

licher Temperatur in concentrirter Bromwasserstoffsäure und lässt die Flüssigkeit etwa 12 Stunden lang ruhig stehen. Das dann in guter Ausbeute abgeschiedene, fein krystallinische Pulver wird in Wasser aufgenommen und die entstandene Lösung vorsichtig mit Bromwasserstoffsäure versetzt, worauf allmählich schöne, glänzende, rothviolette Blättchen auskrystallisiren. In ihnen liegt der Farbe und den Löslichkeitsverhältnissen nach wahrscheinlich das Cleve'sche Bromo-aquo-bromid,  $[(H_3N_4Cr(OH_2)Br)Br_2]$  vor; eine Analyse der Krystalle wurde nicht durchgeführt.

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, im October 1905.

---

**616. Otto Ruff und Otto Johannsen:**  
**Die Siedepunkte der Alkalimetalle.**

[Aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 26. October 1905.)

In der Alkalimetallreihe sind Siedepunktbestimmungen bisher nur am Kalium und Natrium ausgeführt worden. Carnelley und Carleton Williams<sup>1)</sup> brachten in die Dämpfe der siedenden Metalle Substanzen von bekanntem Schmelzpunkt und schlossen aus deren Schmelzen oder Nichtschmelzen auf die Temperatur der Metaldämpfe. Sie fanden nach dieser Methode, dass der Siedepunkt des Kaliums zwischen 719° und 731°, der des Natriums zwischen 861° und 950° liege. Perman<sup>2)</sup> benutzte ein luftthermometrisches Verfahren. Er führte in die Dämpfe der Metalle kleine, mit Luft gefüllte Glas-kugeln mit capillarem Ansatz ein. Letzterer wurde abgeschmolzen, wenn die Kugeln die Temperatur der Metaldämpfe angenommen hatten. Nach dem Erkalten wurden die Kugeln unter Wasser geöffnet; dann wurden die Menge des eingesogenen Wassers und der Voluminhalt der Kugeln bestimmt, und aus diesen Daten schliesslich unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand die betreffenden Siedetemperaturen berechnet. Es ergab sich so für Natrium die Temperatur 743—746°, für Kalium 656—674°<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. 35, 563 [1879].      <sup>2)</sup> Chem. Soc. 55, 326 [1889].

<sup>3)</sup> Wir haben diese Bestimmung am Natrium wiederholt, aber keine übereinstimmenden und meist höhere Zahlen erhalten: Die beobachteten Werthe waren: 864, 871, 914, 850, 835, 787, 842, 826, 794, 872, 914, 865, 875°.

Die Dampfdrucke des Natriums zwischen  $380^{\circ}$  und  $570^{\circ}$  sind von Gebhardt nach der dynamischen Methode gemessen worden<sup>1)</sup>.

Um eine Wahl zwischen den sehr verschiedenen Daten von Carnelley und Carleton Williams einerseits und Perman andererseits treffen zu können und um auch die Siedepunkte der übrigen Alkalimetalle zu ermitteln, haben wir versucht, letztere direct zu destilliren. Es gelang uns dies abgesehen vom Lithium ohne allzu grosse Schwierigkeit, da die Alkalimetalle bei ihrer Siedetemperatur, entgegen früheren Angaben, Eisen nicht angreifen und deshalb in geschlossener, schmiedeeiserner Apparatur destillirt werden können. Die Temperatur der Dämpfe wurde thermoelektrisch gemessen.

Der Siedeapparat bestand aus einem schmiedeeisernen Rohr von 26 cm Länge und 2.5 cm Weite, welches an seinem unteren Ende zu einem Kolben von 4 cm Innendurchmesser erweitert war; an seinem oberen Ende war es durch Aufschrauben eines Stopfens mit eingelegtem Kupferring verschliessbar. Der Stopfen besass in der Längsrichtung eine Bohrung, durch welche eine 5 mm weite, zur Aufnahme des Thermoelements dienende Hülse aus nadtlosem Stahlrohr gesteckt wurde; diese wurde vermittelt einer Stopfbüchse mit Packungen aus dünnem Kupferdraht in der Bohrung festgehalten. Auf diese Weise konnte das Thermoelement verschieden tief in die Dämpfe der siedenden Metalle eingetaucht werden. Das Ableitungsrohr für letztere war seitlich in den oberen Theil des Rohres eingeschraubt. Die so beschaffene Retorte wurde in einen Rössler'schen Gasofen derartig eingebaut, dass sie zunächst in ein 4 cm weites Eisenrohr gesteckt wurde, welches den Kolben der Retorte eng umschloss, am Halse aber einen ringförmigen Luftraum liess, sodass eine Ueberhitzung dieser Stelle vermieden wurde. Es war dies nöthig, da die Flamme des Ofens vor ihrem Austritt aus der ringförmigen Kuppel des inneren Ofenmantels eng zusammengepresst wird und daher dort besonders heiss ist. Der untere Theil des Apparates wurde dann in einen hessischen Tiegel mit Sandfüllung gesetzt, während für das Ableitungsrohr an der Unterseite des Ofendeckels in radialer Richtung eine Aussparung geschaffen war, sodass es sich fast seiner ganzen Länge nach innerhalb des Ofens befand.

Zur Temperaturmessung diente ein von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geaichtes Platin-Platinrhodium-Thermolement, dessen Löthstelle den Boden der Eisenhülse berührte. Das Galvanometer war durch Vergleich mit einem Normalinstrument corrigirt worden.

<sup>1)</sup> Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 3, 184 [1901].

Von den angewandten Metallen wurde das käufliche Natrium direct, das Kalium des Handels erst nach vorherigem Umschmelzen unter Petroleum (zur Reinigung von Oxyd und anhängenden Krusten) verwendet. Rubidium und Cäsium haben wir uns aus ihren Hydroxyden durch Erhitzen mit Magnesium selbst dargestellt; auch sie wurden vor der Verwendung unter Petroleum zu grösseren Klumpen zusammengeschmolzen.

Zur Darstellung grösserer Mengen Lithium diene uns folgendes Verfahren: In einem Muthmann'schen Elektrolysisgefäss<sup>1)</sup> wurde ein Gemenge aus gleichen Theilen Lithiumchlorid und Kaliumchlorid mit Hilfe des Lichtbogens eingeschmolzen und mit ca. 85 Amp. bei 20 Volt Netzspannung elektrolysiert. Als Anode diene ein Retortengraphitstab, als Kathoden dienten zwei 4 mm starke Eisendrähte. An Letzteren schied sich das Lithium in geschmolzener Form ab und wurde nach Herausheben des Drahtes in Form von  $1\frac{1}{2}$ –2 g schweren Kugeln beständig mit einem Löffel abgeschöpft. Die Schmelze wurde von Zeit zu Zeit durch reines Lithiumchlorid ergänzt. Das so gewonnene Lithium wurde auf Paraffinöl zu grösseren Klumpen zusammengeschmolzen<sup>2)</sup>.

Zu jeder Siedepunktsbestimmung wurde die Retorte mit wenigstens 25–35 g des betreffenden Metalls beschickt. Die Temperatur der abziehenden Dämpfe wurde von 15 zu 15 Secunden beobachtet und zur Aufstellung einer Zeitcurve verwerthet, aus der sich die wirkliche Siedetemperatur dank ihrer Constanz mit aller Sicherheit entnehmen liess. An jedem Metall wurden nach den nöthigen Vorversuchen wenigstens zwei Bestimmungen ausgeführt.

Wir verzichten darauf, die einzelnen Zeitcurven hier wiederzugeben, da deren Form von der Menge des angewandten Metalls, der Tiefe, mit der das Thermolement in die Dämpfe der siedenden Metalle eintauchte, und der Geschwindigkeit der Destillation fast unabhängig war.

Es ergab sich als Siedetemperatur bei Atmosphärendruck (760 mm)

für Cäsium 670 <sup>o</sup> ,	für Natrium 877 $\frac{1}{2}$ <sup>o</sup> (879 <sup>o</sup> ),
» Rubidium 696 <sup>o</sup> (698 $\frac{1}{2}$ <sup>o</sup> ),	» Lithium oberhalb etwa
» Kalium 757 $\frac{1}{2}$ <sup>o</sup> (759 <sup>o</sup> ),	1400 <sup>o</sup> .

<sup>1)</sup> Muthmann, Hofer und Weiss, Ann. d. Chem. 320, 244 [1902].

<sup>2)</sup> Das beschriebene Verfahren hat vor dem bekannten von Güntz den Vorzug grösserer Bequemlichkeit und Billigkeit und lässt sich ohne Unterbrechung beliebig lange fortsetzen, ohne dass die Reinheit des gewonnenen Metalls darunter leidet.

Die Abweichungen der angegebenen Temperaturen von den absoluten betragen  $\pm 5^\circ$ . Die in Klammern gesetzten Temperaturen geben die Grenztemperaturen an, welche wir bei rascherem Sieden erhalten haben. Der Siedepunkt des Lithiums war nicht zu bestimmen, da, entgegen den bisherigen Angaben, selbst die Hitze eines Gasofens mit Gas- und Luft-Vorwärmung nicht ausreichte, dessen Verdampfung herbeizuführen. Bei etwa  $1400^\circ$  war etwa die Hälfte des angewandten Metalls in der Retorte unverändert geblieben, der Rest dagegen in Hydrür oder Nitrid verwandelt worden. Wir steigerten die Temperatur schliesslich so weit, dass die schmiedeeiserne Retorte schmolz, ohne dadurch ein Verdampfen des Lithiums erreichen zu können; es dürfte daher dessen Siedetemperatur jedenfalls erst oberhalb  $1400^\circ$  zu suchen sein.

Trägt man in ein Coordinatensystem die Atomgewichte der Alkalimetalle als Abscissen, ihre Siedepunkte als Ordinaten ein, so erhält man eine Curve, welche von Cäsium über Rubidium langsam zum Kalium ansteigt, dann etwas steiler zum Natrium und von hier sehr steil zum Lithium. Die Curve ist ihrem allgemeinen Verlauf nach der Schmelzpunktcurve dieser Metalle ganz ähnlich, erlaubt aber nicht, die Siedetemperaturen durch eine einfache mathematische Formel als Function des Atomgewichtes darzustellen.

### 617. F. Kehrmann: Ueber Azoxonium-Verbindungen.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingeg. am 18. October 1905: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

In der zweiten Mittheilung<sup>1)</sup> wurde darauf hingewiesen, dass die von A. Fries<sup>2)</sup> gefundene Bildungsweise des dem Meldola-Blau entsprechenden Phenanthrenfarbstoffs der Azoxoniumreihe als besonderer Fall einer Reaction von allgemeiner Anwendbarkeit betrachtet werden kann, welche in der Azoniumreihe ihr Analogon in der von O. N. Witt<sup>3)</sup> entdeckten allgemeinen Bildungsweise von Azoniumkörpern aus *o*-Diketonen und Monoalkyl-*o*-diaminen findet. Diese Betrachtungsweise eröffnet der synthetischen Forschung auf dem Gebiet des vierwerthigen basischen Sauerstoffs neue Ausblicke.

Insbesondere erscheint eine vor längerer Zeit aufgefundene Synthese von Oxazinfarbstoffen<sup>4)</sup>, welche auf der Condensation von Oxochinonen mit *o*-Aminophenolen beruht, in ganz neuem Lichte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2952 [1905].      <sup>2)</sup> D. R.-P. 130743.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1183 [1887].      <sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 2375 [1893].