

erhitzt. Als die Temperatur gegen 340° gestiegen war, erfolgten unmittelbar hinter einander zwei scharfe Detonationen, welche die beiden Röhrchen zertrümmerten. Trotz der geringen Menge der angewandten Substanz war die Explosion so stark, daß das Metall des Bades weit umher geschleudert wurde. Die beiden Pikrate erwiesen sich in allen Eigenschaften durchaus identisch.

Das Aethylsulfuran ist durch diese Untersuchung sicher als Aethylvinyläther des Aethylenmercaptans charakterisirt. Diese Thatsache ist nicht allein für die Beurtheilung der Constitution der Sulfurane, sondern zumal auch für diejenige des *Dimethylpiperidins* von Interesse; sie ist ein schwerwiegendes Argument zu Gunsten der von Ladenburg aufgestellten Structurformel dieser Base. Hier wie bei der analogen Schwefelverbindung findet *Oeffnung* der geschlossenen Atomkette statt.

Die Untersuchung über die Sulfurane wird weiter fortgeführt.

II. Ueber das Verhalten des Antimons, Phosphors und Arsens bei Weißglühhitze;

von *Justus Mensching* und *Victor Meyer*.

I. Antimon.

Die Verflüchtigung des *Antimons* bei Weißglühhitze geht so schwierig vor sich, daß Versuche, die Dampfdichte dieses Elementes zu bestimmen, wohl noch kaum unternommen worden sind. Kürzlich hat nun der Eine von uns Versuche über die Verflüchtigung des Antimons bei circa 1300° ange-

stellt *), welche zu der Hoffnung berechtigten, daß sie bei noch höher gesteigerter Temperatur zu der Ermittlung des Moleculargewichts führen würden. Wir haben die Untersuchung in dieser Richtung fortgesetzt und auch auf Phosphor und Arsenik ausgedehnt. Im Folgenden ist über unsere Beobachtungen berichtet.

Die Gefäße,

mit welchen wir die Versuche ausgeführt haben, sind ähnlich den früher von V. und C. Meyer beschriebenen *Porcellanbirnen*, unterscheiden sich aber von diesen in zwei Punkten: zunächst sind sie *innen und außen* glasirt, während die meisten der früher benutzten nur eine Glasur an der Außenseite besaßen; ferner sind sie von doppelt so großem Inhalte und mit bedeutend längerem Stiele versehen. Dieselben bestehen aus einem Cylinder von 200 cbcm Inhalt (früher 100 cbcm) und 150 mm Höhe, der in einen Stiel von 500 mm Länge (früher 200 mm) ausläuft. Die Wandstärke des unteren erweiterten Theils beträgt 2 mm, die lichte Weite des Stiels 6 mm. Die Anwendung längerer Stiele war durch die bedeutende Tiefe des jetzt von uns benutzten Kohlenofens geboten.

Um die in diesen Gefäßen herrschende Temperatur auf luftthermometrischem Wege bestimmen zu können, dienen Compensatorrohre, deren Gestalt und Inhalt denen der Stiele des Hauptapparates genau gleich ist, die aber unten geschlossen sind. Die Verbindung mit dem aus Glas gefertigten Gasentbindungsrohr nebst Fallvorrichtung wird mittelst Kautschuckschlauch und Kupferdrahtligaturen hergestellt.

Die Porcellanapparate sind von der *Königlichen Porcellan-Manufactur in Berlin* nach unseren Zeichnungen in ausge-

*) V. Meyer, Nachrichten d. kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1887, S. 117.

zeichneter Qualität hergestellt und es gereicht uns zum besonderen Vergnügen, dem Director der Fabrik, Herrn Dr. Heinecke, unseren aufrichtigen Dank für sein freundliches Entgegenkommen auszusprechen.

Die Erhitzung der Gefäße geschah in dem, im vorigen Jahrgang der Berichte d. d. chem. Ges., S. 2397, näher beschriebenen Schmelzofen des hiesigen chemischen Laboratoriums, welcher mit einer Mischung von Holzkohlen und Koke geheizt wurde. Wie früher mitgetheilt, gab derselbe eine Temperatur von 1325°. *Um dieselbe zu steigern, haben wir den Ofen mit einem kräftig wirkenden Windflügelgebläse in Verbindung gebracht.* Dieses Gebläse, aus der Fabrik von C. Schiel in Frankfurt a./M. bezogen, ist mit Schwungrad und Riemen versehen, ruht auf schmiedeeisernem Gestell und ist für Handbetrieb eingerichtet. Es wurde von zwei abwechselnd arbeitenden Männern, nachdem der Ofen einige Zeit geheizt und völlig mit dem Heizmaterial angefüllt war, ununterbrochen in Thätigkeit gehalten. Der Ventilator besteht aus vier an einer Achse befestigten Flügeln, die von einem Blechgehäuse umgeben sind, welches seinerseits in ein Rohr von 35 mm lichter Weite ausläuft; dieses ist derartig gebogen, daß die Düse, von unten blasend, dicht unter dem Rost des Ofens mündet. Es liefert, nach den Angaben der Firma, in der Stunde circa 800 cbm Luft. Mit dieser Vorrichtung erreichten wir im Innern der Gefäße eine Temperatur von 1436°, wie die folgende Messung beweist, die mit unserem Pyrometer (Nachrichten d. kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, 1887, S. 128) ausgeführt ist. Den Hals des Pyrometers haben wir, da er für das Arbeiten in dem sehr tiefen Schmelzofen nicht lang genug war, durch die Fabrik von Johnson, Matthey & Co. in London auf die Länge von 550 mm vergrößern lassen. Das Pyrometer befand sich, wie stets, im Innern einer doppelt glasirten Berliner Porcellanröhre.

A. Stickstoffinhalt des Apparates bei Zimmertemperatur.

Zimmertemperatur	14,3°
Corrigirtes Stickstoffvolumen feucht gemessen	211,17 cbcm
Temperatur des feucht gemessenen Stickstoffs	15,5°
Barometerstand	755 mm
Stickstoff im Compensator	10,8 cbcm.

B. Stickstoffinhalt des Apparates bei der Versuchstemperatur.

1. Versuch a) corrigirtes Stickstoffvolumen feucht gemessen 40,4 cbcm
- b) Barometerstand 750 mm
- c) Temperatur des feucht gemessenen Stickstoffs 14,5°
- d) Stickstoff im Compensator 5,4 cbcm
2. Versuch a) 40,4 cbcm
- b) 750 mm
- c) 14,5°
- d) 5,4 cbcm.

Hiernach berechnet sich die Temperatur in Versuch I und II zu 1437°.

Zum Schutze für die Porcellanbirnen wurde durch eine ringförmige Oeffnung des Rostes ein Rohr von 55 mm lichter Weite aus feuerfestem Thon gestellt, welches von dem Boden des Aschenraums bis unter den oberen Deckel des Ofens reicht. In dieses Rohr wurde das Dampfdichtebestimmungsgefäß, dessen Birne, um ein Anschmelzen an die Thonröhre zu verhindern, mit einem Platinblech umhüllt war, gehängt und zwar so, daß der Boden der Birne sich in der Höhe der heißesten Zone im Ofen, wenige Centimeter über dem Roste, befand. Durch diese Vorrichtung wird sowohl eine Verletzung des glühenden Apparates durch das Nachschütten des Kohlengemisches, als auch eine Schlackenbildung an der Birne vermieden.

Im Uebrigen war die Anordnung des Apparates ganz die frühere und das Füllen desselben *in der Kälte mit reinstem Stickstoff*, sowie die Ausführung der Dampfdichtebestimmung selbst, geschah genau in der beschriebenen Weise (Ber. d.

deutsch. chem. Ges. **19**, 3295). Nachdem die höchste Temperatur des Ofens erreicht und constant geworden war, ließen wir das ohne Eimerchen abgewogene compacte Stückchen Antimon durch Drehung des Hahns der Fallvorrichtung auf den Boden der Birne gelangen; es erfolgte dann ein *langsames*, aber regelmäßiges Austreten von Gasblasen, welches circa vier Minuten andauerte. Dieses *langsame Verdampfen*, sowie die später vorgenommene Untersuchung des Inhalts der Birne zeigten in unzweideutiger Weise, daß wir noch *erheblich unter dem eigentlichen Siedepunkte des Antimons* arbeiteten und daß nur eine reichliche Verdampfung, *keineswegs aber eine normale Vergasung* des Elementes stattfand.

Die Bestimmungen gaben folgende Werthe :

I. Substanz	0,1454 g	Vol. 9,7 cbcm	Barom. 748 mm	Temp. 9°.
II. "	0,0718 "	4,7 "	" 752 "	" 8,5°.

I. II.

Gefundene Dichte 12,31 12,48.

Dagegen berechnet sich für :

Sb_4	Sb_3	Sb_2	Sb_1
16,50	12,37	8,25	4,12.

Aus diesen Ergebnissen geht unzweifelhaft hervor, daß das *Molecul des Antimons nicht*, wie beim Phosphor und Arsen, *aus vier Atomen besteht*, da schon bei langsamer und unvollständiger Vergasung die erhaltene Dichte *geringer* ist, als der Formel Sb_4 entspricht. Daß die von uns gefundene Zahl ziemlich genau dem Werthe Sb_3 entspricht, ist natürlich ein Zufall; denn da die Vergasung eine unvollständige war, so wäre bei weiter gesteigerter Hitze ein kleinerer Werth gefunden worden und es folgt, daß das Antimonmolecul eine Formel hat, *welche sicher kleiner ist als Sb_3* . Ob dieselbe aber Sb_2 oder Sb_1 beträgt, ist eine Frage, über welche kaum eine Vermuthung geäußert werden kann und welche erst zu entscheiden wäre, wenn es gelänge, das Antimon bei noch

höher liegenden Temperaturen in ein normales Gas zu verwandeln.

Um nach Beendigung des Versuches die Birne von Antimon zu befreien, wurde sie mit schwefelhaltigem Schwefelammonium ausgespült — in dem sich das Metall leicht löste — dann mit Wasser, Alkohol und Aether nachgewaschen und endlich im trockenen Luftströme gut ausgeglüht.

II. Phosphor und Arsen.

Die Dampfdichtebestimmung des Phosphors wurde im Jahre 1832 von Dumas bei Temperaturen bis zu 500° ausgeführt und zwei Jahre später von E. Mitscherlich bei Rothglühhitze wiederholt. Beide Forscher erhielten für das specifische Gewicht des Phosphordampfes Werthe, welche zu der Molecularformel P_4 führen und ebenso fand Mitscherlich die Dampfdichte des Arsens entsprechend der Formel As_4 .

Später haben V. und C. Meyer einige gelegentliche Beobachtungen über die Dichte des Phosphors und Arsens bei hoher Temperatur gemacht, welche zeigten, daß bei starker Glühhitze beide Körper eine geringere Dichte besitzen, als den vieratomigen Moleculen entspricht (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1116 Anmerk. und **14**, 1455). Diese Versuche, welche in keiner Weise zum Abschlufs gelangt waren, haben wir wieder aufgenommen und bis zur Weißglühhitze verfolgt, bei welcher die Dissociation eine sehr bedeutende ist.

a) *Phosphor.*

Für die Versuche mit *Phosphor* wurde, um das Element bequem abwägen zu können, die rothe Modification gewählt, welche bekanntlich beim Verdampfen in die gewöhnliche übergeht.

Nachdem der Phosphor mittelst Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether gereinigt und im Vacuum über

Schwefelsäure getrocknet war, wurde er im Porcellaneimerchen abgewogen. Die Versuche wurden in reinstem Stickgase ausgeführt.

Dichte des Phosphors bei mäßiger Rothglühhitze
(im Perrot'schen Gasofen).

Substanz 0,0778 g. Volumen 15,2 cbcm. Barometer 758 mm. Temp. 10°.
Gefundene Dichte 4,16. Berechnet für P₄ 4,29.

Dichte des Phosphors bei beginnender Gelbgluth
(im Perrot'schen Gasofen).

Substanz 0,0634 g. Volumen 13,5 cbcm. Barometer 765 mm. Temp. 14°.
Gefundene Dichte 3,85.

Dichte des Phosphors bei heller Gelbgluth
(im Perrot'schen Gasofen).

I. Substanz 0,0696 g. Volumen 15,4 cbcm. Barometer 765 mm. Temp. 15°.
Gefunden 3,72.

II. Substanz 0,0640 g. Volumen 14,4 cbcm. Barometer 769 mm. Temp. 16°.
Gefunden 3,71.

Bei den zwei letzten Versuchen betrug die Temperatur circa 1225°; über die Messung derselben vergleiche man Zeitschrift für physikalische Chemie von Ostwald und v ant' Hoff, Heft 3, Jahrgang 1887.

*Dichte des Phosphors bei Weißglühhitze (1437°) im Kohlen-
schmelzofen mit Gebläse.*

Substanz 0,0424 g. Volumen 11,6 cbcm. Barometer 739 mm. Temp. 9°.
Gefundene Dichte 3,03.

b) *Arsen.*

Das metallische *Arsen* erhielten wir in glänzenden compacten Stücken aus dem hiesigen mineralogischen Institut durch die Güte des Herrn Professor Dr. C. Klein; wir

mufsten es aber vor dem Gebrauche noch einer Reinigung unterwerfen, da wir in demselben 2,6 pC. Asche fanden. Zur Reinigung haben wir es in einer horizontalen Verbrennungsröhre im Kohlensäurestrom sublimirt. Das Arsen setzte sich dann in derben krystallinischen Krusten an den kälteren Theilen des Rohres an, welche sich leicht durch Absprengen des Glases herausnehmen liefsen. Die so erhaltenen, absolut reinen Krystalle wurden im Porcellaneimerchen abgewogen und letzteres mit *einem Asbestpropfen lose verschlossen*; eine Mafsregel, welche sich hier unumgänglich nothwendig erwies. Auch die Versuche mit Arsen wurden in reinem Stickstoff, mit welchem die Porcellanbirnen *in der Kälte gefüllt* wurden, ausgeführt.

Dichte des Arsens bei Rothglühhitze

(im Perrot'schen Gasofen bei kleiner Flamme).

I.	Substanz	0,1330 g.	Volumen	10,7 cbcm.	Barometer	752 mm.	Temp.	16°.
II.	"	0,102 "	"	8,2 "	"	752 "	"	14°.
III.	"	0,1102 "	"	9,2 "	"	749 "	"	20°.

Gefundene Dichte

Berechnet für

I.	II.	III.	As ₄
10,47	10,38	10,33	10,36.

Dichte des Arsens bei beginnender Gelbgluth

(im Perrot'schen Ofen).

Substanz 0,0842 g. Volumen 7,4 cbcm. Barometer 752 mm. Temp. 18°.

Gefundene Dichte 9,67.

Dichte des Arsens bei heller Gelbgluth

(im Perrot'schen Ofen).

I. Substanz 0,1136 g. Volumen 10 cbcm. Barometer 759 mm. Temp. 12°.

Gefunden 9,31.

II. Substanz 0,0790 g. Volumen 7,3 cbcm. Barometer 751 mm. Temp. 19°.

Gefunden 9,27.

Dichte des Arsens bei circa 1325°

(Schmelzofen ohne Gebläse, Temperaturbestimmung siehe Zeitschrift für physikalische Chemie Heft 3, 1887).

Substanz 0,0786 g. Volumen 8,4 cbcm. Barometer 755 mm. Temp. 9°. Gefunden 7,61.

Dichte des Arsens bei Weifsgluth (1437°)

(im Schmelzofen mit Gebläse).

Substanz 0,0792 g. Volumen 9,9 cbcm. Barometer 752 mm. Temp. 9°. Gefundene Dichte 6,53.

Demnach erleiden die Molecule des Phosphors und Arsens bei Weifsglühhitze eine sehr beträchtliche Dissociation. Die Dichte des Phosphors sinkt von 4,29 auf 3,03, die des Arsens von 10,36 auf 6,53, ohne dafs eine Constanz bis jetzt erreicht wurde. Muthmafslich würden die Dichten bei noch höher gesteigerter Temperatur die Werthe P_2 und As_2 erreichen, doch war es uns leider zur Zeit noch nicht möglich, die Versuche bei noch höherer Temperatur auszuführen. Die Porcellangefäfsse erleiden übrigens bei den höchsten Temperaturen, die wir anwandten, noch keine Veränderung und ihre Beschaffenheit wird eine weitere Steigerung der Temperatur nicht ausschliessen.

Noch sei erwähnt, dafs *Wismuth* bei der Temperatur unseres Ofens sehr merklich verdampft, jedoch bedeutend langsamer als das Antimon. Versuche, seine Dampfdichte zu bestimmen, wurden daher nicht unternommen.

Mit *Auripigment* und *Realgar* haben wir, wie schon früher der Eine von uns, eine grofse Anzahl Dampfdichtebestimmungen versucht. Dieselben ergaben aber niemals übereinstimmende Resultate und bei relativ kleiner Veränderung der Temperatur änderten sich die Dichten in beträchtlichem Mafse. Ohne Zweifel erleiden diese Sulfide beim Verdampfen Dissociation unter Bildung sowohl der freien

Elemente wie wechselnder Mengen verschiedener Schwefelarsenverbindungen. Da aber sowohl diese, wie auch der in Dissociation begriffene Arsendampf, ihre Zusammensetzung mit der Temperatur ändern, so ist es begreiflich, dafs einfache und übereinstimmende Resultate mit den *Arsensulfiden* nicht erhalten werden können.

III. Bestimmung der Dichte des Stickoxyds bei niederer Temperatur;

von *G. Daccomo* und *Victor Meyer*.

Hierzu Fig. 8, Taf. 2.

Zur Bestimmung der Dichte des Stickoxyds bei sehr niedriger Temperatur wurden wir durch die Erwägung veranlaßt, dafs das ungesättigte Molecul NO_2 , welches wir in der dissociirten Untersalpetersäure annehmen müssen, sich beim mäßigen Abkühlen in das gesättigte N_2O_4 verwandelt. Danach schien es nicht unmöglich, dafs das Molecul NO , dessen Structur mit den allgemeinen Principien der Valenzlehre in Widerspruch steht, nichts anderes sei als das Product der Dissociation einer unbekannten Verbindung N_2O_2 , welche möglicherweise bei niederer Temperatur beständig sein konnte. Zu ähnlichen Betrachtungen ist schon Olszewski, gemäß seiner in den *Comptes rendus* veröffentlichten Mittheilung vom 6. April 1885, gelangt, und zwar auf Grund seiner Beobachtungen über das Verhalten des verflüssigten Stickoxyds.

Die ersten Versuche stellten wir in folgender Weise an. Ein cylindrisches Glasrohr von 200 cbcm Inhalt, das auf beiden Seiten in Capillarröhren mündete, wurde mit trockenem Stickstoff gefüllt und mit einem Gefäfs umgeben, das zur Aufnahme einer Kältemischung bestimmt war. In das Rohr liefs