

Lösung undeutlich krystallinische, concentrisch gruppirte Massen aus. Die basische Lösung giebt mit geringen Mengen einer Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium vermischt, keine Färbung. Diese Säure unterscheidet sich hierdurch von einer grösseren Anzahl von Flechtensstoffen, welche durchweg mit dem genannten Reagenz eine bluthrothe Färbung geben.

Was die Zusammensetzung unserer Säure betrifft, so entspricht sie der Formel $C_9H_{10}O_3$ (gef. 65.08 pCt. C und 6.38 pCt. H, ber. 65.06 pCt. C und 6.02 pCt. H). Von dieser Formel sind mehrere Säuren bekannt, aber keine ist mit unserer Säure identisch. Ferner muss darauf hingewiesen werden, dass die von Stehhouse entdeckte und von mir weiter untersuchte Everninsäure wahrscheinlich als Oxyusninsäure anzusprechen sein wird.

Ich reihe hieran noch einige Beobachtungen über Cladoninsäure, meine frühere β -Usninsäure, von welcher ebenfalls behauptet wurde, sie sei unreine Usninsäure. Diese Säure, welche mir von meiner früheren Untersuchung noch übrig geblieben war, liess unter dem Mikroskop keine fremde Substanz erkennen. Gleichwohl habe ich sie noch zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt; allein die jetzt resultirende Substanz zeigte gegen früher keine Verschiedenheit im Verhalten. Der Schmelzpunkt wurde dann zu 174° (uncorr.) gefunden. Deshalb glaube ich, dass die angedeutete Behauptung un begründet ist.

Ich bin ferner der Meinung, dass die von Paternò und Oglialoro ¹⁾ aus *Leonora atra* dargestellte gelbe Säure vom Schmelzp. 175° ebenfalls Cladoninsäure ist und halte zudem die Atranorsäure $C_{19}H_{18}O_8$ dieser Chemiker für Hydrocarbonusninsäure.

346. Friedrich C. G. Müller: Ueber die Temperatur des aus kochenden Salzlösungen und aus kochendem Wasser entwickelten Wasserdampfs.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Schon in einer früheren Mittheilung ²⁾ suchte ich die Ansicht zu vertreten, dass der aus kochenden Salzlösungen entwickelte Wasserdampf im Augenblicke seiner Entstehung nur 100° warm sei, nachträglich durch Leitung von der Flüssigkeit aus etwas überhitzt werde, niemals aber von vornherein die hohe Temperatur des Bades haben könne. Diese Ansicht wurde direct weder durch Schlüsse noch Experimente begründet. Sie stützte sich vielmehr auf die Gleichheit der

¹⁾ Diese Berichte X, 1100.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 1629.

Erscheinungen, welche eine Salzlösung beim directen Sieden einerseits und beim Einleiten normalen Wasserdampfs andererseits darbietet. In der That ist man, falls die erhitzende Flamme, resp. die Einströmungsöffnung, verdeckt ist, nicht im Stande anzugeben, ob man vor dem einen oder dem anderen Experimente steht. Deshalb hatte ich ein Recht, eine Analogie für beide Erscheinungen anzunehmen, und fand meine Vermuthung durch weitere, nahe gelegte Versuche bestätigt. — Inzwischen habe ich die Frage noch weiter verfolgt und entscheidende Experimente aufzufinden gesucht. Noch im Laufe dieses Jahres hoffe ich meine Untersuchungen über diesen und verwandte Gegenstände abgeschlossen in einer physikalischen Zeitschrift veröffentlichen zu können. Heute sei es mir gestattet, einige Versuche kurz zu beschreiben, um den in diesen Berichten von den HH. Wüller und Pfandler erhobenen Einwendungen¹⁾ entgegenzutreten.

Die Thatsache, dass ein trockenes Thermometer über kochenden Salzlösungen die Kochtemperatur bei weitem nicht erreicht, sucht die Ansicht, gegen welche ich aufträte, aus der raschen Abkühlung des Dampfes zu erklären. Es erschien daher von grossem Interesse, nachzusehen, ob ein Strom überhitzten Dampfes sich wirklich so rasch abkühlt, wie man es ihm vorrechnet. Meine zahlreichen Versuche ergaben für Glasröhren von 16 Mm. innerer Weite und eine Geschwindigkeit des Dampfstroms von etwa 0.1 folgendes Resultat. Hat der Dampf eine Temperatur von mindestens 150° , so beschlägt sich die Röhrenwandung nicht dauernd und der Temperaturüberschuss wird, ähnlich wie bei atmosphärischer Luft, etwa auf einer Strecke von 8 Ctm. zur Hälfte ausgeglichen. (Für Wasserdämpfe soll mit dem Wort „Temperaturüberschuss“ die über 100° hinausgehende Temperatur bezeichnet werden.) Hat der Dampf hingegen eine unter 150° liegende Temperatur, so tritt stets ein Wasserniederschlag auf der Röhrenwandung ein; in der beschlagenen Röhrenstrecke findet aber auffallender Weise eine sehr langsame Abkühlung statt, sodass in der Regel erst nach einem Weg von 50 Ctm. der halbe Temperaturüberschuss abgegeben wird. — Stellt man diesem Ergebniss die fast selbstverständliche aber auch experimentell bestätigte Thatsache gegenüber, dass beim Sieden von Lösungen die Gefässwandung bis 2 Ctm. über dem Niveau die hohe Temperatur der Lösung hat, so ist nicht einzusehen, aus welchem Anlass der Dampf in dieser Höhe schon $\frac{2}{3}$ seines Temperaturüberschusses sollte abgeben können.

Meine Annahme, dass die beim directen Kochen in Salzlösungen entstehenden Dampfblasen sich genau wie von aussen eingeleiteter Wasserdampf verhalten, bestätigt sich am schlagendsten aus der Thatsache, dass über der Lösung in beiden Fällen die nämliche Tempe-

¹⁾ Diese Berichte X, 256 u. 460.

ratur gefunden wird. Bei einer Salpeterlösung z. B. mit dem Siedepunkte 115° zeigte das Thermometer 6 Ctm. über dem Niveau beim directen Sieden 107° , wurde aber von aussen Dampf eingeleitet, so fand sich an derselben Stelle eine Temperatur von $107\frac{1}{4}^{\circ}$. Bei diesen Versuchen, die allesammt zu dem nämlichen Resultat führten, ist erstens zu beobachten, dass die Dampfentwicklung in beiden Fällen möglichst gleich stark ist; zweitens muss der eingeleitete Dampf in kleine Bläschen zertheilt werden, wie sie beim directen Sieden auftreten. Zu letzterem Zwecke wird über die Mündung des Zuleitungsrohrs eine Kautschukkappe geschoben, welche mittelst einer glühenden Nadel mit einer Anzahl feiner Durchbohrungen versehen ist. Die Lösung befand sich bei meinen Versuchen in einem grossen weithalsigen Kolben. Durch den Verschlusskork ging ausser dem Zuleitungsrohr ein 16 Mm. weites, unten verschlossenes Rohr, welches zum Durchlassen des Dampfes nahe am unteren Ende eine grosse seitliche Oeffnung hatte. Dieses Schutzrohr nahm das vorgewärmte und am Stiel mit Fliesspapier umwickelte Thermometer auf. Durch Hoch- oder Niedrigstellen des Schutzrohrs trifft auf die unmittelbar über der seitlichen Oeffnung befindliche Thermometerkugel Dampf aus verschiedenen Niveaus. In höheren Niveau's ist die Temperatur des Dampfes etwas niedriger als unten; starkes Sieden einerseits, wie starke Dampfzuströmung andererseits, erhöht die Temperatur der höheren Niveaus; mit der Höhe der Flüssigkeit wächst die Temperatur aller Niveaus.

Ungemein einfach gestalten sich derartige Experimente bei Anwendung einer geräumigen tubulirten Retorte, welche zur Hälfte mit der betreffenden Salzlösung gefüllt ist. Das Zuleitungsrohr geht durch den Tubulus bis auf den Boden der Retorte. Das Thermometer wird ohne weitere Vorkehrungen in den schräg abwärts gerichteten Hals der Retorte gebracht. Die Kugel desselben ist ja nicht nur vor dem Anspritzen, sondern auch vor dem am Stiele condensirter Wasser geschützt; der sich zuerst auf der Kugel bildende Wasserniederschlag ist schon nach $1\frac{1}{2}$ Minute wieder verschwunden. Bei einer Versuchsweise derart, mit concentrirter Salpeterlösung fand man in einer Entfernung vom Niveau von im Ganzen 8, 15, 22 Ctm. die resp. Temperaturen $107\frac{1}{4}^{\circ}$, 107° , 105° beim directen Sieden. Als man Wasserdampf, welcher mit der nämlichen Flamme aus einem Kolben von der Grösse der Retorte entwickelt wurde, einleitete, erhielt man um $\frac{1}{2}^{\circ}$ höhere Temperaturen. — Ich bemerke noch, dass man das Thermometer so zu halten hat, dass zwischen Stiel und Halswandung an der betreffenden Stelle eine Wasserschicht kommt, weil man sonst wegen des Beschlages die Theilung nicht erkennen kann.

Nach vorstehenden Versuchen war ich davon überzeugt, dass auch dann überhitzter Wasserdampf entweichen musste, wenn durch Einfüsse der Gefässwand reines Wasser einen erhöhten Siedepunkt

zeigt. Diese Vermuthung zeigte sich als durchaus gerechtfertigt. Auch hier führt die Anwendung der Retorte am leichtesten zum Ziel. Das Thermometer wird am besten bis nahe auf 100° vorgewärmt. Der auf der Kugel gebildete leichte Wasserbeschlag verschwindet nach wenigen Minuten und darauf steigt das Thermometer über 100° . Die Dampftemperatur liegt, ähnlich wie bei Salzlösungen, $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ so hoch über 100° wie die Temperatur der kochenden Flüssigkeit. Selbst als das Wasser nur $101\frac{1}{2}^{\circ}$ zeigte, war ein kalt eingeführtes Thermometer nach 18 Minuten getrocknet und stieg darauf von 100° auf $100\frac{1}{2}^{\circ}$. — Bei diesen Versuchen ist es durchaus erforderlich, den nicht mit Wasser gefüllten Theil der Retorte vor jeder directen Erwärmung durch die Flamme zu schützen, widrigenfalls man unter allen Umständen, selbst nahe am freien Ende des Retortenhalses, den Dampf um mehrere Grade überhitzt findet — ebenfalls ein thatsächlicher Beweis, dass der Dampf beim directen Kochen vielmehr Grund hat sich zu erwärmen, als abzukühlen. Ich stelle die Retorte in die nur 5 Cm. grosse kreisförmige Oeffnung eines grossen Blechs, bedecke zudem das Blech dicht mit Thonscherben, welche ich nöthigenfalls noch mit Wasser bespritze.

Die vorstehenden von Jedermann leicht zu wiederholenden Versuche zeigen, dass der seit Rutherford allgemein angenommene Satz, dass aus reinem Wasser unter allen Umständen Dampf von 100° entweicht, nicht richtig ist. Interessant ist es, dass wir recht eigentlich dem Zufalle richtige Thermometer verdanken. Hätte man die Bestimmung des Siedepunkts bei schräg nach oben gerichteter Thermometerkugel, etwa mit Hilfe einer Retorte, ausgeführt, so wäre er fast ausnahmslos zu hoch gefunden worden. Schliesslich sei bemerkt, dass der sogenannte Siedepunkt der Thermometer strenggenommen als Condensationspunkt bezeichnet werden müsste, und dass es noch eines experimentellen Beweises bedarf, ob der Siedepunkt mit demselben identisch ist.

Gestützt auf die heute und früher mitgetheilten und auf andere noch zu veröffentlichende Versuche glaube ich erfolgreich den Satz vertreten zu können, dass die in kochenden Salzlösungen aufsteigenden Dampfblasen im Moment ihrer Bildung nur 100° warm sind und erst nachträglich durch Leitung je nach der Höhe des Bades mehr oder weniger überhitzt werden, und sich folglich genau so verhalten, wie von aussen eingeleiteter normaler Wasserdampf.

In Bezug auf den gegen vorstehende Ansicht gerichteten Aufsatz des Hrn. Pfaundler bemerke ich, dass die darin enthaltenden theoretischen Entwicklungen fast sämmtlich mit den Thatsachen im Widerspruch stehen und dass die gewagte Annahme von Molekülen mit einer unter 100° liegenden Temperatur in einem Strome überhitzten Wasserdampfs gar eine Thatsache erklären soll, welche nicht existirt.

— Der Aufsatz des Hrn. Wüllner ist eigentlich nur historischen Inhalts und entspringt zu meinem Leidwesen einem Missverständniss. Ich habe die Thatsache, dass Salzlösungen vermittelst Wasserdampfs über 100° erwärmt werden können, durchaus nicht als neue Entdeckung hinstellen wollen, sondern es kam mir nur auf die gefundenen Zahlenwerthe an; und soviel ich in Erfahrung gebracht habe, sind bislang noch keine vergleichenden Bestimmungen in Bezug auf die durch directes Erhitzen und die durch eingeleitete Wasserdämpfe hervorgebrachte Temperatur der nämlichen Lösung veröffentlicht.

Osnabrück. den 10. Juli 1877.

347. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(VI. Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die in einer früheren Mittheilung für das Phenylhydrazin aufgestellte Formel $C_6H_5 \text{---} NH \text{---} NH_2$ war aus der Analogie mit den secundären Hydrazinen der fetten und aromatischen Reihe als sehr wahrscheinlich hergeleitet, entbehrte jedoch bisher der exacten experimentellen Begründung.

Neuere Versuche über die genetischen Beziehungen des Phenylhydrazins zu dem Aethylphenylhydrazin gestatten die endgültige Entscheidung dieser für die Constitution der zahlreichen Abkömmlinge dieser Basen und insbesondere auch der nahe verwandten Diazokörper fundamentalen Frage. Wie ich früher angegeben¹⁾, entsteht durch Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin neben einem complicirten Gemenge von flüchtigen Basen eine in Wasser leicht lösliche, durch Kali nicht zersetzbare Ammoniumverbindung von der Formel $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5Br$. Dieselbe Substanz bildet sich nun auch durch directe Anlagerung von C_2H_5Br an das aus Aethylanilin dargestellte Aethylphenylhydrazin; erhitzt man ein Gemenge gleicher Moleküle dieser Basis und Bromäthyl am Rückflusskühler, so erstarrt die Flüssigkeit allmählig zu einer in Wasser leicht löslichen Krystallmasse; auf Zusatz von concentrirter Natronlauge scheidet die wässrige Lösung neben einer geringen Menge öligler Basen die Ammoniumverbindung in feinen, weissen Nadeln ab; die Analyse, eine genaue Vergleichung mit dem aus Phenylhydrazin dargestellten Präparat und die von Hrn. Arzruni in Strassburg ausgeführte krystallo-

¹⁾ Diese Berichte IX, 885.