

aldehyd und acyclischen Ketonen so beständig, daß z. B. Dibenzal-diäthylketon noch nicht dargestellt werden konnte¹⁾.

Es ergibt sich somit, daß die Alkalilauge bei der Kondensation der Ringketone mit Aldehyden nicht allzu verdünnt sein darf, wenn man die charakteristischen, schwer löslichen Diarylidenketone sucht.

Ich hatte gehofft, diese Beobachtungen weiter verfolgen zu können, ersehe aber aus einer Bemerkung von J. von Braun in diesen Berichten **41**, 2606 [1908], daß in Göttingen über den gleichen Gegenstand gearbeitet worden ist. Zu der Publikation von Wallach in den Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen möchte ich indessen bemerken, daß die meisten der dort als neu verzeichneten Arylidencyclopentanone bereits in der Dissertation von Curt Mentzel (Halle 1900) und diese Berichte **36**, 1499 [1903] beschrieben sind. Auch mehrere Derivate des Cyclohexanons wurden im hiesigen Laboratorium wegen ihrer krystallinisch-flüssigen Eigenschaften²⁾ dargestellt und mit denen des Cyclopentanons verglichen. Die loc. cit. von Wallach erwähnte Beziehung zwischen der Natur des Arylidenrestes und der Farbe der Säure-Additionsprodukte ist vor 13 Jahren von Vorländer und Hobohm festgestellt worden an Benzal-, Cinnamyliden-, Anisal- und Furfural-adipinketon³⁾, ferner an Benzal- und Furfural-pimelinketon.

584. Richard Lorenz und F. Kaufler: Der Molekularzustand der geschmolzenen Salze.

(Eingegangen am 19. Oktober 1908.)⁴⁾

Die Ähnlichkeit zwischen dem elektrochemischen Verhalten der geschmolzenen Salze und der Lösungen läßt es als sicher erscheinen, daß in beiden Fällen ein analoger molekularer Zustand vorliegt, und es erhebt sich die weitere Frage, inwieweit die Gesetze und Theorien, die im Anschlusse an die grundlegende Theorie von Arrhenius für die wäßrigen Lösungen aufgestellt wurden, auf die geschmolzenen Salze übertragbar sind. Bei den Lösungen nimmt man fast allgemein

¹⁾ Vorländer und F. Wilcke, diese Berichte **31**, 1886 [1898]; Ann. d. Chem. **341**, 48 [1905]; Japp und Maitland, Journ. Chem. Soc. **1904**, 1473.

²⁾ Bertleff, Diss. Halle S., 1908. Diese Berichte **40**, 1421 [1907]; Monographie über kr.-fl. Substanzen S. 57, 60 und 64 [1907].

³⁾ Vergl. auch Hayakawa, Diss. Halle, 1905. Diese Berichte **36**, 1476, 3545 [1903]; **37**, 1653 [1904].

⁴⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Züricher Chemischen Gesellschaft vom 13. Juli 1908.

die Existenz hydratisierter Ionen an; bei den geschmolzenen Salzen, wo das ganze System aus einem Stoff aufgebaut ist, wäre das Analogon hierzu eine Anlagerung undissoziierter Moleküle an die Ionen. Damit man hier eine Entscheidung treffen kann, ist die Kenntnis des Molekulargewichtes der Salze im geschmolzenen Zustande notwendig. Wäre die Ansicht richtig, daß das Salz einfach in seine Ionen zerfallen ist, so müßten kleinere Molekulargewichte beobachtet werden, als der chemischen Formel entsprechen, wie dies etwa bei verdünnten wäßrigen Salzlösungen der Fall ist; findet hingegen eine Anlagerung undissoziierter Moleküle statt, liegen also mit anderen Worten komplexe Ionen vor, so muß das Molekulargewicht größer sein als der Formel entspricht: es muß eine Assoziation zu beobachten sein.

Als Methode, das Molekulargewicht im flüssigen Zustande zu messen, kommt vor allem die Untersuchung der Oberflächenspannung in Betracht.

Aus den Arbeiten von Eötvös¹⁾, Ramsay und Shields²⁾ geht hervor, daß sich die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur durch folgende Formel wiedergeben läßt:

$$\gamma \left(\frac{m}{s} \right)^{2/3} = k (\tau - d).$$

Hierbei ist

- γ die Oberflächenspannung in Dynen,
- m das Molekulargewicht,
- s das spezifische Gewicht,
- τ der Abstand der Beobachtungstemperatur von der kritischen Temperatur,
- d eine konstante Korrekturgröße (etwa 5°),
- k eine Konstante.

Der Ausdruck $\gamma \left(\frac{m}{s} \right)^{2/3}$ wird als molekulare Oberflächenenergie bezeichnet.

Da der kritische Punkt für die hier in Betracht kommenden Substanzen nicht bekannt und auch kaum realisierbar ist, müssen wir die Gleichung etwas transformieren.

Wir bezeichnen mit t_1 und t_2 zwei verschiedene Beobachtungstemperaturen, mit $\gamma_1, \gamma_2, s_1, s_2$ die zugeordneten Oberflächenspannungen und spezifischen Gewichte. $\tau_1 - \tau_2 = t_2 - t_1$, da die τ nach abwärts, die t nach aufwärts gezählt werden,

$$\gamma_1 \left(\frac{m}{s_1} \right)^{2/3} - \gamma_2 \left(\frac{m}{s_2} \right)^{2/3} = k (t_2 - t_1).$$

¹⁾ Wied. Ann. d. Physik **27**, 452 [1886].

²⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **12**, 433 [1893].

Für Substanzen, die im flüssigen Zustand monomolekular sind, ist $k = 2.12$, für assoziierte kleiner. Für die numerische Berechnung des Assoziationsgrades, d. h. der Zahl der sich vereinigenden Moleküle, haben Ramsay und Shields ebenfalls eine Formel aufgestellt, jedoch sind dagegen verschiedene Bedenken geltend gemacht worden, und vor allem ist diese Formel gegen kleine Versuchsfehler sehr empfindlich, so daß hier von ihrer Anwendung abgesehen werden möge.

Wir haben also zu untersuchen, welchen Wert

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \left[\gamma_1 \left(\frac{m}{s_1} \right)^{2/3} - \gamma_2 \left(\frac{m}{s_2} \right)^{2/3} \right] \quad . . . \quad (1)$$

hat; ist er wesentlich kleiner als 2.12, dann ist die Assoziation erwiesen.

Die einzige Arbeit, die sich bisher mit dieser Seite des Dissoziationsproblems befaßte, wurde auf Anregung Ramsays von Bottomley¹⁾ ausgeführt; es wurde hierbei das Verhalten von Natriumnitrat und Kaliumnitrat untersucht und eine hochgradige Assoziation festgestellt. Die Messung der Oberflächenspannung anderer geschmolzener Salze scheiterte an experimentellen Schwierigkeiten. Da wir anlässlich der Untersuchung der Beziehungen zwischen Metallnebeln und Oberflächen-Erscheinungen einen Apparat konstruiert hatten, der eine bequeme Messung der Capillarphänomene bis über 700° erlaubte, haben wir diese Schwierigkeiten teilweise überwinden können und legen zunächst die Messungen an Bleichlorid, Silberchlorid, Kaliumnitrat und Natriumnitrat vor.

Experimenteller Teil.

Bearbeitet von A. Liebmann.

In einem kreuzförmigen Röhrenofen aus Nickelblech²⁾, der mit asbestumklöppelem Nickelheizdraht bewickelt war, wurde ein Bad aus einem passenden geschmolzenen Salz oder Salzgemisch auf die gewünschte Temperatur gebracht, und in dieses ein U-Rohr eingetaucht, dessen einer Schenkel eine Capillare aus schwer schmelzbarem Glase war, der andere ein weites Rohr aus eben demselben Material. Wird nun in dieses U-Rohr das zu untersuchende Salz gebracht, durch Blasen oder Klopfen für eine möglichst freie Einstellung der Menisken gesorgt, und die Niveaudifferenz mittels Kathetometer abgelesen, so

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 19, 215 [1903].

²⁾ Ofen sowie sonstige Hilfsvorrichtungen werden demnächst an anderem Orte beschrieben werden.

kann bei Kenntnis der Radien und des spezifischen Gewichtes des Salzes die Oberflächenspannung auf folgende Weise berechnet werden.

Die Steighöhe in einem Schenkel gegenüber einer großen Fläche sei h_1 , ferner sei

- ϱ_1 der Radius dieses Schenkels,
- γ die Oberflächenspannung in Dynen,
- s das spezifische Gewicht,
- g die Schwerkraft-Konstante (980).

Es ist bekanntlich

$$h_1 = \frac{2\gamma}{s\varrho_1 g},$$

ebenso

$$h_2 = \frac{2\gamma}{s\varrho_2 g},$$

also die Niveaudifferenz

$$\eta = h_1 - h_2 = \frac{2\gamma}{s g} \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} \right).$$

$$\gamma = \frac{s g \eta}{2 \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} \right)}$$

Bei der Durchführung der Messungen ist zu berücksichtigen, daß die Eichung der Capillaren durch Auswägen mit Quecksilber bei Zimmertemperatur erfolgt; es ist daher noch ein Korrekturfaktor a für die lineare Ausdehnung des Glases bis zur Versuchstemperatur anzubringen, der innerhalb je 100° als praktisch konstant angesehen werden kann. Wir bezeichnen $\frac{a}{\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2}}$ mit b . Es ist also

$$\gamma = \frac{\eta s g b}{2} \dots \dots \dots (2).$$

Dies in Formel (1) eingesetzt, ergibt

$$k = \frac{g b}{2} \frac{s_1 \eta_1 \left(\frac{m}{s_1} \right)^{2/3} - s_2 \eta_2 \left(\frac{m}{s_2} \right)^{1/3}}{t_2 - t_1} = \frac{g b m^{2/3}}{2} \frac{\eta_1 s_1^{1/3} - \eta_2 s_2^{1/3}}{t_2 - t_1} \quad (3).$$

In dieser Gleichung sind m und g Konstante, b ergibt sich aus der Ausmessung der Capillaren: es ist also außer den Steighöhen bei verschiedenen Temperaturen die Kenntnis der spezifischen Gewichte bei den verschiedenen Temperaturen erforderlich. Hierfür liegt bezüglich des Bleichlorids, Kaliumnitrats und Natriumnitrats die Untersuchung von Lorenz, Frei und Jabs ¹⁾ vor. Wünscht man nur

¹⁾ Ztschr. für physikal. Chem. 61, 468 [1908].

einen angenäherten Wert von k , so kann man auch ohne genauere Kenntnis des Ausdehnungskoeffizienten bezw. des spezifischen Gewichtes auskommen.

Bei der Durchsicht der Dichten sämtlicher, bis jetzt untersuchten, geschmolzenen Salze zeigt sich, daß die Ausdehnung ziemlich streng linear mit der Temperatur verläuft, und daß in der Formel

$$s_2 = s_1 [1 - \alpha (t_2 - t_1)]$$

α bei allen Salzen zwischen 0.0002 und 0.0004 liegt.

Für Temperaturdifferenzen bis zur Größenordnung von 100° können wir also setzen:

$$k = \frac{g \text{ b m}^{2/3} \eta_1 s_1^{1/3} - \eta_2 s_1^{1/3} + \eta_2 \frac{\alpha}{3} (t_2 - t_1)}{t_2 - t_1}$$

$$= \frac{g \text{ b m}^{2/3}}{2} \left(s_1^{1/3} \frac{\eta_1 - \eta_2}{2} + \eta_2 \frac{\alpha}{3} \right).$$

Da das zweite Glied, verglichen mit dem ersten, klein ist, ist es zulässig, für α in erster Annäherung den Durchschnittswert 0.0003 zu benutzen; ferner ist klar, daß infolge des Umstandes, daß s_1 unter der Kubikwurzel vorkommt, für eine rohe Annäherung sogar eine Schätzung des spezifischen Gewichtes etwa aus der Kopp'schen Formel ausreicht. Von dieser Näherungsformel soll beim Silberchlorid Gebrauch gemacht werden; bei den anderen Salzen liegt, wie bereits erwähnt, das Material für die genaue Berechnung vor.

Die Berechnung der Größe k wurde jeweils so vorgenommen, daß die beobachteten Werte für die Oberflächenspannung in entsprechendem Maßstabe aufgetragen und durch eine Kurve verbunden wurden. Es zeigte sich, daß hierbei eine gerade Linie resultierte, in deren Nähe innerhalb der Versuchsfehler die beobachteten Werte regellos auf beiden Seiten verteilt waren. Aus dieser Kurve wurden zwei Punkte im Abstände von 100° zur Berechnung von k nach Formel (1) verwendet.

Analog wurde beim Chlorsilber aus den Steighöhen eine Kurve gebildet; aus dieser wurden dann ebenfalls zwei Werte im Abstände von 100° in die Formel (3) eingesetzt. Als spezifisches Gewicht des geschmolzenen Chlorsilbers wurde mit Hinblick auf das spezifische Gewicht im festen Zustande der Wert 5.5 gewählt; eine Abweichung einiger Zehntel ist auf den Wert von k von sehr geringem Einfluß; wir hoffen aber, späterhin den genauen Wert für das Chlorsilber nachtragen zu können.

Nachstehend folgen die Messungen.

I. Bleichlorid.

1. Versuch.

Es gelangte Bleichlorid von Kahlbaum zur Verwendung. Radius der Capillare 0.0577 cm, des weiten Rohres 0.885.

Das äußere Bad bestand aus einer Mischung von ca. 80 % PbCl_2 und ca. 20 % KCl .

Temperatur	Differenz	spez. Gewicht	α	<u>Dyn.</u> cm
638	0.90	4.71	1.0036	140.6
637	0.89	4.73	1.0036	139.6
612	0.91	4.73	1.0036	143.4
598	0.90	4.77	1.0036	142.4
586	0.90	4.79	1.0036	143.0
575	0.91	4.80	1.0033	144.9
565	0.90	4.82	1.0033	143.9
555	0.91	4.83	1.0033	145.7
543	0.915	4.85	1.0033	147.2
536	0.92	4.86	1.0033	148.3
523	0.93	4.88	1.0033	150.4
510	0.92	4.89	1.0030	149.1
504	0.93	4.90	1.0030	151.1
498	0.915	4.91	1.0030	149.2
492	0.905	4.92	1.0030	147.6
483	—	4.93	1.0030	—
		$k = 0.68.$		

2. Versuch.

Ausgeführt mit derselben Substanz, in dem gleichen Capillargefäß und derselben Badflüssigkeit.

Temperatur	Differenz	spez. Gewicht	α	<u>Dyn.</u> cm
608	1.00	4.75	1.0036	157.5
603	0.99	4.76	1.0036	156.3
590	0.97	4.77	1.0036	153.5
582	1.005	4.79	1.0036	159.7
567	1.00	4.81	1.0036	159.6
558	1.02	4.83	1.0036	163.4
552	1.02	4.84	1.0036	164.1
543	1.04	4.85	1.0033	167.3
533	1.04	4.86	1.0033	167.6
526	1.04	4.87	1.0033	167.9
518	1.08	4.88	1.0033	174.7
511	1.04	4.89	1.0033	168.7
505	1.07	4.89	1.0033	173.5
498	1.04	4.90	1.0030	169.0
494	1.065	4.91	1.0030	171.4
488	1.04	4.92	1.0030	169.6
484	1.04	4.93	1.0030	170.0
479	1.07	4.94	1.0030	175.3
475	—	4.95	1.0030	—
		$k = 0.5.$		

3. Versuch.

Das von Kahlbaum bezogene PbCl_2 wurde in reiner konzentrierter Salzsäure durch Kochen aufgelöst, durch Eingießen in kaltes Wasser wieder ausgefällt und bei ca. 130° im Trockenschranke getrocknet, bis sich keine freie Salzsäure mehr nachweisen ließ.

Eine Probe dieses umkrystallisierten Bleichlorids wurde in einem Gefäß zum Versuch verwendet, dessen weite Röhre einen Radius von 0.860 cm, die Capillare von 0.0563 cm hatte. Das Heizbad war dasselbe wie bei den früheren Versuchen.

Temperatur	Differenz	spez. Gewicht	α	$\frac{\text{Dyn.}}{\text{cm}}$
614	0.83	4.75	1.0036	125.8
605	0.835	4.76	1.0036	126.8
593	0.835	4.77	1.0036	127.0
590	0.83	4.79	1.0036	126.8
571	0.835	4.81	1.0033	128.1
560	0.835	4.83	1.0033	127.1
552	0.835	4.84	1.0033	128.9
550	0.835	4.84	1.0033	128.9
548	0.840	4.84	1.0033	129.7
546	0.845	4.85	1.0033	130.7
544	0.835	4.85	1.0033	129.1
541	0.845	4.85	1.0033	129.9
539	0.845	4.86	1.0033	131.0
536	0.855	4.86	1.0033	131.7
532	0.845	4.86	1.0033	131.0
528	0.850	4.87	1.0033	132.0
526	0.860	4.87	1.0033	133.6
524	0.865	4.87	1.0030	134.3
522	0.850	4.88	1.0030	132.3
518	0.870	4.88	1.0030	135.4
515	0.880	4.88	1.0030	136.9
511	0.890	4.89	1.0030	138.8
507	0.890	4.89	1.0030	138.8
504	0.890	4.89	1.0030	138.8
500	0.875	4.90	1.0030	136.7
496	0.875	4.91	1.0030	136.9
494	0.880	4.91	1.0030	137.8
492	0.875	4.91	1.0030	136.9
490	0.880	4.92	1.0030	138.0
488	0.885	4.92	1.0030	138.8

$k = 0.903.$

II. Kaliumnitrat.

Beide Versuche wurden mit krystallisiertem Kaliumnitrat von Kahlbaum durchgeführt. Das Heizbad bestand aus einer Mischung von gleichen Teilen KNO_3 und NaNO_3 .

1. Versuch.

Radius der Capillare 0.0577 cm, der weiten Röhre 0.885 cm.

Temperatur	Differenz	spez. Gewicht	α	<u>Dyn.</u> cm
384	1.810	1.82	1.0024	109.1
383	1.785	1.82	1.0024	107.6
381	1.815	1.82	1.0024	109.4
379	1.795	1.82	1.0024	108.2
375	1.805	1.82	1.0024	108.8
371	1.805	1.82	1.0024	108.8
368	1.800	1.82	1.0024	108.5
364	1.800	1.83	1.0021	109.1
360	1.815	1.83	1.0021	110.0
355	1.800	1.83	1.0021	109.1
351	1.815	1.83	1.0021	110.0
345	1.820	1.84	1.0021	110.9
341	1.825	1.84	1.0021	111.3
337	1.825	1.84	1.0021	111.3
334	1.840	1.84	1.0021	112.1
332	1.825	1.84	1.0021	111.3
329	1.825	1.85	1.0021	111.8
325	1.830	1.85	1.0018	112.4
323	1.835	1.85	1.0018	112.5
320	1.845	1.85	1.0018	113.0
318	1.830	1.85	1.0018	112.4
315	1.825	1.85	1.0018	111.8
311	1.830	1.86	1.0018	112.7
309	1.835	1.86	1.0018	113.2
334	1.825	1.84	1.0021	111.3
351	1.820	1.84	1.0021	110.9
390	1.800	1.82	1.0024	108.5

$$k = 0.595.$$

2. Versuch.

Ausgeführt im gleichen Capillargeäß.

Temperatur	Differenz	spez. Gewicht	α	<u>Dyn.</u> cm
389	1.790	1.82	1.0024	107.9
385	1.790	1.82	1.0024	107.3
382	1.780	1.82	1.0024	107.3
367	1.785	1.82	1.0024	107.6
364	1.800	1.83	1.0024	109.1
361	1.795	1.83	1.0024	108.1
359	1.800	1.83	1.0024	109.1
356	1.805	1.83	1.0024	109.4
354	1.800	1.83	1.0024	109.1
351	1.800	1.83	1.0021	109.1
349	1.815	1.83	1.0021	110.0
346	1.815	1.84	1.0021	110.6

Temperatur	Differenz	spez. Gewicht	α	$\frac{\text{Dyn.}}{\text{cm}}$
344	1.820	1.84	1.0021	110.9
342	1.815	1.84	1.0021	110.6
339	1.820	1.84	1.0021	110.9
336	1.815	1.84	1.0021	110.6
333	1.815	1.84	1.0021	110.6
331	1.820	1.85	1.0021	111.5
328	1.820	1.85	1.0021	111.5
325	—	1.85	1.0021	—
340	1.815	1.84	1.0021	110.6
415	1.770	1.79	1.0024	104.9
430	1.765	1.78	1.0027	104.1
		$k = 0.759$		

III. Natriumnitrat.

Auch hier gelangte Substanz von Kahlbaum zur Verwendung.
Das Heizbad hatte dieselbe Zusammensetzung wie bei den Versuchen
mit KNO_3 .

1. Versuch.

Radius der Capillare = 0.0577 cm, der weiten Röhre 0.885 cm.

Temperatur	Differenz	spez. Gewicht	α	$\frac{\text{Dyn.}}{\text{cm}}$
443	1.840	1.81	1.0027	110.4
438	1.840	1.81	1.0027	110.4
434	1.845	1.82	1.0027	111.1
431	1.860	1.82	1.0027	112.2
425	1.845	1.82	1.0027	111.1
420	1.865	1.82	1.0024	112.5
415	1.855	1.83	1.0024	112.5
411	1.860	1.83	1.0024	112.8
404	1.860	1.84	1.0024	113.4
394	1.865	1.85	1.0024	114.3
390	1.865	1.85	1.0024	114.3
382	1.870	1.85	1.0024	114.6
376	1.865	1.86	1.0024	114.9
366	1.870	1.86	1.0021	115.2
361	1.885	1.87	1.0021	116.7
357	1.875	1.87	1.0021	116.1
351	1.875	1.87	1.0021	116.1
346	1.880	1.88	1.0021	117.3
341	1.875	1.88	1.0021	116.7
336	1.875	1.88	1.0021	116.7
333	1.860	1.89	1.0021	116.4
329	1.875	1.89	1.0021	117.3
325	1.875	1.89	1.0021	117.3
321	1.895	1.90	1.0018	119.2
317	1.880	1.90	1.0018	118.3
315	1.885	1.90	1.0018	118.6

Temperatur	Differenz	spez. Gewicht	α	$\frac{\text{Dyn.}}{\text{cm}}$
311	1.890	1.90	1.0018	118.9
308	1.885	1.90	1.0018	118.6
305	1.895	1.91	1.0018	119.8
303	1.890	1.91	1.0018	119.5
301	1.895	1.91	1.0018	119.8
296	—	1.91	1.0018	—
368	1.865	1.86	1.0021	114.9
381	1.870	1.85	1.0024	114.6
390	1.860	1.85	1.0024	114.0
413	1.850	1.83	1.0024	112.2
426	1.840	1.82	1.0027	111.0
443	1.815	1.81	1.0027	108.9
460	1.845	1.80	1.0027	110.1
473	1.830	1.78	1.0030	108.0
496	1.795	1.77	1.0030	105.3
518	1.810	1.76	1.0030	105.6

$$k = 0.324$$

2. Versuch. Radius der Capillare = 0.0563 cm, der weiten Röhre 0.860 cm.

Temperatur	Differenz	spez. Gew.	α	$\frac{\text{Dyn.}}{\text{cm}}$
385	1.890	1.85	1.0024	111.4
382	1.890	1.86	1.0024	112.0
379	1.895	1.86	1.0024	112.3
377	1.900	1.86	1.0024	112.6
372	1.890	1.86	1.0024	112.0
369	1.905	1.87	1.0021	113.5
365	1.900	1.87	1.0021	113.2
362	1.895	1.87	1.0021	112.9
359	1.905	1.87	1.0021	113.5
355	1.900	1.87	1.0021	113.2
348	1.900	1.88	1.0021	113.8
342	1.910	1.88	1.0021	114.4
339	1.905	1.88	1.0021	114.1
336	1.900	1.88	1.0021	113.8
333	1.905	1.89	1.0021	114.7
330	1.905	1.89	1.0021	114.7
327	1.900	1.89	1.0021	114.4
323	1.900	1.89	1.0018	114.4
320	1.900	1.90	1.0018	115.0
317	1.900	1.90	1.0018	115.0
314	1.905	1.90	1.0018	115.3
311	1.905	1.90	1.0018	115.3
308	1.900	1.90	1.0018	115.0
305	1.905	1.91	1.0018	115.9
303	1.900	1.91	1.0018	115.6
367	1.885	1.87	1.0021	112.3
392	1.885	1.84	1.0024	110.5

$$k = 0.180.$$

IV. Silberchlorid.

Bezüglich des Chlorsilbers sei erwähnt, daß man auch bei vollständiger Fernhaltung von Licht und organischer Substanz, wie Filterfasern, beim Einschmelzen des Präparates eine undurchsichtige und an den Glaswänden klebende Schmelze erhält. Wenn man in derartiges geschmolzenes Chlorsilber einen Strom trocknen Chlors während einer halben Stunde einleitet, hellt es sich auf und bildet beim Wiedereinschmelzen eine in der Capillare sehr leicht bewegliche, honiggelbe Flüssigkeit.

Als Heizbad wurde eine Mischung von ca. 80 % PbCl_2 und ca. 20 % KCl verwendet.

Radius der Capillare = 0.0577 cm, der weiten Röhre 0.860 cm.

Temperatur	Differenz	α	Temperatur	Differenz	α
582	0.785	1.0036	503	0.790	1.0030
579	0.795	1.0036	494	0.830	1.0030
576	0.805	1.0036	488	0.835	1.0030
573	0.780	1.0036	483	0.840	1.0030
568	0.785	1.0036	480	0.830	1.0030
562	0.780	1.0036	476	0.835	1.0030
558	0.790	1.0036	472	0.840	1.0027
554	0.785	1.0033	468	0.845	1.0027
550	0.775	1.0033	465	0.850	1.0027
546	0.790	1.0033	463	0.850	1.0027
541	0.800	1.0033	460	0.845	1.0027
536	0.790	1.0033	456	0.845	1.0027
532	0.800	1.0033	454	0.855	1.0027
527	0.810	1.0033	452	0.850	1.0027
523	0.790	1.0033	449	0.835	1.0027
517	0.820	1.0030	447	0.845	1.0027
513	0.795	1.0030	446	—	—
507	0.825	1.0030			

$$k = 0.959.$$

Zunächst ergibt sich aus unseren Zahlen eine recht befriedigende Übereinstimmung mit jenen, welche Bottomley für Kaliumnitrat und Natriumnitrat erhalten hat.

Bei allen Salzen zeigt sich, daß die Werte für k , den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächen-Energie, unter dem für normale Substanzen giltigen Werte 2.12 liegen, und zwar weit tiefer, als es etwa einer zu Doppelmolekülen assoziierten Substanz entspricht. Demgemäß sind also die Salze im geschmolzenen Zustand Selbstkomplexverbindungen. Die Ionen sind komplexe Ionen. Diese Vorstellung gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß z. B. auch im Schmelzfluß Doppelsalze aus Bleichlorid und Al-

kalichlorid¹⁾ existieren, und daß ferner Lorenz mit Fausti²⁾ resp. Ruckstuhl³⁾ nachgewiesen hat, daß in Schmelzen aus Bleichlorid und Kaliumchlorid das Anion Blei enthält, also ein komplexes Anion aus Blei und Chlor vorhanden ist. Sobald aber erwiesen ist, daß derartige Ionen in Gemischen aus Kaliumchlorid und Bleichlorid entstehen, also daß das Bleichlorid sich mit Chlorionen zu komplexen Ionen vereinigt, als deren einfachste Typen etwa PbCl_3 oder PbCl_4 bezeichnet werden mögen, dann folgt aus dem Massenwirkungsgesetze, daß selbst bei Voraussetzung einer primären einfachen Dissoziation des Bleichlorides aus den Chlorionen und dem undissoziierten Bleichlorid dieselben komplexen Ionen entstehen werden.

Nachtrag bei der Korrektur. Da Hr. P. Walden in einer soeben erschienenen umfassenden Arbeit (Ztschr. für Elektrochemie **14**, 713 [1907]) auf einem von dem vorstehenden ganz verschiedenen Wege auch zu dem Resultat der Assoziation kommt, steht der komplexe Charakter der geschmolzenen Salze nunmehr wohl außer jedem Zweifel.

585. Otto Ruff: Über das Siliciumjodoform.

(Zum Teil gemeinschaftlich mit Emil Geisel.)

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Institut der Kgl. Technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 8. August 1908.)

Das einzige bisher bekannte Verfahren zur Darstellung von Siliciumjodoform nach Buff und Wöhler⁴⁾ einerseits und Friedel⁵⁾ andererseits, demzufolge ein Gemisch von Jodwasserstoff und Wasserstoff bei dunkelster Rotglut über Silicium geleitet wird, liefert neben viel Siliciumtetrajodid nur sehr wenig Siliciumjodoform. Die Ausbeute wird auch nicht viel besser, wenn man, wie wir es versuchten, statt Silicium Kupfer- bzw. Eisensilicid verwendet.

Ein zwar umständlicheres, aber doch etwas ergiebigeres Verfahren fand ich zunächst in Gemeinschaft mit Emil Geisel in der Umsetzung des von uns erst dargestellten Siliciumstickstoffhydrürs SiNH mit Jodwasserstoff.

¹⁾ Ztschr. für anorg. Chem. **51**, 71 [1906].

²⁾ Ztschr. für Elektrochemie **10**, 630 [1904].

³⁾ Ztschr. für anorg. Chem. **52**, 41 [1907].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **104**, 99 [1857]. ⁵⁾ Compt. rend. **67**, 98 [1868].