

nen Angaben der Herren Dewar und Scott zu demselben Schlusse führen; denn ihnen ist die Angreifbarkeit des Platins durch die Dämpfe der Alkalimetalle keineswegs entgangen. Sie führen im Gegentheil selbst an, dass ihre Platingefäße nach je 2 oder 3 Versuchen zerstört und unbrauchbar geworden seien.

Zürich, Januar 1880.

110. Victor Meyer: Ueber das Verhalten des Jods in hoher Temperatur.

(Eingegangen am 25. Februar. 1880.)

Die im vorigen Sommer von Carl Meyer und mir¹⁾ gemachte Beobachtung einer Dissociation des Chlors in der Glühhitze eröffnete die Aussicht auf eine Reihe von Arbeiten, welche ich alsbald in Angriff nahm, deren Resultate ich aber noch nicht mitgetheilt habe, da ich glaubte, nachdem durch unsere erste Mittheilung über das Chlor die Richtung jener Arbeiten angedeutet war, die weitere Veröffentlichung bis zum allseitigen Abschluss der Untersuchung verschieben zu dürfen. Meine Versuche beziehen sich zunächst auf das Verhalten der beiden andern Halogene, ferner auf die Bedingungen, unter welchen jene Dissociation eintritt oder ausbleibt, endlich auf die Ursachen derselben. Nun veröffentlicht soeben Hr. Crafts (Compt. rend. 90, 184) eine Untersuchung über die Dichten der Halogene bei Glühhitze, deren Resultate mit den meinigen aufs vollkommenste übereinstimmen. Nachdem hiermit das gleiche Thema von anderer Seite in so erfolgreicher Weise in Angriff genommen worden, möchte ich auch meinerseits die erhaltenen Resultate — obwohl ein allseitiger Abschluss noch keineswegs erzielt ist — veröffentlichen. Dies soll in den folgenden Abhandlungen geschehen, denen ich nur noch die Bemerkung vorausschicke, dass die meisten der in denselben mitgetheilten Versuche bereits seit Monaten beendet sind.

In unserer eben citirten Mittheilung über die Verringerung der Dichte des Chlors in hoher Temperatur auf $\frac{2}{3}$ des normalen Werthes erwähnten C. Meyer und ich, dass das Jod sich dem Chlor analog verhalte. Ueber die Versuche, welche zu diesem Ergebniss führen, erlaube ich mir im Folgenden zu berichten.

Das benutzte Jod war aus reinstem, käuflichem Jod durch Sublimation über Jodkalium bereitet. Es wurde in einer verschlossenen Flasche über Schwefelsäure aufbewahrt. Von seiner vollkommenen

¹⁾ Diese Berichte XII, 1430.

Reinheit überzeugte ich mich durch Titrirung mit reinster, mehrfach sublimirter arseniger Säure.

- I. 0.1366 g Jod erforderten 10.7 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatriumarsenitlösung. Berechnet: 10.7 ccm.
- II. 0.1374 g Jod erforderten 10.85 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatriumarsenitlösung. Berechnet 10.80 ccm.

Mit diesem Präparate wurden Bestimmungen bei verschiedenen Wärmegraden ausgeführt. Um die Temperaturen, deren Kenntniss bei meinem Verfahren nicht erforderlich ist, wenigstens schätzungsweise zu kennen, wurden dieselben, wie in den früheren Versuchen, calorimetrisch ermittelt. Die Versuche geschahen:

- A. Im Amylbenzoatdampf, im Glasgefässe (253^0).
 - B. Ungefähr beim Siedepunkt des Schwefels, im Bleibade, im Glasgefässe.
 - C. bei ca. 586^0
 - D. bei ca. 842^0
 - E. bei ca. 1027^0
 - F. bei ca. 1567^0
- Im Perrot'schen Ofen, im Porzellangefässe: Temperatur calorimetrisch approximativ ermittelt.

Den Temperaturbestimmungen liegen folgende Daten zu Grunde, bei welchen die Zeichen p, c, w, t, t' und T die ihnen früher¹⁾ beigelegte Bedeutung haben.

- C. 1) $p = 88.25$, $c = 59.5$, $w = 267.0$, $t = 24^0.5$,
 $t' = 30^0.8$, T gef. = $584^0.2$.
2) $p = 88.25$, $c = 59.5$, $w = 263.0$, $t = 27^0.4$,
 $t' = 33^0.8$, T gef. = $587^0.7$.
Mittel = $585^0.9$.
- D. 1) $p = 88.25$, $c = 59.5$, $w = 265.0$, $t = 20^0.1$,
 $t' = 29^0.7$, T gef. = $842^0.5$.
2) $p = 88.25$, $c = 59.5$, $w = 267.0$, $t = 21^0.1$,
 $t' = 30^0.6$, T gef. = $840^0.8$.
Mittel = $841^0.6$.
- E. 1) $p = 88.25$, $c = 59.5$, $w = 259.0$, $t = 18^0.8$,
 $t' = 31^0.2$, T gef. = $1028^0.8$.
2) $p = 88.25$, $c = 59.5$, $w = 260.0$, $t = 19^0.5$,
 $t' = 31^0.8$, T gef. = $1025^0.2$.
Mittel = 1027^0 .
- F. Die Daten sind die früher (diese Berichte XII, 1427) mitgetheilten.

Die Versuche ergaben ein Resultat, welches dem beim Chlor erhaltenen ähnlich ist. Bis ca. 600^0 entspricht die Dichte des Jod-dampfes genau der Formel J_2 . Bei 800 ist starke Verringerung zu constatiren und von ca. 1027 bis ca. 1567^0 , also in einem Temperaturintervall von mehr als 500^0 C., ist sie unveränderlich und genau gleich dem für $\frac{2}{3}J_2$ berechneten Werthe.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1427.

Im Folgenden die Details der Bestimmungen:

Jod im Amylbenzoatdampf (253° C.)

1) Substanz = S = 0.1157, Barometer = B = 727.3, Zimmertemperatur = t = 22°.5, Volumen = V = 11.7.

2) S = 0.1207, B = 727.3, t = 22.5, V = 12.3.

Gefunden	Berechnet für J ₂
8.89	8.78

Jod, im Bleibade, Temperatur ca. die des siedenden Schwefels.

1) S = 0.1245 B = 722.3 t = 26 V = 13.0

2) S = 0.1228 B = 722.3 t = 26 V = 12.8.

Gefunden	Berechnet für J ₂
8.84	8.78

Jod bei ca. 586°.

1) S = 0.1324 B = 722.8 t = 25.5 V = 13.95

2) S = 0.1373 B = 722.8 t = 25.5 V = 14.5

3) S = 0.1354 B = 722.8 t = 25.5 V = 14.3.

Gefunden	Berechnet für J ₂
8.73	8.78

Jod bei ca. 842°.

1) S = 0.0927 B = 722.3 t = 26 V = 12.8

2) S = 0.0995 B = 722.3 t = 26 V = 13.5

3) S = 0.0730 B = 722.3 t = 26 V = 9.9

Gefunden

6.68 6.80 6.80

Die hier gefundenen Werthe sind, wie man sieht, gegen die vorher gefundenen schon erheblich verkleinert; die nunmehr folgenden stimmen auf $\frac{2}{3}$ J₂.

Jod bei ca. 1027°.

1) S = 0.0874 B = 722.8 t = 21.5 V = 13.7

2) S = 0.0847 B = 722.8 t = 21.5 V = 13.3

Gefunden	Berechnet für $\frac{2}{3}$ J ₂
5.75	5.83

Jod bei ca. 1567°.

1) S = 0.0648 B = 721 t = 21.5 V = 10.3

2) S = 0.0763 B = 721 t = 21.5 V = 12.3

3) S = 0.07040 B = 720 t = 13.8 V = 10.74

4) S = 0.07290 B = 720 t = 13.8 V = 10.94

Gefunden Berechnet für $\frac{2}{3}$ J₂.

5.67 5.60 5.71 5.81 5.83

Diese Daten, tabellarisch zusammengestellt, geben das folgende Bild vom Verhalten des Jods in hoher Temperatur:

Temperatur	Gefundene Dampfdichte			Theorie
253°	8.89	8.83		für $\frac{1}{2} J_2$: 8.78
ca. 450°	8.84	8.85		
ca. 586°	8.73	8.71	8.71	
ca. 842°	6.68	6.80	6.80	
ca. 1027°	5.75	5.74		
ca. 1570°	5.67	5.60	5.71	für $\frac{1}{2} J_2$: 5.83

Hiernach unterscheidet sich die Dichtenkurve des Joddampfs von der des Chlors dadurch, dass ersterer das Ziel einer um $\frac{1}{2}$ verkleinerten Dichte viel früher erreicht, als letzteres. Denn während das Chlor erst gegen 1200° vollständig zu $\frac{1}{2} Cl_2$ geworden ist, stimmen beim Jod schon bei ca. 1000° die erhaltenen Zahlen scharf mit den für $\frac{1}{2} J_2$ berechneten überein, um diesen Werth unveränderlich bis zu den höchsten, bisher anwendbaren Temperaturen zu behalten.

Die soeben mitgetheilten Ergebnisse weichen in einigen Punkten von den Resultaten ab, welche die HH. Deville und Troost im Verlaufe ihrer bewunderungswürdigen Arbeiten über die Dampfdichten erhalten haben. Dies gilt namentlich von den bei ca. 1000° erhaltenen Ergebnissen. Während ich bei dieser Temperatur scharf die für $\frac{1}{2} J_2$ berechneten Zahlen erhielt, führt das Ergebniss einer von den HH. Deville und Troost¹⁾ mittelst des Jodthermometers, also unter Voraussetzung der unveränderlichen Dichte des Joddampfs, ausgeführten Siedepunktsbestimmung des Zinks zu der Zahl 1040°, d. i. fast genau zu dem gleichen Resultate, welches ihnen die luftthermometrische Messung ergab. — Wie dieser Widerspruch zu erklären, vermag ich noch nicht zu sagen; ich komme in einer der nachstehenden Abhandlungen darauf zurück. — Wie dem auch sei, so fühlte ich die Pflicht, grade bei den gegen 1000° angestellten Versuchen die grösste Vorsicht gegen einen etwaigen Irrthum auf meiner Seite walten zu lassen. Ich habe daher, ca. ein halbes Jahr nach Anstellung meiner oben mitgetheilten Versuche, noch eine weitere Bestimmung bei ca. 1000° vorgenommen, unter Anwendung vollständig neuer Apparate und frisch bereiteten und gereinigten Jods. Das Ergebniss stimmt vollständig mit dem zuvor von mir erhaltenen überein.

¹⁾ Ann. chim. phys. [III] 58, 298.

Approximative Temperaturbestimmung.

- I. $p = 88.25$, $c = 59.5$, $w = 277$, $t = 14^{\circ}2$, $t' = 26^{\circ}2$,
 T gefunden = 1057° } Mittel
 II. $p = 88.25$, $c = 59.5$, $w = 277$, $t = 14^{\circ}6$, $t' = 26^{\circ}5$, } = 1052°.
 T gefunden = 1048° }

Joddichte bei ca. 1052° C.

$S = 0.0810$	$B = 722.5$	$t = 15^{\circ}$	$V = 12.0$
		Gefunden	Berechnet für $\frac{2}{3} J_2$
Dichte 5.88			5.83

Ich habe im Ferneren, um die Verwendbarkeit meines Verfahrens bei diesen Hitzegraden nochmals in unzweifelhafter Weise festzustellen, zum Ueberflusse noch eine Bestimmung der Dampfdichte des Quecksilbers ausgeführt, welche hier einen Platz finden mag:

$S = 0.0895$	$B = 732.0$	$t = 9^{\circ}9$	$V = 10.8$
		Gefunden	Berechnet für Hg
Dichte 6.98			6.91

(Meine früher veröffentlichten Bestimmungen hatten für die Dichte des Quecksilberdampfes bei Glühhitze die Werthe 6.81, 6.89 und 6.76 ergeben.)

Bestimmung der Dampfdichte des Jods im Platingefäß.

Meine bisherigen Versuche zur Bestimmung der Dampfdichten der Halogene bei Glühhitze waren in Gefäßen von Porzellan ausgeführt, nachdem ich durch besondere Versuche die Brauchbarkeit dieses Materials für den vorliegenden Zweck festgestellt hatte ¹⁾). Immerhin war es wünschenswerth, um etwaigen Einwänden zu begegnen, den Versuch auch in Gefäßen aus ganz anderem Stoffe zu wiederholen. Ich wählte hierzu den Platinapparat und das auf dessen Anwendung begründete Verfahren, welches H. Züblin und ich ²⁾ kürzlich beschrieben haben. Mit Chlor konnte freilich in diesem Apparate der Versuch nicht wohl gewagt werden, da ja bekanntlich nach den Beobachtungen von Trost und Hautefeuille ³⁾, Seelheim ⁴⁾ und mir ⁵⁾ gelbglühendes Chlor auf Platin etwas einwirkt. Dagegen liess das Experiment sich mit Jod ohne jede Schwierigkeit ausführen. Die beiden letzten von den 4 Bestimmungen, welche oben unter der Ueberschrift „Jod bei ca. 1567°“ mitgetheilt sind, habe ich in dieser Weise ausgeführt. Die Resultate derselben:

Gefunden	Berechnet für $\frac{2}{3} J_2$
5.71 5.81	5.83

¹⁾ Diese Berichte XII, 1430.

²⁾ Ebendaselbst XII, 2204.

³⁾ Ebendaselbst X, 1172.

⁴⁾ Ebendaselbst XII, 2067.

⁵⁾ Ebendaselbst XII, 2203.

stehen in vollkommenster Uebereinstimmung mit den bei Anwendung von Porzellangefässen gewonnenen Ergebnissen. Bei diesen Versuchen war das Jod in Platineimerchen abgewogen und kam daher sein Gas nur mit Platin und Stickstoff in Berührung, da das Bedecken des Bodens mit Sand oder dergl. (zum Schutze gegen das herabstürzende Eimerchen) beim Platinapparate wegfällt.

Bei den vorstehend mitgetheilten Versuchen haben mich die HH. Carl Meyer und Heinrich Züblin in der eifrigsten Weise unterstützt; ich spreche denselben meinen aufrichtigen Dank für ihre Hilfe aus.

111. Victor Meyer und H. Züblin: Zur Kenntniss des Chlors.
(Eingegangen am 25. Februar 1880.)

Die Untersuchungen von C. Meyer und dem Einen von uns über das Verhalten des Chlors und Jods in der Hitze beweisen das Eintreten einer Dichteverringerung um $\frac{1}{2}$ des normalen Werthes für das Jod in ganz allgemeiner Weise, während sie für das Chlor die gleiche Erscheinung nur für einen speciellen Fall nachgewiesen haben, für den nämlich, dass das Chlor im *statu nascendi* angewandt wird. Denn die Versuche über Chlor wurden nicht, wie beim Jod, mit dem freien Stoffe, sondern mit einer Verbindung desselben (Platinchlorür) angestellt, welche erst während des Versuchs das Gas entwickelt, so dass letzteres sich stets im Entstehungszustande befand. Es schien nun von grossem Interesse, zu prüfen, wie sich bereits fertig gebildetes, freies Chlor bei der gleichen Temperatur verhalten werde, mit andern Worten, die Dampfdichte des Chlors bei Glühhitze mit Hilfe des freien Gases zu bestimmen. Um dies zu erreichen verfuhren wir folgendermaassen:

Ein Porzellangefäss, welches im Perrot'schen Ofen auf Gelbgut erhalten wurde, ward vollständig mit reinem trockenen Chlor gefüllt, welches aus Braunstein und Salzsäure entwickelt und successive mit Wasser, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhdydrid auf's Sorgfältigste gereinigt war. Nachdem das Chlor einige Zeit im Apparate geweilt und die Temperatur des Ofens angenommen hatte, wurde es mittelst eines Kohlensäurestroms aus dem Apparate verdrängt, in Jodkaliumlösung eingeleitet und seine Menge durch Titiren des ausgeschiedenen Jods mittelst $\frac{1}{10}$ Normalarsenitlösung bestimmt. — Das Porzellangefäss wurde nun, in dem gleichen Feuer stehend, mit trockner Luft angefüllt, und auch diese, nachdem sie die Temperatur der Umgebung angenommen, mittelst eines Kohlensäurestroms aus dem Apparate verdrängt, in einer Messeröhre über Kalilauge aufgesammelt, und ihr Volumen durch Einstellen in kaltes Wasser in der üblichen