Gewichtsvermehrung einflusslos.

Zur Prüfung des Apparates auf gutes Functioniren, wenn er frisch zusammengestellt oder eine Aenderung vorgenommen worden war, die dies wünschenswerth erscheinen liess, pflegten wir Molekulargewichtsbestimmungen von Baryumchlorid auszuführen, das ja leicht in reinem und wasserfreiem Zustande zugänglich ist.

Das als Lösungsmittel benutzte Wismuthchlorid wird durch Destillation in der oben dargelegten Weise alsbald für den Zweck wieder verwendbar. Da das Glas bei den hohen Temperaturen an seiner Haltbarkeit stark einbüsst, so fanden wir es als am praktischsten, nach Beendigung des Versuches den unteren, mit dem heissen Wismuthchlorid in Berührung gekommenen Theil des Siedefässes abzusprengeu und dasselbe durch Ansetzen eines neuen wieder brauchbar zu machen.

Bevor wir uns nun den Ergebnissen unserer Molekulargewichtsbestimmungen zuwenden, mögen einige Worte in Betreff der Wiedergabe der Versuchsdaten im Nachfolgenden und der Berechnung der Resultate aus denselben hier Platz finden. Eine der von uns ausgeführten Bestimmungen des Molekulargewichts von Baryumchlorid diene als Beispiel.

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
753,00	14,285	13,107	1,178	bei 753,00 mm Druck: 4,50 cm bei 741,22 mm Druck: 2,98 cm beim Eintragen v. Substanz: 2,98 cm nach dem Eintragen v. Substanz: 3,70 cm nach weit. Eintragen v. Substanz: — cm	1,52	0,8159	164,2

Das für die Beobachtungsdaten benutzte Schema enthält in der ersten Spalte den Barometerstand, in der zweiten die manometrischen Ablesungen für die Druckerniedrigung im Siedeparate, so dass also aus beiden die Drucke (im vorliegenden Falle 753,00 und 741,22 mm) folgen, unter welchen die Siedepunktbestimmungen des Lösungsmittels durch Ablesen des Amylalkoholstandes ausgeführt wurden. Diese Ablesungen (4,50 und 2,98 cm) sind in der dritten Spalte verzeichnet. In dieser finden sich ausserdem noch die gleichen Beobachtungen für die Temperatur beim Einbringen der Substanz und nach dem Eintragen (2,98 und 3,70 cm), während die Substanzmenge 0,8159 g, welche die Siedeerhöhung verursachte, in die übernächste Spalte auf gleiche Linie mit der letzteren Zahl gestellt ist. In der dazwischen liegenden Spalte finden sich endlich die Differenzen der Amylalkoholsäulen (1,52 und 0,72 cm) und in der letzten das Gewicht des angewandten Lösungsmittels (164,2 g).

Für die Berechnung des Molekulargewichts m aus diesen Daten auf Grund der in der vorhergehenden Abhandlung entwickelten Gleichung

$$m = \frac{M g \left(p_0 + E \frac{p_2 - p_0}{s_2 - s_0} \right)}{G E \frac{p_2 - p_0}{s_2 - s_0}},$$

ist also zu setzen M (Molekulargewicht des Wismuthchlorids) = 314,9, $g = 0,8159$, $p_0 = 74,122$, $E = 0,72$, $\frac{p_2 - p_0}{s_2 - s_0} = \frac{1,178}{1,52}$ und $G = 164,2$.

Da Barometer und Manometer sich in demselben Raume befanden, so braucht eine Reduction der Quecksilberhöhen auf gleiche Temperatur nicht stattzufinden.

Der Barometerstand hat bei allen unseren Versuchen in der kurzen in Frage kommenden Zeit keine messbare Veränderung erfahren. Wäre dies nicht der Fall gewesen, so würde man mit Hülfe des Bruches $\frac{s_2 - s_0}{p_2 - p_0}$ eine für kleine Aenderungen brauchbare, zwar zunächst nur für das Lösungsmittel geltende Correctur haben berechnen können, die bei den angewandten ver-

dünnten Lösungen offenbar aber auch für diese verwendbar gewesen wäre.

Resultate.

Im Nachfolgenden stellen wir die Ergebnisse unserer Untersuchung zusammen. Auf bereits vorliegende Versuche von anderer Seite zur Ermittlung der Molekulargrösse von Körpern, die auch von uns herangezogen wurden, wird an geeigneter Stelle verwiesen, dagegen auf eine Besprechung der hierbei erhaltenen Resultate nicht eingegangen werden. Unerwähnt sind Bestimmungen geblieben, die unter Benutzung von wässrigen oder erheblichere Mengen Wasser neben anderen Lösungsmitteln enthaltenden Lösungen ausgeführt sind. Noch sei bemerkt, dass für die Berechnungen im Nachfolgenden die Zahlen der letzten internationalen Atomgewichtstabelle ($O = 16$) zu Grunde gelegt sind.

Lithiumchlorid.

Von Lithiumchlorid liegen bereits eine Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen vor, die unter Benutzung verschiedener Lösungsmittel nach dem Siedeverfahren ausgeführt sind, so verwandten Beckmann⁷⁾ und Landsberger⁸⁾ hierzu die äthylalkoholische Lösung, Schlamp⁹⁾ die propylalkoholische, Andrews und Ende¹⁰⁾ die amyalkoholische und Dutoit und Friedrich¹¹⁾ eine Lösung in Aceton.

Behufs vollständiger Entwässerung des Salzes versetzten wir eine Lösung von reinem Lithiumchlorid mit reichlichen Mengen Chlorammonium, dampften ein, trockneten den Rückstand und glühten hierauf zur Verjagung des Chlorammoniums.

⁷⁾ Zeitschr. f. physik. Chem, **6**, 453.

⁸⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 450.

⁹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 279.

¹⁰⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 144.

¹¹⁾ Bull. soc. chim. **19**, 334.

Baro- meter mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siede- diff. cm	Sub- stanz g	Lö- sungs- mittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
762,3	13,685	11,585	2,100	bei 762,3 mm Druck : 3,67 cm bei 741,3 mm Druck : 1,18 cm beim Eintragen von Substanz : 1,18 cm nach dem Eintragen v. Substanz : 2,99 cm nach weit. Eintragen v. Substanz : 4,75 cm	2,49 1,81 3,57	0,3838 0,7298	132,3

	Berechnet für	Gefunden	
	LiCl	I.	II.
Molgew.	42,48	45,3	44,5

Natriumchlorid.

Wir hatten bereits Molekulargewichtsbestimmungen auf dem von uns eingeschlagenen Wege von Natriumchlorid und Kaliumchlorid ausgeführt, als die interessante Mittheilung in unsere Hände gelangte, dass es Nernst¹²⁾ gelungen ist, die Dampfdichte jener Körper festzustellen. Beide Wege führen zu dem gleichen Resultate für die Molekulargröße.

Für unsere Bestimmungen kam reinstes käufliches Salz zur Verwendung, das in Wasser gelöst und durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas wieder gefällt wurde. Es wurde zur Entwässerung gegläht.

¹²⁾ Chem. Centralbl. 1903, II, 231.

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
763,3	14,312	13,140	1,172	bei 763,3 mm Druck: 2,65 cm bei 751,58 mm Druck: 1,10 cm beim Eintragen von Substanz: 1,10 cm nach dem Eintragen v. Subst. 3,29 cm	1,55 2,19	0,6716	145,2
Berechnet für NaCl				Gefunden			
Molgew. 58,50				67,55			

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g				
	links cm	rechts cm	Diff. cm								
769,31	15,072	13,932	1,14	bei 769,31 mm Druck: 3,39 cm bei 757,91 mm Druck: 1,99 cm beim Eintragen von Substanz: 1,99 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 3,35 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 5,00 cm	1,40 1,36 3,01	0,4033 0,8690	135,6				
Berechnet NaCl				Gefunden							
Molgew. 58,50				<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">I.</td> <td style="text-align: center;">II.</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">65,0</td> <td style="text-align: center;">64,2</td> </tr> </table>				I.	II.	65,0	64,2
I.	II.										
65,0	64,2										

Kaliumchlorid.

Dass es Nernst gelungen ist, die Dampfdichte dieses Salzes zu ermitteln, wurde bereits oben erwähnt. Für unsere Versuche kam von Kahlbaum bezogenes reines Salz zur Verwendung, welches zur Entwässerung gegläht wurde.

Baro- meter mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siede- diff. cm	Sub- stanz g	Lö- sungs- mittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
777,5	13,670	11,565	2,105	bei 777,5 mm Druck: 3,45 cm bei 756,45 mm Druck: 0,97 cm beim Eintragen von Substanz: 0,97 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 2,94 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 5,83 cm	2,48 1,97 4,86	0,5950 1,4745	122,3

	Berechnet für	Gefunden	
	KCl	I.	II.
Molgew.	74,60	70,8	73,4

Rubidiumchlorid.

Auch dieses Salz wurde rein von Kahlbaum bezogen und für den Gebrauch durch schwaches Glühen getrocknet.

Baro- meter mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siede- diff. cm	Sub- stanz g	Lö- sungs- mittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
751,1	13,685	11,585	2,100	bei 751,1 mm Druck: 3,43 cm bei 730,1 mm Druck: 0,95 cm beim Eintragen von Substanz: 0,95 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 2,98 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 4,03 cm	2,48 2,03 3,08	1,1114 1,6949	133,8

	Berechnet für	Gefunden	
	RbCl	I.	II.
Molgew.	120,85	113,7	115,6

Cäsiumchlorid.

Das verwandte Cäsiumchlorid entstammte der gleichen Quelle wie das Rubidiumchlorid und wurde gleichfalls vor der Verwendung geglüht¹³⁾.

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
741,8	13,690	11,595	2,095	bei 741,8 mm Druck: 3,76 cm bei 720,85 mm Druck: 1,25 cm beim Eintragen von Substanz: 1,25 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 2,59 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 4,01 cm	2,51 1,34 2,76	1,0797 2,2886	131,3

	Berechnet für	Gefunden	
	CsCl	I.	II.
Molgew.	168,35	169,5	177,2

Calciumchlorid.

Reines Calciumchlorid wurde zur Vertreibung des Krystallwassers bei 200° getrocknet¹⁴⁾.

¹³⁾ Eine Dampfdichtebestimmung von Cäsiumchlorid nach dem V. Meyer'schen Verfahren liegt von A. Scott vor. Auch Dampfdichtebestimmungen von einer Reihe anderer Chloride sind von ihm veröffentlicht (Proc. of Royal Soc. of Edinburgh **11**, 410). Jedoch war die Ausführung seiner Versuche nicht derart, dass die Resultate als zuverlässig erachtet werden können. (Vergl. hierzu die Kritik von H. Biltz und V. Meyer, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 267.) Diese Bestimmungen sind daher in der Literatur später unberücksichtigt geblieben; auch wir wollen uns mit dem Hinweis auf jene Untersuchungen an dieser Stelle begnügen.

¹⁴⁾ Vergl. hierzu Weber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2316.

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
766,75	15,575	13,495	2,080	bei 766,75 mm Druck: 3,78 cm bei 745,95 mm Druck: 1,40 cm beim Eintragen von Substanz: 1,40 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 1,94 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 2,24 cm	2,38 0,54 0,84	0,3195 0,5006	140,55
Berechnet für CaCl ₂				Gefunden			
Molgew. 111,00				I.		II.	
				113,8		115,1	

Strontiumchlorid.

Zur Anwendung gelangte mehrfach umkrystallisirtes Salz, nachdem es bei 110° zum constanten Gewicht getrocknet worden war.

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
753,15	15,065	13,924	1,141	bei 753,15 mm Druck: 1,67 cm bei 741,74 mm Druck: 0,30 cm beim Eintragen von Substanz: 0,30 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 0,98 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 1,77 cm	1,37 0,68 1,47	0,4611 0,9969	216,9
Berechnet für SrCl ₂				Gefunden			
Molgew. 158,55				I.		II.	
				163,9		165,4	

Baryumchlorid.

Mehrfach umkrystallisiertes käuflich reines Salz wurde durch Erhitzen bei allmählicher Steigerung der Temperatur entwässert. Wie oben erwähnt, wurden Molekulargewichtsbestimmungen von Baryumchlorid ausgeführt, wenn es sich darum handelte, den verwandten Apparat auf seine Zuverlässigkeit zu prüfen. Von den in Folge dessen wiederholt mit gleichem Erfolge ausgeführten Bestimmungen mögen die folgenden hier aufgeführt werden.

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
755,1	13,685	11,585	2,10	bei 755,1 mm Druck: 6,43 cm bei 734,1 mm Druck: 4,02 cm beim Eintragen von Substanz: 4,02 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 5,63 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 6,73 cm	2,41 1,61 2,71	1,5270 2,5654	126,0
	Berechnet für			Gefunden			
	BaCl ₂			I. II.			
	Molgew. 208,3			203,5 205,7			

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
753,00	14,285	13,107	1,178	bei 753,00mm Druck: 4,50 cm bei 741,22mm Druck: 2,98 cm beim Eintragen von Substanz: 2,98 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 3,70 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 5,08 cm	1,52 0,72 2,10	0,8159 2,3739	164,2

		Berechnet für			Gefunden		
		BaCl ₂			I. II.		
Molgew.		208,3			209,4	211,9	
Barometer	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff.	Substanz	Lösungsmittel
	links	rechts	Diff.				
mm	cm	cm	cm		cm	g	g
735,6	13,650	11,565	2,085	bei 735,6 mm Druck: 5,68 cm bei 714,75 mm Druck: 3,21 cm beim Eintragen von Substanz: 3,21 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 4,20 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 5,40 cm	2,47 0,99 2,19	 1,0083 2,2477	130,8
		Berechnet für			Gefunden		
		BaCl ₂			I. II.		
Molgew.		208,3			210,0	214,6	

Zinkchlorid.

Die Molekulargröße des Zinkchlorids wurde von V. Meyer und C. Meyer¹⁵⁾ nach dem Gasverdrängungsverfahren festgestellt. Auch eine Reihe von Bestimmungen in Lösung liegen vor, so von Werner in Gemeinschaft mit Ferchland, Schmutzlow und Maiborn¹⁶⁾ unter Benutzung von Piperidin, resp. Pyridin oder Methylsulfid als Lösungsmittel, von Lespieau¹⁷⁾ in ätherischer Lösung und N. Castoro¹⁸⁾ in Urethanlösung.

Das von uns verwandte frisch destillierte, oxychloridfreie Zinkchlorid wurde bis zum Gebrauch in geschlossenen Röhren aufbewahrt und in Form von Stücken in das Lösungsmittel eingetragen, wie sie durch Zerbrechen der in einer Glasröhre erstarrten Masse des Destillats erhalten werden.

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1197.

¹⁶⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 1.

¹⁷⁾ Compt. rend. **125**, 1094.

¹⁸⁾ Gazz. chim. ital. **28**, II, 317.

Baro- meter mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siede- diff. cm	Sub- stanz g	Lö- sungs- mittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
739,25	15,568	13,485	2,083	bei 739,25 mm Druck : 3,73 cm bei 718,42 mm Druck : 1,28 cm beim Eintragen von Substanz: 1,28 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 2,47 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 3,28 cm	2,45 1,19 2,00	0,8092 1,3826	133,05

	Berechnet für	Gefunden
	ZnCl ₂	I. II.
Molgew.	136,31	137,9 141,5

Cadmiumchlorid.

Auf kryoskopische Bestimmungen von N. Castoro¹⁹⁾ in Urethanlösung sei verwiesen.

Wir haben das durch mehrfache Krystallisation gereinigte Salz für die Molekulargewichtsbestimmung durch Schmelzen vollständig entwässert.

Baro- meter mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siede- diff. cm	Sub- stanz cm	Lö- sungs- mittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
772,55	15,543	13,463	2,080	bei 772,55 mm Druck : 2,85 cm bei 751,75 mm Druck : 0,45 cm beim Eintragen von Substanz: 0,45 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 1,82 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 3,71 cm	2,40 1,37 3,26	1,1975 2,9507	139,8

¹⁹⁾ Gazz. chim. ital. **28**, II, 317.

Berechnet für				Gefunden			
CdCl ₂				I. II.			
Molgew.	183,3			173,5	183,5		
Barometer	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff.	Substanz	Lösungsmittel
	links	rechts	Diff.				
mm	cm	cm	cm		cm	g	g
751,8	15,540	13,455	2,085	bei 751,8 mm Druck: 3,39 cm bei 730,95 mm Druck: 0,94 cm beim Eintragen von Substanz: 0,94 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 2,24 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 3,08 cm	2,45 1,30 2,14	1,1660 1,9605	131,5
Berechnet für				Gefunden			
CdCl ₂				I. II.			
Molgew.	183,3			187,3	193,1		

Kupferchlorür.

Auf Versuche von V. Meyer und C. Meyer²⁰⁾ und von H. Biltz und V. Meyer²¹⁾, das Molekulargewicht des Kupferchlorürs durch Dampfdichtebestimmung nach dem Gasverdrängungsverfahren festzustellen, sei verwiesen, ferner auf Versuche von Werner²²⁾, die er gemeinschaftlich mit Schmujlw, Maiborn und Stephani ausführte, die Molekulargröße jenes Körpers nach der Siedemethode unter Benutzung von Lösungen in Pyridin, Methylsulfid und Aethylsulfid zu ermitteln.

Das für unsere Bestimmungen benutzte Kupferchlorür war von Kahlbaum bezogen. Es wurde zur vollständigen Entfernung des Chlorides mit Eisessig gründlich ausgewaschen, abgepresst und sodann getrocknet²³⁾.

²⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1116, 1283.

²¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 266.

²²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 1.

²³⁾ Rosenfeld, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 954.

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
760,05	15,575	13,480	2,095	bei 760,05 mm Druck: 3,54 cm bei 739,1 mm Druck: 1,05 cm beim Eintragen von Substanz: 1,05 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 3,61 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 5,63 cm	2,49 2,56 4,58	1,3500 2,4195	145,4
Berechnet für CuCl				Gefunden			
Molgew. 99,05				I. 103,2		II. 105,7	

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
761,45	15,585	13,495	2,090	bei 761,45 mm Druck: 4,50 cm bei 740,55 mm Druck: 2,08 cm beim Eintragen von Substanz: 2,08 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 3,12 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 4,64 cm	2,42 1,04 2,56	0,5307 1,3287	136,1
Berechnet für CuCl				Gefunden			
Molgew. 99,05				I. 102,5		II. 106,0	

Kupferchlorid.

Auch von diesem Salz liegen Bestimmungen von Werner²⁴⁾ vor, die er in Gemeinschaft mit Schmutjlow und Maiborn

²⁴⁾ Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 1.

nach dem Siedeverfahren unter Benutzung von Pyridin, resp. Methylsulfid als Lösungsmittel ausgeführt hat, ferner ist von Castoro²⁵⁾ das Molekulargewicht kryoskopisch in Urethanlösung ermittelt.

Wir haben das benutzte Salz nach der Reinigung durch mehrfaches Umkrystallisiren durch Erhitzen im Chlorströme entwässert. Die Lösung desselben in Wismuthchlorid besitzt eine rothbraune Farbe. Der nach Vollendung der Molekulargewichtsbestimmung im Siedefäß deutlich wahrnehmbare Chlorgeruch weist auf die Zersetzung eines Antheils in Kupferchlorür und Chlor hin; jedoch ist dieser nur gering und die Bestimmung wird dadurch nicht sehr erheblich beeinflusst.

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
752,5	15,065	13,925	1,140	bei 752,5 mm Druck: 3,53 cm bei 741,1 mm Druck: 2,17 cm beim Eintragen von Substanz: 2,17 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 3,48 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 4,38 cm	1,36 1,31 2,21	0,7487 1,2619	128,4
Berechnet für CuCl ₂				Gefunden			
Molgew.	134,51			I. II.			
				125,8 127,2			

Silberchlorid.

Auf die Resultate einer von H. Biltz und V. Meyer²⁶⁾ bei 1735⁰ ausgeführten Dampfdichtebestimmung sei verwiesen,

²⁵⁾ Gazz. chim. ital. **28**, II, 317.

²⁶⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 267.

ebenso auf diejenigen der Molekulargewichtsbestimmung in Piperidinlösung von Werner und Ferchland²⁷⁾.

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
748,55	15,568	13,483	2,085	bei 748,55 mm Druck: 3,88 cm bei 727,7 mm Druck: 1,40 cm beim Eintragen von Substanz: 1,40 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 2,92 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 4,70 cm	2,48 1,52 3,30	0,8503 1,7829	104,52

	Berechnet für	Gefunden	
	AgCl	I.	II.
Molgew.	143,39	148,4	146,2

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
738,1	15,571	13,475	2,096	bei 738,1 mm Druck: 5,13 cm bei 717,14 mm Druck: 2,70 cm beim Eintragen von Substanz: 2,70 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 4,69 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 6,82 cm	2,43 1,99 4,12	1,1982 2,5093	114,6

	Berechnet für	Gefunden	
	AgCl	I.	II.
Molgew.	143,39	140,8	145,9

²⁷⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 1.

Bleichlorid.

Roscoe²⁸⁾ hat die Dampfdichte des Chlorbleis bei einer über 1000⁰ liegenden Temperatur festgestellt.

Für die nachstehenden Versuche wurde frisch gefälltes Bleichlorid mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirt, so- dann getrocknet und schliesslich zum Schmelzen erhitzt.

Baro- meter mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siede- diff. cm	Sub- stanz g	Lö- sungs- mittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
741,85	15,563	13,470	2,095	bei 741,85 mm Druck: 3,72 cm bei 720,9 mm Druck: 1,28 cm beim Eintragen von Substanz: 1,28 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 2,28 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 3,19 cm	2,44 1,00 1,91	1,2304 2,4146	119,6
Berechnet für PbCl ₂				Gefunden			
Molgew. 277,82				I. 275,2		II. 285,8	

Baro- meter mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siede- diff. cm	Sub- stanz g	Lö- sungs- mittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
745,55	15,560	13,495	2,075	bei 745,55 mm Druck: 4,68 cm bei 724,8 mm Druck: 2,20 cm beim Eintragen von Substanz: 2,20 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 3,25 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 3,95 cm	2,48 1,05 1,75	1,4110 2,3822	132,6

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **II**, 1196.

	Berechnet für	Gefunden	
	PbCl ₂	I.	II.
Molgew.	277,82	279,8	285,7

Manganchlorür.

Castoro²⁹⁾ hat das Molekulargewicht des Manganchlorürs in Urethanlösung auf kryoskopischem Wege ermittelt.

Das für unsere Bestimmungen benutzte Salz war durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt und durch Erhitzen im Salzsäureströme entwässert.

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
754,9	15,085	13,945	1,140	bei 754,9 mm Druck: 1,89 cm bei 743,5 mm Druck: 0,48 cm beim Eintragen von Substanz: 0,48 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 1,35 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 2,63 cm	1,41	0,6255	156,4
					2,15	1,4728	

	Berechnet für	Gefunden	
	MnCl ₂	I.	II.
Molgew.	125,91	134,4	129,8

Eisenchlorür.

Es sei auf Versuche von V. Meyer³⁰⁾ verwiesen, das Molekulargewicht des Eisenchlorürs nach dem Gasverdrängungsverfahren festzustellen, und weiter auf diejenigen von Nilson und Pettersson³¹⁾, welche nach der gleichen Methode ausgeführt wurden und zur Formel FeCl₂ für den Körper führten.

²⁹⁾ Gazz. chim. ital. **28**, II, 317.

³⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1335.

³¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 671.

Ferner liegen ebullioskopische Bestimmungen in Pyridinlösung von Werner und Schmajlow³²⁾ vor.

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
770,07	15,550	13,470	2,08	bei 777,07 mm Druck: 4,76 cm bei 749,27 mm Druck: 2,31 cm beim Eintragen von Substanz: 2,31 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 3,90 cm	2,45 1,59	 1,0470	142,9

Berechnet für	Gefunden
FeCl ₂	
Molgew. 126,79	130,4

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
758,8	15,575	13,485	2,090	bei 758,8 mm Druck: 4,44 cm bei 737,9 mm Druck: 1,99 cm beim Eintragen von Substanz: 1,99 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 3,08 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 3,56 cm	2,45 1,09 1,57	 0,6326 0,9426	129,5

Berechnet für	Gefunden
FeCl ₂	I. II.
Molgew. 126,79	123,6 128,6

³²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 1.

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
769,55	15,550	13,465	2,085	bei 769,55 mm Druck: 3,12 cm bei 748,70 mm Druck: 0,71 cm beim Eintragen von Substanz: 0,71 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 1,92 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 3,44 cm	2,41 1,21 2,73	0,8445 1,9617	163,21

	Berechnet für	Gefunden	
	FeCl ₂	I.	II.
Molgew.	126,79	118,1	123,8

Kobaltchlorür.

Von Kobaltchlorür liegen bereits mehrere Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung vor; so von Werner und Ferchland³³⁾ nach dem Siedeverfahren unter Benutzung von Piperidin als Lösungsmittel, von Werner und Schmutjlow³³⁾ nach demselben Verfahren unter Verwendung von Pyridinlösungen und weiter von Castoro³⁴⁾ nach der Gefriermethode unter Anwendung von Urethan als Lösungsmittel.

Für unsere Versuche wurde reines krystallisiertes Kobaltchlorür bei 140° im Chlorstrome entwässert. Die Lösung des Salzes in Wismuthchlorid besitzt eine grünliche Farbe.

³³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 1.

³⁴⁾ Gazz. chim. ital. **28**, II, 317.

Baro- meter mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siede- diff. cm	Sub- stanz g	Lö- sungs- mittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
760,5	15,075	13,925	1,150	bei 760,5 mm Druck: 3,32 cm bei 749,0 mm Druck: 1,90 cm beim Eintragen von Substanz: 1,90 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 2,94 cm nach weiter. Eintrag. v. Subst.: 3,51 cm	1,42 1,04 1,61	0,6104 0,9317	135,5

	Berechnet für	Gefunden	
	CoCl ₂	I.	II.
Molgew.	129,91	127,6	124,9

Palladiumchlorür.

Reines Palladium wurde mit concentrirter Salzsäure über-
gossen und durch Einleiten von Chlor in Lösung gebracht. Diese
wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand auf 200° erhitzt.
Wir überzeugten uns durch die Analyse, dass ein genügend reines
Salz vorlag. Es löste sich in Wismuthchlorid mit brauner Farbe.

Baro- meter mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siede- diff. cm	Sub- stanz g	Lö- sungs- mittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
732,0	13,695	11,585	2,110	bei 732,0 mm Druck: 3,81 cm bei 710,9 mm Druck: 1,40 cm beim Eintragen von Substanz: 1,40 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 1,95 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 2,71 cm	2,41 0,55 1,31	0,4389 1,0850	125,0

Berechnet für		Gefunden	
PdCl ₂		I.	II.
Molgew.	177,4	164,4	172,1

Platinchlorür.

Das angewandte Platinchlorür war von Kahlbaum bezogen. Wir überzeugten uns durch die Analyse von seiner Reinheit. Das Salz löst sich in Wismuthchlorid mit brauner Farbe.

Barometer mm	Manometer			Amylalkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
772,5	13,665	11,565	2,100	bei 772,5 mm Druck: 4,65 cm bei 751,5 mm Druck: 2,20 cm beim Eintragen von Substanz: 2,20 cm nach dem Eintragen v. Subst.: 2,98 cm nach weit. Eintragen v. Subst.: 4,28 cm	2,45 0,78 2,08	0,9701 2,5691	133,85
		Berechnet für		Gefunden			
		PtCl ₂		I. II.			
Molgew.	265,71		258,8 260,8				

Der besseren Uebersicht wegen seien die von uns gefundenen Werthe für das Molekulargewicht nochmals zusammen- und den berechneten gegenübergestellt.

	Berechnetes Molgew.	Gefundenes Molgew.	
		I.	II.
Lithiumchlorid, LiCl	42,48	45,3	44,5
Natriumchlorid, NaCl	58,50	67,55	—
Natriumchlorid, NaCl	58,50	65,0	64,2
Kaliumchlorid, KCl	74,60	70,8	73,4
Rubidiumchlorid, RbCl	120,85	113,7	115,6
Cäsiumchlorid, CsCl	168,35	169,5	177,2
Calciumchlorid, CaCl ₂	111,0	113,8	115,1
Strontiumchlorid, SrCl ₂	158,55	163,9	165,4
Baryumchlorid, BaCl ₂	208,3	203,5	205,7
Baryumchlorid, BaCl ₂	208,3	209,4	211,9
Baryumchlorid, BaCl ₂	208,3	210,0	214,6
Zinkchlorid, ZnCl ₂	136,31	137,9	141,5
Cadmiumchlorid, CdCl ₂	183,3	173,5	183,5
Cadmiumchlorid, CdCl ₂	183,3	187,3	193,1
Kupferchlorür, CuCl	99,05	103,2	105,7
Kupferchlorür, CuCl	99,05	102,5	106,0
Kupferchlorid, CuCl ₂	134,51	125,8	127,2
Silberchlorid, AgCl	143,39	148,4	146,2
Silberchlorid, AgCl	143,39	140,8	145,9
Bleichlorid, PbCl ₂	277,82	279,8	285,7
Bleichlorid, PbCl ₂	277,82	275,2	285,8
Manganchlorür, MnCl ₂	125,91	134,4	129,8
Eisenchlorür, FeCl ₂	126,79	130,4	—
Eisenchlorür, FeCl ₂	126,79	123,6	128,6
Eisenchlorür, FeCl ₂	126,79	118,1	123,8
Kobaltchlorür, CoCl ₂	129,91	127,6	124,9
Palladiumchlorür, PdCl ₂	177,4	164,4	172,1
Platinchlorür ³⁵⁾ , PtCl ₂	265,71	258,8	260,8

Unter diesen Körpern findet sich eine Anzahl, deren normales Molekulargewicht bereits durch Dampfdichtebestimmung endgültig festgestellt ist; der von uns eingeschlagene Weg

³⁵⁾ Wir haben auch einige Versuche ausgeführt, das Molekulargewicht des Goldchlorürs festzustellen, wenngleich wir uns von vornherein sagen mussten, dass einigermassen übereinstimmende Werthe in Anbetracht der Natur dieses Körpers nicht zu erwarten waren. Wir wollen unsere Resultate hier nicht wiedergeben, jedoch nicht zu bemerken unterlassen, dass sie trotzdem kaum eine andere Deutung zulassen, als dass dem Goldchlorür die Formel AuCl zukommt.

führt für diese zu den gleichen Resultaten. Offenbar sind auch die übrigen von uns erschlossenen Molekulargrößen mit jenen auf eine Linie zu stellen, d. h. als normale zu betrachten.

Bei Annahme der zur Zeit üblichen Atomgrößen enthalten alle jene Chloride ausnahmslos nur ein Atom Metall im Molekül.

Nun vermag aber bei einer Reihe dieser Verbindungen der metallische Bestandtheil eine höhere Valenz zu bethätigen, als es in den der Molekulargewichtsbestimmung unterworfenen Körpern der Fall ist. Trotzdem bilden diese keine Ausnahme in jener Hinsicht, sie enthalten gleichfalls nur ein Atom Metall im Molekül. Das Gleiche ist durch Dampfdichtebestimmung bei einigen weiteren Chloriden, die unzweifelhaft zu den sogenannten „ungesättigten“ zu rechnen sind, wie Thalliumchlorür³⁶⁾, Zinnchlorür³⁷⁾, Galliumchlorür³⁸⁾, Indiummono- und dichlorid³⁹⁾ nachgewiesen. Es finden sich darunter solche, die noch eine paare und solche, die noch eine unpaare Anzahl von Halogenatomen aufzunehmen vermögen, so dass auch die Ansicht nicht mehr aufrecht zu erhalten ist, dass nur die Moleküle derjenigen ein Atom Metall enthalten können, in denen eine paare Anzahl von Affinitäts-einheiten ungesättigt bleibt, eine Ansicht, die übrigens bereits widerlegt war, als Nilson und Pettersson nachgewiesen hatten, dass dem Galliumchlorür und dem Indiumdichlorid die Formeln GaCl_2 und InCl_2 zukommen. Man wird nunmehr mit genügender Sicherheit den Schluss ziehen dürfen, dass Doppelmetallatome, also Metallatome gleicher Art, welche im Sinne der gewöhnlichen Valenztheorie mit einander verbunden sind in Molekülen von Verbindungen, wenigstens den salzartigen, nicht vorkommen. Wenn Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung oder durch Ermittlung der Dampfdichte zu höheren

³⁶⁾ Roscoe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1196.

³⁷⁾ Rieth, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 668; H. Biltz und V. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 184.

³⁸⁾ Nilson und Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 668.

³⁹⁾ Nilson und Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 662.

Werthen führen als dem entspricht, so ist dies auf zwischen Molekül und Molekül wirkende associirende Kräfte zurückzuführen, wie dies ja auch häufig bei organischen Körpern, deren normale Molekulargrösse unzweifelhaft feststeht, beobachtet wurde, also z. B. dem Verhalten der Benzoëssäure in Benzol-lösung, der Essigsäure bei nicht zu hohen Temperaturen zu vergleichen. Interessant sind in dieser Hinsicht die vorliegenden Beobachtungen beim Kupferchlorür. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes bei 1560° führt nach Untersuchungen von V. Meyer und C. Meyer⁴⁰⁾ zu einem der Formel Cu_2Cl_2 (6,83) entsprechenden Werthe (gefunden 6,93) und die Erhöhung der Temperatur auf 1692° bewirkt nach H. Biltz und V. Meyer⁴¹⁾ nur eine geringe Abnahme (gefunden 6,60 und 6,44). Dagegen führen unsere Molekulargewichtsbestimmungen in siedender Wismuthchloridlösung exact zur Formel CuCl , also bei einer Temperatur von 447° , und diese Temperatur ist eben hinreichend, wie unsere Beobachtungen bei den Bestimmungen des Molekulargewichts von Kupferchlorid unter denselben Bedingungen zeigen, um unter den obwaltenden Umständen bereits einen Uebergang des Kupferchlorids in das Chlorür durch Chlorabspaltung zu bewirken.

Offenbar im Hinblick auf die Thatsache, dass es durch Dampfdichtebestimmung bei hoher Temperatur gelungen war, für einige der sogenannten ungesättigten Chloride festzustellen, dass deren Molekül nur ein Atom Metall enthält, vermuthete bereits V. Meyer, wie man aus seinen Abhandlungen schliessen darf, dass dies bei allen jenen Körpern der Fall sei, wenn er sich auch nicht direct in diesem Sinne geäußert hat. Auch werde nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass Werner⁴²⁾ sich dahin ausgesprochen hat, dass in den Salzen eine Bindung zwischen Metallatomen gleicher Art nicht anzunehmen sei.

⁴⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1283.

⁴¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 266.

⁴²⁾ Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 40.

Die Atome der Elemente metallischen Charakters besitzen sonach in den salzartigen Verbindungen nicht die Tendenz, sich nach Art der Kohlenstoffatome zu kettenförmigen Gebilden aneinander zu lagern. Aber auch in den nichtionisirbaren Verbindungen der Metalle ist dieselbe offenbar nicht vorhanden, oder doch sehr gering. Die zahlreichen Untersuchungen der metallorganischen Verbindungen haben nur einen einzigen Körper zu Tage gefördert, in welchem eine solche Kette anzunehmen ist, und in diesem Falle handelt es sich um ein Derivat des sich in seinem vierwerthigen Zustande den nichtmetallischen Elementen anschliessenden Zinns — dem sogenannten Zinntriäthyl ist auf Grund einer von Ladenburg⁴³⁾ ausgeführten Dampfdichtebestimmung die Formel $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ zu ertheilen⁴⁴⁾. Aber auch hier kann die Bindung der Metallatome sehr leicht durch die verschiedensten Mittel wieder gesprengt werden. Nun haben aber andererseits die Dampfdichtebestimmungen der metallischen Elemente, soweit solche ausführbar waren, gezeigt, dass deren Moleküle einatomig sind, und zu dem gleichen Schluss führen für diese Elemente nach anderem Verfahren in neuerer Zeit bewirkte Molekulargewichtsbestimmungen. Dies scheint mir für einen Zusammenhang beider Erscheinungen, für die gleiche Ursache zu sprechen, welche einerseits die Elemente zur Bildung von Molekülen befähigt, die aus einer Anzahl von Atomen bestehen und andererseits zur Bildung von Verbindungen mit kettenförmiger Aneinanderlagerung gleichartiger Atome nach Art des Kohlenstoffs, so dass vermuthlich nur diejenigen Elemente solche Verbindungen — wenigstens beständigere — bilden können, deren Molekül bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Anzahl von Atomen besteht.

Oben ist bereits erwähnt, dass die nach dem Gasverdrängungsverfahren bestimmte Dichte des Kupferchlorürs

⁴³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 355.

⁴⁴⁾ Die Beobachtungen von Klippel und Löwig, welche Bleitrialkyle erhalten zu haben glaubten, haben sich nach Untersuchungen von Ghira (Jahresbericht 1894, 1252) als unrichtig herausgestellt.

selbst gegen 1700° noch einen Werth besitzt, der nur unerheblich von dem der Formel Cu_2Cl_2 entsprechenden abweicht, während die normale Molekulargrösse der Formel CuCl entspricht. Dieser Befund hat — wenn die Angabe von Carnelley und Williams⁴⁵⁾, dass der Siedepunkt des Kupferchlorürs zwischen 954° und 1032° liege, sich als richtig erweisen sollte — insofern etwas Besonderes, als hier das Temperaturgebiet, innerhalb dessen der Dampf eine anomale Dichte besitzt, ganz besonders gross ist. Im Uebrigen aber zeigen eine ganze Reihe von Metallchloriden ein analoges Verhalten, so das Berylliumchlorid⁴⁶⁾, Aluminiumchlorid⁴⁷⁾, Galliumchlorid⁴⁸⁾, Indiumtrichlorid⁴⁹⁾, Indiumdichlorid⁵⁰⁾, Zinnchlorür⁵¹⁾, Chromchlorid⁵²⁾, Chromchlorür⁵³⁾, Eisenchlorür⁵⁴⁾, Eisenchlorid⁵⁵⁾ und Silberchlorid⁵⁶⁾. Andererseits zeigt sich die Dampfdichte bereits wenig oberhalb des Siedepunktes ange-

⁴⁵⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen 2. Aufl., 149.

⁴⁶⁾ Nilson und Pettersson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 994.

⁴⁷⁾ Deville und Troost, Compt. rend. **45**, 821; Nilson und Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 459; Friedel und Crafts, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 564 Ref.; Nilson und Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 206.

⁴⁸⁾ Lecoq de Boisbaudran, Friedel und Crafts, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 580 Ref.; Nilson und Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 666

⁴⁹⁾ Nilson und Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 661; V. und C. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 612; H. Biltz, ebenda **21**, 2770.

⁵⁰⁾ Nilson und Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 663.

⁵¹⁾ H. Biltz und Victor Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 192.

⁵²⁾ Nilson und Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 673.

⁵³⁾ Nilson und Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 674.

⁵⁴⁾ Victor Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1337; Nilson und Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 672.

⁵⁵⁾ Grünewald und Victor Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 687; Friedel und Crafts, ebenda **21**, 579 Ref.; H. Biltz, ebenda **21**, 2771.

⁵⁶⁾ H. Biltz und Victor Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 268.

nähert normal bei Wismuthchlorid⁵⁷⁾, Zinnchlorid⁵⁸⁾, Titanchlorid⁵⁹⁾, Wolframbhexachlorid⁶⁰⁾ und wohl auch bei Quecksilberchlorid⁶¹⁾.

Soweit im Uebrigen Dampfdichtebestimmungen von Metallchloriden vorliegen, sind sie für ein Urtheil in gedachter Hinsicht nicht verwerthbar, da sie bei einer vom Siedepunkte weit abliegenden Temperatur ausgeführt wurden.

Als Nilson und Pettersson⁶²⁾ zum ersten Male einen Fall der erstgedachten Art bei Berylliumchlorid auffanden, dessen nach dem Gasverdrängungsverfahren ermittelte Dampfdichte bei den niedrigsten der von ihnen angewandten Temperaturen (490°) fast das Zweieinhalbfache des der Formel BeCl_2 entsprechenden Werthes betrug und sich erst sehr allmählich mit Steigerung der Temperatur erniedrigte, um von etwa 686° ab constant und mit jener Formel in Einklang stehend zu werden, haben sie bereits dieses Verhalten mit demjenigen der Ameisensäure und Essigsäure in Analogie gestellt. In der That wird man annehmen dürfen, dass jene oben in erster Reihe aufgeführten Chloride zu den associirenden Körpern gehören, deren Associationsvermögen wie das der Essigsäure (Ramsay und Shields, Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 443) auch noch im Dampfzustande sich geltend macht. Dabei kann, wie man aus dem Beispiel des Berylliumchlorids ersieht, der Associationsgrad selbst im Dampfzustande noch ein recht hoher sein. Die Befähigung, Molekülcomplexe zu bilden, deren Grösse von der Temperatur u. s. w. abhängig ist, scheint sehr vielen Metallchloriden eigen zu sein. Die Kennt-

⁵⁷⁾ Jacquelin, Ann. chim. phys. **66**, 131.

⁵⁸⁾ Dumas, Ann. chim. phys. **33**, 385.

⁵⁹⁾ Dumas, Ann. chim. phys. **33**, 388.

⁶⁰⁾ Roscoe, Lehrbuch von Roscoe-Schorlemmer, 1. Aufl., Band II, 602.

⁶¹⁾ Leider habe ich die betreffende Abhandlung Mitscherlich's nicht auffinden können.

⁶²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 994.

niss des Associationsgrades für den flüssigen Zustand würde sicherlich auf manche Thatsache Licht werfen. Eine auffällige, mehrfach bei Metallchloriden vorkommende, in einer sehr bedeutenden Abnahme der Siedetemperatur beim Uebergange chlorärmerer Körper in chlorreichere bestehende Erscheinung lässt sich bereits jetzt in einem Falle, demjenigen des Zinns, mit einer Abnahme des Associationsgrades in Beziehung bringen. Das bei 606° siedende Zinnchlorür liefert durch Chloraufnahme das schon bei 114° siedende Zinnchlorid — das Zinnchlorür ist ein associirender Körper, das Zinnchlorid ist es kaum, jedenfalls in Dampfform nicht.

Man wird wohl die Erklärung für die analogen Fälle — das sehr hochsiedende Eisenchlorür liefert durch Chloraufnahme das bei $280\text{--}285^{\circ}$ kochende Eisenchlorid, das bei 535° siedende Galliumchlorür ebenso das Galliumchlorid, dessen Kochpunkt bei $215\text{--}220^{\circ}$ liegt — in der gleichen Ursache, einer Abnahme des Associationsgrades suchen dürfen, wengleich auch Eisenchlorid und Galliumchlorid noch associirende Körper sind (siehe oben).

L. R.

Das Molekulargewicht des Wismuthphosphats;

von *L. Rügheimer* und *E. Rudolfi*.

Bei den in der vorhergehenden Abhandlung dargelegten Untersuchungen besaßen Lösungsmittel und gelöster Körper das gleiche Anion. Wir haben die beschriebene Methode ausserdem unter Benutzung desselben Lösungsmittels noch zu verwenden gesucht, um das Molekulargewicht des Wismuthphosphats experimentell festzustellen; so dass also in diesem Falle für Lösungsmittel und gelösten Körper das Kation das gleiche war.

Das Wismuthphosphat haben wir nach de Schulten¹⁾ dargestellt durch langsames Eintropfenlassen von Wasser

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] **29**, 720.