

bloss mit wässrigem Spiritus nie erreicht. Mit seinem »methylated spirit« von leider nicht bekanntem Wassergehalt will Bell allerdings noch etwas mehr erhalten haben (42 pCt. vom Gewicht des angewendeten Ferrocyankaliums).

Ein Abdestilliren des Alkohols von der ohnehin stets schon nach Ammoniak riechenden Endmutterlauge würde, wie aus den oben mitgetheilten Beobachtungen hervorgeht, die völlige Zersetzung des darin noch in ziemlich erheblicher Menge gelösten Cyanats zur Folge haben. Dagegen lässt sich diese Lauge leicht auf Harnstoff verarbeiten, indem man ihr ohne Verzug eine Lösung von 70 g Ammoniumsulfat in 100 ccm heissem Wasser unter Umschütteln zufügt. Destillirt man dann den Spiritus ab, verdampft den Rückstand zur Trockne und extrahirt mit 96 procentigem Alkohol, so geht eine beträchtliche Menge Harnstoff in Lösung. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Amylalkohol gewinnt man das Carbamid ganz rein.¹⁾

Ausser der völligen Trockenheit der Ausgangsmaterialien und der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ist grosse Schnelligkeit des Operirens bei dem Process der Extraction die wesentlichste Bedingung für die Erzielung einer guten Ausbeute an Kaliumcyanat. Es wird sich daher nicht empfehlen, diese Operation in grösserem Maassstabe vorzunehmen als hier angegeben.

470. Victor Meyer und Walther Riddle: Ueber die Schmelzpunkte anorganischer Salze.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei der im Nachfolgenden mitgetheilten Untersuchung interessirte uns einerseits das Auffinden einer guten und bequemen Methode, welche erlaubt, die Schmelzpunkte von Substanzen, die sich erst bei Glühhitze verflüchtigen, leicht und sicher zu bestimmen, andererseits leitete uns der Wunsch, die Schmelzpunkte der bekanntesten anorganischen Salze, über welche es bisher fast ganz an zuverlässigen Angaben fehlt, kennen zu lernen. Wir wünschten ferner zu erfahren, wie das Verhältniss der relativen Schmelzbarkeit von Körpern wie:

Chlornatrium	Bromnatrium	Jodnatrium;
Chlorkalium	Bromkalium	Jodkalium;
Natriumsulfat	Kaliumsulfat;	
Natriumcarbonat	Kaliumcarbonat etc.	

sich gestalte.

¹⁾ Bezüglich der Reinigung des Harnstoffs von etwa noch anhaftenden Ammoniaksalzen vgl. auch Volhard, Ann. d. Chem. 259, 379.

Es erscheint möglich, dass bei den anorganischen Salzen, sobald erst einmal eine grössere Anzahl von Schmelzpunkten sicher ermittelt ist, ähnliche Regelmässigkeiten sich zeigen, wie sie bei den Schmelzpunkten organischer Körper seit Langem bekannt sind.

Von der Anwendung der neuerdings viel benutzten, aus aneinander gelötheten Platinmetallen bestehenden elektrischen Pyrometer haben wir abgesehen, erstens, weil wir nicht nur miteinander vergleichbare, sondern absolute Zahlen zu erhalten wünschten, zweitens, weil die Anwendung derartiger Apparate eine Aichung derselben mit dem Luftthermometer voraussetzt und die Anwendung eines solchen daher doch nicht zu umgehen war. Da es bisher noch nicht feststeht, ob und eventuell in welchem Maasse derartige Thermolemente im Laufe des Gebrauches ihre Angaben ändern, so wäre eine öfters wiederholte Aichung derselben mit dem Luftthermometer nöthig geworden. Nun ist aber die Anwendung des von Victor Meyer und Freyer beschriebenen Luftthermometers aus Platin so ausserordentlich einfach und bequem, dass zur Heranziehung eines anderen Verfahrens nur dann ein Grund vorgelegen hätte, wenn es sich um Substanzen handelte, welche nur in kleiner Menge angewendet werden können, was bei unseren Versuchen bisher nicht der Fall war. Wir sind daher bei der Benutzung des Luftthermometers stehen geblieben und haben ein Verfahren ausgearbeitet, welches in Bezug auf Einfachheit und Bequemlichkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Das Verfahren.

Die zu untersuchende Substanz wird in einem geräumigen Platintiegel im Perrot'schen Ofen geschmolzen und erheblich über den Schmelzpunkt erhitzt. Dann wird der Tiegel herausgenommen, das Thermometer nebst Compensatorrohr in die geschmolzene Substanz gebracht und mit einem starken Platindrath in der glühenden Flüssigkeit fortdauernd gerührt. Sobald die Substanz erstarrt, was an dem Unbeweglichwerden des Drahtes leicht zu erkennen ist, tritt für längere Zeit ein Constantwerden der Temperatur ein, sodass die Messung derselben mittels Verdrängen der im Thermometer enthaltenen Luft durch Salzsäure mit der grössten Leichtigkeit bewirkt werden kann. Ist die Temperatur hoch, so wird an Stelle von Luft Stickstoff angewendet, damit nicht Salzsäure und Luft unter Chlorentwicklung aufeinander wirken. Man füllt das Thermometer mit Stickstoff und verbindet es mittels eines sehr dünnen Schlauches mit einem Stickstoff enthaltenden Gasometer; zwischen diesem und dem Thermometer ist ein kurzes Röhrchen mit Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid eingeschaltet. Während des Abkühlens der flüssigen Masse ist das nicht mit dem Gasometer verbundene Ende des Luftthermometers verschlossen, so dass das durch die Abkühlung eingesaugte Gas dem Stickstoff enthaltenden Gasometer entnommen werden muss.

Die Messung der (ziemlich kleinen) Luft- bzw. Stickstoff-Volumina geschah stets unter den bekannten Versuchsmaassregeln — Anwendung eines engen Gasmessrohres und von ausgekochtem destillirtem Wasser als Sperrflüssigkeit. Die Fehler eines etwaigen, übrigens minimalen Luftgehaltes der angewandten Salzsäure wurden, wie stets, durch den Compensator, welchen man ebenso lange wie das Thermometer selbst von Salzsäure durchströmen liess, ausgeglichen.

Zum Ausrechnen der Resultate dienen die folgenden Formeln¹⁾:

$$T = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma},$$

in welchen bedeuten: V = Capacität des Gefässes bei 0^0 , v = Quantum Luft, trocken gemessen bei 0^0 und dem Barometerstande des Versuches; α = Ausdehnungscoefficient der Gase; γ = Ausdehnungscoefficient des Glases bezw. des Platins.

Um die Capacität des Thermometers bei 0^0 zu bestimmen, dient die Formel:

$$V = \frac{(A - a)(b - w_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \gamma t)(1 + \alpha t_1)},$$

in welcher bedeutet:

A = Luftinhalt des Gefässes oder Apparates bei der Temperatur (t) des Versuches, feucht gemessen bei einem Barometerstand von b mm und einer Temperatur von t_1 ,

a = Luftinhalt des Compensators unter denselben Bedingungen,

α = Ausdehnungscoefficient der Gase und

γ = Ausdehnungscoefficient des Materials, aus welchem das Thermometer besteht.

Um das Quantum Luft, welche das Thermometer bei der Schmelztemperatur enthält, zu berechnen, benutzt man die folgende Formel:

$$V = \frac{(H - h)(b_1 - w_2)}{b_1(1 + \alpha t_2)},$$

indem

H = Luftinhalt des ganzen Apparates bei der Schmelztemperatur, feucht gemessen bei einem Barometerstand b_1 und einer Temperatur t_2 ,

h = Luftinhalt des Compensators unter denselben Bedingungen.

Um die Genauigkeit des Verfahrens zu prüfen, stellten wir zunächst Schmelzpunktsbestimmungen mit bekannten Substanzen unter Anwendung eines gläsernen Luftthermometers von gleicher Construction an; darauf die nämlichen Versuche mit dem Platinthermometer.

Die Bedeutung der Buchstaben, sowie die zur Ausrechnung benutzten Formeln sind die von uns stets angewandten²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 15, 141.

²⁾ Man vergleiche über dieselben u. a. diese Berichte 15, 141.

Versuche mit dem gläsernen Luftthermometer.
Legirung von Zinn und Blei.
Erhitzen im Thontiegel.

Der Werth von A beträgt für das Glasthermometer 11.79, derjenige von a 0.42 ccm. V ergibt sich zu 11.18. Zwei Versuche ergaben:

H	h	b ₁	t ₂	w ₂
7.70	0.43	758.5	19°	16.35
7.81	0.41	760.3	20°	17.39

Schmelzpunkte gefunden: 193°, 192°.

Derselbe Werth wurde für die Legirung mit dem Quecksilberthermometer gefunden.

Schmelzpunkt des Zinks.
Sieben Versuche.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	v
1	5.43	0.35	752.1	26.5°	25.738	4.47
2	5.36	0.30	750.1	27°	26.505	4.44
3	5.57	0.31	758.3	32°	35.359	4.48
4	5.17	0.36	756.0	19°	16.346	4.23
5	5.50	0.37	755.9	18°	15.357	4.65
6	5.46	0.34	756.9	19.5°	16.861	4.64
7	5.19	0.35	756.9	19.5°	16.861	4.39

T = 419°

Versuche mit dem Platin-Thermometer.

Als Capacität des Thermometers ergab sich im Mittel von fünf Versuchen 8.84 ccm.

Naphtalin.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	v
1	8.07	0.73	751.4	19°	16.346	6.71
2	8.14	0.78	752.1	16.5°	13.972	6.84
3	8.22	0.81	752.5	16.5°	13.972	6.86
4	8.26	0.85	752.7	17°	14.421	6.86
5	8.28	0.83	751.7	17°	14.421	6.88
6	8.29	0.89	751.7	17°	14.421	6.83

Sechs gut übereinstimmende Versuche ergaben somit den Schmelzpunkt des Naphtalins richtig zu:

$$T = 80.4^{\circ}$$

Anthrachinon.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	v
1	5.39	0.72	760.9	16°	13.536	4.33
2	5.45	0.69	761.52	12°	10.457	4.19
3	5.38	0.68	761.52	12°	10.457	4.41
4	5.41	0.69	761.52	12°	10.457	4.45

$$T = 275^{\circ}$$

Auch hier wurde somit in vier übereinstimmenden Versuchen der richtige Schmelzpunkt gefunden.

Nach diesen befriedigenden Ergebnissen gingen wir zu der Bearbeitung der Aufgabe selbst über.

Zum Schmelzen diente ein starkwandiger, geräumiger Platintiegel von 200 ccm Inhalt. Das Gewicht desselben betrug 225 g; der obere Durchmesser 60 mm, der untere 40 mm, die Höhe 90 mm. Von der Anwendung eines cylindrischen Gefäßes anstatt eines Tiegels mussten wir nach vielen Versuchen absehen, da es sich nicht möglich erwies, ein solches Gefäß so herzustellen, dass dasselbe dauernd bei Glühhitze dem Angriff der Salze widerstand.

Der Tiegel hielt dagegen die zahlreichen Versuche trefflich aus. Es liegt dies wohl nur daran, dass die Platinschmelzen gerade die Technik der Herstellung von Tiegeln in Folge langjähriger Übung besonders sicher beherrschen.

Schmelzpunkt des Chlor-Natriums.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	2.99	0.60	742.5	21.5°	19.069	2.15
2	3.11	0.85	752.8	17°	14.421	2.06
3	2.98	0.65	749.4	22°	19.659	2.10
4	2.76	0.46	749.4	22°	19.659	2.08
5	2.97	0.69	754.1	14.5°	12.298	2.13
6	3.03	0.65	754.1	14.5°	12.298	2.19
7	2.95	0.57	746.2	21°	18.495	2.15
8	2.98	0.56	746.2	21°	18.495	2.19
9	3.04	0.63	745.5	21.5°	19.069	2.20
10	3.01	0.42	742.5	21.5°	19.069	2.33

Mittel $\nu = 2.158$ ccm

T = 851°

Brom-Natrium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	3.24	0.57	747.8	19°	16.346	2.44
2	3.25	0.57	747.8	19°	16.346	2.45
3	3.34	0.57	747.8	19°	16.346	2.53
4	3.17	0.57	747.8	19°	16.346	2.38
5	3.37	0.57	747.8	19°	16.346	2.56
6	3.31	0.57	747.8	19°	16.346	2.50
7	3.21	0.57	747.8	19°	16.346	2.43
8	3.15	0.57	747.1	20°	17.391	2.35
9	3.20	0.57	747.1	20°	17.391	2.39
10	3.26	0.57	747.1	20°	17.391	2.45

Mittel $\nu = 2.448$ ccm

T = 727°

Jod-Natrium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	3.56	0.62	748.5	26°	24.988	2.58
2	3.65	0.62	748.5	26°	24.988	2.67
3	3.62	0.62	748.5	26°	24.988	2.64
4	3.58	0.62	749.8	27°	26.505	2.60
5	3.61	0.62	749.8	27°	26.505	2.62
6	3.66	0.62	749.8	27°	26.505	2.67
7	3.60	0.62	749.8	27°	26.505	2.61
8	3.55	0.62	752.6	24°	22.184	2.61
9	3.57	0.62	752.6	24°	22.184	2.63
10	3.65	0.62	752.6	24°	22.184	2.69

Mittel $\nu = 2.632$ ccm

T = 650°

Chlor-Kalium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	3.17	0.65	749.3	17°	14.421	2.33
2	3.24	0.65	749.3	17°	14.421	2.39
3	3.08	0.65	749.2	17°	14.421	2.25
4	3.19	0.65	748.6	17°	14.421	2.35
5	3.44	0.65	748.6	17.5°	14.882	2.57
6	3.09	0.65	748.4	17.5°	14.882	2.24
7	3.22	0.65	748.5	17.5°	14.882	2.37
8	3.08	0.65	748.5	17.5°	14.882	2.24
9	3.21	0.65	747.8	17.5°	14.882	2.35
10	3.24	0.65	747.8	17.5°	14.882	2.38

Mittel $\nu = 2.343$ ccm

T = 766°

Brom-Kalium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	3.27	0.70	739.39	21.5°	19.069	2.46
2	3.37	0.70	739.39	21.5°	19.069	2.55
3	3.32	0.70	739.39	21.5°	19.069	2.50
4	3.31	0.70	739.39	21.5°	19.069	2.49
5	3.28	0.70	739.39	21.5°	19.069	2.47
6	3.33	0.70	749.7	19°	16.346	2.42
7	3.32	0.70	749.7	19°	16.346	2.41
8	3.35	0.70	749.7	19°	16.346	2.43
9	3.31	0.70	749.7	19°	16.346	2.40
10	3.34	0.70	749.7	19°	16.346	2.42

Mittel $\nu = 2.455$ ccm

T = 715°

Jod-Kalium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	3.65	0.65	749.8	19°	16.346	2.76
2	3.64	0.65	750.3	19°	16.346	2.75
3	3.61	0.65	750.3	19°	16.346	2.72
4	3.55	0.65	750.3	19°	16.346	2.67
5	3.68	0.65	749.6	21°	18.495	2.74
6	3.64	0.65	749.5	21°	18.495	2.71
7	3.69	0.65	749.5	21°	18.495	2.75
8	3.56	0.65	749.4	22°	19.659	2.64
9	3.60	0.65	749.4	22°	19.659	2.67
10	3.66	0.65	749.4	22°	19.659	2.72

Mittel $\nu = 2.713$ ccm

T = 623°

Potasche.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	2.65	0.59	744.7	22°	19.659	1.86
2	2.52	0.59	744.7	22°	19.659	1.73
3	2.53	0.59	744.7	22°	19.659	1.74
4	2.56	0.59	743.7	22.5°	20.265	1.83
5	2.66	0.59	743.7	22.5°	20.265	1.86
6	2.63	0.59	745.2	22.5°	20.265	1.83
7	2.84	0.59	745.2	22.5°	20.265	2.02
8	2.65	0.59	745.2	23°	20.888	1.85
9	2.72	0.59	745.2	23°	20.888	1.91
10	2.67	0.59	745.2	23°	20.888	1.86

Mittel $\nu = 1.849$ ccm

T = 1045°

Soda.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	2.58	0.60	744.8	22.5°	20.265	1.73
2	2.60	0.60	744.8	22.5°	20.265	1.80
3	2.65	0.60	744.8	22.5°	20.265	1.84
4	2.49	0.60	744.8	22.5°	20.265	1.70
5	2.52	0.60	744.8	22.5°	20.265	1.72
6	2.64	0.60	751.1	19°	16.346	1.84
7	2.56	0.60	751.1	19°	16.346	1.77
8	2.60	0.60	751.1	19°	16.346	1.80
9	2.64	0.60	751.1	19°	16.346	1.84
10	2.55	0.60	751.1	19°	16.346	1.76

Mittel $\nu = 1.785$ ccm

T = 1098°

Borax.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	2.95	0.65	749.9	20°	17.391	2.09
2	2.91	0.65	749.9	20°	17.391	2.05
3	2.99	0.65	749.9	20°	17.391	2.12
4	3.05	0.65	749.9	20°	17.391	2.18
5	2.96	0.65	749.9	20°	17.391	2.10
6	2.98	0.65	749.9	20°	17.391	2.11
7	2.93	0.65	751.2	19°	13.346	2.09
8	2.91	0.65	751.2	19°	13.346	2.07
9	3.01	0.65	751.2	19°	13.346	2.17
10	2.98	0.65	751.2	19°	13.346	2.13

Mittel $\nu = 2.111$ ccm

T = 878°

Schwefelsaures Natrium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	2.80	0.60	751.3	21.5°	19.069	2.00
2	2.95	0.60	751.3	21.5°	19.069	2.15
3	2.95	0.60	749.8	22°	19.659	2.12
4	2.93	0.60	749.8	22°	19.659	2.10
5	2.91	0.60	749.8	22°	19.659	2.08
6	2.87	0.60	749.8	22°	19.659	2.04
7	2.87	0.60	749.8	22°	19.659	2.04
8	2.89	0.60	749.8	22°	19.659	2.06
9	2.94	0.60	749.8	22°	19.659	2.11
10	2.91	0.60	749.8	22°	19.659	2.08

Mittel $\nu = 2.078$ ccm

T = 843°

Schwefelsaures Kalium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	2.63	0.60	750.2	17.5°	14.882	1.89
2	2.50	0.60	750.2	17.5°	14.882	1.74
3	2.58	0.60	750.2	17.5°	14.882	1.83
4	2.55	0.60	750.2	17.5°	14.882	1.80
5	2.61	0.60	751.1	18°	15.357	1.84
6	2.61	0.60	751.1	18°	15.357	1.84
7	2.55	0.60	751.1	18°	15.357	1.79
8	2.60	0.60	751.1	18°	15.357	1.83
9	2.55	0.60	751.1	18°	15.357	1.79
10	2.61	0.60	751.1	18°	15.357	1.84

Mittel $\nu = 1.819$ ccm

T = 1073°

Tabelle.

Substanz	Schmelzpunkt
Chlor-Natrium	851° C.
Brom-Natrium	727° »
Jod-Natrium	650° »
Chlor-Kalium	766° »
Brom-Kalium	715° »
Jod-Kalium	623° »
Potasche	1045° »
Soda	1098° »
Borax	878° »
Schwefelsaures Natrium	843° »
Schwefelsaures Kalium	1073° »

Die hier mitgetheilten Daten bilden den Inhalt einer ersten Versuchsreihe, welche wir nur als eine vorläufige betrachten. Das von uns benutzte Luftthermometer ist ziemlich klein, so dass die Unterschiede der Luftvolumina bei Glühhitze bei den verschiedenen Körpern ziemlich gering ausfallen. Unser Platintiegel erlaubt indessen, bequem ein Luftthermometer von dreimal so grossem Inhalte einzuführen. Ein solches haben wir uns soeben verschafft und wir gedenken, bei Beginn des Winter-Semesters mit diesem eine neue Versuchsreihe durchzuführen. Wir hoffen, dass dieselbe nicht allzu viel Zeit in Anspruch nehmen wird; ist man auf das Verfahren einmal eingewöhnt, so lassen sich bequem zehn Bestimmungen mit ein und demselben Körper an einem Vormittage ausführen.

Am Schlusse dieser Abhandlung ist es uns ein Vergnügen, der Firma W. C. Heräus in Hanau, welche uns die benutzten Platinapparate geliefert hat und auf alle unsere Wünsche mit der grössten Liebenswürdigkeit eingegangen ist, unseren besonderen Dank auszusprechen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

471. Otto List: Zur Kenntniss der Indoxazengruppe.

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem die Abspaltung von salpetriger Säure aus dem Oxim des *o*-Nitrobenzophenons durch Behandeln mit Kalilauge unter Bildung eines Fünfringes in so überraschend leichter Weise gelungen war¹⁾, kam ich auf den Gedanken, dasselbe mit dem Oxim des

¹⁾ Diese Berichte 26, 1250.