

Die Einwirkung von As_4O_6 auf POCl_3 erfolgt bei 250° , wie wir experimentell nachwiesen, wirklich so, wie Gleichung 2 es verlangt. Beim Erhitzen auf 200° tritt merkwürdiger Weise eine Arsenausscheidung ein, welche wir nicht erklären können und die der Silberausscheidung bei Einwirkung von POCl_3 auf Ag_2O analog sein dürfte.

Schwefel reagirt mit POCl_3 selbst bei längerem Erhitzen auf 250°C . nicht.

Ueberblickt man das Verhalten aller Elemente, welche wir auf POCl_3 einwirken liessen, so erkennt man leicht, dass eine Verschiedenartigkeit der Bindung der drei Chloratome im Phosphoroxychlorid nirgends hervortritt. Wie abweichend von einander die Wirkungen der betrachteten Metalle und Metalloide auf den ersten Blick auch erscheinen mögen, so lässt sich doch bald erkennen, dass es sich hierbei eigentlich nur um zwei Fälle handelt.

Im häufigern Falle wird dem Phosphoroxychloridmolekül der Sauerstoff entzogen unter Bildung von Phosphortrichlorid, im seltenern treten alle drei Chloratome an das Metall unter Bildung von Phosphoroxyd.

Alle übrigen Produkte verdanken ihre Bildung secundären Processen. Die Entstehung eines Polymeren von POCl_2 oder noch complicirterer Verbindungen, wie sie bei Annahme der Formel $\text{Cl}_2\text{P}---\text{O}---\text{Cl}$ zu erwarten wären, konnte bei keiner Reaktion beobachtet werden. Ein direkter Beweis für die Fünfwerthigkeit des Phosphors im POCl_3 ist übrigens durch dieses Verhalten nicht erbracht.

Wir können nicht schliessen, ohne Hrn. Prof. W. Gintl, unserem verehrten Lehrer, für den an dieser Arbeit genommenen freundlichen Antheil unsern aufrichtigen Dank zu sagen.

Prag, Laboratorium des Prof. W. Gintl, April 1880.

228. Fr. Meyer u. J. M. Crafts: Ueber die Dampfdichte des Jods. (Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Im September des verflossenen Jahres hat der Eine von uns Hrn. Victor Meyer seine Absicht, die Experimente über die Dichte des Chlors zu wiederholen, mitgetheilt, und Hr. Meyer gab mit grösster Bereitwilligkeit Auskunft über die Fabrikation der Porzellencylinder

und die Art und Weise, sie im Perrot'schen Ofen anzuwärmen. Diese Arbeit wurde in den Comptes rendus de l'académie des sciences vom 26. Januar veröffentlicht. Die Resultate befinden sich fast in Uebereinstimmung mit einem Theil derjenigen, welche Hr. Meyer in den Berichten der Deutschen chem. Gesellschaft XIII, 399, 25. Febr. 1880 publicirt hat. Er findet die Dichte des „freien Chlors“ bei heller Gelbgluth normal. Die Zahlen in den Comptes rendus geben eine etwas kleinere Dichte an, oder also einen Ausdehnungscoëfficient etwas stärker als der normale Werth. Wir glauben, dass diese Variationen 2—3 pCt. nicht überschreiten und, abgesehen von diesem kleinen Unterschied, sind wir in Uebereinstimmung mit Hrn. Meyer über die Dichte des Chlors, als Gas gemessen.

Eine andere Reihe von Experimenten mit dem Platinsalz hatte Hrn. Meyer dazu geführt für Chlor eine zwischen 700^o (?) und 1200^o fortschreitend abnehmende Dichte anzunehmen; bei 1200^o ist sie nur noch $\frac{2}{3}$ der normalen Dichte und bleibt von da an bis 1570^o constant. Da uns die Beobachtungen über das Chlor nicht erlaubten, in ausgesprochener Weise eine normale Dichte dieses Körpers zu constatiren, so wollten wir diejenige des Jods, welche nach Hrn. Meyer dieselben Phasen durchläuft, wie das aus Platinchlorür entwickelte Chlor (Ber. 1431, gef. 2203), studiren und nach Verständigung mit Hrn. Meyer wünschen wir unsere Experimente mitzutheilen mit allen nöthigen Details, um eine Vergleichung seiner Angaben und denjenigen, die nur zu theilweise verschiedenen Schlüssen führen, zu ermöglichen.

Beim Beginn unserer Arbeit erwarb sich dieser Gegenstand in unseren Augen ein ganz besonderes Interesse durch den Widerspruch, der zwischen der Annahme einer anormalen Dichte für das Jod und den schönen Untersuchungen, in welchen die HH. H. Sainte Claire, Deville u. Troost diese Dichte durch Vergleichung mit derjenigen der Luft bei 860 resp. 1040^o ¹⁾ bestimmt haben, vorhanden zu sein schien. Sie haben die Dichte der Joddämpfe normal gefunden und diese Substanz als Basis zur Vergleichung mit anderen Substanzen vorgeschlagen und wir wünschen später die Tragweite unserer Resultate gegenüber diesen classischen Arbeiten zu besprechen.

Die Frage, die uns beschäftigt, gewinnt viel an Interesse durch die Speculationen über Eigenschaften von Körpern, welche Hr. Meyer mit den gefundenen Resultaten, nicht als definitive Theorien, sondern vielmehr als Ideen, die dazu dienen können den Gang der Untersuchung zu leiten, in Verbindung gebracht hat.

¹⁾ Wir glauben, dass die Experimente mit Selen und Tellur bei ungefähr 1400^o die einzigen sind, wo das Luftthermometer nicht gebraucht wurde, um diese Temperaturangaben zu controliren.

Von diesem Standpunkte aus wollen wir diese Theorien betrachten um zugleich zu bestimmen, welchen Werth sie als Stütze einer Reihe von Thatsachen, die wir nicht vollständig bestätigen können, haben können.

Wir haben die Experimente mit dem Platinchlorür, welche Hrn. Meyer dazu geführt haben, für das Chlor eine besondere Dissociation anzunehmen, die einem Molekulargewicht von 47.3 bei Temperaturen über 1200° entspricht, nicht wiederholt; allein die Dichte des Jods, die nach ihm eine ähnliche Aenderung erleidet, hat uns verschiedene Resultate gegeben. Es ist die Rede vom nascirenden Zustande und der brüsken Verdampfung von Körpern, welche die Differenz der Dichte des aus Platinchlorür entwickelten und des als Gas gebrauchten Chlors erklären und zugleich eine theilweise Erklärung der anormalen Dichte des Jods, wie Hr. Meyer sie findet, geben sollen.

Es scheint uns etwas bedenklich, den Ausdruck nascirend auf einen Zustand, der bei 1500° einige Minuten dauert, anzuwenden. Der übrigens ziemlich unbestimmte Begriff nascirender Zustand wurde schon zur Erklärung verschiedener, chemischer Erscheinungen benutzt, in denen man gewöhnlich einen wichtigen Einfluss, der fortdauert während der ganzen Reaction, der Muttersubstanz zuschreiben kann; allein in diesem Fall muss man annehmen, dass das einmal gasförmige Chlor dem Einflusse des Platins entzogen ist. Wenn man gewöhnliches Chlor unterscheiden will von solchem, das aus der Verbindung mit einem edlen Metall wie Platin entstanden, so ist dies eine Ansicht, die in Wirklichkeit einige Aehnlichkeit hat mit den Theorien von Schönbein über Ozon und Antozon; allein die zwei Fälle von Chlor und Sauerstoff scheinen uns nur dann ähnlich, wenn man Umgang nimmt von der Phase, welche die Dichte des Chlors bei 700° (?) durchläuft. Ungefähr bei diesem Punkt findet Hr. Meyer das Chlor aller Quellen normal und erst in den Experimenten bei höheren Temperaturen findet er anormale Dampfdichten. Und doch muss das Chlor, um auf 1200° zu kommen, bei 700° vorbei, so dass, wenn es statthaft ist, das bei 700° gasförmige Chlor als neuen Ausgangspunkt zu nehmen, man nicht einsieht, warum sich dieses Chlor mehr als ein anderes zersetzen soll. Wenn man andererseits auf einer Differenz der Constitution des Chlors, entstanden durch eine mehr oder weniger schnelle Zersetzung seines Platinsalzes, bestehen will, so könnte man einwerfen, dass beim Wechseln des Materials und der Dicke des Gefässes, das man in den erhitzten Cylinder wirft, ein Erhitzen muss hervorgebracht werden können, das ebenso langsam ist zu 1200° als zu 700° und scheint uns eine experimentelle Entwicklung der Hypothese Hrn. Meyer's von dieser Seite wünschenswerth.

Es wäre z. B. interessant zu beobachten, ob eine sehr rasche Verdampfung des flüssigen Chlors ein Gas mit anormaler Dichte geben

könnte. Ein zustimmendes Resultat würde ganz einfach die Ansichten Hrn. Meyer's bestätigen, ohne dass aber ein negatives Resultat genügen würde sie aufzubeben. Etwa dreissig Experimente mit Jod haben uns nichts geboten, was glauben lassen könnte, dass Jod fähig sei je nach der Schnelligkeit der Verdampfung seine Dichte zu ändern; allein es ist beizufügen, dass die Condensation dieses Körpers im Hals des Apparates den Beobachtungen längerer Dauer hindernd entgegentritt und aus diesem Grunde haben wir auch Experimente, die uns ein Mittel zur Lösung der Frage der Einwirkung der Zeit bei einem sehr einfachen Dissociationsphenomen zu bieten schienen, aufgegeben ¹⁾).

Das Jod, das in den folgenden Experimenten angewandt wurde, war gereinigt nach der Methode von Stas durch fraktionirte Krystallisationen, bewirkt durch Zufügen von Wasser zu seiner Auflösung in Jodkalium. Jede Portion wurde mit Wasserdämpfen destillirt, mit salpetersaurem Calcium ²⁾ getrocknet; mehrmals über Baryt rectificirt und destillirt. Die einzige Abänderung, welche wir an der Methode vorgenommen hatten, war während einiger Stunden das Jod mit der starken Jodkaliumlösung bis auf 150° zu erhitzen um die Absorption von Chlor und Brom zu erleichtern. Die vier beim fraktionirten Fällen zuerst erhaltenen Niederschläge gaben absolut

¹⁾ Der Eine von uns (Compt. rendus, 16. Febr. 1880) hat versucht, die Zeit zu bestimmen, welche nöthig ist, um den Ausgleich der Temperatur und damit ein constantes Volumen zu erhalten, indem er permanente Gase wie die Luft, Kohlensäure u. s. w. untersuchte, und er hat von der Erklärung gesprochen, welche gegeben werden musste für den Wechsel des Volumens, welchen man beobachten kann nach Verlauf von 1 oder 2 Minuten nach Anfang des Experimentes. Es wurde der Fall mit dem Ammoniak erwähnt, und es ist sehr leicht während mehrerer Minuten der Zersetzung des Gases zu folgen, wenn man in einem mit Stickstoff gefüllten, zu Rothgluth erhitzten Porzellancyliner eine gemessene Menge z. B. 10 ccm einführt und die Vermehrung des Volumens des verdrängten Stickstoffs beobachtet.

Geben wir hier die Details von 2 Experimenten. 1½ Minuten nach Einführung des Ammoniaks war das Volumen des verdrängten Stickstoffs = 10.4 ccm, nach 3 Minuten (von Anfang an gezählt) = 10.53, nach 5 Minuten = 10.6, nach 7 Minuten = 11.00 ccm. Im zweiten Versuch wurde der Porzellancyliner vollständig mit Ammoniak gefüllt und man beobachtete nach der ersten Minute eine Vermehrung des Volumens um 5 pCt. und 2 Minuten nachher hatte sich das Volumen noch 4 pCt. vermehrt. Die Zersetzung des Ammoniaks durch die Hitze bietet die Mittel unter sehr einfachen Verhältnissen die Wirkungen von Zeit und Hitze zu studiren.

Experimente mit einem wirklichen Luftthermometer mit capillarem Stiel gemacht, um die Einwirkung der Diffusion zu umgehen, würden wahrscheinlich genügend exakte Resultate geben. Ein gut eingerichteter Apparat würde erlauben beliebig Volumen oder Druck zu ändern. Versuche dieser Art werden viel schwieriger, wenn nicht unmöglich, sobald die angewandten Körper sich condensiren, oder wenn sie den Kitt oder den Kautschuk angreifen.

²⁾ Hr. Stas behauptet, dass alle andern Trocknungsmittel Unreinigkeiten einführen; allein wir glauben nicht, dass sie einen merklichen Einfluss auf unsere Resultate haben könnten und nur zur äussersten Vorsicht haben wir dies Verfahren angewandt.

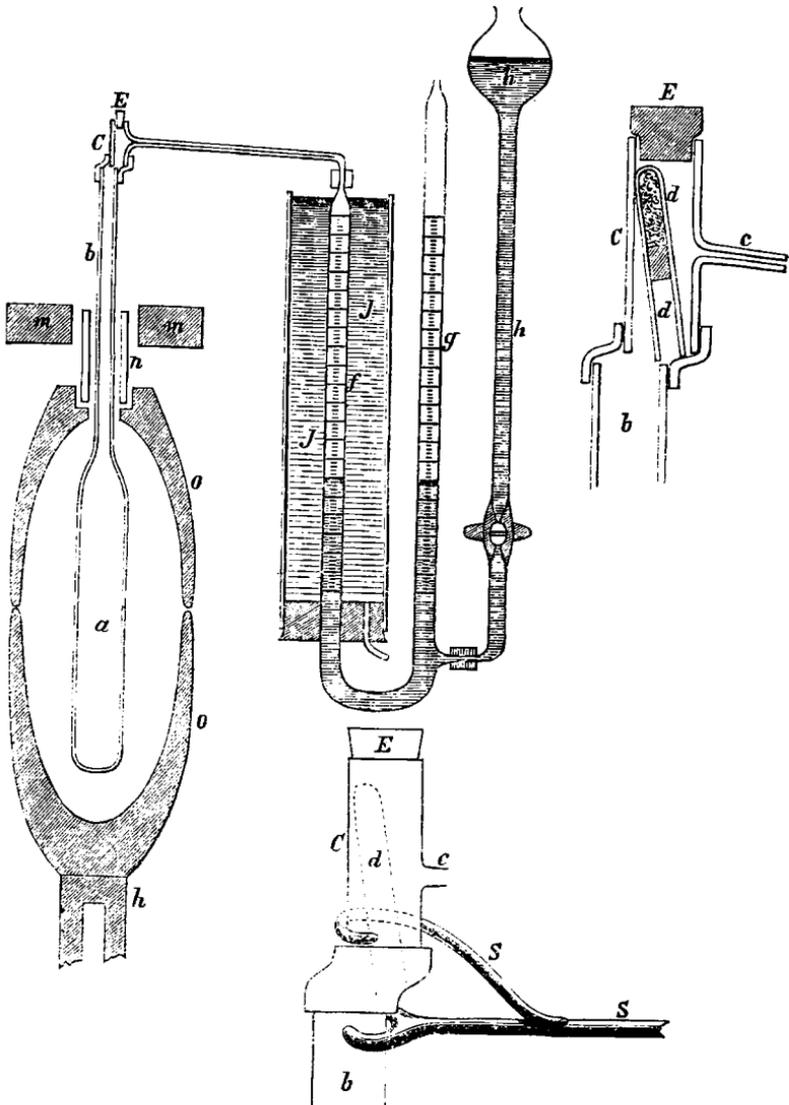
gleiche Dampfdichten und die drei ersten sind es, welche in unseren Experimenten angewendet wurden.

Das so gereinigte Jod krystallisirt zwischen 112.7 und 113° (mit Correktion), wenn das Thermometer in die Flüssigkeit getaucht ist. Es ist leicht, eine annähernde Correktion zu machen für denjenigen Theil des Thermometers, der ausserhalb der Flüssigkeit bleibt, indem man es bis zum gleichen Punkt in Dämpfen kochenden Wassers taucht.

Dampfdichtebestimmungen, die in einem Glasapparat in kochendem Schwefel gemacht wurden, gaben Resultate, welche genau mit der normalen Dichte 8.786 übereinstimmen, d. h. wenn man gewisse Vorsichtsmassregeln trifft, deren Nothwendigkeit man schätzen kann, indem man Resultate, die unter verschiedenen Bedingungen erhalten worden, mit einander vergleicht. Die Form des Apparates, welche uns die beste scheint, ist diejenige, welche am besten allen Anforderungen, welche man an ein Luftthermometer mit constanter Pression gestellt hat, entspricht. In einem System hermetisch geschlossener Gefässe misst man das Wachsen des Volumens, welches der Verdampfung eines bekannten Gewichts Substanz entspricht.

Die Zeichnung der für die höchsten Temperaturen gebrauchten Apparate genügt, um die allgemeine Disposition derjenigen kennen zu lernen, welche kochendem Schwefel gedient haben, nur sind die Theile m , n , o und h ersetzt durch eine eiserne, an einem Ende geschlossene Röhre, die 60 cm lang und 5 cm weit ist. Sie ist zur Hälfte ihrer Länge von einer doppelten Blechhülle umgeben (mit Kamin an der Seite), wodurch man sie gleichmässig mit einem Bunsenschen Brenner zu erhitzen vermag. Man lässt Schwefel in der Weise kochen, dass die Dämpfe sich constant 10 cm unterhalb des Pfropfens, der den oberen Theil der Röhre schliesst, condensiren und vor dem Experiment muss man sich überzeugen, dass während wenigstens 10 Minuten das Niveau der Flüssigkeit in f nicht mehr schwankt, als höchstens 0.01 ccm entspricht. Man erreicht dies leicht, wenn der Ofen gegen allen Luftzug geschützt und das Gefäss ab von guter Form ist. Wir haben eine Reihe von Experimenten mit Glasgefässen in Schwefeldämpfen gemacht um die besten Verhältnisse des Gefässes ab zu bestimmen und wir schliessen daraus, dass die Form des Theils a wenig Unterschied macht, sobald man ihn nur gleichmässig erhitzen kann. Die Dämpfe, selbst in einem Cylinder von grossem Durchmesser, bilden eine Art Pumpenstempel, der die Luft im ersten Augenblick hinaustreibt. Dagegen soll der Diameter des Halses b so klein wie möglich sein um die nachherige Diffusion zu verhindern. Die in den folgenden Experimenten angewandten Gefässe hatten einen Inhalt von 150 ccm; der Theil a hatte eine Länge von 12 cm und einen Durchmesser von 4 cm. Der Durchmesser des Halses b

betrug zwischen 3 und 4 mm. Führen wir hier einen Versuch an, welcher zeigen soll, bis zu welchem Punkt man auf die Constanz der Maasse rechnen kann.



0.1266 g Jod wurden in den Apparat eingeführt, der Zapfen aufgesetzt und das in der graduirten Röhre *f* angezeigte Volumen abgelesen. 2 Minuten, nachdem man das Jod in den erhitzten Theil *a*

hatte fallen lassen, war das Volumen der verdrängten Luft = 12.48 ccm, 3 Minuten nachher 12.52, nach 4 Minuten 12.51, nach 5 = 12.49, nach 8 = 12.47 und nach 25 Minuten 11.59. Der Anfang der Verminderung des Volumens fällt gewöhnlich zusammen mit dem Erscheinen einer kleinen Wolke von Joddämpfen im obersten Theil des Apparates. Es versteht sich von selbst, dass man die graduirte Röhre *f* schliessen und vom erhitzten Gefäss losmachen kann, um die Ablesung mit Musse vorzunehmen und wir haben Versuche gemacht um zu bestimmen, ob es nöthig sei zu warten mit dem Ablesen des Volumens, oder mit andern Worten, wie viel Zeit nöthig sei, bis die in die Röhre *f* gedrängte Luft die Temperatur und die mit dem Innern entsprechende Wassertension angenommen habe. Diese Zeit ist nicht grösser als 1 Minute bei einer engen mit Wasser umgebenen Röhre, deren Wände innen auch mit Wasser benetzt sind, so dass man ablesen kann, ohne die Röhre *f* los zu machen. Es ist zu bemerken, dass die von Hrn. Meyer gebrauchte Formel zum Berechnen der Dampfdichten verlangt, dass die Luft im Cylinder *a* trocken sei, und vor jedem Experiment muss man Sorge tragen den Cylinder mit gut getrockneter Luft zu füllen, da man sonst ganz beträchtlichen Fehlern ausgesetzt ist.

Es ist wichtig die Substanz in dem kleinen Röhrchen, in dem man sie wiegt, zu schmelzen und die Oeffnung beim Einführen in den Apparat nach unten zu richten, so dass die Dämpfe nicht gegen den Hals *b* ausströmen.

Die Zeichnung stellt den Apparat dar, wie er zu Versuchen in höchster Temperatur im Ofen von Perrot eingerichtet ist, und bei der Beschreibung wollen wir angeben, welche Gründe es waren, die uns bewogen, am Apparat von Hrn. Meyer verschiedene Abänderungen zu machen.

Die capillare Röhre *C* communicirt frei mit dem oberen Theil der graduirten Röhre *f*, anstatt sie durch eine Wasserschicht hindurchgehen zu lassen.

Die Reibung und der capillare Widerstand des Wassers hindern den freien Durchgang eines Gases und, um den hierher kommenden Verlust auszugleichen, haben wir in der Kälte 10 ccm Luft in den Cylinder eingeführt, indem wir uns des Apparates von Hrn. Meyer (diese Berichte XI, 2254) zum Auffangen der ausgetriebenen Luft bedienten. Wir erhielten 9.5 — 9.65 anstatt 10 ccm und man sah, dass ein Ueberschuss an Druck von 6—10 ccm nöthig war um die Luft durch die Wasserschicht zu drängen, obschon die capillare Röhre nur 1 cm tief eintauchte. Wir werden später erklären, warum dieser Verlust nicht nothwendiger Weise einen Fehler in den Versuchen von Hrn. Meyer zur Folge hat, allein es verursacht dies einen Mangel an Empfindlichkeit gegen Druckveränderungen, was auch

seinen Apparat zum Bestimmen kleiner Temperaturdifferenzen wenig geeignet macht.

Es ist leicht, eine Korrektur für die Menge der durch den Pfropfen verdrängten Luft anzubringen, besonders, wenn man ihn so klein nimmt, dass das Volumen 0.2 ccm nicht überschreitet; allein es giebt einen Fehler, wenn man den Apparat zustöpselt im Moment, wo man die Substanz fallen lässt, der allen denjenigen, die bis jetzt mit dem Apparate gearbeitet haben, entgangen zu sein scheint, und eine lange Reihe von Beobachtungen, die wir bei hohen Temperaturen gemacht haben, sind aus diesem Grunde ganz fehlerhaft. Erst nachdem gewisse Unregelmässigkeiten uns hatten eine Fehlerquelle vermuthen lassen, haben wir die folgenden Experimente zur Entdeckung derselben angestellt. Man lässt im Moment, wo man den Pfropfen aufsetzen will, in den Cylinder *a* ein kleines Gefäss aus Glas, Platin oder Thon, die denen ähnlich sind, die die gewogene Substanz enthalten, — aber hier ohne Substanz — in den Cylinder *a* fallen. Man erhält eine Vermehrung des Volumens von 0.4—1.0 ccm, je nach den verschiedenen Verhältnissen.

Wenn man den Apparat schliesst, nachdem man das kleine Gefäss in den oberen Theil von *C* eingeführt hat, so sieht man im Augenblick, wo man es fallen lässt, ein schnelles Zurücksteigen des Wassers in *f*. Darauf folgt ein langsames Fallen, bis nach 1 oder 1½ Minute das ursprüngliche Niveau wieder erreicht ist. Es tritt also während des Falles des Gefässes etwas Luft ein, welche vielleicht zum Theil vom Mitreissen der Luft im Halse herrührt; aber hauptsächlich, wie wir glauben, vom plötzlichen Abkühlen der Luft im Cylinder *a* durch Einführung eines kalten Körpers: jedenfalls scheint das Volumen der Luft, welche eintritt, vielmehr von der Temperatur, als dem Querschnitt des kleinen Gefässes *d* abzuhängen. Dieser Fehler ist so constant für eine gegebene Temperatur und wenn man unveränderlich in der gleichen Weise operirt, dass man in Experimenten, wo er statt gehabt hat, eine Correktion anbringen kann, die hergeleitet wurde aus einer Reihe von ähnlichen Experimenten, die nur mit dem Gefäss *d* ohne flüchtige Substanz gemacht wurden. Die zwei Fehler, von denen wir soeben gesprochen, stehen in umgekehrtem Verhältniss zu einander und streben in den Versuchen von Hrn. V. Meyer bei hohen Temperaturen sich gegenseitig aufzuheben. Bei niederen Temperaturen, wo die langsamere Verdampfung 2 Phasen der Operation erlaubt und wo man nach Aufsetzen des Pfropfens die zuerst entwickelten Gasblasen einfach entweichen lassen darf, kann man damit alle diese Unannehmlichkeiten fast ganz umgehen; aber wenn es sich um das Studium einer Frage, wie die der Dampfdichte eines Elements handelt, so schien es uns besser, uns so viel wie möglich vor allen Ursachen von Ungewissheit zu schützen und aus diesem Grunde

haben wir es vorgezogen, den Apparat von Hrn. Meyer etwas abzuändern. Wir glauben, dass die Verschiedenheiten in der Art und Weise des Operirens, wie wir es soeben angegeben und andere, die wir vielleicht nicht erkannt haben, die Differenzen in unsern Resultaten erklären können, und jedenfalls hat es uns unnöthig geschienen genau in derselben Weise eine Reihe von Experimenten zu wiederholen, die von diesem ausgezeichneten Forscher in so geschickter Weise angestellt wurden. Wir glauben, dass Hr. Meyer mehrere Experimente im geschlossenen Apparat gemacht, und nur, nachdem die unsern schon beendet waren, mehrere Methoden mitgetheilt hat, um das kleine Gefäss erst fallen zu lassen, nachdem der Pfropfen schon eingesetzt ist. Unsern Experimenten nach zu schliessen, musste er, da seine Capillarröhre unter Wasser taucht, zu wenig verdrängte Luft finden.

Der Apparat, den wir anwandten, um das Gefäss *d* fallen zu lassen, ist in der Zeichnung in natürlicher Grösse dargestellt. Das durch eine kleine Kautschukröhre mit dem Stiel verbundene Stück *C* ist durch eine Art Schlüssel *s* verschoben gehalten; man setzt den Pfropfen ein, liest ab, lässt das Gefäss *d* hineinfallen und stellt das Stück *C* sofort wieder in seine ursprüngliche Lage zurück. Diese Anordnung scheint uns diejenige, welche erlaubt, die Operation am einfachsten und mit der wenigsten Gefahr von Verlust oder Aenderung des Volumens zu machen.

Für hohe Temperaturen wurde das Jod in einem kleinen, zugestopften Platincylinder gewogen. Ein Pfropfen aus Platin verhindert das Herausfallen der Substanz beim Umdrehen. Es ist gut, dem Cylinder ein bedeutendes Gewicht zu geben, 2.5 bis 3 g, damit er sich nicht genug erhitzen kann, um Jod schon zu verdampfen, bevor es im innern Theil des Cylinders *a* angekommen ist.

Die Röhre *f* ist umgeben von einem Glascylinder *JJ*, der mit Wasser von bekannter Temperatur gefüllt ist. Man regulirt die Höhe der Flüssigkeit in den zwei Zweigen *f* und *g* mittelst des beweglichen, mit Hahn versehenen Gefässes *h* und der Eintheilung auf *g*, welche derjenigen auf *f* entspricht. Es wird dadurch das Aufrechterhalten eines gleichen Niveaus in beiden Zweigen erleichtert; übrigens erkennt man nach geschehener Ablesung beim Oeffnen des Apparates, ob eine Differenz des Niveaus stattgefunden hatte oder nicht und man kann eine entsprechende Correktion anbringen.

Die anderen Veränderungen, die wir bei Anstellung der Versuche von Hrn. Meyer gemacht haben, beziehen sich auf die Art und Weise den Cylinder zu erhitzen und die Temperatur zu messen. Wenn man einen langen Platindrath in den Ofen von Perrot einführt, so sieht man an der Stärke des ausgestrahlten Lichtes, dass er nicht gleichmässig auf seiner ganzen Länge erhitzt wird, und wir glauben nicht, dass man auf eine

gleichmässig über alle Theile des Porzellancylinders vertheilte Wärme, wenn er in der direkten Flamme erhitzt wird, zählen könne.

Aus diesem Grunde haben wir unsere letzte Reihe von Versuchen in einem 2 mal grösseren Perrot'schen Ofen [innere Dimensionen Höhe = 275 mm, Durchmesser = 145 mm] als derjenige von Hrn. Meyer vorgenommen und für die höchsten Temperaturen war der Cylinder *a b* von einer Muffel umgeben, die man sich leicht aus 2 französischen Tiegeln herstellen kann. Der untere der 2 Tiegel ruht auf dem Träger *h*; der andere ist umgekehrt und steht auf dem ersten; oben ist er durchbohrt und eine irdene Röhre dient dazu, den Stiel *b* zu umgeben und geht durch den Deckel des Ofens *m* hindurch. Der Ofen selbst, der in allen Theilen demjenigen, der von Hrn. Meyer beschrieben worden ist (Ber. XII, 1113), gleicht, ist in der Zeichnung nicht dargestellt; zugleich ist die capillare Röhre *c* stark verkürzt. Sie muss so lang sein, dass man einen Schirm zwischen Ofen und Apparat *f g* einschieben kann.

Für die Temperaturen zwischen 500 und 900^o haben wir ein 11 Kilo wiegendes Bleibad gebraucht und im Ofen von Perrot erhitzt. Der Porzellancylinder wurde vor dem Contact mit Blei durch eine dünne, unten geschlossene, eiserne Röhre, die ihn ganz umgab, geschützt. Wir glauben, auf diese Weise eine gute Vertheilung der Hitze erhalten zu haben. Wir haben versucht eine Reihe von Temperaturen festzustellen, die den verbrannten Gasmengen entsprechen sollten, ohne dass es uns in befriedigender Weise gelungen wäre.

Hr. Meyer hat dieses Mittel in seinen Versuchen angewandt, indem er sich eines graduirten Gasbahns bediente und immer unter ähnlichen Bedingungen erhitzte. Wir haben das Gas mit einem Compteur gemessen, ohne aber immer für einen constanten Gasverbrauch dieselben Temperaturen zu finden und beim Wechseln des Luftzuges haben wir gefunden, dass die Temperatur sehr wesentlich von der Menge Luft, welche durch den Ofen hindurch streicht, abhängt, so dass in Folge zu starken Luftzuges die Temperatur niedriger wird, während sich der Schornstein erhitzt, und wir haben kein Mittel gefunden, die gebrauchte Luftmenge auch nur annähernd zu bestimmen. Auf der andern Seite kann man in einem kleinen Ofen (220 mm hoch, 90 mm weit)¹⁾ ganz leicht die Temperatur verringern, indem man den Zufluss des Gases, das in diesem Fall im oberen Theil des Ofens und im Anfang des Kamins brennt, erhöht. Wir sind ganz in Uebereinstimmung mit Hrn. Meyer, wenn er annimmt, dass man eine genügend constante Temperatur während der Dauer eines, ja mehrerer Experimente aufrecht halten könne; allein es ist uns nicht gelungen, die gleiche Temperatur auf etwa 100^o genau in verschiedenen Ope-

¹⁾ Der Ofen von Hrn. Meyer war 225 mm hoch und 100 mm weit.

rationen zwischen 1000 und 1200° wieder zu finden. Die obere Grenze der Hitze, die ein gewisser Ofen geben kann, ist ein Punkt, den man leichter wiederfinden kann.

Was die Wahl der Methode zur Temperaturbestimmung betrifft, so haben wir uns nicht des Erhitzens eines Platinblocks bedienen wollen, weil die Verschiedenheit der Form, des Materials und der Umhüllung zwischen diesem Experiment und einem mit einem in direkter Flamme erhitzten Porzellancyylinder gemachten uns ungewiss lässt, ob die beiden Gegenstände dieselbe Temperatur annehmen oder nicht. Wir haben schon gesagt, dass die Flamme im Perrot'schen Ofen uns nicht in ihrer ganzen Länge dieselbe Temperatur zu haben scheint und wir haben der Ungleichheit des Erhitzens, welches stattfinden könnte, abzuhelfen gesucht, indem wir uns eines sehr grossen Ofens bedienten und den Apparat mit einer Muffel umgaben. Für calorimetrische Versuche bedient sich Hr. Meyer eines Platinblockes von 4.5 ccm Volumen, den er in einem eisernen Cylinder erhitzt¹⁾, und er nimmt an, dass dieser Körper die gleiche Temperatur erhalte wie ein Porzellancyylinder von 20cm Länge und 100ccm Inhalt, der die ganze Länge des Ofens einnimmt und in Folge dessen durch verschiedene Zonen, in denen die Verbrennung eine sehr verschiedene ist, hindurchgeht.

Besonders die Messungen sehr hoher Temperaturen²⁾ sind es, die unsere Aufmerksamkeit auf die Details des Verfahrens der HH.

¹⁾ Das einzige Experiment, das wir gemacht haben um zu bestimmen, ob die Hitze sehr merklich variire, wenn man in demselben Ofen in einem Cylinder aus Eisen oder aus Porzellan erhitzt, hat uns nicht erlaubt, einen Unterschied zu constatiren mit Hilfe des Schmelzpunktes des Palladiums, welches weder im einen noch im andern schmilzt und es bietet dies also keinen positiven Beweis gegen den Gebrauch von Eisencylindern.

²⁾ Führen wir hier die letzten Angaben über diesen Gegenstand an:

1877	Violle	Comptes rendus 85, 543	Platin	schmilzt bei	1779°
1878	-	-	87, 981	Palladium	- - 1500
1879	-	-	89, 702	Iridium	- - 1950
				Kupfer	- - 1054
				Gold	- - 1035
				Silber	- - 954

Diese Resultate stimmen überein mit denen von Ed. Becquerel (Annales de chim. et de phys. 68, 73), welcher den Schmelzpunkt des Goldes zu 1092° und denjenigen des Silbers zu 960° giebt. Er vermuthet, dass Platin gegen 1580° schmelze; Becquerel (Annales 68, 114) nimmt an, dass die folgenden Temperaturen mit verschiedenen, von den erhitzten Körpern ausgestrahlten Lichtnuancen correspondiren.

500—550 sehr dunkles Roth,
 550—960 orangeroth,
 960 gelb,
 1100 gelblich weiss.

Deville (Comptes rendus 56, 195) giebt den Schmelzpunkt des Platins zu 1900° und er nimmt an, dass die Weissgluth, die man durch Verbrennen von Kohleu aus Gasretorten erhält, 1100—1300° entspreche. Der gleiche Forscher (An-

Meyer angezogen und wir müssen bemerken, dass der Coëfficient der specifischen Wärme des Platins, den sie gebrauchen, für die höchsten Temperaturen (0.03938) kleiner ist als derjenige, den Hr. Violle in seinen letzten Untersuchungen, die er über diesen Werth machte, fand. Wenn man seine Formel ($C_0' = 0.0317 + 0.000006 t$) bis 1500° ausdehnt, so erhält man 0.0407 als mittlere specifische Wärme des Platins und diese Zahl, eingeführt in die Rechnungen von Hrn. Meyer, erniedrigt die angegebene Temperatur um 50° . Dieser Werth ist wahrscheinlich noch zu gross, weil die Formel von Hrn. Violle nur bis 1190° festgestellt ist und bei einer Temperatur, die dem Schmelzpunkt näher liegt, muss auch die specifische Wärme in stärkerem Verhältniss zunehmen. Das Gleiche kann man noch mit stärkeren Gründen bejahen für die Bestimmung Hrn. Violle's über den Schmelzpunkt des Palladiums¹⁾ (1500°), und man muss diese Zahlen als eine nicht erreichte Grenze betrachten. Wir haben uns durch mehrere Experimente überzeugt, dass Palladium in einem im Perrot'schen Ofen erhitzten Porzellancyliner nicht schmilzt und somit die höchste Temperatur dieses Ofens 1500° (durch die Methode mit specifischer Wärme gemessen) nicht erreicht. In unseren mit einem Luftthermometer gemachten Messungen im kleinen Ofen sind wir sogar nicht über 1400° gekommen.

Wir werden hier die Methode zur Messung hoher Temperaturen, die der Académie des sciences [Sitzung vom 15. März²⁾] vorgelegt wurde und deren wir uns seit 3 Monaten in unseren Experimenten bedient haben, folgen lassen. Es ist das gleiche Verfahren, das Hrn. Meyer in seiner letzten Arbeit über gasförmiges Chlor zur Vergleichung der Dichte zweier Gase gedient hat und es genügt, den Inhalt des Cylinders a und des Stiels mit der capillaren Röhre b und C zu kennen, um im Stande zu sein, die Temperaturen zu berechnen.

n^o 58, 301) sagt, dass 1162° schon fast eine Weissglühhitze darstellt, bei der das Glas ebenso flüssig ist wie ein fettes Oel und wo auch das schwerst schmelzbare Roheisen flüssig wird.

1874 Valerius (Acad. Belge Bull. 2, 38) giebt folgende Zahlen als theoretische Verbrennungshitze von

Wasserstoff verbrennt in Luft bei	1254 ^o
Kohlenoxyd	- - - - 1430
Aethylen	- - - - 1612 .

Es ist klar, dass man weit davon entfernt ist, bei der Verbrennung die theoretische Temperatur zu erreichen; aber von der anderen Seite muss man beifügen, dass diese Temperaturen von 0° als Ausgangstemperatur bestimmt sind und dass die Hitze erhöht wird, wenn man die Gase zuvor erhitzt. Unsere gegenwärtige Kenntniss der Gesetze der Dissociation und der specifischen Hitze der Gase, die mit Condensation verbrennen, erlauben uns bis jetzt nicht, die Temperaturgrenzen in diesen Umständen zu berechnen.

¹⁾ Wir verdanken der Güte Hrn. Debray's ein Stück chemisch reinen Palladiums.

²⁾ In jener Mittheilung haben wir vergessen anzufügen, dass, sobald die Temperatur die Rothglühhitze erreicht hatte, anstatt Luft Stickstoff angewandt wurde.

Man füllt den Porzellancyylinder mit trockenem Stickstoff und, wenn dieses Gas vollständig die Temperatur des Apparates angenommen hat, so drängt man es mit Hülfe eines Gases, das leicht durch Absorption von Stickstoff zu trennen ist, in eine graduirte Röhre. Zu diesem Zweck haben wir Kohlensäure und Salzsäure versucht und, wie Hr. Meyer, haben wir letztere vorgezogen, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass sie Platin nicht sehr stark angreift, und dass beim Durchleiten eines ziemlich schnellen Stromes während einer halben Stunde nicht mehr als 0.1 ccm unabsorbirtbares Gas mitkommt. Die augenblickliche Absorption der Salzsäure durch Wasser giebt das Mittel an die Hand ihre Reinheit zu erkennen und zeigt genau den Augenblick an, wo aller Stickstoff verdrängt ist. Es ist dies eine Operation, die 1 oder 2 Minuten dauert, und aus Vorsicht lässt man nachher noch 2 Minuten Salzsäure durchströmen, bevor man den Cylinder von Neuem mit Stickstoff füllt um ihn für ein neues Experiment, sei es eine Dampfdichte oder eine Temperaturbestimmung vorzubereiten.

Zu dieser Operation nimmt man den Theil *c* des Apparates, wie auch die graduirte Röhre weg und ersetzt sie durch eine Vorrichtung ähnlich *C*, nur mit dem Unterschied, dass der äusserste Theil der capillaren Röhre nach oben gerichtet ist um das Gas in eine graduirte Röhre, die in eine mit Wasser gefüllte Schaafe gestellt wird, ausströmen zu lassen. Eine Röhre aus Platin geht durch *C* und den Stiel *b* hindurch bis auf den Boden des Gefässes. Das Einführen und Herausziehen derselben muss äusserst langsam geschehen, sonst könnte wegen zu schnellen Wechsels der Temperatur der erhitzte Cylinder leicht springen. Bei der höchsten Temperatur klebt das Platin mit der inneren Oberfläche des Cylinders, obschon er da nicht glasirt ist, zusammen und oft reisst man kleine Stücke geschmolzenen Porzellans weg. Wenn man einen dünnen Platindrath in den auf diese Temperatur erhitzten Cylinder einführt, so ist es unmöglich ihn vor dem Erkalten wieder herauszunehmen.

Um die Temperatur zu berechnen muss man das zu der noch unbekanntem Temperatur *T* erhitzte Volumen *V* kennen und ebenso auch das Volumen der nur unvollkommen erhitzten Theile des Stieles. Man nimmt an, dass dieser Theil mit dem Stück *C* ein Volumen = *V* habe. In Wirklichkeit sind in diesen Theilen eine Reihe unbekannter Temperaturen, von denen man indessen bloß den Gesamteffekt messen kann. Wir haben uns überzeugt in Experimenten über den Schmelzpunkt kleiner Stückchen Gold und Silber, die in das Innere des Stiels gehängt wurden, dass die innere Oberfläche des Deckels *m* eine ziemlich scharfe Linie bildet zwischen *V*, welches den im Ofen befindlichen Theil, und *v*, welcher den übrigen äusseren Theil darstellt. Nachdem man diese 2 Volumen durch Calibriren bestimmt hat (wobei die Pla-

tinröhre an ihrem Platz ist), macht man einen Compensator, welcher sowohl nach Volumen als Form dem Theil V gleicht, setzt ihn in ähnliche Stellung und bestimmt durch das gleiche Mittel, d. h. durch Verdrängen des Stickstoffes mit Salzsäure das Gasvolumen, das in V enthalten ist, wenn man bei einer gewissen Temperatur operirt. Dieses System gleicht demjenigen, das Hr. Deville mit seinem Luftthermometer gebraucht hat, nur nöthigt der gleichzeitige Gebrauch unseres Apparates zu Dampfdichtebestimmungen einen weitem Stiel zu nehmen. Da wir auf die Herstellung von Porzellanröhren — gleich weit wie der Stiel und an einem Ende geschlossen — warten, so haben wir uns bis jetzt mit Versuchen mit böhmischen Glasröhren begnügen müssen, die durch den Deckel *m* hindurchgingen und deren unteres Ende sich in der schon oben angeführten Grenze zwischen dem Volumen V und *v* befand. Der durch das Loch im Deckel hindurch in den Ofen eintretende Gasstrom verhindert das Schmelzen des böhmischen Glases, vorausgesetzt, dass letzteres nicht tiefer eintrat als auf die innere Seite des Deckels. Wir hoffen später diese Versuche controliren zu können; allein zahlreiche übereinstimmende Experimente lassen uns hoffen, dass sich nicht zu bedeutende Fehler darin finden.

Folgende Formel hat zur Berechnung der Temperatur T gedient

$$T' = \frac{V(1 + \beta T) - A + a}{(A - a)\alpha}$$

V = Volumen des zu T Grad erhitzten Thermometers,

A = Volumen des bei 0° gemessenen Stickstoffs, der durch Salzsäure verdrängt worden war; also der Stickstoff der dem Volumen V + *v* entspricht.

a = Volumen des aus dem Compensator in einem ähnlichen Experiment verdrängten Stickstoff; also der Stickstoff, der dem Volumen *v* entspricht.

α = 0.00367 Coefficient der Ausdehnung eines Gases,

β = 0.000016 Coefficient der Ausdehnung des Porzellans von Bayeux.

Ein ausgeführtes Experiment kann als Beispiel dienen.

Der Porzellancyylinder mit der Platinröhre und dem zugehörigen C hatte durch Calibriren das Volumen V + *v* = 98.40 ccm gegeben. Das Volumen *v* war = 6.0 ccm also V = 92.40. Man berechnet ungefähr die Temperatur T = 1400° und bedient sich dieses Werthes um mit β zu multipliciren. In diesem Fall ist

$$(1 + \beta T') = 1.0225 \text{ und } V(1 + \beta T') = 94.47.$$

Das über Wasser von 20.5° (und 727.9 mm Barometerdruck) gemessene Stickstoffvolumen, das V = *v* entspricht, war gleich 21.45 ccm und daher

$$A = \frac{21.45}{1 + 20.5 \alpha} \cdot \frac{709.9}{727.9} = 19.46 \text{ ccm.}$$

Das Volumen Stickstoff, das aus dem Compensator verdrängt war, ergab in der gleichen Weise reducirt = 4.0 ccm,

$$T = \frac{94.47 - (19.46 - 4.0)}{(19.46 - 4.0) \cdot 0.00367} = 1392.$$

Um die Genauigkeit unserer Methode zu controliren, haben wir 2 Temperaturbestimmungen mit kochendem Schwefel bei 725.45 mm Barometerdruck gemacht und dabei gefunden I. = 448° und II. = 445° anstatt 445°, welche Zahl nach den Tafeln von Regnault bei diesem Barometerstand der Siedepunkt des Schwefels ist.

In beiden Experimenten war $V = 120.63 \text{ ccm}$ und $1 + \beta T = 1.0149$.

- I. $A_1 = 54.0 \text{ ccm}$; $A = 18.0^0$; bar. = 725.45; $\therefore A = 49.58 \text{ ccm}$,
 $a_1 = 3.6 \text{ ccm}$; $t = 18.0^0$; bar. = 725.45; $\therefore a = 3.31 \text{ ccm}$,
 II. $A_1 = 53.95 \text{ ccm}$; $t = 16.6^0$; bar. = 725.45; $\therefore A = 49.81 \text{ ccm}$,
 $a_1 = 3.63 \text{ ccm}$; $t = 21.0^0$; bar. = 725.40; $\therefore a = 3.29 \text{ ccm}$.

Einige Temperaturbestimmungen, die in einem Bleibade zwischen 500 und 550° gemacht wurden, ergaben befriedigende Resultate beim abwechselnden Gebrauch unseres Verfahrens und desjenigen, das Regnault beschrieb, in welchem man ein Luftthermometer mit capilarem Stiel im Moment schliesst, wo man die Temperatur bestimmen will und nachher die Verminderung des Druckes bestimmt, die entsteht, wenn man das Thermometer mit Eis umgiebt.

Wir führen diese Resultate hier nicht an, weil die Mittel sich zu versichern, ob die 2 verglichenen Temperaturen absolut die gleichen seien, fehlen, wenn man in einem Bleibad arbeitet und es hat daher diese Art und Weise zu controliren weniger Werth als die vorhergehende mit Schwefel.

Wir führen hier die Resultate verschiedener Reihen von Experimenten an, die gemacht wurden, bevor alle die Modificationen, die wir später als nöthig erachtet haben, am Apparat angebracht waren und man kann in diesen Zahlen die Variationen bemerken, welche aus den in Frage stehenden Modificationen hervorgehen.

Die Colonne D giebt die gefundenen Dichten, S das Gewicht des Jods, V das Volumen der verdrängten Luft, t die Temperatur des Wassers in der calibrirten Röhre im Moment, wo man abliest, Bar Barometerstand und T die Temperatur der Dämpfe, während des Experiments, D corr. und V corr. geben die Dichte und das Volumen annähernd corrigirt, indem man das Volumen Luft, das beim Fallenlassen der Substanz in den Apparat eingetreten ist, wegnimmt. Diese Correktion ändert sich mit der Temperatur und dem Material des kleinen Gefässes, das die Substanz enthält.

D	D corr.	S	V	V corr.	t	Bar	T	Bemerkungen
8.55	9.20	0.0619	6.10	5.18	17.0	738.8	446.0	Temperatur des kochendem Schwefels.
8.94	9.26	0.1165	11.68	11.28	24.0	735.9	446.0	
8.48	8.84	0.0832	8.58	8.23	15.5	723.3	445.0	
8.53	8.81	0.1242	13.17	12.77	19.0	722.3	445.0	
8.62	8.92	0.1195	11.95	11.55	14.2	729.2	445.5	
8.68	8.98	0.1268	12.58	12.18	14.2	729.2	445.5	
8.47	8.81	0.0876	8.93	8.58	14.2	729.0	445.5	

Die vorigen Experimente wurden in einem Apparat mit langem Cylinder und einem Stiel von 7 mm Durchmesser gemacht und die Abweichungen in den Resultaten sind hauptsächlich der Schwierigkeit in einem so gestalteten Apparat eine constante Temperatur aufrechtzuerhalten, zuzuschreiben.

D	D corr.	S	V	V corr.	t	Bar	T	Bemerkungen
8.50	8.80	0.0856	8.86	8.46	17.3	733.4	446	Siedchitze des Schwefels.
8.47	8.75	0.1210	12.41	12.00	17.0	733.0	446	

In diesen zwei Experimenten war der cylindrische Theil des Apparates kürzer und weiter und der Stiel enger; auch hat man die Vorsicht gebraucht, das Gefäss d, das die Substanz enthielt, mit der Oeffnung nach unten einzuführen.

D	D corr.	S	V	V corr.	t	Bar	T	Bemerkungen
8.43	8.74	0.1078	10.84	10.46	12.0	734.1	355.0	Temperatur von siedendem Quecksilber
8.31	8.72	0.0833	8.50	8.10	12.0	734.1	355.0	
8.17	8.73	0.0576	6.24	5.84	19.1	726.8	394.5	Temp. gemessen mit einem Luftthermometer im Bleibad
8.06	8.69	0.0627	6.79	6.39	19.1	726.8	394.5	
8.49	8.81	0.1040	10.65	10.25	13.8	722.5	445.0	Temperatur von siedendem Schwefel
8.49	8.75	0.1293	13.18	12.78	13.0	723.0	445.0	
8.46	8.79	0.1043	10.65	10.25	12.7	723.2	445.0	
8.44	8.69	0.1340	14.19	13.80	18.0	716.1	444.5	
8.29	8.75	0.0631	6.70	6.35	17.1	724.1	508.0	Temperaturen im Bleibad; bestimmt mit einem Luftthermometer
8.34	8.74	0.0722	7.70	7.35	19.3	723.7	556.0	
8.11	8.70	0.0604	6.63	6.18	19.3	723.7	550.0	

In diesen letzten Experimenten hatte der Theil *a b* des Apparates einen räumlichen Inhalt von 130—150 ccm, wobei der Durchmesser des Stiels *b* bloß 2—3 mm war, und es wurden alle oben

beschriebenen Vorsichtsmaßregeln berücksichtigt, ausgenommen die den Pfropfen aufzusetzen vor dem Fallenlassen der Substanz in den erhitzten Cylinder. Es ist noch zu bemerken, dass die 5 Experimente, in denen man beinahe 1 Decigramm Substanz genommen hatte, sehr übereinstimmende Resultate gegeben haben und wir haben noch mehr solche Versuche gemacht, bevor wir die Fehlerquelle entdeckten, welche eine Correction erheischt, denn wir vermutheten, dass Jod schon bei 445° eine anormale Dichte zeige. Man kann bemerken, dass die Correction für die Menge Luft, welche im Moment eintritt, wo man die Substanz fallen lässt, strebt die mit verschiedenen Mengen Jod gemachten Versuche in Uebereinstimmung zu bringen (was auch sein soll, wenn die Correction zulässig ist) und dass die corrigirten Resultate einer für diese Temperatur normalen Dichte entsprechen.

D	Dcorr.	S	V	γ corr.	t	Bar	T	Bemerkungen
6.48 ¹⁾	6.84	0.0991	13.10	12.40	11.5	725.8	590	Die Substanz wurde in einem Thongefäss, das aus einem Stück Pfeifenröhre dargestellt war, gewogen
6.45 ¹⁾	6.83	0.0977	12.81	12.10	8.8	725.8	610	
7.70	8.33	0.0785	8.98	8.30	18.5	728.5	640	
		0.0778	9.59	8.9	18.2	728.6	640	
							650	
7.43	8.00	0.0800	9.47	8.80	19.0	731.0	665	
7.55	8.16	0.0781	9.10	8.40	18.5	731.0		
7.94	8.26	0.0928	10.44	10.04	18.0	716.3		
8.02	8.33	0.0948	10.57	10.17	18.0	716.0	670	
6.49	6.87	0.0931	12.60	11.90	16.5	724.2	850	Substanz gewogen in einem Thongefäss
6.98	7.32	0.1282	15.51	14.80	11.0	733.7	870	
6.67	7.14	0.0839	10.70	10.00	12.0	731.6	890	
6.53	6.87	0.0963	12.40	11.80	10.0	733.4	1040	Substanz gewogen im Gefäss aus Platin
5.98	6.55	0.0947	13.57	12.90	21.0	728.2	1040	
6.24	6.57	0.0971	13.90	13.20	21.0	727.4	1050	Substanz gewogen im Thongefäss
5.23	5.61	0.0697	11.90	11.16	20.6	725.7	1175	
4.92	5.29	0.0628	11.40	10.60	20.5	725.7	1180	
4.72	5.05	0.0664	11.97	11.20	14.5	739.4	1300	J gewog. im Platingefäss

Die letzten Experimente, mit Ausnahme desjenigen bei 1300°, wurden in einem Porzellantylinder von 100 ccm Inhalt und einem Stiel von 7 mm Durchmesser, der in einem starken Eisencylinder erhitzt wurde, ausgeführt; alle Temperaturbestimmungen wurden durch

¹⁾ Wir wissen nicht, durch welchen Fehler diese zwei Resultate von den anderen abweichen.

Verdrängen des Stickstoffs durch Salzsäure erhalten. Die meisten der corrigirten Dampfdichten, die Temperaturen unterhalb 1000° entsprechen, sind nicht sehr verschieden von denen der folgenden Reihe, die wir als genau betrachten; allein wir legen nur wenig Gewicht auf diese Angaben, die wir nicht genügend controliren können und wir veröffentlichen sie nur in der Hoffnung, dass sie dazu dienen können, die Differenzen der Zahlen, die man mit offenem oder, wie in unserer Zeichnung dargestelltem, geschlossenem Apparat erhält, erklären zu helfen.

Man kann bemerken, dass oberhalb 1000° die Dichten der letzten Reihe constanter bleiben, als in der folgenden Reihe, welche wir als genauer betrachten und wir vermuthen, dass dies einem Entweichen von Gas, bevor man den Pfropfen aufsetzt (in Folge zu rascher Verflüchtigung des Jods bei den höchsten Temperaturen), zugeschrieben werden kann. Diese Resultate nähern sich mehr der Dichte von $\frac{3}{2}$, wie Hr. Meyer sie gefunden hat in Experimenten, wo nach unseren Beobachtungen die Verminderung des Volumens in Folge des Widerstandes des Wassers in der capillaren Röhre zum Theil unserer Correction gleichkommt; allein das grosse Feld, das man bei Experimenten mit offenem Apparat kleinen Aenderungen in den Manipulationen offen lassen muss, verhindert uns mit Vertrauen über diesen Gegenstand auszusprechen.

Wir geben hier eine Reihe Experimente, die in der oben beschriebenen Weise gemacht wurden und die wir zusammenstellen mit den Zahlen Hrn. Meyer's¹⁾, um eine Vergleichung zu erleichtern.

Victor Meyer				F. Meier und Crafts		
Temperatur	Dichte	D./D	$\frac{d}{z}$	Temperatur	Dichte	D'/D
253-450	8.89; 8.83; 8.84; 8.85		1	445	8.70; 8.78; 8.75	
586	8.87; 8.71; 8.71	0.99	2	677-682	8.06; 8.58	0.94
			3	757-770-765	8.05; 8.28	0.93
842	6.68; 6.80; 6.80	0.77	4	831-878	8.04; 8.11	0.92
1027	5.75; 5.74	0.65	5	1039-1059-1030	7.18; 7.02; 6.83	0.81
			6	1270-1280	6.07; 5.57	0.66
1570	5.67; 5.60; 5.71; 5.81	0.65	7	1390	5.23; 5.31	0.60

Die höchsten Temperaturen sind wahrscheinlich fast identisch, allein die Bestimmungsarten sind verschieden; was wir zu 1400° betrachten,

¹⁾ Diese Berichte XIII, 397.

entspricht 1570 in der Tabelle von Hrn. Meyer. Die Substanz wurde in einem geschlossenen Cylinder aus Platin gewogen, um die Gefahr einer Vermehrung des Volumens, herrührend von einem Gas oder condensirter Feuchtigkeit in dem porösen Material eines Gefäßes aus einer Pfeifenröhre, zu umgeben. Zugleich hat der Gebrauch eines Platingefäßes den Vortheil, dass man die Oeffnung nach unten richten kann.

Wir führen hier alle unsere Temperatur- und Dichtebestimmungen an.

No.	T			D	S	V	t	bar	D'/D	
1	445	Temperatur des		8.70	0.1183	11.70	15.2	735.2	0.990	
	445	siedenden		8.78	0.1266	12.49	16.0	731.45	0.999	
	455	Schwefels		8.75	0.1040	10.20	12.9	728.65	0.996	
	T	V	A	a						
2	677	91.94	31.47	4.8	8.06	0.0873	9.43	15.2	726.0	0.917
	682	92.04	31.50	4.8	8.58	0.0983	10.00	15.8	726.0	0.955
3	757	92.04	29.47	4.8	8.05	0.1110	12.03	16.0	724.9	0.916
	770	91.94	29.11	4.8	8.28	0.1138	12.10	16.7	724.9	0.942
	765	91.41	29.11	4.8						
4	831	92.6	27.99	4.8	8.04	0.1164	12.49	12.5	724.2	0.915
	878	92.6	27.02	4.8	8.11	0.1068	11.44	14.2	723.6	0.923
5	1039	91.7	23.93	4.6	7.18	0.1007	12.18	15.0	728.2	0.817
	1059	92.6	23.85	4.6	7.02	0.1008	12.46	15.1	728.2	0.799
6	1080	90.0	23.74	4.6	6.83	0.1004	12.80	16.0	728.2	0.777
	1270	92.53	20.83	4.2	6.07	0.1135	16.58	20.0	729.1	0.691
7	1280	92.40	20.76	4.2	5.57	0.0908	14.39	18.8	728.75	0.634
	1390	92.25	19.47	4.0	5.23	0.0729	12.46	21.4	727.7	0.595
					5.31	0.0727	12.26	21.6	727.6	0.604

Die einzige Fehlerquelle, welche uns in dieser letzten Reihe von Experimenten wahrscheinlich scheint, ist eine Verminderung des Volumens der verdrängten Luft in Folge eines Ausschleuderns von Jod in den Stiel *b*, oder durch zu rasche Diffusion. Diese Fehler streben aber die Dichte zu erhöhen und wir glauben, dass die kleinsten Dichten gerade die der Wahrheit am nächsten stehenden seien.

Man kann aus unsern Experimenten schliessen, dass die Dichte des Jods zwischen 600 und 700° beginnt anormal zu sein und dass sie progressiv kleiner wird mit dem Steigen der Temperatur, bis bei

etwa 1390° das Verhältniss zur theoretischen Dichte 0.60 ist und wir vermuthen, dass diese Verminderung vorgehen kann, bis sie bei einer noch höheren Temperatur das Verhältniss 0.5 erreichen würde. Wenn man die anormale Dichte des Jods der Dissociation zuschreiben kann, so nehmen wir an, dass das Molekül J_2 sich nach und nach in 2 Atome $J + J$ zerlege, oder dass eine Gruppe, die eine physikalische Einheit darstellt, sich in 2 Theile spaltet und wir glauben nicht auf obige Resultate eine neue Hypothese über die Constitution des Jods gründen zu können.

Der eine von uns hat in Vorversuchen bei höchster Temperatur ¹⁾ des Perrot'schen Ofens gefunden, dass das Chlor eine fast normale Dichte hatte, dass das Verhältniss der gefundenen Dichte zur theoretischen für Brom = 0.8 und für Jod 0.66 sei. Man sieht also, dass in der Halogengruppe dieses Verhältniss sich vermindert mit der Vergrösserung des Molekulargewichts, so dass die Gewichte von gleichen Volumen Brom und Jod bei hoher Temperatur ungefähr das Verhältniss $\frac{444}{528} = 0.84$ anstatt $\frac{80}{127} = 0.63$ haben. Wir hoffen, dass weitere Experimente die Verhältnisse zwischen Molekulargewicht und anormalen Dichte werden finden lassen, und dass sie zugleich ermöglichen werden mit genügender Genauigkeit die Curve für die Dichten bei verschiedenen Temperaturen zu ziehen; es scheint uns auch möglich, dass man durch das Studium anderer periodischer Gruppen analoge Phänomene werde entdecken können.

Folgende Tabelle giebt die dem Jod durch verschiedene Forscher zugeschriebenen Dichten:

Temperatur	Deville und Troost	Victor Meyer	F. Meier und J. M. Crafts
860	Dichte 8.70	6.75	8.07
1040	8.72	5.75	7.01.

Der Unterschied der von den HH. Deville und Troost bei 860° bei den Dämpfen von Cadmium gefundenen Dichten und unsern Angaben ist klein und erst bei 1040° geht die Verschiedenheit über die Grenze von möglichen, experimentellen Fehlern hinaus und erst da muss man für das Jod — je nachdem man nach der Methode Dumas oder Meyer arbeitet — verschiedene Dichten annehmen.

In einer Mittheilung, die der chemischen Gesellschaft von Paris gemacht wurde, bevor wir Kenntniss von der letzten Arbeit Hrn. Meyer's hatten, haben wir als Hypothese vorgeschlagen, dass eine Mischung mit Luft, welche die Tension des Jods vermindert, zur Dissociation beitragen könne, und da das Jod sich nur in unseren

¹⁾ Comptes rendus 26. Januar 1880. Man muss diese Temperaturangabe beachten, wenn man die Stelle in diesen Berichten XIII, 401, wo Hr. Meyer diese Arbeit citirt, liest.

Experimenten, nicht aber auch in denen von den HH. Deville und Troost in Gegenwart von Luft befindet, so ist noch zu untersuchen, ob die Divergenz der Resultate vielleicht hierdurch erklärt werden könne. Wir haben schon gesagt, dass wir bis jetzt in unsern Experimenten keine Beziehung zwischen der Verminderung der Dichte und der Schnelligkeit des Verdampfens gefunden haben.

Wir haben in dieser Abhandlung einige Details des Verfahrens von Hrn. Meyer besprochen, weil wir glauben, dass die Verschiedenheiten zwischen unsern Resultaten und den seinigen ihre Erklärung in der Verschiedenheit des Experimentirens werden finden können, wir sind indessen weit entfernt im Allgemeinen seine ausgezeichnete Methode kritisiren zu wollen und wir können unsere Meinung über ihre Nützlichkeit in wenigen Worten zusammenfassen. Hr. Meyer hat ein neues Verfahren erfunden, dass unvergleichlich viel bequemer ist als alle andern, die wir schon kennen. Was die Genauigkeit anbelangt, so hat der eine von uns sich dieser Methode sofort nach der ersten Veröffentlichung bedient für eine Reihe von Beobachtungen mit einem äusserst reinen, organischen Körper, nämlich Benzophenon, das der Einwirkung von Hitze sehr gut widersteht, und, indem er ganz genau nach den Angaben von Hrn. Meyer verfuhr, hatte er ganz befriedigende Resultate erhalten bei verschiedenen Temperaturen von 355° bis zur beginnenden Rothgluth (520°). Man lernt sehr schnell die 2 Phasen der Reaktion kennen, d. h. die durch den Proff verdrängte und zugleich zum Theil die vom Fall der kleinen Gefässe mitgerissene Luft entweichen zu lassen und dann nur noch ein Volumén Luft zu messen, das der Verdampfung der Substanz entspricht.¹⁾ Der Apparat in seiner ursprünglichen Form, der einfacher ist als der unsrige, scheint uns daher ganz gut geeignet für Bestimmung fast aller Dichten, die ein Chemiker zu machen hat, und wir halten keine Aenderung für nöthig, ausgenommen in dem Fall, wo es sich um Controlexperimente handelt, in denen man alle Ursachen von Ungenauigkeit vermeiden will, oder dann für Bestimmungen bei hoher Temperatur, wo eine zu rasche Verflüchtigung der Substanz ein Auseinanderhalten der zwei Phasen im Operiren unmöglich macht.

Der Widerstand des Wassers in der Gasentwicklungsröhre hindert den Apparat Hrn. Meyer's genaue Angaben über Temperatur-

¹⁾ Wir haben schon gesagt, dass innerhalb gewisser Temperaturgrenzen der Verlust an Luft, der herrührt von der capillaren Anziehung des Wassers in der engen Entwicklungsröhre ziemlich gut aufgehoben wird durch einen Theil der während des Falles des Gefässes eingetretenen Luft.

schwankungen geben zu können und dieser Mangel von Empfindlichkeit hat oft Unannehmlichkeiten zur Folge.

Seit der Veröffentlichung (Compt. rend.) unserer Zusammenstellung der Dichten des Jodes bei verschiedenen Temperaturen und nachdem die gegenwärtige Abhandlung schon geschrieben war, haben die HH. Deville und Troost in den Comptes rendus dieser Woche Bd. 90, S. 793 neue Bestimmungen des Siedepunktes des Zinkes veröffentlicht, welche denselben für eine Destillation, die in einem Graphittiegel gemacht wurde, auf ungefähr 940° erniedrigt. Wenn man die Dichte des Jods nach den Angaben in ihrer Abhandlung in den Annales de chim. et de phys. Bd. 58, S. 293 wieder berechnet, indem man diese Temperatur an Stelle von 1040 in ihrer Formel S. 285 einsetzt und dabei sich der nachher (Compt. rend. Bd. 59, 161) angegebenen Ausdehnungscoefficienten für Porzellan bedient, so erhält man für die Dichte des Jods bei $940^{\circ} = 7.92$. Unsere Bestimmungen gaben eine Dichte von $7.6-7.7$ für diese gleiche Temperatur. Die neue Bestimmung von Deville und Troost nähert sich derjenigen von Ed. Bequerel. (Annales de chim. et de phys. Bd. 68, 73), welcher für den Siedepunkt des Zinkes 930° gefunden hat. Es ist beizufügen, dass letzterer den Siedepunkt des Cadmiums zu 746.3° angiebt und dass, wenn man die Rechnung in derselben Weise für beide Bestimmungen der HH. Deville und Troost wiederholen würde, man für die Dichte des Jods eine Zahl finden würde, die noch grösser wäre als die unsere. Wir glauben nicht, dass diese Verbesserung der Zahlen der HH. Deville und Troost zulässig sei, weil sie ohne Zweifel das Jod und das Luftthermometer unter analogen Bedingungen erhitzt haben und die ersten Temperaturmessungen beziehen sich wirklich auf ihre Dichtebestimmungen; allein sie haben die Ungewissheit dargehan, welche statthaben kann, wenn man sich dieses Mittels zum Erhitzen bedient, und es ist möglich, dass neue Bestimmungen der Dichte des Jods, die sie machen wollen, schwächere Werthe geben können als die ersten. Jedenfalls wird es gut sein, für den Augenblick keine bestimmte Ansicht über eine Frage äussern, die von Neuem von diesen Chemikern, welche die Untersuchungsverfahren dieser Art bei hohen Temperaturen erfunden haben, vorgenommen werden wird.

In diesen letzten Tagen konnten wir auch mit neuen Apparaten eine Reihe Temperaturbestimmungen wiederholen und es bestätigen dieselben unsere Angaben in der letzten Tabelle. Als Compensatoren dienten Porzellanröhren von Bayeux, die genau den Stielen der angewandten Cylinder gleich waren. Der Apparat war, wie oben in der Zeichnung angegeben, von zwei Tiegeln umhüllt.

Die erste Colonne giebt die Literzahl des pro Minute verbrannten Gases und man sieht, dass die Hitze nicht mehr steigt, nachdem der Gasverbrauch eine gewisse Grenze überschritten hat.

Liter Gas	T	V	A	a
29	1190	87.31	22.63	6.06
37	1371	87.31	20.71	5.89
60	1331	87.21	20.63	5.50
80	1318	87.21	20.32	5.47
80	1352	87.21	20.40	5.47

Es wurden auch zwei neue Dampfdichtebestimmungen von Jod unter Beobachtung aller oben angegebenen Vorsichtsmassregeln gemacht. Die zwei Substanzen wurde in kleinen, glasirten Porzellancyliedchen gewogen und das Jod vor dem Wägen geschmolzen, um die kleinen Gefässe beim Einführen in den Apparat umdrehen zu können.

T	V	A	a	D	S	V	t.D.W	Bar	D',/D
1468	94.8	20.91	5.73	5.06	0.0521	9.07	18.4	727.65	0.576
—	—	—	—	5.07	0.0636	11.14	19.9	727.65	0.577

Man sieht dass sich diese Zahlen mehr der halbnormalen Dichte, wie wir glauben, dass Jod sie bei noch höheren Temperaturen erreichen könne, nähern. Der Porzellancylied war mit einem Platinblech umhüllt und direkt in der Flamme eines grossen Perrot'schen Ofens erhitzt, so dass diese Experimente weniger Garantie für die gleichmässige Ausbreitung der Hitze als die früheren bieten.

229. A. Emmerling: Einige Beobachtungen über Bromkohlenoxyd. (Eingegangen am 26. April; vorgetragen in d. Sitzung v. Hrn. Liebermann.)

Die Methode, welche B. Lengyn in Gemeinschaft mit dem Verfasser für die Darstellung des Chlorkohlenoxyds aus Chloroform gefunden haben¹⁾ wurde sofort auch auf die Darstellung des Bromkohlenoxyds anzuwenden versucht, wobei wir jedoch grösseren Schwierigkeiten begegneten. Es gelang uns nicht, den Körper in völlig reiner Form darzustellen, wesshalb wir mit unsern bei jener Gelegenheit gemachten Erfahrungen bis heute zurückhielten. Dagegen wurden doch einige für die Darstellung der Verbindung wichtige Beobachtungen angestellt, welche ich im Folgenden veröffentlichen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 101. Diese Berichte II, 547.