

Das Platintetrabromid bildet ein schwarzbraunes Pulver, welches nicht im geringsten zerfliesslich ist, sondern bei stundenlangem Liegen an gewöhnlicher Zimmerluft seine staubig-trockene Beschaffenheit beibehält und dabei sein Gewicht nicht ändert. In Wasser löst es sich ziemlich reichlich, viel leichter aber in Alkohol und in Aether, mit tiefbrauner Farbe. — Seine Eigenschaften lassen diesen Körper für die Abwägung und alle für Dampfdichtebestimmungen erforderlichen Manipulationen in solchem Maasse geeignet erscheinen, dass wir denselben, an Stelle des ursprünglich von uns in Aussicht genommenen Platinbromürs, für unsere Dichtebestimmungen benutzt haben.

Zürich, Februar 1880.

114. Victor Meyer und H. Züblin: Ueber die Dichte des Bromdampfes bei Gelbglut.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Die Dichte des Bromdampfes bei Gelbglühitze versuchten wir nach dem Luftverdrängungsverfahren sowohl für das nascirende als für das fertig gebildete Halogen zu bestimmen. Die Versuche mit nascirendem Brom gelingen mit der grössten Leichtigkeit, während das freie Halogen, wegen seiner grossen Flüchtigkeit der Einführung in den glühenden Apparat Schwierigkeiten entgegengesetzt, die wir trotz vielen Versuchen nicht überwunden haben. Wir berichten zunächst über die

Versuche mit nascirendem Brom.

Das Brom wurde in Form chemisch reinen Platinbromids, dessen Darstellung in der vorstehenden Mittheilung angegeben ist, angewandt und die Versuche genau in der früher beschriebenen Weise angestellt. Die Versuchstemperatur war die höchste, mit dem Perrot'schen Ofen zu erzielende (also nach calorimetrischer Schätzung ca 1570° C.).

Die Bestimmungen ergaben:

$S(PtBr_4)$ = 0.0773	B = 717	t = 12.5	V = 11.0
S = 0.0760	B = 723.	t = 16	V = 11.3.
Gefunden			Berechnet für $\frac{3}{4} Br_2$
Dampfdichte	3.78	3.64	3.64.

Die theoretische Dichte für Br_2 beträgt 5.52. Das Brom zeigt also unter diesen Bedingungen genau die gleiche Dissoziationserscheinung, wie sie beim Chlor und Jod beobachtet worden; seine Dampfdichte verringert sich bei Gelbglut scharf um $\frac{1}{2}$ ihres normalen Werthes.

Versuche mit freiem Brom.

Wir verwandten für die Versuche mit freiem Brom ein durch Rectification über Bromkalium gereinigtes Präparat, dessen Analyse ergab:

0.4315 g wurden in einem dünnwandigen Kugelchen abgewogen und dies unter einer Jodkaliumlösung im geschlossenen Cylinder zertrümmert. Das nach längerem Umschütteln abgeschiedene Jod ward mit $\frac{1}{10}$ Normalhyposulfitlösung titriert und erforderte 53.4 ccm; die Theorie verlangt 53.9 ccm.

Eine Dampfdichtebestimmung, im Wasserdampfe nach dem Luftverdrängungsverfahren ausgeführt, ergab:

$$S = 0.0626 \quad B = 716.5 \quad t = 11.8 \quad V = 10.1.$$

Gefunden	Berechnet für Br_2
Dichte	5.38

Als wir nun die Dampfdichtebestimmung mit diesem Präparat bei Gelbgut wiederholen wollten, zeigte sich, wie schon oben erwähnt, eine eigenthümliche Schwierigkeit; wir hatten das Brom zu diesem Zwecke in dünnwandigen Glaskugelchen abgewogen, welche zugeschmolzen waren und in den glühenden Apparat geworfen wurden. Allein die Versuche missglückten dann jedesmal dadurch, dass die Kugelchen sogleich beim Eintritt in den Apparat explodirten und zwar so rapide, dass das Brom in Substanz aus dem Apparate geschleudert wurde und das Sperrwasser in den Apparat zurückströmte. Dieser Missstand konnte auch durch Anwendung von dickwandigeren Kugelchen nicht überwunden werden, und es gelang uns erst, ein Hinausschleudern des Broms zu vermeiden, als wir dasselbe in mehrere kurze, starkwandige Capillarröhren aus schwer schmelzbarem Glase einschmolzen.

Allein auch so erfolgt die Verdampfung explosionsartig, und man hat keine Garantie, dass nicht ein Theil des Broms aus dem gelbglühenden Bauche des Apparates in den kälteren Hals verspritzt wird. Wir erhielten die folgenden Zahlen, deren Uebereinstimmung eine ziemlich mangelhafte ist:

$$4.30 \quad 4.14 \quad 3.94 \quad 3.99 \quad 3.78 \quad 4.20 \quad 4.14.$$

Diese Zahlen liegen zwischen den für Br_2 (5.52) und den für $\frac{2}{3} \text{Br}_2$ (3.64) berechneten. Zu einem ähnlichen Resultate ist auch Hr. Crafts gelangt, welcher seine Versuche mit freiem Brom (nicht mit nascirendem) angestellt hat. Bei der höchsten Temperatur des Perrot'schen Ofens fand er die Bromdichte = 4.39 und 4.48.

Die geschilderten Uebelstände haben es uns bisher unmöglich gemacht, die Dampfdichte sehr flüchtiger Körper, wie freies Brom, Wasser¹⁾ etc., bei Gelbgut zu bestimmen; sie werden sich indess wahrscheinlich durch Anwendung viel grösserer Gefässe, als sie uns z. Z. zur Verfügung stehen, vermeiden lassen. Vorderhand werden wir weitere Versuche über Brom nur mittelst Platinbromid anstellen.

¹⁾ Alle unsere bisherigen Versuche, die Dampfdichte des Wassers bei Gelbgut zu bestimmen, scheiterten durch explosionsartiges Hinausschleudern der Substanz und Zurücksteigen des Sperrwassers in den Apparat.

Unsere Versuche bezüglich des Broms sind noch lückenhaft, da wir nur bei sehr hohen Temperaturen gearbeitet haben, noch nicht aber, wie wir es beim Chlor und Jod thaten, auch bei mittleren Wärme-graden; Versuche in dieser Richtung werden wir natürlich alsbald anstellen, in erster Linie, um zu prüfen, ob auch für das nascirende Brom die Dichte $\frac{2}{3} \text{Br}_2$ innerhalb so grosser Temperaturintervalle unveränderlich ist, wie beim Chlor und beim Jod. Obwohl diese Untersuchungen also noch mehrfacher Ergänzung bedürfen, glaubten wir aus dem zuvor angeführten Grunde, dieselben, so weit sie bisher gediehen, mittheilen zu sollen. Vorbehalten möchten wir uns schliesslich noch, einige Versuche über das nascirende Jod mittelst Platinjodid anzustellen.

115. Victor Meyer: Ueber calorimetrische Temperatur-bestimmung.

(Eingegangen am 25. Februar 1880.)

In seiner schönen Abhandlung über die Dichte der Halogene bei Glühhitze¹⁾ giebt Hr. Crafts eine eingehende Besprechung des von C. Meyer und mir beschriebenen Verfahrens der Dampfdichtebestimmung, und er bestätigt auf Grund eigener, bei verschiedenen Temperaturen angestellter Versusche die Zuverlässigkeit desselben. Dagegen richtet er sich gegen die von uns benutzte calorimetrische Methode der Temperaturmessung, deren Genauigkeit er bestreitet. Hr. Crafts möge mit erlauben, hierzu eine kurze Bemerkung zu machen. — Ich möchte zunächst darauf hinweisen, dass dieser Einwand unsere Dampfdichtebestimmungen nicht berührt, da bei denselben die Temperatur überhaupt gar nicht in Betracht kommt. Wenn wir dennoch Schätzungen der Temperatur ausführen, so geschah es, weil wir es von Interesse fanden, „wenigstens ungefähr zu wissen, bei welchen Wärmegraden wir arbeiteten.“²⁾ Diese unsere Ausdrucksweise beweist wohl auf's Deutlichste, dass wir weit davon entfernt sind, unsere Temperaturbestimmungen für scharf zu halten. Allein den Zweck, eine ungefähre Kenntniss von den bei den Versuchen herrschenden Temperaturen zu geben, dürften dieselben doch wohl erreichen. Dies folgt sowohl aus ältern Versuchen anderer Forscher, als auch aus Bestimmungen, die C. Meyer und ich ausgeführt haben, bevor wir das Verfahren für unsere speciellen Zwecke benutzten.

Was die älteren Versuche betrifft, so verweise ich nur auf eine Arbeit, welche Hr. Roscoe³⁾ im Jahre 1878 veröffentlicht hat. Er

¹⁾ Compt. rend. 90, 184.

²⁾ V. und C. Meyer, diese Berichte XII, 1115.

³⁾ Diese Berichte XI, 1196.