

ziemlich schwer, dagegen sehr leicht in Alkohol und heissem Wasser löslich, Schmp. 172°. Mit Erdmetallsalzlösungen giebt sie weisse Niederschläge. In salzsaurer Lösung liefert sie mit Platinchlorid ein schön gelbes, in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{36}N_2Cl_6O_4Pt$.

Procente: C 26.39, H 4.96, Pt 26.71, Cl 29.28.

Gef. » » 26.38, » 5.18, » 26.6, » 29.02.

Das salzsaure Salz der γ -Aminooctansäure hat den Schmelzpunkt 147°.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

573. Victor Meyer, W. Riddle und Th. Lamb: Verfahren zur Bestimmung von Schmelzpunkten bei Glühhitze¹⁾.

(Eingegangen am 10. November.)

In zwei vorläufigen Mittheilungen²⁾ haben V. Meyer und W. Riddle ein Verfahren skizzirt, mit dessen Hülfe sie die Schmelzpunkte der bekanntesten anorganischen Salze luftthermometrisch bestimmt haben. Sie bezeichneten ihre Resultate indessen nur als vorläufige, da das benutzte Luftthermometer aus Platin sehr klein war und daher die gemessenen Luftvolumina, selbst bei beträchtlich von einander abweichenden Temperaturen, nur geringe Unterschiede aufweisen konnten. Unser Wunsch ging daher zunächst dahin, die früheren Versuche mit einem grösseren Luftthermometer zu wiederholen.

Wir haben uns deshalb durch die Firma W. C. Heräus in Hanau ein 3 mal so grosses Thermometer nebst allen weiter erforderlichen Platinapparaten in geeigneten Dimensionen herstellen lassen. Um bei den, im Anfang der Arbeit nicht selten nothwendigen Reparaturen der Apparate Zeitverluste zu vermeiden, war es nothwendig, sowohl das Thermometer als den grossen Platintiegel zum Schmelzen der Salze, sowie alle übrigen Platintheile des Apparates in je 2 Exemplaren anfertigen zu lassen. Auf diese Weise war es uns möglich,

¹⁾ Für die nachstehend mitgetheilte Untersuchung waren Platinapparate von grosser Kostbarkeit erforderlich. Die zur Beschaffung derselben erforderlichen Mittel wurden mir durch den »Elizabeth Thompson Science Fund« in Boston zur Verfügung gestellt, dessen Verwaltung die Güte hatte, mir den Betrag von 1250 \mathcal{M} zum Zwecke der Erwerbung der nothwendigen Apparate zu übersenden. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen für die Unterstützung, welche meiner Arbeit dadurch zu Theil geworden ist.

V. Meyer.

²⁾ Diese Berichte 26, 2443, und 27, 766.

die Arbeit ohne Unterbrechung fortzusetzen, auch wenn einzelne Theile des Apparates sich zur Reparatur in den Werkstätten der Firma Heräus befanden.

Nach Empfang des grösseren Thermometers haben wir zunächst unsere Versuche genau in der früher beschriebenen Weise wiederholt.

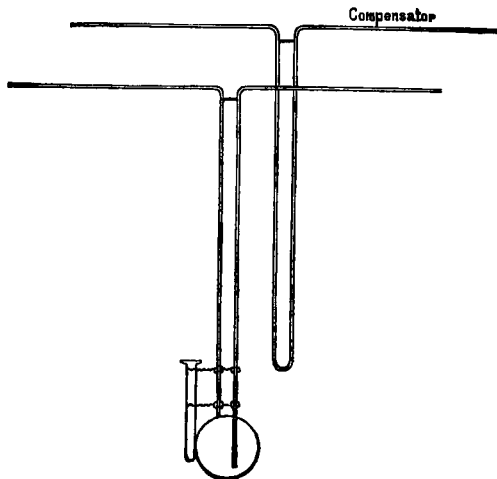
Es wurde also das zu untersuchende Salz in den Schmelztiegel gebracht, im Perrot'schen Ofen geschmolzen, das Luftthermometer in die Schmelze gesenkt und dann die Masse ausserhalb des Ofens erkalten gelassen, unter fortwährendem Umrühren mit einem Platinrührer, welcher den Erstarrungspunkt der flüssigen Masse dadurch anzeigte, dass er in der Schmelze stecken blieb. Sobald dieser Punkt eintrat, wurde die Temperatur in der bekannten Weise ermittelt, durch Verdrängen des Luft- oder Stickstoffinhalts mit Salzsäuregas und Aufsammeln über Wasser. Mit dem Compensator wurde in gleicher Weise verfahren, um den herausragenden, schädlichen Raum des Thermometers unwirksam zu machen.

Zu unserer Ueberraschung erhielten wir nunmehr, obwohl doch das Thermometer so viel grösser war als das früher benutzte, Zahlen, welche im Allgemeinen keine grössere Uebereinstimmung zeigten als die zuvor erhaltenen; die einzelnen Werthe lagen, bei einer Versuchstemperatur von ca. 600—1000°, immerhin noch sehr erheblich von einander entfernt. Da dies unmöglich mehr auf Fehler in der Messung des Luftvolumens zurückgeführt werden konnte, so kamen wir auf die Vermuthung, dass der Fehler auf der Zähigkeit und dem geringen Wärmeleitungsvermögen der erstarrenden Salzmasse beruhe. Dies ist in der That der Fall. Wenn in einem Gefäss mit schmelzendem Eis, dessen Inhalt fortdauernd gerührt wird, die Temperatur überall 0° beträgt, so ist eine ähnliche Constanz der Temperatur in einem grösseren Quantum glühend geschmolzenen und erstarrenden Salzes in weniger vollkommenem Maasse vorhanden; es ist vielmehr — bei der doch immerhin beschränkten Innigkeit der Mischung in dem flüssigen Ringe, welcher durch die Thermometerkugel einerseits und die Tiegelwände andererseits abgegrenzt wird — eine merkliche Verschiedenheit der Temperaturen an verschiedenen Stellen der Masse nicht zu vermeiden. Wir konnten uns überzeugen, dass bisweilen auf der einen Seite des Thermometers der Rührer stecken blieb, während er auf der anderen Seite in der glühenden Masse noch ziemlich leicht beweglich war. Die Folge hiervon ist, dass die Thermometerkugel einen merklich verschiedenen Grad von Erhitzung erfährt, je nachdem sie an der einen oder anderen Stelle des Tiegelinhaltes sich befindet, und hierdurch ergeben sich Verschiedenheiten der Resultate, welche bei einem und demselben Salze unter Umständen auf eine erhebliche Höhe steigen können.

Hiernach mussten wir uns entschliessen, das Verfahren gänzlich zu modificiren, und nicht mehr den Erstarrungspunkt einer grossen, sondern vielmehr den wirklichen Verflüssigungspunkt einer möglichst kleinen Substanzprobe zu bestimmen. Offenbar wird bei schlecht leitenden Substanzen die Aussicht, alle Theile derselben auf gleiche Temperatur zu erhitzen, um so grösser sein, je kleiner die Substanzprobe ist, und zudem wird, wenn nicht der Zeitpunkt des Erstarrens, sondern vielmehr der Augenblick des wirklichen Schmelzens dieser kleinen Probe bestimmt wird, die Zähigkeit der auf den Schmelzpunkt erhitzten Masse den zuvor geschilderten schädlichen Einfluss nicht üben können.

So gelangten wir dann zu einem Verfahren, welches sich der in der organischen Chemie üblichen Methode der Schmelzpunktsbestimmung sehr nähert. Es wurde nämlich eine kleine Substanzprobe in einer ziemlich engen Platinröhre (von ca. 5 mm lichter Weite), deren Wandstärke der des Luftthermometers annähernd gleich war, unmittelbar neben das Luftthermometer gebracht, indem sie an demselben mit starkem Platindraht befestigt wurde, Thermometer und Substanzprobe wurden dann in ein geschmolzenes Salz, das als Erhitzungsbad diente, eingetaucht und der Augenblick der Verflüssigung der Substanzprobe beobachtet. Hierdurch wurden nicht nur die zuvor geschilderten Fehler vermieden, sondern es ward auch noch der für kostbare Substanzen sehr wesentliche Vortheil erreicht, dass die Substanzmenge, welche für den Versuch erforderlich ist, auf ein Minimum herabgedrückt wird.

Figur 1.



Um den Augenblick der Verflüssigung zu bestimmen, [wird ein sehr feiner Platindraht, an dessen Ende ein dickeres Stück Platin

befestigt ist, in das Substanzröhrchen eingeführt, während die Substanzprobe durch Erhitzen des Röhrchens über dem Gebläse geschmolzen wird. Das dicke Platinstück wird in die Substanz fest eingeschmolzen, während der dünne Draht aus dem Substanzrohr herausragt. Das freie Ende desselben wird über eine Rolle gewunden und durch ein Gewicht beschwert, welches über einer kleinen Glocke hängt. In dem Augenblicke, da die Substanz schmilzt, wird der dünne Platindraht frei beweglich, das Gewicht an seinem Ende stürzt herab, trifft die Glocke und es ertönt ein Klang, welcher den Moment des Schmelzens bezeichnet. In diesem Augenblicke wird die Temperaturmessung vorgenommen.

Das Verfahren, so einfach es nach dieser Beschreibung erscheint, bedarf doch einer gewissen Einübung. Vor Allem ist die Einschmelzung des Platinfädchens mit grosser Sorgfalt vorzunehmen und besonders darauf zu achten, dass derselbe nicht durch ein Tröpfchen erstarrter Substanz, welche etwa in dem höheren Theile des Röhrchens hängen geblieben ist, festgehalten wird. Auch soll die Substanzprobe möglichst in dem Augenblicke durch das fallende Gewicht emporgezogen werden, in welchem eben der äussere Rand derselben geschmolzen ist. Ob dies geschehen, ist daran zu erkennen, dass ein Cylinderchen fester Substanz an dem Platindraht hängt. Wenn dies der Fall ist, so kann sicher angenommen werden, dass der Versuch einen völlig normalen Verlauf genommen.

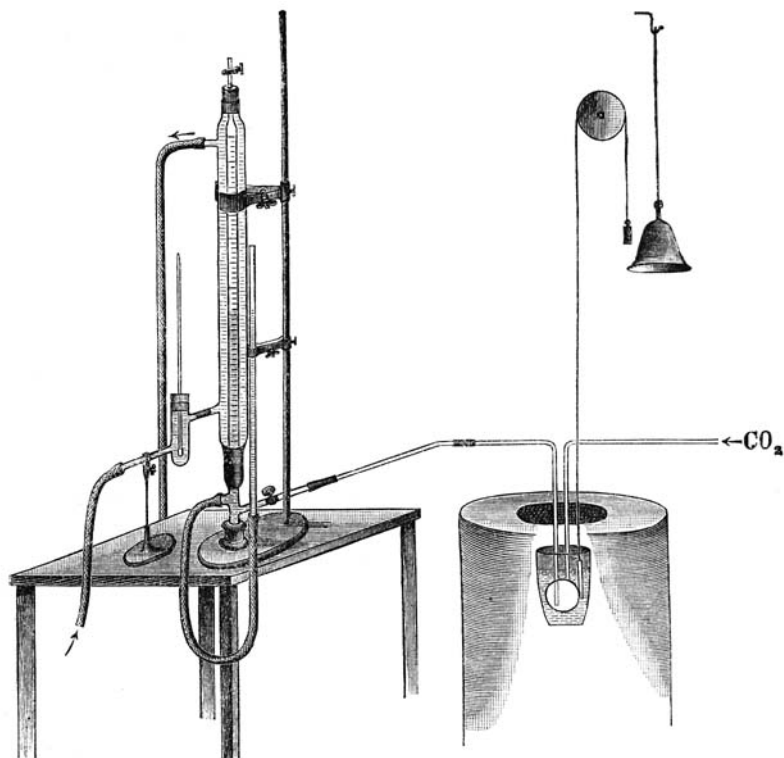
Wer mit dem Thermometer zu arbeiten beabsichtigt, wird gut thun, zur Einübung erst eine Anzahl von Siedepunktsbestimmungen mit Wasser auszuführen. — Wer Schmelzpunkte damit bestimmen will, möge erst solche von genau untersuchten Substanzen, wie Naphtalin, Anthrachinon, nehmen, um die nöthige Vorübung zu gewinnen.

Bei der Untersuchung von Salzen, welche bei niederer Temperatur Wasser enthalten, achte man vor Allem darauf, dieselben durch andauerndes Schmelzen vollkommen von diesem zu befreien.

Die Anwendung von Salzsäure zum Verdrängen der Luft haben wir verlassen, da aus Luft und Salzsäure bei Gegenwart von glühendem Platin leicht etwas Chlor entwickelt wird und dadurch die Gasmenge, welche zur Messung gelangt, verringert wird.

Wir schritten daher zur Anwendung von Kohlensäure, welche die Luft verdrängt und über äusserst concentrirte Kalilauge führt, die sich direct in einem engen Messrohre befindet. Zum Aufsammeln wurde eine Vorrichtung benutzt, welche nach dem Muster des H. Schiff-schen Stickstoffbestimmungsapparates construirt ist. Das getheilte Rohr ist indessen enger, um die Messung der kleinen Volumina zu

Figur 2.



einer möglichst genauen zu machen, und mit einem Mantel umgeben, durch welchen das Wasser der Leitung in raschem Strome fließt. Die Temperatur wird unmittelbar nach dem Ausfluss aus dem Mantel in einem daneben befestigten Gefässe gemessen. Diese Einrichtung erlaubt, den Messapparat nahe dem glühenden Ofen aufzustellen und dort auch die Volumablesungen vorzunehmen.

Das Einführen des Tiegels in den Perrot'schen Ofen geschah mit Hilfe eines Korbes aus starkem Platindraht, in welchen der Tiegel eingehängt wurde, und welcher an einem geeigneten Stativ aus Eisen befestigt war. Der Tiegel hängt also frei schwebend in dem Ofen. Das Einführen des Tiegels mit einer Zange haben wir nach den ersten Versuchen ganz aufgegeben, da Verunreinigungen so nicht leicht zu vermeiden sind und Tiegel und Thermometer dann überraschend schnell angegriffen werden.

Es sei bemerkt, dass wir andere Gase als Luft für die Füllung des Thermometers schliesslich gar nicht mehr angewandt haben. Anfangs benutzten wir Stickstoff, welcher durch Salzsäure verdrängt

wurde, doch ist es schwierig, grosse Mengen desselben, wie sie bei den andauernden Versuchen gebraucht werden, luftfrei zu erhalten. Wasserstoff ist ganz unbrauchbar, da er das glühende Thermometer stark angreift und rasch brüchig macht. Aus diesem Grunde haben wir denselben nach den ersten Versuchen nicht mehr angewandt, — nicht aus Furcht vor Diffusion, welche ja bei dem in ein Salzbad versenkten Thermometer nicht in erheblichem Maasse eintreten kann.

Schliesslich möge noch Folgendes über die Methode im Allgemeinen bemerkt werden:

Es ist bei derselben, wie bei den Schmelzpunktsbestimmungen, die in der organischen Chemie üblich sind, die Voraussetzung gemacht, dass das Thermometer und die Substanzprobe dieselbe Temperatur haben, was wiederum voraussetzt, dass das Erhitzungsbad an allen Stellen annähernd denselben Erhitzungsgrad angenommen habe. Vollkommen wird beides niemals erreicht sein und es schien uns wünschenswerth, Auskunft darüber zu erhalten, in wie weit die Annäherung an diesen Zustand bei unseren Versuchen erreicht sei. Aus diesem Grunde wurden im Tiegel, möglichst weit von einander entfernt, zwei Schmelzröhrchen in dem Erhitzungsbad angebracht, von welchen jedes mit einem Läuteapparat verbunden war. In den Schmelzröhrchen befand sich Kaliumsulfat, die Erhitzung geschah, wie stets, im Perrot'schen Ofen. Wäre die Erhitzung des Bades dem geschilderten Idealzustande vollkommen entsprechend, so hätten offenbar beide Glocken im selben Momente ertönen müssen. In Wahrheit ergab sich aber bei 5 Versuchen ein Zeitunterschied von im Mittel 8 Secunden zwischen den beiden Signalen. Kaliumsulfat ist das höchstschmelzende der von uns untersuchten Salze. Wir stellten deswegen noch die entsprechenden Versuche mit einem der niedrigstschmelzenden derselben, dem Jodkalium, an. Hierbei ergab sich ein Zeitunterschied von etwa derselben Grösse, — im Maximum 10 Secunden. — Um zu erfahren, ob dies Zeitintervall einen nennenswerthen Fehler bedinge, führten wir nun Schmelzpunktsbestimmungen mit Kaliumsulfat in der Weise aus, dass wir die Temperatur erst 8 Secunden nach dem Ertönen des Signales bestimmten.

Wir fanden in 2 Versuchen Schmelzpunkte, welche nur um 5° von einander abwichen und mit den, in den Hauptversuchen erhaltenen Werthen nahe übereinstimmten.

Hierdurch ist gezeigt, dass der angegebene Umstand keinen merklichen Einfluss auf die Resultate der Schmelzpunktsbestimmungen übt.

Berechnung des Thermometerinhalts und der Temperaturen.

Die Formeln zur Berechnung der genannten Werthe gestalteten sich bei Anwendung von concentrirter Kalilauge einfacher als bei der Anwendung von Wasser, in sofern die Tension des Wasserdampfes und damit auch der Barometerstand ausser Betracht fällt. Die Capacität des Thermometers bei 0° wurde früher nach der Formel¹⁾ berechnet:

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

Wird w_1 (Tension des Wasserdampfes) = 0, so fällt der Werth b (Barometerstand) aus der Formel. Ebenso wenig kommt derselbe bei Berechnung der Temperaturen mehr in Betracht. In der früher benutzten Formel:

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

fällt der Werth b_1 (Barometerstand) ebenfalls fort, wenn $w_2 = 0$ wird.

Es brauchen also jetzt bei der ganzen Untersuchung Barometerstände nicht mehr abgelesen zu werden.

Dies im ersten Augenblicke paradox erscheinende Resultat wird leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass der Zustand der Luft in dem Thermometer von dem Barometerstand in derselben Weise abhängig ist, wie derjenige in der Messröhre, sobald nicht in jener die Tension des Wasserdampfes eine Aenderung des Druckes bedingt.

Die Temperaturen werden wiederum nach der Formel:

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

ausgerechnet.

Inhalt des Thermometers bei 0°.

Für den Inhalt des Thermometers bei 0° kommen verschiedene Werthe in Betracht. Dies beruht darauf, dass einerseits verschiedene Compensatortheile benutzt wurden — die Platintheile waren zwar immer die gleichen, nicht aber die Glasstücke — und dass ferner die Capacität der Platinkugel, nachdem dieselbe mehrfach bei sehr hoher Temperatur angewandt worden war, eine Aenderung erlitt. Es war daher nothwendig, häufig erneute Controlen des Thermometerinhaltes vorzunehmen.

¹⁾ Ueber die Bedeutung der Buchstaben vergl. diese Berichte 26, 2445.

Die folgenden Zahlen wurden ermittelt:

Inhalt bei 0° C.

A	a	t	t ₁	
26.00	1.20	15.00	12.90	= 24.98
25.94	1.20	15.00	12.25	= 24.98
26.05	1.07	14.00	14.00	= 24.98

} I.

A	a	t	t ₁	
26.08	1.18	17.00	17.00	= 24.89

} II.

A	a	t	t ₁	
24.70	0.95	19.00	17.00	= 23.91

} III.

A	a	t	t ₁	
24.87	0.95	19.00	17.50	= 24.04

} IV.

Der Werth I hat Geltung für die Versuche mit CsJ, RbI, NaBr, KBr, K₂CO₃, K₂SO₄ und KCl.

Der Werth II gilt für die Bestimmungen mit NaI, KI und Na₂CO₃ (zwei Resultate).

Der Werth III für NaCl, SrCl₂, BaCl₂, Na₂SO₄ und Na₂CO₃ (drei Resultate).

Der Werth IV für CaCl₂ allein.

Der Inhalt ist berechnet nach der Formel:

$$\frac{(A - a)(1 + \alpha t)}{(1 + \gamma t)(1 + \alpha t_1)}$$

Im Folgenden geben wir die von uns gefundenen Zahlen:

Chlornatrium.

Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	6.97	0.55	18.00	6.02	820
2	7.00	0.55	18.00	6.05	814
3	7.01	0.55	17.90	6.06	813
4	7.00	0.55	18.00	6.05	814
5	6.98	0.55	17.80	6.04	816

Bromnatrium.

Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	7.78	0.7	16.5	6.68	759
2	7.77	0.7	16.5	6.67	757
3	7.77	0.7	16.5	6.67	757

Jodnatrium.

Bad: NaI + KI

	H	h	t	v	T
1	8.57	0.85	13.8	7.34	660
2	8.57	0.85	13.8	7.34	660
3	8.55	0.85	14.0	7.33	660
4	8.52	0.85	14.5	7.31	663
5	8.57	0.85	14.5	7.33	660
6	8.53	0.85	14.5	7.30	664
7	8.56	0.85	14.8	7.31	663

Chlorkalium.

Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	7.45	0.68	15.0	6.42	800
2	7.44	0.68	14.5	6.41	801
3	7.44	0.68	14.5	6.41	801
4	7.44	0.68	14.5	6.41	801
5	7.45	0.68	15.0	6.43	797

Bromkalium.

Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	7.98	0.75	15.0	6.9	722
2	7.98	0.75	15.0	6.9	722
3	7.98	0.75	15.0	6.9	722

Jodkalium.

Bad: NaI + KI.

	H	h	t	v	T
1	8.35	0.84	13.9	7.15	688
2	8.37	0.84	13.9	7.16	682
3	8.35	0.84	13.2	7.17	681
4	8.35	0.84	13.8	7.15	688

Kohlensaures Natrium.

Bad: NaCl + KCl.

		h	t	v	T	
1	7.15	0.69	15.4	6.13	845	} Inhalt II
2	7.16	0.69	15.0	6.11	848	
3	6.78	0.58	16.5	5.85	852	
4	6.79	0.58	16.8	5.85	852	} Inhalt III
5	6.78	0.58	16.5	5.85	852	

Kohlensaures Kalium.

Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	7.03	0.7	15.0	6.00	875
2	7.03	0.7	15.0	6.00	875
3	7.03	0.7	15.0	6.00	875
4	7.00	0.7	19.0	5.93	886
5	7.03	0.7	17.0	5.95	882

Schwefelsaures Natrium.

Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	6.77	0.59	18.0	5.80	861
2	6.78	0.59	18.8	5.79	864
3	6.76	0.59	18.0	5.78	866
4	6.77	0.59	18.0	5.80	861
5	6.78	0.59	18.7	5.79	864

Schwefelsaures Kalium.

Bad: Na₂CO₃ + K₂CO₃.

	H	h	t	v	T
1	5.90	0.55	14.0	5.09	1081
2	5.93	0.55	15.0	5.10	1078
3	5.94	0.55	15.0	5.11	1075

Chlorcalcium.

Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	7.15	0.63	17.5	6.13	806
2	7.14	0.63	17.5	6.12	808
3	7.16	0.63	18.0	6.12	808
4	7.15	0.63	17.5	6.13	806
5	7.17	0.63	17.8	6.14	804

Zu dem Versuche diente reinstes käufliches geschmolzenes Chlorcalcium. Um dasselbe von etwa vorhandenen Oxychloriden zu be-

freien, wurde dasselbe vorher ein Platintiegel in einem Salzsäuregasstrome geschmolzen, welches mittels einer Röhre aus Platin eingeleitet ward.

Chlorstrontium.
Bad: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$.

	H	h	t	v	T
1	7.01	0.68	16.3	5.97	829
2	7.00	0.68	16.3	5.96	834
3	7.00	0.68	16.7	5.96	834
4	7.02	0.68	17.2	5.96	834
5	7.03	0.68	17.5	5.97	829

Das Salz wurde wie das Chlorcalcium gereinigt.

Mit Bezug auf die beiden zuletzt behandelten Salze müssen wir hervorheben, dass sie sich leichter zersetzen und weniger leicht rein zu erhalten sind, als die übrigen, welche wir untersucht haben. Die Sicherheit der Resultate bei diesen beiden Salzen wird dadurch eine geringere, wie bei den anderen.

Chlorbaryum.
Bad: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$.

	H	h	t	v	T
1	6.48	0.63	16.5	5.52	920
2	6.48	0.63	16.5	5.52	920
3	6.43	0.63	15.8	5.48	928
4	6.48	0.63	16.3	5.52	920
5	6.47	0.63	16.3	5.51	921

Jodrubidium.
Bad: $\text{NaI} + \text{KI}$.

	H	h	t	v	T
1	8.73	0.90	12.5	7.48	641
2	8.73	0.90	13.0	7.47	642
3	8.73	0.90	13.0	7.47	642
4	8.73	0.90	12.5	7.48	641

Jodcäsium.
Bad: $\text{NaI} + \text{KI}$.

	H	h	t	v	T
1	9.03	0.95	15.1	7.66	620
2	9.03	0.95	15.0	7.66	620
3	8.90	0.95	12.4	7.60	626
4	9.00	0.95	12.6	7.69	617
5	8.98	0.95	13.0	7.66	620
6	9.02	0.95	15.1	7.63	623

Die höchst kostbaren Präparate von völlig reinem Jodcäsium und Jodrubidium verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Hugo Erdmann in Halle a/S.

Im Folgenden geben wir eine Zusammenstellung der von uns gefundenen Schmelzpunkte.

Wir fanden:

	Mittel
Chlornatrium	815.4 ⁰
Bromnatrium	757.7 ⁰
Jodnatrium	661.4 ⁰
Chlorkalium	800.0 ⁰
Bromkalium	722.0 ⁰
Jodkalium	684.7 ⁰
Kohlensaures Natrium	849.2 ⁰
Kohlensaures Kalium	878.6 ⁰
Schwefelsaures Natrium	863.2 ⁰
Schwefelsaures Kalium	1078.0 ⁰
Jodrubidium	641.5 ⁰
Jodcäsium	621.0 ⁰
Chlorcalcium	806.4 ⁰
Chlorstrontium	832.0 ⁰
Chlorbaryum	921.8 ⁰

Diese Zahlen, zu welchen wir nach 1 $\frac{1}{2}$ jähriger Beschäftigung mit der Methode endlich gelangten, weichen zum Theil beträchtlich von den früher von uns erhaltenen, damals freilich nur als vorläufige bezeichneten und nur zur Erläuterung der Methode mitgetheilten ab. Sogar die Reihenfolge der Schmelzpunkte der in der Tabelle angeführten Salze hat sich verändert. Die Schwierigkeiten, welche einer genauen Bestimmung entgegenstehen, haben wir erst im Laufe der Untersuchung in ihrem ganzen Umfange kennen gelernt, denn auch bei den anfänglichen, zum Theil mit grossen Fehlern behafteten Versuchen hatten wir doch bei ein und demselben Salze nicht allzu sehr von einander abweichende Resultate erhalten. Um sich nun zu überzeugen, dass die Reihenfolge der Schmelzpunkte, wie wir sie jetzt mittheilen, die richtige ist, kann man folgendes einfache Verfahren zu einer

Vergleichenden Schmelzpunktsbestimmung

benutzen, welches keinerlei Apparate erfordert und in jedem Laboratorium in wenigen Minuten ausgeführt werden kann.

Auf ein gewölbtes Platinblech — wir benutzten den Deckel eines sehr grossen Platintiegels — legt man 2 Platindrähte von gleicher

Dicke und Länge, an deren Enden sich je eine Perle der zu vergleichenden Salze befindet. Die Perlen werden dicht neben einander in die Mitte des Deckels gelegt und dieser in einiger Höhe über die Spitze der Flamme eines Bunsen'schen 3- oder 15-Brenners gebracht. Nunmehr wird der Brenner entzündet und beobachtet, welche der beiden Perlen zuerst schmilzt. Die Beobachtung ist noch sicherer, wenn man den Deckel etwas schief stellt und darauf achtet, welche von den Perlen zuerst hinabgleitet. Nach dieser groben, aber zum Zwecke der raschen Vergleichung sehr geeignete Methode ermittelten wir für die von uns untersuchten Salze folgende Reihenfolge, zu deren Ermittlung wir jedes Salz zweimal untersuchten, indem wir es einmal mit einem niedriger und einmal mit einem höher schmelzenden verglichen:

Diese vergleichende Methode führt zu derselben Reihenfolge, wie sie sich aus unseren Messungen ergibt:

Vergleichende Beobachtung: (Perlen)	Ergebnisse der Messung: Mittel
Jodcäsium	621.0 ^o
Jodrubidium	641.5 ^o
Jodnatrium	661.4 ^o
Jodkalium	684.7 ^o
Bromkalium	722.0 ^o
Bromnatrium	757.7 ^o
Chlorkalium	800.0 ^o
Chlorcalcium	806.4 ^o
Chlornatrium	815.4 ^o
Chlorstrontium	832.0 ^o
Kohlensaures Natrium	849.2 ^o
Schwefelsaures »	863.2 ^o
Kohlensaures Kalium	878.6 ^o
Chlorbaryum	921.8 ^o
Schwefelsaures Kalium	1078.0 ^o

Zum Schlusse fügen wir einen Vergleich der von anderen Forschern und der von uns erhaltenen Resultate bei. Auf die Bestimmungen von Carnelley glauben wir nur kurz hinweisen zu sollen, da die von ihm benutzte Methode der Natur der Sache nach nur eine annähernde Schätzung, nicht aber eine exacte Messung der Temperatur gewähren kann. Zur Vergleichung eignen sich dagegen die bekannten Versuche Le Chatelier's¹⁾, welcher im Jahre 1887 den Schmelzpunkt von Salzen thermo-elektrisch bestimmte. Wir stellen im Folgenden

¹⁾ Bull. Soc. Chem. 1887, 47, 300.

die Werthe, welche Le Chatelier und wir bei der Untersuchung der gleichen Salze erhalten haben, zusammen:

Le Chatelier fand:	Wir fanden:
KCl 740°	800°
NaCl 775°	815°
Na ₂ CO ₃ 810°	849°
K ₂ CO ₃ 885°	879°
Na ₂ SO ₄ 867°	863°
K ₂ SO ₄ 1015°	1078°
CaCl ₂ 755°	806°
SrCl ₂ 840°	832°
BaCl ₂ : 847°	922°

Wie die Zusammenstellung zeigt, stimmen die beiderseitigen Resultate gut überein nur für K₂CO₃, Na₂SO₄ und SrCl₂. Am grössten ist die Differenz bei KCl, K₂SO₄ und BaCl₂.

Regelmässigkeiten der Schmelzpunkte zeigen sich, wenn man einzelne Gruppen herausnimmt und besonders prüft. Eine annähernd gültige Gesetzmässigkeit ergibt sich bei folgenden Gruppen, in dem Sinne, dass das, in chemischer Hinsicht in der Mitte stehende Salz mit grober Annäherung den in der Mitte liegenden Schmelzpunkt zeigt:

Vergleichung:

KI	684.7	$\frac{684.7 + 621.0}{2} = 652.8$; gefunden 641.0.
RbI	641.5	
CsI	621.0	
CaCl ₂	806.4	$\frac{806.4 + 921.8}{2} = 864.1$; gefunden 832.0.
SrCl ₂	832.0	
BaCl ₂	921.8	
NaCl	815.4	$\frac{815.4 + 661.4}{2} = 738.4$; gefunden 757.7.
NaBr	757.7	
NaI	661.4	
KCl	800.0	$\frac{800.0 + 684.7}{2} = 742.3$; gefunden 722.0.
KBr	722.0	
KI	684.7	

Weitergehende Regelmässigkeiten wurden indessen bis jetzt nicht aufgefunden. Während z. B. bei den Halogenverbindungen häufig die Natriumsalze höher schmelzen als die Kaliumsalze; schmilzt doch z. B. KJ höher als NaJ; ferner zeigen Kaliumcarbonat und Kaliumsulfat höher liegende Schmelzpunkte als die entsprechenden Natriumverbindungen. Eine ganz besondere Stellung nimmt Kaliumsulfat ein, dessen Schmelzpunkt um 140° höher liegt als der des nächstniedriger schmelzenden Salzes.

Schliesslich sei es gestattet, der Firma W. C. Heräus in Hanau den aufrichtigsten Dank zu übermitteln für die Liebenswürdigkeit und Geduld, mit welcher sie alle unsere weitgehenden Wünsche betreffend Herstellung, Aenderung und Reparatur der erforderlichen Platinapparate erfüllt hat, sowie für die grosse Liberalität, welche sie uns dadurch erwies, dass sie von jeder Kostenberechnung für die Façon abgesehen hat.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

574. Victor Meyer: Der Molecularzustand des Calomeldampfes.

(Eingegangen am 10. November.)

Vor kurzem führten W. Harris und ich¹⁾ eine erneute Untersuchung über den Molecularzustand des Calomels aus, welche im Wesentlichen ergab:

1. Das Calomel hat bei den verschiedensten Temperaturen die dem Werthe Hg_1Cl_1 entsprechende Dampfdichte.

2. Dasselbe zeigt im Dampfzustande nicht die chemische Reaction der Quecksilberoxydul — sondern diejenigen der Oxydsalze.

3. Calomel, welches in einer porösen Thonzelle, die sich in einem mit Gas gefüllten Gefässe befindet, verdampft, giebt, neben Sublimatkrystallen, Quecksilbertröpfchen in relativ erheblicher Menge.

Hieraus ergibt sich, dass der Dampf des Calomels aus Quecksilber und Quecksilberchlorid zusammengesetzt ist; das gänzliche Ausbleiben der Mercurreaction beweist, dass die Zersetzung beim Verdampfen eine vollständige ist. Wir folgerten weiter, dass die Molecularformel des Calomels im festen Zustande nicht $HgCl$ sondern Hg_2Cl_2 sei, dass es aber beim Verdampfen gemäss der Gleichung



zerfällt.

Diese Formel entspricht derjenigen des dem Calomel sehr ähnlichen Kupferchlorürs, welches sicher Cu_2Cl_2 zu formuliren ist, da es in weiten Temperaturintervallen constant die für Cu_2Cl_2 berechnete Dampfdichte zeigt.

Hr. M. Fileti erinnert nun soeben in einer, im Journal für praktische Chemie²⁾ erschienenen Notiz daran, dass er schon im

¹⁾ W. Harris u. V. Meyer, diese Berichte 27, 1482.

²⁾ N. F. 50 (1894), S. 222.