

und 6 Proc. Dioxyd. Der Wasserüberschuss des Kalkhydrates betrug 0,2 Proc., die Maximaltemperatur während der Chlorirung 32° bei einer Maximallufttemperatur von 19°.

Es ist mir noch eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Dieffenbach für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir stets Rathschläge ertheilt, besten Dank zu sagen. Ebenso danke ich den Herren Studirenden Krause und Weber für die Ausführung einer grossen Zahl von Analysen, welche neben den eigenen Versuchen die gemachten Angaben bestätigen.

Darmstadt, Chem.-techn. Institut d. Grossh. Technischen Hochschule.

Schmelzpunktbestimmungsapparat.

Von Herm. Thiele, Dresden.

Bei den meisten Apparaten, die zur Schmelzpunktsermittlung benutzt werden, dient eine durchsichtige Flüssigkeit (Schwefelsäure, Paraffinöl etc.) als Wärmeüberträger. Diese Flüssigkeiten sind recht wenig gute Wärmeleiter. Wenn auch die durch die thermische Ausdehnung hervorgerufenen Strömungen diesen Nachtheil bis zu einem gewissen Grade vermindern, so deuten doch die vielfach gebräuchlichen Apparate mit Rührvorrichtungen darauf hin, dass man diesem selbstthätigen Ausgleich nicht allzuviel Vertrauen entgegenbringt. Der Verwendung der besten Wärmeleiter, der Metalle steht anscheinend der offensichtliche Nachtheil der Undurchsichtigkeit entgegen. Im Nachfolgenden soll gezeigt werden, wie durch zwei prinzipiell nicht sehr verschiedene Methoden die aus der Undurchsichtigkeit folgenden Übelstände beseitigt werden können.

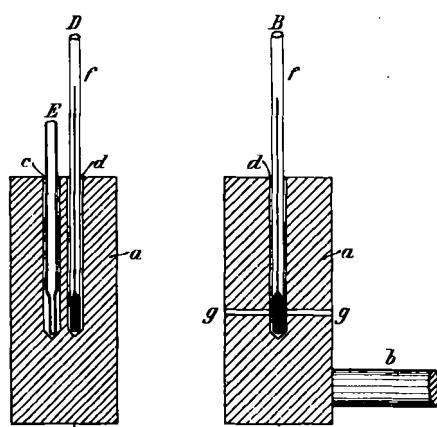


Fig. 1.

Fig. 2.

Beschreibung: In einem mit dem Befestigungsstäbe *b* versehenen Kupferklotz *a* (Fig. 1 u. 2) sind dicht nebeneinander zwei Löcher *c* und *d* gebohrt, von denen eins zur Aufnahme eines gew. dünnen Stabthermometers, das andere zur Aufnahme des Schmelzröhrcchens dient. Die Beob-

achtung des Schmelzens geschieht durch die eine Bohrungen *g g*.

Anwendung: Der Apparat wird mittels des Kupferstabes *b* in die Muffe eines gewöhnlichen Bunsenstatives (Fig. 3) geklemmt und so aufgestellt, dass die Bohrungen *g g* nach einer gut beleuchteten Fläche weisen. Nach dem Einsetzen des beschickten Schmelzröhrcchens und des Thermometers erhitzt man den Apparat durch eine unter den Stab *b* oder unter den Klotz *a* gestellte Bunsenflamme. Durch Verschiebung desselben

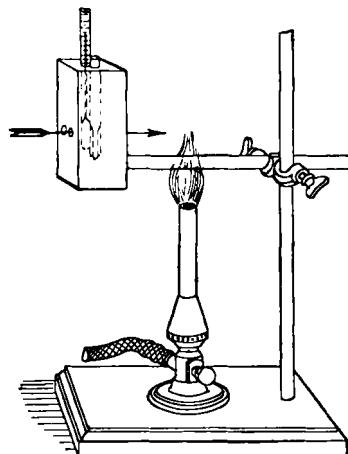


Fig. 3.

längs des Kupferstabes hat man die Temperatursteigerung vollkommen in der Gewalt. Die Substanz in dem Röhrcchen erscheint vor dem Schmelzen dunkel, fast schwarz. Im Moment des Schmelzens hellt sich der Inhalt des Röhrcchens plötzlich auf, so dass der Schmelzpunkt sehr scharf beobachtet werden kann. Das Auge muss bei der Beobachtung natürlich annähernd in der Entfernung der deutlichen Sehweite vom Apparate gehalten werden. Durch Anheben des Röhrcchens *E* mit einer Pinzette etc. kann man sich leicht davon überzeugen, dass der ganze Inhalt geschmolzen ist. Befürchtet man eine Beeinflussung der Angaben des Apparates durch Luftströmungen durch die Röhrcchen *g g*, so kann man diese Löcher vorn oder auf beiden Seiten durch dünne mit etwas Wasserglas befestigte Glasplättchen (Deckgläser) verschließen. Es hat sich jedoch diese Vorsicht als unnötig erwiesen, wenn man nur vermeidet, geradezu gegen den Apparat zu blasen.

Prüfung der Angaben des Apparates: Da es sich im gegebenen Falle einstheils um eine von den sonst üblichen wesentlich abweichende Versuchsanordnung handelt, und weil bei der Benutzung anderer Apparate schon sehr erhebliche Abweichungen festgestellt wurden, musste der Apparat auf die Zuverlässigkeit seiner Angaben geprüft werden. Die Prüfung durch die Bestimmung von Schmelzpunkten bekannter Körper hat viel Missliches, weil die absoluten Werthe bei der weitaus grössten Mehrzahl der Körper aus einer Reihe von Gründen sehr unsicher sind. Durch thermoelektrische Messungen kann man jedoch sehr leicht die Temperaturdifferenz zwischen Schmelzröhrcchen und Thermometergefäß feststellen.

Zu dem Zwecke wurde in die eine Bohrung ein Schmelzröhren gebracht, welches anstatt der Substanz ein kleines Thermoelement: Constantan-Eisen — enthielt. Die andre Bohrung wurde durch ein Röhren von der Form eines Thermometergefäßes ausgefüllt. Dasselbe enthielt Quecksilber und in dieses tauchte ein zweites von Glas umschlossenes Thermoelement. Die beiden Elemente waren gegen einander geschaltet, die beiden übrigen zur Verbindung mit dem Galvanometer dienenden Löthstellen (Constantan-Kupfer), tauchten in ein gemeinsames Quecksilberbad. Die Gleichheit der beiden Elemente, die unter Beobachtung der Vorsicht hergestellt waren, dass die den erwärmten Löthstellen entsprechenden Drahtenden derselben Drahtstelle entnommen wurden, war durch Vertauschung leicht zu controliren. Der Versuch zeigte, dass die Temperatur des in das thermometerähnliche Gefäß tauchenden Elements bei raschem Erhitzen ein wenig nachhinkte. Dieser Umstand ist anscheinend zum Theil dadurch veranlasst, dass die Wärme bei dem einen Röhren eine Glas- bez. Luftschicht mehr durchdringen muss als in dem andern. Trotz dieser ungünstigen Verhältnisse blieb die Differenz stets unter $\frac{1}{2}^{\circ}$. Beim gewöhnlichen Gebrauche fällt die das zweite Thermoelement umschließende Glasschicht fort, und es ist zu erwarten, dass dann die Übereinstimmung noch eine bessere ist. Steigert man zuletzt die Temperatur etwas langsamer, so kann man auch noch den verbleibenden Fehlerrest, der

sich an sich gegenüber den andern durch Correctionen etc. bedingten Fehlern völlig bedeutungslos erscheint, eliminiren.

Bei der Anbringung der Correction für den herausragenden Faden ist es angenehm, dass die Eintauchtiefe des Thermometers hier besser definiert ist, als bei einer Anzahl anderer Apparate.

Vertauscht man das Schmelzröhren mit einem zweiten Thermometer, so eignet sich der Apparat recht gut für rasch auszuführende Thermometervergleichungen.

In vielen Fällen genügt es den zu schmelzen den Körper einfach auf den Kupferklotz selbst zu legen. Bei der Untersuchung einer Anzahl von Metallen und Legirungen¹⁾ wurde auch dieses letztere Verfahren angewandt, ohne dass ein Unterschied zwischen den nach beiden Methoden erhaltenen Resultaten festgestellt werden konnte. Soll die zuletzt angeführte Beobachtungsweise öfter zur Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Körper angewandt werden, so empfiehlt es sich, von vornherein auf den oben Theil des Apparates ein Stück mässig dünnes Platinblech hart auflöthen zu lassen.

Die Hauptvortheile des von der Firma Franz Hügershoff, Leipzig, ausgeführten Apparates scheinen mir in der Verwendbarkeit bei hohen Temperaturen, in der Sauberkeit beim Arbeiten, in dem Wegfall des sonst vielfach erforderlichen Röhrens und in der Einfachheit und Unverwüstlichkeit der Vorrichtung zu liegen.

Referate.

Anorganische Chemie.

A. Ladenburg. Ueber das Atomgewicht des Jods (Berichte 35, 2275).

Die vorliegende Untersuchung wurde veranlasst durch die Beobachtung, dass nach Stas durch Überführen in Jodstickstoff gereinigtes Jod noch Chlor enthielt, so dass immerhin die Möglichkeit vorlag, dass auch das von Stas zu seinen Bestimmungen benutzte Material nicht ganz rein war. — Die Bestimmung des Atomgewichts des Jods geschah nach zwei Methoden; bei der ersten Reihe von Analysen wurde Jodsilber in Chlorsilber verwandelt, bei den übrigen Bestimmungen wurde metallisches Silber in Jodsilber übergeführt.

Das zur Ausführung der ersten Methode verwendete Silber war ein als chemisch rein bezeichnetes Handelsprodukt, welches sich als frei von Blei erwies und sicher weniger als 0,003 Proc. Kupfer enthielt; beim Lösen in Salpetersäure hinterblieb ein geringer, aus Kohle bestehender Rückstand, dessen Menge bestimmt und mit 0,007 Proc. in Rechnung gestellt wurde. Die Umwandlung des Metalls in Jodsilber geschah durch Behandeln der salpetersauren Lösung mit Jodkalium und Extrahiren des in Folge eines geringen Chlorgehalts des letzteren entstandenen Chlorsilbers mit Ammoniak. Das so rein erhaltene Ausgangsmaterial wurde nun in geräumigen Porzellantiegeln bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, und darauf das sorgfältig gewogene Product bei

mässiger Wärme durch Einleiten von Chlor in Chlorsilber verwandelt, wobei etwa verspritzte Anteile durch den aufgelegten durchlochten Deckel, eventuell auch durch das Zuleitungsrohr zurückgehalten wurden; um die Menge dieser Theile zu ermitteln, wurden Deckel und Zuleitungsrohr ebenfalls vor und nach der Operation gewogen. Die Behandlung mit Chlor wird fortgesetzt, bis keine Joddämpfe mehr entweichen, dann wird zur Verjagung der vom geschmolzenen Chlorsilber absorbierten Chlormengen in trockener Kohlensäure allmälich abgekühlt und schliesslich die Kohlensäure durch Luft verdrängt. Drei in dieser Art ausgeführte Analysen lieferten als Mittelwerth die Zahl 126,96 (Sauerstoff = 16, für H = 1 würde sich 126,01 ergeben), wobei für Silber der Werth 107,93, für Chlor 35,45 angenommen wurde.

Bei der zweiten Reihe von Versuchen wurde die abgewogene Silbermenge in einem gleichfalls gewogenen Becherglas in durch mehrfache Destillation über Silbernitrat gereinigter Salpetersäure gelöst, die überschüssige Salpetersäure verdampft, das erhaltene Silbernitrat in Wasser gelöst und die Lösung in mässiger Wärme durch einen geringen Überschuss von Jodkalium gefällt. Das abgeschiedene Jodsilber setzte sich nach kurzem

¹⁾ In diesen und ähnlichen Fällen bietet das offene Schmelzen noch insofern Vortheil, als dabei gewisse Zustandsänderungen beim Erhitzen viel leichter beobachtet werden können, als im Rohre.