Das durch wasserentziehende Mittel aus dem Hydrat entstehende Produkt haben wir noch nicht genauer untersucht.

Löst man die Verbindung in verdünntem Alkohol und behandelt in der Kälte mit der genau berechneten Menge durch Soda frei gemachten Hydroxylamins (2 Mol.), so scheidet sich nach kurzer Zeit eine farblose Krystallmasse aus, die nach 24 Stunden abfiltriert wird. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Substanz alsbald bei 203° und zeigt sich als identisch mit dem Diisonitroso-cumaran,

Isonitrosocumaranon und Hydroxylamin erhalten, und für das diese den Schmp. 203° bzw. 205° gefunden hatten. Die Mischprobe mit diesem Präparat ergab völlige Identität.

Rostock, Ende Dezember 1908.

27. F. Krafft und A. Knocke:

Über die Flüchtigkeit von Arsen und Thallium im Vakuum, und über eine Methode zur Berechnung des Siedepunkts von Metallen.

(Eingegangen am 14. Dezember 1908.)

In einer Mitteilung über den »Siedepunkt im Vakuum, als eine neue Konstante« (diese Berichte 38, 262 [1905]) hat der eine von uns gezeigt, daß der wesentliche Prozeß beim Sieden in einer Überwindung der Schwere besteht, und daß diese an der Erdoberfläche dem Luftdruck äquivalent ist. Als experimenteller Beweis für diese Tatsache wurde mitgeteilt, daß die Elemente Quecksilber, Cadmium, Zink, Kalium, Natrium, Wismut, Silber vom ersten Beginn ihrer Verflüchtigung im Vakuum bis zum Sieden in demselben einer ebenso großen Wärmezufuhr bedürfen, wie solche dann weiter noch zur Überwindung des Luftdruckes erforderlich ist.

Bei dem Interesse, welches diese Wahrnehmung für die Erklärung der neben dem Schmelzpunkt wichtigsten Konstante, über die der Chemiker verfügt: den Siede- oder Sublimationspunkt, hat, schien es nützlich, die neue Gesetzmäßigkeit in einem leicht zugänglichen Falle zu prüfen. Als ein solcher erwies sich das Arsen, dessen betreffende Konstanten bis jetzt zwar noch nicht festgestellt, aber doch, wie das Nachfolgende zeigt, leicht zu ermitteln sind.

¹⁾ Bisher noch nicht veröffentlicht.

Eine Probe von fein gepulvertem Arsen zeigte nach 24-stündigem Verweilen in einem fast vollkommenen Vakuum bei Zimmertemperatur keine Gewichtsabnahme. Somit ist Arsen bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht flüchtig; zur weiteren Prüfung des Metalls auf seine Flüchtigkeit diente eine einerseits geschlossene, 20 cm lange Glasröhre von 8 mm innerer Weite, um deren zugeschmolzenes Ende ein Mantelrohr zur Aufnahme der Heizflüssigkeit angeschmolzen war, so daß das hintere Ende der Röhre auf 8 cm erhitzt werden konnte; das Mantelrohr endigte in einem aufsteigenden Kühler. Als bei Tageslicht gearbeitet wurde, zeigte sich nach einiger Zeit bei 96° ein Arsenbeschlag, der nach weiteren zwei Stunden Metallglanz annahm. — Als Wärmequelle diente nunmehr der bei 97.4° siedende Propylalkohol. Die Verdampfungsröhre wurde bis zum verschwindenden grünen Licht evakuiert. Das Tageslicht war bei dem Versuch vollkommen ausgeschlossen. Als die Temperatur während zwei Stunden auf 96° erhalten worden war, zeigte sich ein gelber Beschlag von Arsen. Es lag also die Temperatur der beginnenden Verdampfung des Arsens im Vakuum bei 96°.

Um die Temperatur rascher Sublimation des Arsens im Vakuum, bei konstanter Temperatur und mit in Bezug auf die Schwerkraft gesättigten Dämpfen zu messen, benutzten wir einen Destillationskolben mit angeschmolzener Vorlage, in dessen Steigrohr eine lange, bis an den inneren Boden des Kolbens führende und unten zugeschmolzene Glasröhre, zur Aufnahme eines Borosilikatglas-Thermometers, von oben her eingeschmolzen worden war. Zur Erhitzung diente ein Graphitbad. Der Rundkolben wurde alsdann zu etwa $\frac{2}{3}$ mit fein gepulvertem Arsen beschickt und evakuiert. Bei 325° (innere Temperatur) trat lebhaftes Sublimieren des Arsens in die Vorlage ein; die sich rasch entwickelnden Arsendämpfe schleuderten die Arsenkryställchen an der ganzen Oberfläche gleichmäßig in die Höhe, und mehr als die Hälfte des eingefüllten Arsens verdampfte in einer halben Stunde in die Vorlage.

Die Sublimationstemperatur des Arsens unter gewöhnlichem Druck wurde in demselben Kugelapparat ausgeführt, der diesmal jedoch nicht evakuiert, sondern mit trockenem Kohlenoxyd gefüllt war. Bei einer inneren Temperatur von 554—556° wurde unter einem Druck von 760 mm lebhaftes Sublimieren des Arsens und glänzender Metallabsatz festgestellt. Trotzdem der Boden des Gefäßes aus schwerschmelzbarem Glase mit großer Flamme auf Rotglut erhitzt wurde, blieb die Temperatur während 25 Minuten völlig konstant. Alsdann waren $\frac{2}{3}$ des eingeführten Arsens nach oben sublimiert und bekleideten in Form einer dichten und kompakten, halbkugelförmigen Krystallkruste die obere Hälfte der Kugel.

Die Zusammenstellung der erhaltenen Daten führt zu einem sehr einfachen Resultat:

Beginnende Verdampfung (0 mm)	Sublimiert unter 0 mm	Sublimiert unt. 760 mm
96°	— Diff. 229° — 325°	— Diff. 229° — 554°

Man kann nun für ein beliebiges Metall jede dieser drei Konstanten aus den beiden anderen berechnen, wenn man voraussetzt, daß die beiden Differenzen zwischen denselben sehr annähernd gleich sind.

Es genügt beispielsweise für das Thallium die Temperatur der beginnenden Verdampfung im Vakuum, und seinen Siedepunkt in eben demselben zu bestimmen, um seinen Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck sehr annähernd zu berechnen. Unter diesem Gesichtspunkte haben wir das Thallium näher untersucht.

Um die Flüchtigkeit des Thalliums im Vakuum kennen zu lernen, haben wir dasselbe nach möglichster Entfernung der oberflächlichen Oxydationsschicht in der 20 cm langen, evakuierten Glasröhre im horizontal gestellten, elektrisch geheizten Laboratoriumsofen von W. C. Heraeus während einer Stunde auf 328° erhitzt, worauf ein leichter Beschlag erschienen war, der sich bald in einen sehr dichten Metallspiegel von 2 cm Länge verwandelt hatte. Bei einem zweiten Versuch konnte dieselbe Erscheinung schon bei 260° wahrgenommen werden, aber die unterste Grenze der Flüchtigkeit des Thalliums schien damit noch nicht erreicht zu sein.

Es wurde deshalb ein von der oxydierten Oberfläche sorgfältig befreites Stück Thallium (ca. 50 g) im Porzellanschiffchen in die horizontale Verdampfungsröhre gebracht und nach der Evakuierung so stark erhitzt, daß Schmelzung eintrat und eine vollkommen oxydfreie Menge von Thallium aus dem Block ausfloß, worauf man den Ofen erkalten ließ. Dieser letztere wurde nunmehr bis zu einer ganz metallfreien Stelle des Verdampfungsröhres zurückgezogen und alsdann die niedrigste Temperatur der umgebenden Luft, im beiderseits abgeschlossenen zylindrischen Heizraum des Ofens, für die beginnende Verdampfung des Thalliums im Vakuum gesucht. Bei sukzessiven Versuchen erschien nunmehr ein Thalliumbeschlag sofort bei einer Temperatur von 215°, nach 3½ Stunden bei 190°, nach 5½ Stunden bei 175° — wenngleich immer schwächer werdend, und schließlich konnte auch bei 174°, als tiefster Badtemperatur, noch ein dünner Thalliumanflug nach lange fortgesetztem Erhitzen im Vakuum, das kein Kathodenlicht mehr aufwies, beobachtet werden.

Um nun in zweiter Linie auch den Siedepunkt des Thalliums im Vakuum zu bestimmen, bedienten wir uns eines größeren Quarzglas-

gefäßes, wie es schon früher (diese Berichte **36**, 1695 [1903], Fig. 3) abgebildet und beschrieben worden ist. Für die Ermittlung der Siedetemperatur des Metalls unter 0 mm wurde genau in der damals mitgeteilten Weise verfahren. Im vertikal stehenden Quarzglasrohr befanden sich 30 g möglichst reines Thallium, und das Rohr wurde bis zum grünen, schon wieder verschwindenden Kathodenlicht evakuiert. Das Siederohr tauchte mit 15 cm seiner Länge in den diesmal vertikal gestellten elektrischen Ofen ein. Um 11¹/₂ Uhr war bei einer Stromstärke von 8 Ampere und 220 Volt eine Temperatur des zylindrischen Heizraumes von 791° erreicht, während die Temperatur des geschmolzenen, immer rascher verdampfenden Thalliums 770° betrug. Die Differenz 21° zwischen Außen- und Innentemperatur ist noch klein, sie vergrößerte sich aber bei nunmehr sehr langsam gesteigerter Ofentemperatur zusehends mehr und mehr, bis um 12¹⁰ Uhr eine Außentemperatur von 874°, bei einer Innentemperatur von 818°, erreicht war. Hierbei siedete das Thallium lebhaft, indem das Quarzglasrohr stark vibrierte und das Metall sich oben kondensierte, so daß es aus den oberen Teilen des Siederohrs mit einer Stichflamme immer wieder hinuntergeschmolzen werden mußte. Die Innentemperatur blieb auch konstant bei 818°, als das äußere Thermoelement die Temperatur des Heizraumes zu 900° und 910° angab, so daß also 818° der Siedepunkt des Thalliums unter 0 mm und unter der angegebenen mäßigen Säule seiner eigenen Dämpfe ist. Die Wiederholung des Versuchs ergab dieselbe Siedepunktszahl.

Kombiniert man nun die beiden Resultate, die mit aller Sorgfalt für die Flüchtigkeit des Thalliums gewonnen worden sind, dann ergibt sich sofort, unter der oben gemachten Voraussetzung, sein Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck. Man hat für dieses Metall:

Beginnende Verdampfung (0 mm):	Siedepunkt (0 mm):	Siedepunkt (760 mm):
(Gefunden)	(Gefunden)	(Berechnet)
174°	— Diff. 644° — 818°	— Diff. 644° — 1462°

Der Siedepunkt des Thalliums unter 760 mm wird nur durch Berücksichtigung der Steighöhe für die Dämpfe des unter 0 mm siedenden Metalls noch eine gewisse Korrektur erfahren müssen, und sich auch durch den direkten Versuch bestätigen lassen. Es ist das aber vorläufig die einzige Möglichkeit, aus verhältnismäßig leicht zugänglichen experimentellen Daten sehr hohe, nicht mehr oder nur äußerst schwierig meßbare Siedepunkte annähernd genau vorauszuberechnen. Von dieser Methode hat Moissan, unter Benutzung der Angaben des einen von uns (diese Berichte **38**, 266 [1905]), in seiner Arbeit über die Destillation schwer flüchtiger Elemente bereits Gebrauch gemacht (Ann. chim. phys. [8] **8**, 145 [1906]),

indem er die Siedepunkte des Kupfers und Goldes unter gewöhnlichem Atmosphärendruck berechnete, hierbei ausgehend von den durch F. Krafft und seine Mitarbeiter gewonnenen Konstanten.

Für das Kupfer und Gold berechnet Moissan (l. c.) auf diese Weise:

Metall	Beginnende Verdampfung:		Siedepunkt	
	(0 mm): (Gefunden)		(0 mm): (Annäh. beobachtet)	(760 mm): (Berechnet)
Kupfer	960°	Diff. 640°	1600°	2240°
Gold	1070°	Diff. 730°	1800°	2530°

Außerstande, die so vorausberechnete schwerere Flüchtigkeit des Goldes, dem Kupfer gegenüber, bei seinen Versuchen direkt zu messen, bestätigte Moissan dieselbe jedoch indirekt dadurch, daß er beim Destillieren einer Legierung von gleichen Gewichtsmengen Kupfer und Gold einen Destillationsrückstand erhält, der bei der Analyse wesentlich mehr Gold als Kupfer enthielt. Wonach das Kupfer, entsprechend obiger Berechnung, zweifellos wesentlich leichter abdestilliert, als Gold. Zu den von Moissan berechneten Werten selbst wäre nur noch beiläufig zu bemerken, daß die Temperaturen 1600° resp. 1800° durch den einen von uns (diese Berichte 36, 1708 [1903]) nicht als »Siedepunkte«, sondern als angenäherte »Heiztemperaturen« des umgebenden Intraumes für das Sieden der beiden Metalle in evakuierten Gefäßen angegeben worden sind. Die Siedepunkte unter 0 mm selbst dürften daher etwas tiefer liegen, und diejenigen unter 760 mm ebenfalls entsprechend etwas tiefer sich berechnen, als vorläufig von dem Genannten geschehen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

28. A. Knocke: Über Verdampfung von schwerflüchtigen Metallen, insbesondere von Platin und Eisen, in evakuierten Glasgefäßen.

(Mitgeteilt von F. Krafft.)

(Eingegangen am 14. Dezember 1908.)

Angesichts der gewaltigen Hilfsmittel, mit denen Moissan die schwerstflüchtigen Metalle destilliert hat, schien es von Interesse, zu untersuchen, ob nicht deren Verflüchtigung im Vakuum schon bei sehr viel tieferen Temperaturen bewerkstelligt werden könnte. Die nachfolgenden Beobachtungen zeigen, daß dies tatsächlich der Fall ist, und daß sehr oft Glasröhren hierzu ausreichen. Der Bequemlichkeit