

aus dem Toluol erhaltenen Körper, die bekanntlich bei der Oxydation Paraoxybenzoesäure liefern.

Die oben beschriebenen Körper geben auch leicht nitrirte Derivate. Ohne Gasentwicklung lösen sie sich in rauchender Salpetersäure und Wasser fällt dann die Nitroproducte im festen Zustande. Alle diese Producte sind analysirt, doch behalte ich mir vor, die analytischen Resultate, sowie eine detaillirte Beschreibung dieser Körper in einer späteren Mittheilung zu geben.

Löwen, April 1869.

55. Aug. Horstmann: Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks.

Bei der Verdampfung des Salmiaks fallen drei Vorgänge zusammen, welche bei anderen Körpern meist bei drei verschiedenen Temperaturen auf einander folgen: der Uebergang aus dem festen in den flüssigen, aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand und eine Zerlegung des chemischen Moleküls. Ich habe es versucht, die Frage zu entscheiden, ob trotz dieser abnormen Umstände die Verdampfung des Salmiaks in derselben Weise vom Drucke abhängig ist, wie die Verdampfung der Flüssigkeiten.

Meine Beobachtungen, welche, soweit ihre Genauigkeit reicht diese Frage bejahend beantwortet haben, sind in folgender Weise angestellt.

Ein Rohr von schwerschmelzbarem Glas, 30—40 Centimeter lang und etwa 2 Centimeter weit, am hinteren Ende zugeschmolzen, lag bis zur Hälfte in einem Verbrennungsofen. Das vordere Ende war mit einem dreifach durchbohrten Kork luftdicht verschlossen. Ein Thermometer ragte durch die eine der Durchbohrungen in das Rohr hinein, so weit, daß das ziemlich kleine Gefäß desselben noch 4—5 Cent. von der vorderen Wand des Ofens entfernt war. Zwei enge Glasröhren gingen durch die andern Durchbohrungen und verbanden das Innere des Apparates mit einer Luftpumpe und einem Manometer.

Das Verbrennungsrohr wurde, um eine Versuchsreihe anzustellen, mit Salmiakstücken gefüllt, soweit es im Ofen lag, verschlossen, vollständig ausgepumpt und stark erhitzt, um eine möglichst große Menge Dampf zu erzeugen.

Das Thermometer wurde von dem sich condensirenden Dampfe erhitzt. Der Stand desselben wurde gleichzeitig mit dem des Manometer's abgelesen, sobald er einige Minuten möglichst constant geblieben. Der Druck konnte dann durch Einlassen von Luft successive

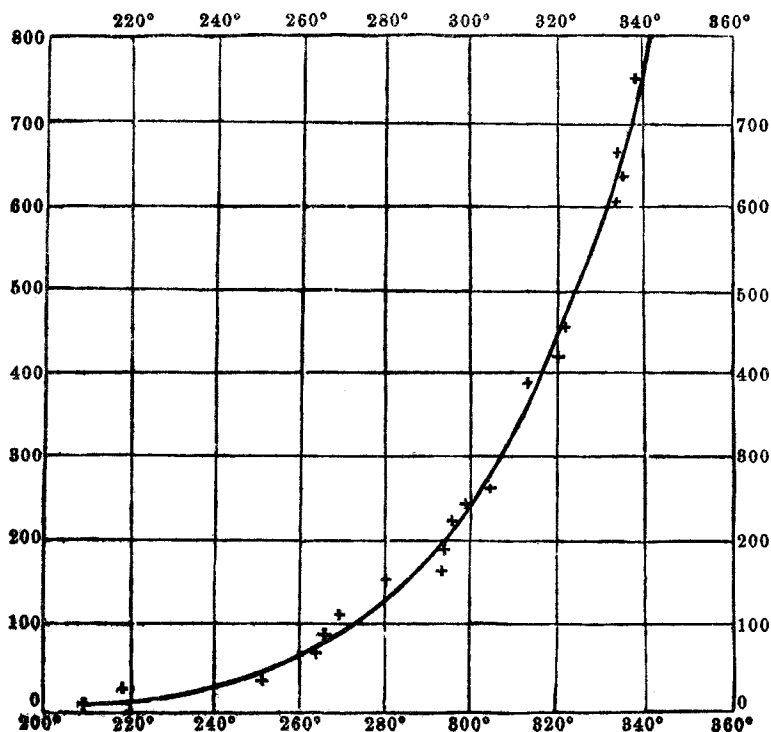
gesteigert und neue Beobachtungen vorgenommen werden, so lange als der Dampf nicht bis zu dem verschließenden Korke vorgedrungen war. Der Dampf verbreitete sich in dem Rohre nach vorn in dem Maße, als er die Wände desselben und den Stiel des Thermometer auf die Verdampfungstemperatur erwärmte. In Folge dessen mußte der Druck in dem Apparate constant sich vergrößern und das Thermometer aus doppeltem Grunde steigen, einmal mit dem steigenden Druck, dann, weil immer längere Stücke des Quecksilberfadens erwärmt wurden.

Durch den letzteren Umstand wurde auch die Correction für den nicht erwärmten Theil des Thermometers unsicher, so daß die Temperaturbestimmungen Fehler von mehreren Graden enthalten.

Bei gewöhnlichem atmosphärischen Druck verdampft der Salmiak etwas unter 340° . Ich fand:

t	p	t	p
339 ^o	756 ^{mm}	336 ^o	743 ^{mm}
340	754	341	743
335	756	340	746

Bei dem niedrigsten Druck, welchen ich erreichen konnte ($5-6^{\text{mm}}$) war die Temperatur 209° .



Die zwischenliegenden Beobachtungen deuten, wie die graphische Darstellung zeigt, eine stetige Curve an, von derselben Gestalt, wie die Spannungscurven der Flüssigkeiten. Die gebräuchliche, von Biot herrührende Interpolationsformel

$$\lg p = a + b \alpha^x$$

gibt dieselben wieder, mit Abweichungen, welche innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen, wenn man setzt:

$$a = 5,15790;$$

$$b = -3,34598; \lg b = 0,524394;$$

$$\lg \alpha = 0,9989266 - 1;$$

$$x = t - 258^0,5;$$

Die Formel giebt z. B.:

t	p
340 ⁰	778,1 ^{mm}
300	259,5
260	68,7
220	13,7

Die Verdampfung des Salmiaks ist also in derselben Weise vom Drucke abhängig, wie die Verdampfung der Flüssigkeiten und es ist deshalb erlaubt, auf diesen Vorgang die bekannte Formel der mechanischen Wärmetheorie anzuwenden, welche aus der Spannungscurve die Verdampfungswärme berechnen läßt. Es ist nach dieser Formel die Verdampfungswärme R bei der vom absoluten Nullpunkt gezählten Temperatur T:

$$R = A T (s - \sigma) \frac{dp}{dt}$$

worin A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, σ und s die Volume der Gewichtseinheit des verdampfenden Körpers vor und nach der Verdampfung bezeichnen. Vernachlässigt man σ , welches gegen s sehr klein ist, und nimmt vorläufig an, daß der Salmiak bei der Verdampfung vollständig in Ammoniak und Chlorwasserstoff zerfällt, so wird

$$s = \frac{1}{0,925 \cdot 1,293} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{760}{p};$$

wenn die Verdampfung bei der absoluten Temperatur T unter dem Drucke p vor sich geht.

Aus der Interpolationsformel berechnet sich $\frac{dp}{dt}$ und schliesslich erhält man für R die folgenden Werthe:

t	$\frac{dp}{dt}$	R
340 ⁰	19,39 ^{mm}	698,9 Cal.
300	7,83	739,1 „
260	2,51	774,1 „
220	0,61	801,6 „

Marignac*) fand die Verdampfungswärme zwischen 617 und 818, im Mittel 706 Cal.

Ist die Dichte des Salmiakdampfes gröfser als die eines Gemisches von Ammoniak und Chlorwasserstoff (= 0,925), so wird s und damit auch R kleiner als oben angegeben. Bezeichnet d die gröfsere Dichte, so ist R mit $\frac{0,925}{d}$ zu multipliciren. Wäre z. B. bei der Verdampfung unter gewöhnlichem Druck $d=1,01$, wie sie Deville für 360° angiebt**), so fände sich $R=640,0$, statt 698,9. Will man diese Zahl nach dem Vorgang Marignac's mit der von Favre und Silbermann bestimmten Verbindungswärme vergleichen, so ist zu beachten, dafs auch diese letztere vor der Vergleichung verkleinert werden mufs, da die Verdampfungswärme nicht mehr die ganze Verbindungswärme enthielt, wenn bei der Verdampfung ein Theil des Salmiaks verbunden bleibt.

Die starke Zunahme der Werthe von R mit sinkender Temperatur könnte daher rühren, dafs die Dichte des Salmiakdampfes mit sinkender Temperatur wächst, wie bei dem Phosphorchlorid. Da R für die kleinstmögliche Dichte berechnet ist, mufste es sich in diesem Falle um so mehr zu grofs finden, je niedriger die Temperatur. Indefs ändert sich bei allen bis jetzt untersuchten Körpern***) die Verdampfungswärme in demselben Sinne mit der Temperatur.

Jedenfalls bestätigt sich durch meine Untersuchung, dafs die Verdampfungswärme bei dem Salmiak gröfser ist, als bei irgend einem andern, bis jetzt untersuchten Körper, und nahezu gleich der Verbindungswärme von Ammoniak und Chlorwasserstoff.

Heidelberg, im April 1869.

56. A. Ladenburg: Bemerkungen zur aromatischen Theorie.

Zur Erklärung der Isomeriefälle aromatischer Körper geht Kekulé von zwei Hypothesen aus, welche für die Constitution des Benzols von gröfster Wichtigkeit sind und sich folgendermafsen aussprechen lassen:

1. Die 6 Wasserstoffatome des Benzols sind gleichwerthig.
2. Jedem Wasserstoffatom des Benzols entsprechen 2 mal 2 andere, welche diesem gegenüber symmetrisch liegen, oder wenn man sich Kekulé's Ausdrucksweise bedient, so ist

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 149, 354.

**) Compt. rend. Bd. 56, 891.

***) Vgl. Zeuner, mech. Wärmetheorie, S. 266.