

# Ueber die Schmelzpunkte der Metalle.

Von  
Prof. Dr. Himly.

---

Die Siedepunkte der flüssigen Körper unter demselben Atmosphärendrucke haben für die Charakterisirung derselben eine ähnliche hohe Bedeutung, als dieses mit der Krystallform bei festen Körpern der Fall ist. Beide werden dadurch genau bezeichnet und bei den ersteren wird sogar ihre Reinheit durch die Konstanz des Siedepunktes erkannt; selbstverständlich in der Voraussetzung, dass sie sich bei dem Uebergange aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand nicht zersetzen. Man hat in dieser Beziehung mancherlei Gesetzmässigkeiten entdeckt; namentlich bei vielen Substanzen, welche in das Reich der organischen Chemie gehören. Wie steht es nun aber mit dem Uebergange der festen Körper in den flüssigen Zustand, mit dem Schmelzpunkte? In dieser Beziehung müssen wir gestehen, dass uns die Gesetze zwischen Wärme und der Qualität der Molekular-Konstitution so gut als noch ganz unbekannt sind. Die grosse Wichtigkeit ist auch hier einleuchtend, und es genügt schon, an eine grosse Zahl organischer Körper zu erinnern, die ebenfalls durch die Konstanz des Schmelzpunktes charakterisirt sind, namentlich im reinen Zustande. Wie wenig wir über diesen Zusammenhang der Wärme mit der qualitativen und quantitativen Beschaffenheit der Körper hinsichtlich ihres Schmelzpunktes wissen, genügt es, selbst an die einfachen Stoffe zu erinnern. Warum schmilzt Platin und Iridium erst bei den höchsten Temperaturen, die wir mit Anwendung des Knallgases hervorzubringen im Stande sind, während Quecksilber schon bei 39 ° C. unter dem Gefrierpunkte flüssig wird?

Die Schmelz-Temperaturen der übrigen Metalle liegen zwischen diesen Grenzen; aber auch ihre verschiedenen Dichtigkeiten gewähren uns keinen durchgreifenden Anhaltspunkt. Dieses Verhalten jetzt

weiter zu verfolgen, würde von dem eigentlichen Zwecke zu weit entfernen. Ich will nur noch die eine Frage stellen: Worin liegt es begründet, dass das Calcium bei Rothglühhitze schmilzt, während seine Verbindung mit dem ganz unverdichtbaren Sauerstoff, die Kalkerde, eben so unschmelzbar ist als die Kohle?

Was die Zahl der wirklich zuverlässigen Schmelzpunkts-Bestimmungen anlangt, sowohl bei einfachen als auch zusammengesetzten Körpern, so ist dieselbe bezüglich des grossen vorliegenden Materiales eine verhältnissmässig ausserordentlich geringe; und doch wird man erst aus grossen Zahlen sicherer und genauer Beobachtungen später Gesetze ableiten können. Unter diesen Umständen glaube ich der Wissenschaft einen Dienst zu leisten, wenn ich eine Methode der Schmelzpunkts-Bestimmungen bekannt mache, welche bei ihrer Leichtigkeit in der Ausführung und Sicherheit eine erstaunliche Genauigkeit liefert und sich sowohl auf gute als auch auf schlechte Leiter der Wärme, wie z. B. auf Metalle, Fette u. s. w. anwenden lässt.

In Dingler's polytech. Journ. Bd. 201. P. 250 findet sich eine sehr interessante Methode von J. Löwe beschrieben, welche auch in Fresenius Zeitschrift Bd. 11. Pag. 211 übergegangen ist, um den Schmelzpunkt organischer, Electricität nicht leitender Stoffe, zu bestimmen. Dieselbe gründet sich darauf, dass ein in den Kreis des elektrischen Stromes eingeschalteter Wecker-Apparat in seiner Thätigkeit so lange unterbrochen bleibt, als der in ein mit Quecksilber gefülltes Bad eintauchende Platindraht, welcher mit der auf seinen Schmelzpunkt zu untersuchenden nicht leitenden Substanz einige Millimeter dick überzogen ist, in diesem Zustande verharrt.

Wird nun das Quecksilber-Bad langsam erwärmt, so stellt sich bei dem eintretenden Schmelzen der Substanz der metallische Kontakt in dem Quecksilber wieder her; das Läutewerk klingelt und in demselben Augenblicke wird der Stand eines zugleich in das Bad eingetauchten Thermometers abgelesen. Die Schwierigkeit, den Schmelzpunkt, Wärme schlecht leitender Substanzen, wie z. B. der Fette etc., namentlich wenn sie zugleich eine bedeutende latente Wärme besitzen, mit Genauigkeit zu bestimmen, ist allgemein bekannt; so wie auch das bisher angewandte, immerhin unvollkommene Verfahren, die zu untersuchenden Stoffe in Haarröhrchen einzuschliessen, und an einem nebenbei angebrachten Thermometer das sichtlich eintretende Schmelzen zu beobachten. Um so mehr musste diese von J. Löwe so sinnreich ausgedachte Methode mit Freude begrüsst werden. Leider aber haben die von einem früheren Schüler von mir, dem Apotheker Herrn C. H. Wolff in Blankenese angestellten und

in dem Archive der Pharmacie Bd. 3. Heft 6. 1875 beschriebenen Versuche gezeigt, dass doch nicht der erwartete Grad von Genauigkeit erreicht werden konnte, indem er beispielsweise beim weissen Wachse in 24 aufeinander folgenden Versuchen Unterschiede von  $61,2^{\circ}\text{C.}$  bis  $65,4^{\circ}\text{C.}$ , mithin eine Differenz von  $4,2^{\circ}\text{C.}$  beobachtete. Dieser Umstand veranlasste ihn, die Dicke des zu verwendenden Platindrahtes zu verringern und demselben eine andere Form zu geben, wodurch er es erreicht haben will, bei vielen angestellten Versuchen einen Unterschied von nur  $0,5^{\circ}\text{C.}$  zu finden. Dass nach den beschriebenen Methoden immer noch keine absolute Genauigkeit erreicht worden ist, muss wohl ohne Frage hauptsächlich der verschiedenen Wärmeleitungsfähigkeit des Platins dem Quecksilber-Thermometer gegenüber zugeschrieben werden.

In Veranlassung, dass die Kaiserliche Werft in Wilhelmshaven, welche neben genauen qualitativen und quantitativen Analysen verschiedener Weissmetalle, von denen zwei merkwürdiger Weise circa 5 pCt. Quecksilber enthielten, auch Schmelzpunkts-Bestimmungen derselben verlangte, habe ich zu diesem Zwecke eine Methode angewendet; welche mit der von J. Löwe beschriebenen eigentlich nur die Benutzung eines Lätewerkes gemein hat. Es handelte sich nicht nur darum, den oben erwähnten Fehler bei der Schmelzpunkts-Bestimmung schlechter bei niedriger Temperatur schmelzender die Electricität isolirender Wärmeleiter zu vermeiden, sondern dieselbe auch auf andere metallische, Wärme und Electricität gut leitende Substanzen auszudehnen. Diese neue Methode ist folgende:

Die zu den Versuchen zu verwendenden Glas-Thermometer sind mit dünnen ogival zugespitzten Quecksilber-Reservoirs, ähnlich wie bei den sogenannten Retorten-Thermometern versehen; und werden dieselben zunächst nebst einem kurzen Stücke der Röhre selbst, auf chemischem Wege versilbert. Ich bediene mich dazu des weinsteinsäuren Silbers.

Damit Jeder diesen Process mit Leichtigkeit und vollkommener Sicherheit ausführen könne, ausserdem aber auch diese Versilberungsmethode z. B. bei Hohlgefässen und Anfertigung von Spiegeln Anwendung findet, so will ich mit wenigen Worten die beste Ausführung beschreiben. Man löst 17 Theile salpetersaures Silber und 28 Theile weinsteinsäures Natrium-Kalium (sogenanntes Seignette Salz) jedes für sich in einer beliebigen Menge destillirten Wassers auf und giesst beide Auflösungen durcheinander. Der sofort entstehende käsige Niederschlag fällt in wenigen Minuten krystallinisch zusammen. Nachdem sich derselbe gut abgesetzt hat, wird die darüberstehende

Flüssigkeit abgegossen und zwei bis drei Mal unter jedesmaligem Umschütteln durch destillirtes Wasser ersetzt. Nachdem so das weinsteinsäure Silber ausgewaschen ist, setzt man noch ein Mal eine kleinere Menge destillirtes Wasser hinzu und verwahrt dieses Gemisch zur späteren beliebigen Verwendung in einem verschlossenen Glase, am besten vor Licht geschützt. Bei dem Gebrauche schüttelt man stark um, giesst einen Theil in ein zu verkorkendes Glas ab und fügt unter fortwährendem Umschütteln sehr verdünntes Ammoniak hinzu. Für das absolut sichere Gelingen der Versilberung kommt alles darauf an, jeden Ueberschuss an Ammoniak in der sich bildenden Lösung zu vermeiden. Sollte dies nicht geschehen sein, so muss wiederum etwas von dem Silbersalze hinzugefügt werden, so dass unter allen Umständen ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt. Schon nach wenigen Minuten lässt sich der Anfang der Versilberung an der Wand des Gefässes beobachten, welche man nun dadurch verlangsamt, dass man die Flüssigkeit mit einer grösseren Menge destillirten Wassers verdünnt, welche dem gewünschten Volumen entspricht. Das noch im Ueberschusse vorhandene Silbersalz setzt sich unter Schwärzung rasch zu Boden, worauf man die klare Flüssigkeit abgiesst. Dieselbe fängt nun sofort an zu arbeiten, und man muss sich beeilen, die Thermometer so weit schwebend hinein zu bringen, als sie versilbert werden sollen. Das Gefäss versilbert sich natürlich selbst mit. Dieses soeben angegebene Verhalten ist auch zu berücksichtigen, wenn man bei qualitativen Untersuchungen die Anwesenheit der Weinsteinsäure nachzuweisen hat.

Da der Ueberzug auf den versilberten Thermometern ausserordentlich zart ist, so ist es vortheilhaft, denselben in der gewöhnlichen aus schwefelsaurem Kupferoxyd bestehenden Verkupferungs-Flüssigkeit mit Anwendung eines schwachen electricischen Stromes zu verstärken. Zuvor aber befestigt man durch Umwickeln einen feinen ausgeglühten Kupferdraht etwas über dem Quecksilbergefässe etwa von der doppelten Länge des Thermometers. Den Draht führt man der Länge nach an dem Thermometerrohre hinauf und befestigt ihn durch Ueberschieben eines Gummiringes, um Zerungen zu vermeiden; da er beim demnächstigen Gebrauche mit einem galvanischen Elemente in Verbindung gesetzt werden soll. Man lässt die Verkupferung bis über die Befestigungsstelle des Drahtes reichen, wodurch eine festere Verbindung mit dem versilberten Thermometerstücke hergestellt wird. Für Bestimmungen der Schmelzpunkte von Metallen und Electricität gut leitenden Substanzen kann man die Verkupferung der Dauerhaftigkeit wegen etwas stärker

machen, während bei der Untersuchung von Nichtleitern derselbe sehr zart sein muss, oder auch ganz wegfallen kann. Es folgt nun: die speciellere Ausführung der Methode.

### 1. Bestimmung des Schmelzpunktes der Metalle und die Electricität leitender Substanzen.

Es gehört zunächst dazu eine U förmige gebogene Glasröhre von etwa 10 Cmt. Schenkel Länge, deren Glasdicke der Haltbarkeit im Gebrauche wegen nicht zu schwach zu wählen ist. Die Schenkel stehen dicht parallel neben einander. Der innere Durchmesser derselben ist unbedeutend grösser, als der des zu verwendenden Thermometers.

Das zu untersuchende Metall wird in Stängelchen gegossen, ebenfalls von ohngefährer Dicke des Thermometers. Ausserdem ist noch ein durch eine Spirituslampe oder Gaslampe langsam zu erwärmendes eisernes Metallbad von der Form tiefer runder Schmelztiiegel erforderlich. Je nach der Höhe des zu bestimmenden Schmelzpunktes wird dasselbe entweder mit Quecksilber oder dem sogenannten Roose'schen Metallgemische oder auch einer anderen geeigneten Metallkomposition gefüllt. Um den Versuch auszuführen, steckt man das mit seinem Leitungsdrahte versehene Thermometer in den einen Schenkel der U förmigen Röhre und das Metallstängelchen in den anderen ganz bis unmittelbar an die Biegung, so dass sie sich zwar so nahe wie möglich gegenüber befinden, ohne sich aber berühren zu können. Neben dem Metallstängelchen ist noch ein Leitungsdraht bis unten an die Biegung eingeführt, welcher lang genug ist, um später bequem mit einem galvanischen Elemente in Verbindung gesetzt werden zu können. Diese Vorrichtung wird in eine verschiebbare Klemme befestigt, um in das Metallbad, nachdem dasselbe flüssig geworden ist, nach gehörigem Vorwärmen tief eingetaucht werden zu können.

Zwischen diesen beiden Leitungsdrähten vom Thermometer und dem des Metallstängelchens wird nun ein electricisches Lätewerk eingeschaltet.

Der gesammte electricische Kreis findet demnach nur in der Biegung der U förmigen Röhre seine Unterbrechung, und so lange diese dauert, schweigt das Lätewerk. Wenn aber das Metallbad, in welches die U förmige Röhre eintaucht so weit erwärmt ist, bis das Metallstängelchen schmilzt, so schliesst das flüssige Metall den elektrischen Kreis. In demselben Momente ertönt das Lätewerk und der Stand des Thermometers wird abgelesen. Wenn man

bedenkt, dass das Thermometer und das Metallstängelchen unter ganz gleichen Verhältnissen der Wärmequelle ausgesetzt sind, und ferner, dass die Temperatur des Metalles bei sehr langsamer Erwärmung sich nicht früher erhöht, als die gesammte Menge geschmolzen ist, so leuchtet die Genauigkeit der auf diese Weise ermittelten Schmelz-Temperaturen von selbst ein. Derartige Bestimmungen können selbstverständlich auf diese Weise nur bei Electricität leitenden Substanzen Anwendung finden, deren Schmelz-Temperaturen die Anwendung des Quecksilber-Thermometers gestatten; auch müssen die Thermometer-Beobachtungen in bekannter Weise rectificirt werden. Es ist aber auch in letzterer Beziehung vortheilhaft, dass ein bedeutendes Stück der Thermometerskala in dem einen Schenkel der U förmigen Röhre sich befindet. Das Prinzip an sich ist auch anwendbar auf Metalle von hohen Schmelzgraden, wenn das U förmige Gefäß aus schwer schmelzbaren Materiale gefertigt wird, und man das Thermometer mit einem passenden Pyrometer vertauscht.

## 2. Bestimmung des Schmelzpunktes die Wärme schlecht und die Electricität nicht leitender Substanzen.

Auch für diese wird das metallisirte Thermometer mit seinem Leitungsdrahte verwendet. Die zu untersuchenden Stoffe werden geschmolzen und wenn an der Wandung des dazu verwendeten Gefäßes die Erstarrung beginnt, taucht man das Quecksilber-Reservoir des Thermometers für einen Moment hinein. Es genügt, um das Thermometer ein bis zwei Millimeter dick mit dem Nichtleiter zu überziehen. Ferner gehört dazu ein eisernes Flüssigkeitsbad, in welches durch ein in dem Deckel befindliches rundes Loch ein dünner mit Quecksilber gefüllter Porcellantiegel möglichst tief eintaucht.

Die zum Erwärmen des Bades zu verwendende Flüssigkeit besteht zweckmässig aus Glycerin oder einer Auflösung von Chlorcalcium in Glycerin, welche ohne Belästigung bis zu einer Temperatur von  $200^{\circ}$  C. erwärmt werden kann. Sind höhere Temperaturen erforderlich, so würde man sich des Quecksilber- oder des Metallbades durch directes Erhitzen bedienen müssen.

Die Ausführung des Versuches selbst ist nun sehr einfach: Man taucht das metallisirte mit Leitungsdraht versehene Thermometer etwas tiefer als sein längliches Quecksilbergefäß reicht, in die zuvor geschmolzene in dem Schmelzgefäße am Rande wieder erstarrende Masse z. B. Paraffin, und zieht es sogleich wieder heraus. In den

meisten Fällen wird ein einmaliges Eintauchen hinreichend sein. Nach dem Erkalten befestigt man dasselbe, so weit es mit dem Nichtleiter überzogen ist, mit Anwendung eines Statives, in der Mitte des in dem Porzellengefäße befindlichen Quecksilbers eintauchend, und setzt dasselbe mit dem einen Leitungsdrahte des einzuschaltenden electrischen Lätewerkes in sichere Verbindung. Den anderen Leitungsdraht führt man ebenfalls gut befestigt am Rande des Quecksilberbades in dasselbe ein. Darauf wird das Glycerinbad langsam erwärmt.

Da nun die Fläche des zu untersuchenden Nichtleiters, namentlich wenn das Thermometer nur versilbert ist, mit der des Thermometers zusammenfällt, so muss in dem Momente des Schmelzens, in welchem das Lätewerk ertönt, das Thermometer mit erstaunlicher Genauigkeit den wirklichen Schmelzpunkt angeben. Dieses ist so einleuchtend, dass es nicht erforderlich ist, die Richtigkeit durch Angabe vieler angestellter Versuche zu constatiren.

Die beigegebene Figuren-Tafel wird die ganze Einrichtung des Apparates leicht erkennen lassen.

Nachträglich möge noch bemerkt werden, dass bei der Schmelzpunktsbestimmung der Metalle einerseits darauf zu achten ist, dass das in den U förmigen Röhren befindliche Metallstängelchen sich ganz und gar unter der Oberfläche des Metallbades eingetaucht befindet und dass letzteres nicht nur von unten, sondern auch von den Seiten, also so gleichmässig wie möglich erhitzt werde. Durch vorsichtiges Umrühren mittelst eines eisernen Stäbchens lässt sich dieses noch besser erreichen. Von der anderen Seite ist aber auch darauf zu achten, dass die U förmige Röhre in ihrer Biegung nicht zu stark oder gar unregelmässig zusammengekniffen sei, um das Herabfliessen des schmelzenden Metalles nicht zu beeinträchtigen.

Kiel, im März 1876.

Prof. Dr. C. Himly.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Naturwissenschaftlichen Vereins für Schleswig-Holstein](#)

Jahr/Year: 1877

Band/Volume: [2\\_2](#)

Autor(en)/Author(s): Himly Karl

Artikel/Article: [Ueber die Schmelzpunkte der Metalle. 22-28](#)