

ÜBER EINE METHODE, DIE DICHTE LUFTEMPFINDLICHER REAKTIONSPRODUKTE ZU BESTIMMEN

VON PROF. DR. FRITZ EPHRAIM

(ὕποβληθεῖσα ὑπὸ τοῦ κ. Α. Βουρνάζου)

Gemeinsam mit Herrn R. Bloch habe ich die Frage zu beantworten gesucht, ob die bei der Vereinigung von Atomen zu Molekülen sich vollziehende Kontraktion auf Rechnung der *äusseren* Teile des Atoms, also seiner Valenzelektronenschale, zu setzen sei, oder ob auch die *inneren* Elektronenschalen bei der Kontraktion in Mitleidenschaft gezogen werden. Wir suchten diese Frage dadurch zu lösen, dass wir einerseits die bei der Verbindungsbildung erfolgende Volumkontraktion als Ganzes durch *pyknometrische* Dichtebestimmungen feststellten, über die in dieser Arbeit berichtet wird, zweitens durch *Spektraluntersuchungen* ermittelten, ob die Längen von Lichtwellen, die ihren Ursprung im *Innern* des Atoms haben, eine *Verkürzung* erfuhren, wenn das Molekül unter Volumverminderung aus seinen Komponenten entstand, und ob diese Verkürzung zur Grösse der gesamten Volumverminderung in irgend einer Beziehung stand.

Ein geeignetes Versuchsmaterial fanden wir in den *Ammoniakaten der Salze seltener Erden*. Die «bunten» Erdsalze verdanken ihre Färbung wahrscheinlich Elektronensprüngen, die sich, gemäss der *Bohr'schen* Theorie von den defekten Elektronenschalen, im Innern der Atome vollziehen. Hier ist also die Farbänderung ein direkter Maassstab für die Volumänderung der inneren Atomteile. Die Ammoniakate der Erdchloride bestätigten unsere Hypothese vom Farbursprung dieser Salze insofern, als ihre Farben von denjenigen der ammoniakfreien Salze nicht sichtbar verschieden waren, während doch sonst die Ammoniakate gefärbter Salze wesentlich andere Färbungen aufweisen, als die Grundsalze. Die Ammoniak-anlagerung erfolgt jedenfalls am *äusseren* Elektronenmantel des Atoms und wenn die Färbung von diesem abhängt, so wird Ammoniak-anlagerung die Farbe beträchtlich ändern. Rührt aber die Farbe von den *inneren* Atomteilen her, so wird die Änderung sich nur durch feinere Spektraluntersuchungen erkennen lassen, weil die Wirkung des Ammoniaks in der Tiefe des Atoms nur gering ist.

¹ FRITZ EPHRAIM. — Μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ εἰδικοῦ βάρους εὐαισθητῶν ἐν τῷ ἀέρι προϋόντων ἀντιδράσεως.

Wir haben nun festgestellt, dass die Chloride der seltenen Erden eine ganze Reihe von Ammoniakaten bilden, z. B. solche mit acht, fünf, drei, zwei und einem Molekül Ammoniak pro Salzmolekül. Deren Reflexionspektren zeigen in der Tat, wie wir an anderer Stelle mitteilen, die erwarteten Verschiedenheiten und es handelte sich nun darum, diese mit der *Dichte* der Salze in Beziehung zu bringen.

Über diese Dichtebestimmungen soll hier berichtet werden. Sie sind mit so grossen Schwierigkeiten verbunden, dass es besonderer, neuer Methoden bedurfte, sie auszuführen. Die Verbindungen sind nämlich zum Teil derart hygroskopisch, dass an ein Einfüllen in ein Pyknometer bei Luftzutritt nicht gedacht werden kann. Andererseits sind sie derart feinpulverig und staubartig, dass ein Absaugen anhaftender Gase, wie es für Dichtebestimmungen notwendig ist, kaum möglich erscheint, zumal ja beim Absaugen gleichzeitig Ammoniak abgegeben werden würde, wodurch sich die Zusammensetzung der Körper ändern würde.

Die Aufgabe konnte daher nur in der Weise gelöst werden, dass die Verbindung im Pyknometer selbst hergestellt wurde, dass dann ihre Dichte bestimmt wurde, und dass nun an der gleichen Substanz erneute chemische Änderung und abermalige Dichtebestimmung *ohne Entfernung aus dem Apparat* vorgenommen wurde. Es handelte sich in unserm Falle darum,

erstens das wasserfreie Salz durch Behandeln des wasserhaltigen im Salzsäurestrom bei 600° im Pyknometer herzustellen und dessen Dichte zu messen;

zweitens das Ammoniakat mit acht Ammoniakmolekülen aus diesem Salz *nach* der Dichtebestimmung zu bereiten und seine Dichte abermals zu messen;

drittens dies Salz zum Pentammin, dann zum Triammin u.s.w. abzubauen, stets ohne Entfernung aus dem Pyknometer und mit dazwischenliegender Dichtebestimmung.

Dies war nur möglich, wenn es gelang, die zur Bestimmung gebrauchte Pyknometerflüssigkeit restlos zu entfernen, ohne dass dabei die Substanz entfernt oder chemisch angegriffen wurde. Als Flüssigkeit konnte also nur solche mit sehr niedrigem Siedepunkt gebraucht werden, die sich noch weit unterhalb der Zersetzungstemperatur des höchsten Ammoniakates absieden liess; sie durfte ferner kein Lösungsvermögen für das Ammoniakat

haben und durfte drittens auch keines für Ammoniak besitzen, wenigstens nicht in grösserem Umfange. Eine solche, sehr geeignete Flüssigkeit fanden wir im **Pentan**, welches bei 36° siedet, während die Zersetzungstemperatur der Oktamine zu 70° gefunden wurde. Wir ermittelten, dass dieses Pentan zwar im Stande ist, bei Zimmertemperatur 1,5% Ammoniak zu lösen, dass sich dabei aber—und dies war ein sehr glückliches Zusammentreffen,—seine Dichte nicht merkbar ändert.

Die Versuchsanordnung war nun die folgende:

Das Pyknometer hat die in Fig. 1. wiedergegebene Form. Es besteht aus einem etwa 30 ccm enthaltenden Gefäss, **a** das einen aussen sowie innen mit Schliff versehenen Hals besitzt. Um den Hals zieht sich ein Glaskragen **b**, der etwas Quecksilber enthält und ferner kann eine Kappe **c** so auf den Hals aufgesetzt werden, dass sie den Pyknometerinhalt mit Hilfe der Quecksilberdichtung völlig vor Luft schützt. Diese Anordnung ist notwendig, um das Verdunsten des Pentans, das auch durch gute Schliffe hindurch bei langer Dauer des Versuches leicht stattfinden kann, zu verhindern. Das Pyknometer trägt weiterhin im inneren Halsschliff einen Stopfen **d**, der eine Kapillare enthält.

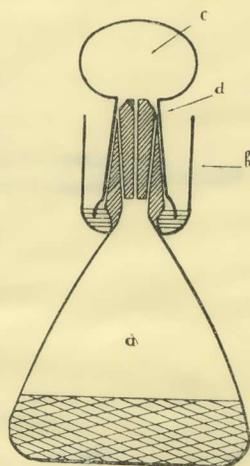


Fig. 1.

Als Beispiel für die Anwendbarkeit unserer Methode sei hier die Bestimmung der Dichte des *Praseodymchlorids* und seiner Ammoniakate mitgeteilt:

Wasserhaltiges Praseodymchlorid wird zuerst bei 200° so weit als möglich entwässert und dann in das Pyknometer eingefüllt. Hierin wird es in der kürzlich von uns beschriebenen Weise entwässert und nunmehr wird der Aufsatz Fig. 2. auf das Pyknometer aufgesetzt. Durch diesen Aufsatz kann von **a** aus Ammoniakgas in das Pyknometer geleitet werden, das nach Passieren des Einleitungsrohrs in das untere Gefäss dringt und sich an das Salz anlagert. Die Luft entweicht durch das Ventil **b**, das bei **c** ein Löchlein trägt, welches je nach der Lage in dem Gummischlauch **d** entweder verschlossen ist, sodass die Passage zur Aussenluft abgesperrt ist, oder nach Herausziehen des Ventils den Ammoniak- und Luftdurchtritt erlaubt. Will man feststellen, ob die Ver-

bindung bereits gänzlich mit Ammoniak gesättigt ist, so schiebt man das Ventil zu und bringt das Pyknometer auf die Wage. Nimmt es bei erneutem Durchleiten von Ammoniak an Gewicht nicht mehr zu, so ist das Ammoniakat fertig gebildet.

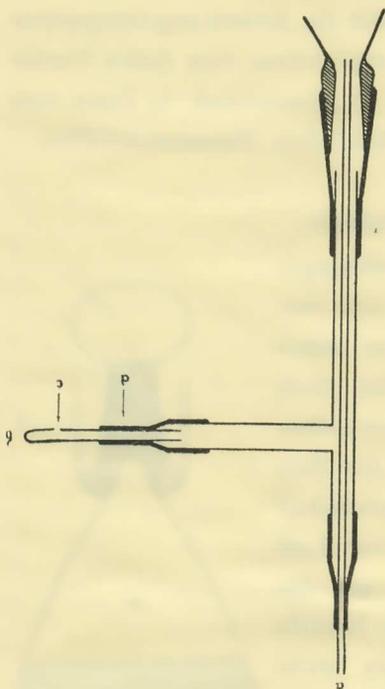


Fig. 2.

Man kennt nun das Gewicht des leeren Pyknometers, seinen Wasserwert, der in unserem Falle bei 4° 35,4320 g betrug, das Gewicht des eingewogenen, wasserfreien Praseodymchlorids, dasjenige seines Oktammins (5,4585 g), und schliesslich wurde die Dichte unseres Pentans zu 0,6249 g ermittelt. Alle Dichtebestimmungen wurden bei 25° vorgenommen. Man füllt nun aus einer Spritzflasche mittels einer Druckvorrichtung Pentan in das Gefäss und verschliesst es mit dem Kapillarstopfen. Damit kein Pentan auf das Quecksilber läuft, wird der Kragen mit einem Wattering bedeckt. Zur Austreibung anhaftender Gase wird dann das Pentan kurze Zeit zum

Sieden erhitzt, dann abgekühlt und nunmehr bis zum Rande mit Pentan nachgefüllt. Nach Füllung des Gefässes bei niedrigerer Temperatur wird dann die Kappe aufgesetzt und eine halbe Stunde auf 25° erhitzt. Das dabei überlaufende Pentan kann durch Abwischen der abgenommenen Kappe nach Bedeckung der Kapillare mit einem Glasplättchen leicht entfernt werden. Nunmehr wird gewogen.

Nachdem so die Dichte des Oktammins bestimmt ist, wird ein gewisser Teil des Pentans, der über der Substanz steht, abgehert. Der Rest wird verdampft, indem ein Helm (Fig. 3) auf das Pyknometer aufgesetzt und durch diesen auf dem Wasserbade das Pentan völlig abdestilliert wird. Das Ammin wirkt hierbei als Siede-

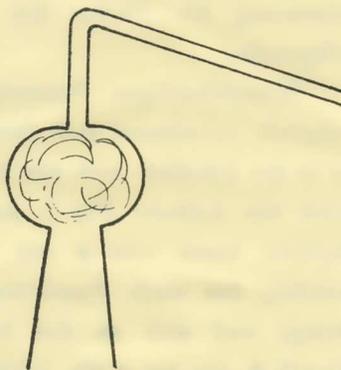


Fig. 3.

steinchen, zumal es kleine Mengen von Ammoniak entwickelt und so kann Spritzen ganz vermieden werden. Wir überzeugten uns natürlich, dass unser mehrfach destilliertes Pentan ohne wägbaren Rückstand verdampft.

Nummehr wurde das Pyknometer in ein Ölbad eingesetzt und auf 75° erhitzt. Wir hatten nämlich vorher festgestellt, dass der Abbau der Oktamins zum Pentamin bei 71° gänzlich vollzogen ist. Das Ende der Ammoniakentwicklung stellten wir dadurch fest, dass ein Ü-förmig gebogenes Glasrohr auf den Pyknometerhals aufgesetzt wurde, das etwas Quecksilber enthielt. Jede entweichende Ammoniakblase war in diesem Quecksilber sichtbar. So gelang es, *im Pyknometer selbst* die nächste Abbaustufe herzustellen. Deren Dichte wurde abermals in der besprochenen Weise ermittelt, sie wurde dann durch Erhitzen auf die Zerfallstemperatur des *Pentamins* zum *Diammin* abgebaut, von letzteren wieder die Dichte bestimmt, und dann der Abbau zum *Monamin* und schliesslich zum *wasserfreien Salz* vollzogen. Wiederholungen der Versuche zeigten, dass die erhaltenen Resultate sehr genau reproduzierbar sind. Folgendes waren die erhaltenen Resultate der Dichtebestimmungen:

Verbindung.	Dichte.	Molekularvolumen.
Pr Cl ₃	4,12	59,6
Pr Cl ₃ , 1NH ₃	3,28	80,7
Pr Cl ₃ , 2NH ₃	2,81	100,5
Pr Cl ₃ , 5NH ₃	2,18	152,0
Pr Cl ₃ , 8NH ₃	1,67	229,0

Es gelingt also in der Tat, die Dichte von Verbindungsserien aufzunehmen, deren einzelne Glieder so luftempfindlich sind, dass sie ein Umfüllen nicht vertragen, indem dieselben, eines aus dem anderen im Pyknometer selbst dargestellt werden, und indem Pentan als Pyknometerflüssigkeit benutzt wird, das so vollkommen und bei so niedriger Temperatur verdampft, dass es sich vollkommen eliminieren lässt, ohne die Substanz zu schädigen.

Es wird die nächste Aufgabe sein, diese Dichten so in Beziehung zu den Reflexionsspektren der Verbindungen zu setzen, dass erkannt werden kann, ob die bei der Vereinigung von Ammoniak mit Praseodymchlorid erhaltene Kontraktion in bestimmter Beziehung zur Kontraktion des Praseodymatoms selbst steht.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ κ. R. Bloch ἐζήτησα νὰ διευκρινίσω τὸ ζήτημα ἐὰν ἡ κατὰ τὴν ἔνωσιν ἀτόμων πρὸς μόρια συμβαίνουσα συστολὴ πρέπει νὰ καταλογισθῇ εἰς μόνον τὸ ἐξωτερικὸν μέρος τοῦ ἀτόμου, ἤτοι τὸ ἠλεκτρονικὸν κέλυφος, ἐξ οὗ ἐξαρτᾶται καὶ τὸ σθένος αὐτοῦ, ἢ ἐὰν συμπάσχουσι καὶ τὰ ἐσωτερικὰ τούτου κελύφη.

Πρὸς ἐπίλυσιν τοῦ ζητήματος προέβημεν ἀφ' ἑνὸς μὲν εἰς καθορισμὸν τῆς ἐπερχομένης συστολῆς ὄγκου, διὰ πυκνομετρικῶν προδιορισμῶν, καὶ ἀφ' ἑτέρου ἐξητάσαμεν διὰ φωτοφασματικῶν ἐρευνῶν ἂν τὰ μήκη τῶν φωτεινῶν κυμάτων, ὧν ἡ προέλευσις ὀφείλεται εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ ἀτόμου, ὑφίστανται βράχυνσιν τινα ὅταν τὸ μόριον γενᾶται ὑπὸ ἐλάττωσιν ὄγκου, καὶ ἐὰν ἡ τοιαύτη βράχυνσις εὐρίσκειται εἰς ποιάν τινα σχέσιν πρὸς τὸ σύνολον τῆς ἐπελθούσης συστολῆς.

Κατάλληλα πρὸς τοιαύτην ἔρευναν ἐδείχθησαν τὰ ἀμμωνιοῦχα ἄλατα σπανίων γαιῶν. Τὰ ποικιλόχροα ταῦτα σώματα ὀφείλουσι πιθανῶς τὸ χρῶμα αὐτῶν εἰς ἠλεκτρονικὰ ἄλλατα, ἅτινα κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ Bohr ἐπιτελοῦνται εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῶν ἀτόμων ἀπὸ ἐλλειπῶν ἠλεκτρονικῶν κελυφῶν. Οὕτως ἐναυθῆα ἡ μεταβολὴ τοῦ χρώματος ἀποτελεῖ ἄμεσον ἔνδειξιν τῆς ἀλλοιώσεως τοῦ ὄγκου τῶν ἐσωτερικῶν μερῶν τοῦ ἀτόμου. Αἱ ἀμμωνιοῦχοι ἐνώσεις τῶν χλωριούχων ἀλάτων σπανίων γαιῶν ἐπιβεβαιοῦσι τὴν ἐπὶ τῆς αἰτιολογίας τοῦ χρώματος αὐτῶν ἡμετέραν ὑπόθεσιν. Τῷ ὄντι δὲ αἱ ἀμμωνιοῦχοι ἐνώσεις ἐγχρώμων ἀλάτων παρουσιάζουσιν οὐσιώδεις διαφορὰς χρώματος ἀπὸ τὰ θεμελιώδη ἄλατα. Ἡ ἐγκατάστασις τῆς ἀμμωνίας γίνεται ἐν πάσῃ περιπτώσει εἰς τὸ ἐξωτερικὸν περίβλημα τοῦ ἀτόμου, ἐὰν δὲ τὸ χρῶμα ἐξαρτᾶται ἐκ τούτου, ἡ εἴσοδος τῆς ἀμμωνίας θέλει τὸ μεταβάλλῃ σπουδαίως. Ἐὰν ὅμως τὸ χρῶμα προέρχεται ἐκ τῶν ἐνδοτέρων μερῶν τοῦ ἀτόμου τότε ἡ ἀλλοίωσις αὐτοῦ διαγιγνώσκεται μόνον διὰ φασματοσκοπικῶν ἐρευνῶν, διότι ἡ ἀμμωνία ἐπιδρᾷ ἀσθενῶς εἰς τὸ βάθος τοῦ ἀτόμου.

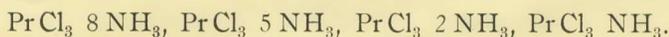
Ἐξηκριθώσαμεν ὅτι τὰ χλωριοῦχα τῶν σπανίων γαιῶν σχηματίζουν μετὰ τῆς ἀμμωνίας σειρὰν ἐνώσεων λ. χ. μετὰ 8, 5, 3, 2 καὶ 1 μορίου ταύτης κατὰ μόριον ἄλατος. Τὰ φάσματα ἀνακλάσεως τῶν ἐνώσεων τούτων ἐμφαίνουσι πράγματι, ὡς ἀνεκοινώσαμεν ἤδη ἀλλαχοῦ, τὰς προβλεπομένας διαφορὰς, ὑπολείπεται δὲ νῦν νὰ συσχετισθῶσιν αὐταὶ πρὸς τὸ εἰδικὸν βάρος τῶν ἐνώσεων, οὗτινος ὅμως ὁ προσδιορισμὸς παρουσιάζει τοσαύτας δυσκολίας ὥστε ἀπητήθη ἡ ἐπινόησις νέων μεθόδων.

Πολλὰ τῶν ἐρευνωμένων ἐνώσεων εἰσὶ τοσοῦτῃ ὑγροσκοπικαὶ ἐν τῷ ἀέρι, ὥστε ἢ εἰσαγωγῇ αὐτῶν ἐν τῷ πυκνομέτρῳ νὰ μὴ εἶναι κατορθωτή. Ἐν ξηρᾷ δὲ καταστάσει εἰσὶ τοσοῦτῃ λεπτῶς κονιδῶεις ὥστε νὰ ἀποβαίνῃ σχεδὸν ἀδύνατος ἢ κατὰ τὰς τοιαύτας πυκνομετρήσεις ἐπιβεβλημένη ἀπομύζησις προσπεφυκῶτων ἀερίων, δι' ἧς ἄλλως τε θὰ ἀπεσπᾶτο συγχρόνως καὶ ἀμμωνία, ὅποτε καὶ θὰ ἠλλοιοῦτο ἡ σύστασις τῶν ἐνώσεων.

Τούτων ἕνεκεν ἐσκευάσθησαν αἱ ἐνώσεις ἐν αὐτῷ τούτῃ τῷ πυκνομέτρῳ καὶ ἐπηκολούθησεν ἐκάστοτε ὁ προσδιορισμὸς τοῦ εἰδικοῦ βάρους ἐκάστης, χωρὶς νὰ ἐξαχθῇ ποτε τὸ προϊὸν ἐκ τῆς ληκύθου.

Ὡς παράδειγμα ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου λαμβάνεται τὸ χλωριοῦχον πρασιού-

μιον και προσδιορίζεται ή πυκνότης του τε άνύδρου PrCl_3 ως και των μετ' άμμωνίας ένώσεων αυτου:



Έπι τούτω δε και συμφώνως προς τα άνωτέρω έκτεθέντα έπιτελούνται αι ακόλουθοι πράξεις:

1^{ον} Παρασκευή έν τή ειδική πυκνομέτρω του άνύδρου PrCl_3 δια κατεργασίας του άνύδρου άλατος έν ρεύματι HCl εις 600° , και είτα πυκνομέτρησης.

2^{ον} Παρασκευή έκ του άνύδρου PrCl_3 της όκταμίνης αυτου, δι' επιδράσεως αερίας άμμωνίας, και ακολουθως πυκνομέτρησης τής προκυψάσης ένώσεως και

3^{ον} Μετατροπή τής όκταμίνης, δια θερμάνσεως έως 75° , εις πενταμίνην και περαιτέρω εις τριαμίνην, διαμίνην, μοναμίνην, και τέλος εις αυτό το άνυδρον άλας PrCl_3 μεθ' έκάστοτε μεσολαβουσών πυκνομετρήσεων.

Ίνα αι πράξεις αυται καταστῶσι δυναται πρέπει το προς έκτέλεσιν των πυκνομετρήσεων χρησιμεῖον υγρόν να δύναται να αποχωρισθῆ άνευ ουδενός υπολειμματος και άνευ ουδεμιᾶς χημικής επιδράσεως επί των έρευνημένων σωμάτων.

Ός τοιούτον υγρόν εύρομεν το πεντάνιον, ὅπερ βράζει εις 36° , ήτοι πολυ κάτω τής θερμοκρασίας έν ἣ διασπᾶται ή άνωτέρα άμμωνιοϋχος ένωσις (71°), και το όποιον ουδῶλως μεν διαλύει τα ειρημένα άμμωνιοϋχα, ελάχιστα δε την άμμωνίαν. Ουτως έν τή θερμοκρασία του έργαστηρίου διαλύει το πεντάνιον $1,5\%$ άμμωνίας χωρις ως έκ τούτου να παρουσιάζῃ και αισθητήν αλλοίωσιν του ειδικου αυτου βάρους.

Το προς έκτέλεσιν των ως ειρηται πράξεων έπινοηθέν πυκνόμετρον αναπαρίσταται δια των σχημάτων 1—3, και περιγράφεται λεπτομερῶς έν τή πρωτοτύπω ή τε χρήσις τούτου ως και ο μεθοδικός τρόπος τής έκτελέσεως των διαδοχικών τούτων πειραμάτων. Τα έκ των πυκνομετρικών προσδιορισμών προκύψαντα αποτελέσματα έμφαίνονται έν τή παρατιθεμένω πίνακι.

Το έφεξῆς έρευνητέον ζήτημα έσται ή συσχέτισις των ειδικών τούτων βαρών προς τα φάσματα ανακλάσεως των ένώσεων, εις τρόπον ὡστε να δύναται να γνωσθῆ έαν ή κατά την ένωσιν του PrCl_3 μετὰ τής άμμωνίας έπερχομένη συστολή εύρίσκηται εις ὀρισμένην τινα σχέσιν προς την συστολήν του ατόμου του πρασιουμίου.