

erscheint im Absorptionsspectrum des Alizarins sehr kräftig und wir können in dieser Beziehung der Ansicht von Kundt nur beipflichten, indem wir annehmen, dass die Wellenlängen der nicht absorbirten rothen Lichtstrahlen, durch die in der Nähe stattfindende Absorption beeinflusst, verkürzt werden und die Linie *A* deshalb viel deutlicher für das Auge hervortritt.

Frankfurt a. M., 6. October 1871.

Anmerkung. Anlässlich dieser Mittheilung führt Hr. Liebermann als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der von ihm durch Schmelzen von Biimidanthrachinon mit Kali erhaltenen Verbindung, welche auch der Analyse zufolge entschieden kein Alizarin ist (gef. 65,9% C statt 70% C) die Farbe ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure an, welche violett ist, während sich Alizarin mit gelbrother Farbe löst, hält es aber im Uebrigen wegen der aussergewöhnlich hohen Temperatur, welche diese Kalischmelze erfordert, sowie gemäss der unbefriedigenden Ausbeute an Farbstoff für möglich, dass je nach der Handhabung der Reaction (Zeitdauer, Einspritzen von Wasser etc.) verschiedene Producte erhalten werden können. W.

231. Alex. Naumann: Ueber Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums.*)

(Eingegangen am 9. October.)

Die Untersuchung der Dissociationserscheinungen des, einen starren Körper von gasförmigen Zersetzungsprodukten darstellenden, carbaminsauren Ammoniums $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2$ forderte zunächst die Entscheidung der Frage, ob die bei niedrigeren Temperaturen im Vakuum aus dem carbaminsauren Ammonium sich bildenden Gase ausser den Zersetzungsprodukten, Kohlensäure und Ammoniak, auch noch unzersetztes carbaminsaures Ammonium beigemischt enthielten. Hierfür reichten die von Bineau**) und von H. Rose***) angestellten Beobachtungen nicht aus und wurden deshalb genauere Gasdichtebestimmungen mit einer nach dem Verfahren von Basaroff†) dargestellten Substanz und unter Anwendung des Hofmann'schen Apparats ausgeführt, welche die nachstehenden Ergebnisse lieferten:

*) Die ausführliche Mittheilung der Versuche wird erscheinen in den Ann. Chem. Pharm. 1871, CLX, 1—16.

**) Ann. de chim. et de phys. 1838, LXVII, 240, LXVIII, 434.

***) Pogg. Ann. 1839, LXVI, 363.

†) Journal für prakt. Chem. 1870, neue Folge, I, 283.

Dichte der dem carbaminsauren Ammonium entstammenden Gase.*)

Substanzmenge.	Temperatur.	Druck.	Volum.	Dichte	
				gefunden.	berechnet für $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$
0,0180 ^{gr}	37 ^o	144 ^{mm}	93 ^{cc}	0,896	0,898
0,0386	47	403	74,1	0,890	„
0,0180	78	160	95,1	0,893	„
0,0386	78	422,5	77,3	0,892	„
0,0180	100	169,5	95,5	0,891	„

Nach den vorstehenden Versuchswerthen ist das carbaminsaure Ammonium unzersetzt nicht flüchtig, sondern es zerfällt bei seiner Vergasung vollständig in Kohlensäure und Ammoniak. Gemäss den nachher zusammengestellten Beobachtungen über die Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums bei verschiedenen Temperaturen sind dieselben nicht weit unternhalb 0^o überhaupt nicht mehr von Belang. Würde also bei irgend einer Temperatur das carbaminsaure Ammonium noch unzersetzt in Gasform bestehen können, so könnte diese nicht viel niedriger sein und würde also den Beobachtungstemperaturen vorstehender Tabelle so nahe liegen, dass bei letzteren als Mitteltemperaturen einem merklichen Bruchtheil der Moleküle Temperaturen zukommen müssten, welche den unzersetzten Zustand bedingen würden. Dann müssten aber auch die Dichten grösser sein als 0,898, was nach obiger Tabelle nachgewiesenermassen nicht der Fall ist.

Die aus vorstehender Erörterung sich ergebende Nichtflüchtigkeit des carbaminsauren Ammoniums in unzersetztem Zustand wird noch besonders bestätigt durch den Umstand, dass auch bei niedrigen Temperaturen, bei welchen die Spannung gering ist, der Eintritt dieser Spannung nur äusserst langsam erfolgt, sowohl wenn der Sättigungspunkt vorher noch nicht erreicht, als auch wenn er überschritten war durch Abkühlung nach vorheriger, längere Zeit andauernder, höherer Temperatur. Es ist dies ein Verhalten, welches sich bei der blossen Verdampfung unzersetzt flüchtiger fester Körper

*) Es sei hier bemerkt, dass z. B. bei der zuerst aufgeführten Bestimmung das Erhitzen des Apparats nahezu 1 Stunde lang fortgesetzt werden musste, bis das Volum constant wurde, wiewohl die Umstände einer raschen Vergasung möglichst günstig waren. Bezüglich dieser, ausserdem mehrfach berührten, überaus beträchtlichen Zeitdauer bis zum Eintritt der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Zersetzungsspannung, sowohl bei der Zunahme der Zersetzung durch Temperaturerhöhung, als auch bei der theilweisen Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte durch Temperaturerniedrigung habe ich nähere Untersuchungen ausgeführt, deren Hauptergebnisse ich nächstens mittheilen werde.

nicht zeigt, wie durch besondere, in dieser Richtung mit Anderthalbchlorkohlenstoff und mit Naphtalin von mir ausgeführten Versuchen neulich nachgewiesen wurde. *)

In den nachfolgenden Tabellen der Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums sind die Beobachtungswerthe jeder Versuchsreihe zusammengefasst unter gleichzeitiger Angabe, aus wie viel einzelnen, zu verschiedenen Zeiten bei wiederkehrenden gleichen oder fast gleichen Wärmegraden angestellten, Beobachtungen der einer jeden aufgeführten Temperatur entsprechende, in Millimetern Quecksilberhöhe angegebene Betrag der Dissociationsspannung hervorgegangen ist. Die Versuchsreihen I, II, III wurden in cylindrischen Glasröhren von verschiedener Höhe und Weite bei möglichst beständig erhaltenen Lufttemperaturen des Beobachtungszimmers ausgeführt. Ebenso der erste Theil der Versuchsreihe IV, für deren zweiten Theil die Temperaturen durch Wasser hergestellt wurden, welches längere Zeit den das Rohr umgebenden Mantel des Hofmann'schen Apparats durchströmte. Unter Anwendung des letztgenannten Apparats sind die Versuchsreihen V mit einer nach oben sich verengenden und VI mit einer weiteren cylindrischen Glasröhre ausgeführt worden bei den möglichst beständig erhaltenen Siedetemperaturen von Aether, Schwefelkohlenstoff und einer Mischung von Schwefelkohlenstoff mit Alkohol. Die Versuchsreihe VII wurde unter Anwendung des Gay-Lussac'schen Dampfdichtebestimmungsapparats erhalten und besitzt die geringste Zuverlässigkeit. Die grösste Genauigkeit bietet die Versuchsreihe III; die früher mit geringeren Erfahrungen und bei den weniger beständig herstellbaren niedrigeren Lufttemperaturen angestellten Versuchsreihen I, II, IV stehen an Sicherheit nach; ebenso die Versuchsreihen V, VI wegen der bei höheren Temperaturen grösseren Versuchsfehler. Der die Genauigkeit der Bestimmungen beeinträchtigenden grossen Langsamkeit, mit welcher sowohl die Zersetzung als die Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums den Temperaturveränderungen folgt, wurde möglichst begegnet durch Erzeugung eines die Innenwände der Glasröhren überziehenden Beschlags von überschüssigem carbaminsauren Ammonium vermittelt vorherigen, längeren Erwärmens über die späteren Beobachtungstemperaturen hinaus und langsames Abkühlenlassen. Ferner hatten mit den Beobachtungen der Reihe III gleichzeitig angestellte Messungen an einem weiteren und höherer Rohre, bei welchem die Innenwand des Vakuums anfangs gar nicht und später nur zum kleineren Theile mit festem carbaminsauren Ammonium beschlagen war, gelehrt, dass durch diese veränderten Verhältnisse nur die Zeitdauer bis zum Eintritt der den verschiedenen Temperaturen zugehörigen Gleichgewichtsspannungen, nicht aber deren Betrag geändert wird

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1871, CLIX. 334; im Ausz. diese Berichte 1871, 646.

Aus der graphischen Darstellung der Versuchswerthe der Reihe I und III, der Reihe IV von 20° bis 40° , der Reihen V, VI und VII sind folgende Spannungswerthe entnommen worden, und zwar für die äussersten Temperaturen von 5 zu 5° und für die zwischenliegenden mit zahlreicheren und genaueren Druckbeobachtungen von 2 zu 2° :

Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums
($\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2$ *)

Temperatur.	Dissociationsspannung.	Temperatur.	Dissociationsspannung.	Temperatur.	Dissociationsspannung.	Temperatur.	Dissociationsspannung.
-15°	$2,6^{\text{mm}}$	10°	$29,8^{\text{mm}}$	26°	$97,5^{\text{mm}}$	42°	278^{mm}
-10°	4,8	12	34	28	110	44	316
-5	7,5	14	39	30	124	46	354
0	12,4	16	46,5	32	143	48	402
2	15,7	18	53,7	34	166	50	470
4	19	20	62,4	36	191	55	600
6	22	22	72	38	219	60	770
8	25,7	24	84,8	40	248		

In folgenden Sätzen sind die Hauptergebnisse der in vorstehendem Auszug mitgetheilten Untersuchungen zusammengefasst:

1) Das carbaminsaure Ammonium ist unzersetzt nicht flüchtig, sondern zerfällt bei der Vergasung vollständig in Kohlensäure und Ammoniak.

2) Den Zersetzungsprodukten des carbaminsauren Ammoniums kommt eine für jede Temperatur constante, wenn auch in ihrem jedenfalls langsamen Eintritt unter Umständen überaus verzögerte, Dissociationsspannung als Gleichgewichtsspannung zu, bei welcher unter den verschiedensten sonstigen Verhältnissen stets in gleichen Zeiten eben so viel Moleküle des carbaminsauren Ammoniums zersetzt werden, als sich aus den Zersetzungsprodukten zurückbilden.

3) Die Dissociationsspannungscurve des carbaminsauren Ammoniums ist eine stetige und zeigt einen bei steigenden Wärmegraden zunehmenden Spannungszuwachs für gleiche Temperaturerhebungen, wie die Dampfspannungscurven von flüssigen und festen Körpern.

Giessen, 7. October 1871.

*) Hinsichtlich der Darstellung der Versuchreihen durch die Formel

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

und der darauf sich gründenden Berechnung der Spannung p für beliebige andere, innerhalb oder nicht zu weit jenseits der Beobachtungen liegende Temperaturen, findet sich die etwa gewünschte Anleitung bei G. Zeuner, Grundzüge der mechan. Wärmetheorie 1866, S. 260.