6. *Ueber Messung hoher Temperaturen mit dem Thermoelement und den Schmelzpunkt einiger anorganischer Salze; von John McCrae.*

Zur Untersuchung der Schmelzpunkte einiger anorganischer Salze eignet sich sehr ein Thermoelement aus Drähten von Platin und Platinrhodium (10 Proc. Rhodium). Wenn die Contactstelle eines solchen Elementes erwärmt wird, während die andere bei constanter Temperatur bleibt, wird ein electrischer Strom erzeugt, und zwar geht dieser Strom in der Richtung von Platin nach Platinrhodium an der erwärmten Contactstelle. Bei Temperaturen von 300°C. bis 1400°C. ist die electromotorische Kraft dieses Elementes nahezu proportional der Temperatur.¹⁾

Die Drähte von Platin und Platinrhodium von 10 cm Länge und 0,2 mm Durchmesser waren in der Knallgasflamme aneinandergeschmolzen und mit den anderen Enden an dünne Kupferdrähte von 1 m Länge und 0,36 mm Durchmesser gelöthet. Die Drähte liefen durch zwei Korke an den Enden eines Glasröhrchens von 5 cm Länge und 1,2 cm Durchmesser, sodass die Löthstellen mit den Kupferdrähten vor Temperaturschwankungen geschützt waren. Mit dem einen Kork konnte das Thermoelement in das Seitenrohr eines Dampfbades von bekannter Temperatur eingesetzt werden. Durch den anderen Kork wurde ein Thermometer in das Glasrohr gesteckt, um die Temperatur der Löthstelle zu controlliren (vgl. Figur).

1) Holborn u. Wien, Ztschr. f. Instrumententenk. 1892. p. 257—307; Wied. Ann. 47. p. 133. 1892.

Der erzeugte Strom wurde mittels eines Quincke'schen Multiplicators¹⁾ von 1 Ohm Widerstand mit objectiver Spiegelablesung gemessen. Bei der Messung wurde die Zunahme des Widerstandes des erwärmten Elementes als sehr klein vernachlässigt, sowie die Fehler, welche von der galvanischen Kette Platin—Salz—Platinrhodium herrühren.

Mittels eines Pohl'schen Commutators konnte der Strom umgeschaltet werden.

Die Multiplicatorrolle wurde so aufgestellt, dass die Contactstelle der zwei Drähte des Elementes in einer kleinen Alkoholflamme einen Ausschlag von etwa 200 Scalentheilen (200 mm) nach jeder Seite von der Mitte hervorbrachte.

Das Thermoelement wurde geaicht, indem man dasselbe mit einem Kork in dem kurzen Seitenrohr eines Probirröhrchens befestigte, in den Dämpfen von siedendem Schwefel und siedendem Diphenylamin auf eine bekannte Temperatur, 448° und 303,84° erwärmte und die Ablenkung σ_1 und σ_2 der Multiplicatornadel beobachtete.

Das Salz, dessen Schmelzpunkt zu bestimmen war, wurde in einem Platintiegel geschmolzen. Das Thermoelement wurde in das geschmolzene Salz eingetaucht, dann wurde das Ganze abkühlen gelassen. Für einen Augenblick, gerade als das Salz im Tiegel erstarrte, blieb der Lichtstift stehen und dieser Punkt wurde abgelesen. Es sei

$$t_1 \text{ der Siedepunkt des Schwefels } \left\{ \begin{array}{ll} \text{bei } 755,3 \text{ mm } 448^\circ \\ \text{,, } 749,4 \text{ ,, } 447,5^\circ \\ \text{,, } 743,3 \text{ ,, } 447^\circ \end{array} \right.$$

$$t_2 \text{ der Siedepunkt des Diphenylamins } = 303,84^\circ,$$

$$\sigma_1 \text{ die Ablenkung mit Schwefeldampf,}$$

$$\sigma_2 \text{ die Ablenkung mit Diphenylamindampf}$$

und σ die Ablenkung mit dem betreffenden Salz; dann ist t der Schmelzpunkt des Salzes durch die Gleichung

$$t = t_1 + \frac{(\sigma - \sigma_1)(t_1 - t_2)}{(\sigma_1 - \sigma_2)}$$

gegeben.

Ergebnisse.

Mit der oben beschriebenen Methode wurden der Siedepunkt t° des Zinnchlorürs, die Schmelzpunkte t_1 der folgenden

1) Quincke, Wied. Ann. 48, p. 25. 1893.

Salze und die Temperatur t_1 einer kleinen Alkoholflamme, der blauen Spitze und des heissesten Theiles einer nicht leuchtenden Bunsenflamme gemessen.

Salz	Chemische Formel	σ	σ_1	σ_2	t°
1. Zinnchlorür	Cl_2Sn	78,25	56,5	36,5	603,25
2. Jodnatrium	JNa	138	85	54	694,7
3. Jodkalium	JK	144	85	54	722,7
4. Bromkalium	BrK	101,75	58,5	37,5	745,5
5. Bromnatrium	BrNa	104	58,5	37,5	761,1
6. Chlorkalcium	Cl_2Ca	111	59,5	38,5	802,15
		110,5	59	38	801,11
7. Chlorkalium	ClK	110,25	59,5	38,5	803,9
		96,5	52	34	796
8. Chlornatrium	ClNa	163	85	54	811,0
		110	58	37,5	814,5
9. Chlorstrontium	Cl_2Sr	118,5	59,5	38,5	853,75
10. Kohlensaures Natrium ¹⁾	CO_3Na_2				
a) vom Heidelberger chem. Lab.		119	59,5	38,5	856,75
b) von Merck		119,75	59,5	38,5	858,25
c) von Kahlbaum		120,5	59,5	38,5	867,35
11. Schwefelsaures Natrium	SO_4Na_2	123	59,5	38,5	881,25
		110	53,5	34,5	885,2
12. Kohlensaures Kalium	CO_3K_2				
a) vom Heidelberger chem. Lab.		124	59,5	38,5	887,55
b) von Kahlbaum		126	59,5	38,5	897,75
13. Chlorbaryum	Cl_2Ba	128	59,5	38,5	915,6
14. Schwefelsaures Kalium	SO_4K_2	149	59,5	38,5	1058,9
15. Alkoholflamme	—	183	49,5	31	1488
16. Bunsenflamme, blaue Spitze	—	190	49,5	31	1542
17. Bunsenflamme, heissester Th.	—	213,5	49,5	31	1725

Es sei hier noch erwähnt, dass die Salze (besonders die Halogensalze) beim Erhitzen über einer freien Flamme eine chemische Zersetzung erleiden. Dies ist daran zu erkennen, dass man nach einer Erhitzung von 3—4 Minuten beim Erstarren keinen so grossen Ausschlag erhält, als wenn die Salze bloss zum Schmelzen gebracht, dann erstarren gelassen wurden.

Die Schmelzpunkte einiger der oben untersuchten Salze sind auch mit einem Platin—Platiniridium-Thermoelemente bestimmt worden. Die electromotorische Kraft in einem solchen Elemente wächst nicht proportional mit der Temperatur.

1) Barometerstand und Siedepunkt des Schwefels waren bei den verschiedenen Messungen verschieden, bei a) 757,5 mm; bei b) 745,5 mm; bei c) 757,5 mm.

Ergebnisse.

Salz	Chemische Formel	σ	σ_1	σ_2	t°
1. Jodnatrium	JNa	92,5	59	37	667,5
2. Jodkalium	JK	94	59	37	677,3
3. Bromkalium	BrK	82	53	34	709,2
4. Kohlensaures Natrium	CO_3Na_2				
a) vom Heidelberger chem. Lab.		108,25	54	34,5	850,05
b) von Merck		119,5	59	37,5	853,6
c) von Kahlbaum		121,5	59	37,5	867,1
5. Kohlensaures Kalium	CO_3K_2				
a) vom Heidelberger chem. Lab.		115,5	54	34,5	873,1
b) von Kahlbaum		126	59	37,5	897,3
6. Chlorbaryum	Cl_2Ba	117	52	31	941,1
7. Schwefelsaures Kalium	SO_4K_2	185	66	42,25	1166,1

1 g Salz genügt zur Bestimmung des Schmelzpunktes nach dieser Methode.

Nachstehende Tabelle gibt eine Uebersicht der Werthe von verschiedenen Beobachtern.

Salz	Platin- Platinrhodium- element I.	Pl.-Platin- iridium- element II.	I. — II.	V. Meyer Riddle u. Lamb ¹⁾ III.	I. — III.	Le Cha- telier ²⁾ IV.	Heycock and Neville V.
1. Zinnchlorür (Siedepunkt)	0 603,25	0	0	0 606,1 ⁴⁾	0 — 2,85	0	0
2. Jodnatrium	694,7	667,5	27,2	661,4	33,3		
3. Jodkalium	722,7	677,3	45,4	684,7	38,0		
4. Bromkalium	745,5	709,2	36,3	722,0	23,5		
5. Bromnatrium	761,1			757,7	3,4		
6. Chlorcalcium	802,15 (801,11)			806,4	— 4,25 (— 5,3)	755	
7. Chlorkalium	803,9 (796)			800,0	— 3,9 (4,0)	740	
8. Chlornatrium	811,0 (814,5)			815,4	— 4,4 (— 0,9)	775	
9. Chlorstrontium	853,75			832,0	21,75	840	
10. Kohlens. Natr.						810	848
a) v. chem. Lab.	856,75	850,05	6,7	849,2	7,55		
b) von Merck	858,25	853,6	4,65				
c) von Kahlbaum	867,35	867,1	0,25				

1) V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. d. deutschen chem. Ges. 27. p. 3129. 1894.

2) Le Chatelier, Bull. Soc. Chem. 47. p. 300. 1887.

3) Heycock and Neville, Proc. Chem. Soc. 11. p. 1. 1895.

4) Biltz u. V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 1888.

Salz	Platin- Platinrhodium- element I.	Pl.-Platin- iridium element II.	I. — II.	V. Meyer Riddle u. Lamb III.	I. — III.	Le Cha- telier IV.	Heycock and Neville V.
	0	0	0	0	0	0	0
11. Schwefels. Natr.	881,5 (885,2)			863,2	18,3 (21,0)	867	883
12. Kohlens. Kal.						885	
a) v. chem. Lab.	887,55	873,1	14,45	878,6	8,95		
b) von Kahlbaum	897,75	897,3	0,45				
13. Chlorbaryum	915,6	941,4	— 25,8	921,8	— 6,2	847	
14. Schwefels. Kal.	1058,9	1166,1	— 107,2	1078,0	— 19,1	1015	1066

Heidelberg, Phys. Laborat. d. Univ., März 1895.