

wurden gewisse Mengen Diphenylmonosulfinsäure und Diphenyls gewonnen: die Einwirkung des reducirenden Agens scheint somit in erster Linie die Auslösung einer Sulfongruppe zu bewirken.

Versuche, aus höher substituirtten Verbindungen des Diphenyls zu ähnlichen Körpern wie die vorangehenden zu gelangen, sind bereits im Gange.

### 109. Victor Meyer: Einige Versuche über die Dampfdichten der Alkalimetalle.

(Eingegangen am 25. Februar 1880.)

Seit längerer Zeit habe ich mich bemüht, die noch unbekanntten Dampfdichten des Kaliums und Natriums zu ermitteln. Nach Anstellung einer grossen Anzahl von Versuchen brach ich die Arbeit ab, mit dem Ergebnisse, dass dies Ziel zur Zeit nicht erreichbar ist, weil das geeignete Material für die Herstellung von Gefässen für diesen Zweck noch nicht gefunden ist. Dies Ergebniss stützt sich auf Beobachtungen, die im Folgenden besprochen werden sollen.

Die ersten Versuche, die Dampfdichte des Kaliums zu bestimmen, stellte Mitscherlich<sup>1)</sup> im Jahre 1834 an. Er verdampfte Kalium im böhmischen Glasrohr, fand aber, dass das Glas zerstört wurde. Das Gleiche constantirte 1871 Rieth<sup>2)</sup> und er gab die Versuche auf, nachdem er auch im Kupferrohr keine entscheidenden Resultate erhalten können. Bald darauf versuchten Dewar und Dittmar<sup>3)</sup> durch Anwendung eines eisernen Gefässes zum Ziele zu kommen, doch ist Eisen, wie Dewar und Scott später<sup>4)</sup> mittheilten, ebenfalls nicht anwendbar, da es die Dämpfe der Alkalimetalle unter Bildung von Legirungen absorbirt. — Ich meinerseits versuchte zunächst Natrium im Porzellangefässe in einer Stickgasatmosphäre zu verdampfen, fand indessen, dass das Porzellan durch Natriumdämpfe in eine schwarze Masse verwandelt ward. — Ich nahm nun die Erhitzung des Metalls in Gefässen mit silbernen Wandungen vor. Ein Gefäss, wie sie zur Bestimmung der Dampfdichte durch Gasverdrängung dienen, aus böhmischem Glase gefertigt, ward inwendig (nach dem vortrefflichen Verfahren von Martin und Reichardt) stark versilbert und, mit Stickstoff gefüllt, zur Rothgluth erhitzt. Ein Stückchen blankes Natrium, das aus einer sorgfältig gereinigten, frisch angeschnittenen Barre mittelst des Eimerchen selbst rasch herausge-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 12, 173.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IV, 807.

<sup>3)</sup> Chem. News 27, 121.

<sup>4)</sup> Chem. News 40, 293.

bohrt war, ward in dem aus dünnwandigem Silberblech gefertigten Eimerchen in einer Stickstoffatmosphäre abgewogen und in den rothglühenden Apparat gebracht. Es fand keine Vergasung statt — wie leicht zu erkennen, da keine Stickstoffblasen entwichen — vielmehr hatte sich das Natrium mit dem silbernen Eimerchen legirt und dieses in einen zusammengeschmolzenen Klumpen verwandelt; ebenso war die Versilberung der Wände zerstört. Die Anwendung des Silbers zu Gefässen ist also ausgeschlossen.

Weitere Versuche stellte ich in dem kürzlich von H. Züblin und mir<sup>1)</sup> beschriebenen Platinapparate an, welcher in der angegebenen Weise durch ein Porzellanrohr von den Flammgasen getrennt war. Bei diesen, sowie allen im Platingefäss ausgeführten Versuchen kommen die zu untersuchenden Dämpfe ausschliesslich mit Platin und Stickstoff in Berührung, da auch die Eimerchen aus Platin bestehen und das Bedecken des Gefässbodens mit Sand oder Asbest beim Platinapparat unterbleibt. Das Natrium wurde in Gestalt eines blanken Stückchens, das in der oben beschriebenen Weise aus einer gereinigten, frisch angeschnittenen Barre ausgebohrt und im Stickgase abgewogen war, angewandt, und im Platineimerchen in den mit Stickstoff gefüllten Apparat gebracht. Als der Versuch bei der höchsten Temperatur des Perrot'schen Ofens, also intensivsten Gelbgluth, angestellt ward, fand zu meiner Ueberraschung fast gar keine Verdampfung statt; es musste also das Natrium auf das Platin eingewirkt haben und bei dieser Temperatur sein Dampf nahezu vollständig vom Platin zurückgehalten sein. In der That erwies sich das Eimerchen, als es, nach dem Erkalten im Stickgase, herausgenommen ward, stark angegriffen und seines Metallglanzes beraubt. Wandte man sehr dünnwandige Eimerchen an, so wurden dieselben sogar durchgefressen. Ganz ähnliche Resultate wurden bei Anwendung von Kalium erhalten. Eine wenigstens theilweise Vergasung des Natriums war zu erzielen, als die Temperatur niedriger (beginnende Hellrothgluth) gehalten wurde. Allein auch so verdampften nur sehr geringe Mengen des Metalls, und die, im ersten Momente gebildeten Metalldämpfe wurden vom Platin gleich darauf absorbirt, so dass nach wenigen Secunden das Sperrwasser zurückstieg. Dass in der That auch bei dieser Temperatur Natrium lebhaft auf Platin einwirkt, konnte leicht durch folgenden Versuch constatirt werden: Der Apparat wurde, ohne dass Sperrwasser vorgelegt war, mit Stickstoff gefüllt, das Natrium rasch hineingebracht, und nun der Apparat, während er mittelst der luftdicht eingepassten, engen Platinröhre fortdauernd mit Stickgas gefüllt erhalten wurde, auf die genannte Temperatur erhitzt. Nach einiger Zeit wurde die 1 m lange, enge

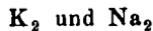
<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2204.

Platinröhre, welche zuvor sorgfältig blank geputzt war und durch welche, zur Abhaltung jeder Spur Luft, fortdauernd ein langsamer Stickstoffstrom floss, langsam, ohne dass Luft zutreten konnte, aus dem Apparate in die Höhe gezogen, bis in den oberen gläsernen Theil des Apparates, welcher kalt bleibt, und in welchem man das Ansehen der Röhre, ohne dass sie die Stickstoffatmosphäre verliess, beobachten konnte. Dieselbe war glanzlos und intensiv angegriffen.

Aus den mitgetheilten Versuchen folgt, dass die Dampfdichte des Natriums in Gefässen aus Glas, Porzellan, Silber und Platin nicht bestimmt werden kann. — Zu erproben bleibt noch die Anwendung von Gefässen aus Graphit, welche zu beschaffen ich mich bemühe.

Zu den vorstehenden Mittheilungen bin ich veranlasst worden durch die Publikationen der Herren Dewar und Scott<sup>1)</sup>, welche mittheilen, dass sie die Dampfdichten der Alkalimetalle ermittelt haben. Sie bedienten sich des von C. Meyer und mir beschriebenen Stickstoffverdrängungsverfahrens, und arbeiteten unter den gleichen Bedingungen, unter welchen meine oben beschriebenen Experimente angestellt sind.

Ihre ersten Versuche wurden in schmiedeeisernen Gefässen<sup>2)</sup> ausgeführt und ergaben Zahlen, welche zu den Molecularformeln:



stimmen. In ihrer zweiten Publikation<sup>3)</sup> theilten die Autoren indessen mit, dass die Dämpfe der Alkalimetalle von Eisen absorbiert werden, und die erhaltenen Resultate also keine Gültigkeit haben<sup>4)</sup>. Sie wiederholten die Versuche nunmehr im Platingefäss und erhielten jetzt halb so grosse Werthe wie früher, also zu den Formeln:



passende Zahlen. Merkwürdigerweise stimmen diese Werthe ebenso gut zu den einfachen, wie die früher erhaltenen zu den doppelten Formeln. Wie ich glaube beweisen indessen meine obigen Mittheilungen über das Verhalten des Platins zum Natriumdampf, dass die mit Platingefässen angestellten Versuche eben so wenig Schlüsse auf die fraglichen Dampfdichten gestatten, wie die früher in Eisengefässen ausgeführten. Uebrigens will es mir scheinen, als ob die eige-

<sup>1)</sup> Proceedings of the Royal Society No. 179 (1879) und Chem. News (1879) 40, 298.

<sup>2)</sup> Proceedings of the Royal Society No. 179, 1879.

<sup>3)</sup> Chem. News 1879, 40, 298.

<sup>4)</sup> Dies gilt natürlich auch für die früher von Dewar und Dittmar im Eisengefässe ausgeführte Dampfdichtebestimmung des Kaliums (Chem. News 27, 121), welche bereits in die Lehrbücher übergegangen ist.

nen Angaben der Herren Dewar und Scott zu demselben Schlusse führen; denn ihnen ist die Angreifbarkeit des Platins durch die Dämpfe der Alkalimetalle keineswegs entgangen. Sie führen im Gegentheil selbst an, dass ihre Platingefässe nach je 2 oder 3 Versuchen zerstört und unbrauchbar geworden seien.

Zürich, Januar 1880.

### 110. Victor Meyer: Ueber das Verhalten des Jods in hoher Temperatur.

(Eingegangen am 25. Februar. 1880.)

Die im vorigen Sommer von Carl Meyer und mir <sup>1)</sup> gemachte Beobachtung einer Dissociation des Chlors in der Glühhitze eröffnete die Aussicht auf eine Reihe von Arbeiten, welche ich alsbald in Angriff nahm, deren Resultate ich aber noch nicht mitgetheilt habe, da ich glaubte, nachdem durch unsere erste Mittheilung über das Chlor die Richtung jener Arbeiten angedeutet war, die weitere Veröffentlichung bis zum allseitigen Abschlusse der Untersuchung verschieben zu dürfen. Meine Versuche beziehen sich zunächst auf das Verhalten der beiden andern Halogene, ferner auf die Bedingungen, unter welchen jene Dissociation eintritt oder ausbleibt, endlich auf die Ursachen derselben. Nun veröffentlicht soeben Hr. Crafts (Compt. rend. 90, 184) eine Untersuchung über die Dichten der Halogene bei Glühhitze, deren Resultate mit den meinigen aufs vollkommenste übereinstimmen. Nachdem hiermit das gleiche Thema von anderer Seite in so erfolgreicher Weise in Angriff genommen worden, möchte ich auch meinerseits die erhaltenen Resultate — obwohl ein allseitiger Abschluss noch keineswegs erzielt ist — veröffentlichen. Dies soll in den folgenden Abhandlungen geschehen, denen ich nur noch die Bemerkung vorausschicke, dass die meisten der in denselben mitgetheilten Versuche bereits seit Monaten beendet sind.

In unserer eben citirten Mittheilung über die Verringerung der Dichte des Chlors in hoher Temperatur auf  $\frac{2}{3}$  des normalen Werthes erwähnten C. Meyer und ich, dass das Jod sich dem Chlor analog verhalte. Ueber die Versuche, welche zu diesem Ergebniss führen, erlaube ich mir im Folgenden zu berichten.

Das benutzte Jod war aus reinstem, käuflichem Jod durch Sublimation über Jodkalium bereitet. Es wurde in einer verschlossenen Flasche über Schwefelsäure aufbewahrt. Von seiner vollkommenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1430.