

87. G. Lunge: Ueber die Siedepunkte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration.

(Eingegangen am 21. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während der Siedepunkt der stärksten durch Concentration erhaltbaren Schwefelsäure, mit etwa 98.5 pCt. SO_4H_2 , öfters untersucht und durch Marignac schliesslich mit genügender Schärfe auf 338° festgestellt worden ist, war man in Bezug auf die Siedepunkte von Schwefelsäuren geringerer Concentration bisher ausschliesslich auf die Tabelle von Dalton angewiesen. Diese findet sich in seinem Werke: „Ein neues System des chemischen Theils der Naturwissenschaften“, dessen deutsche Uebersetzung von Fr. Wolff 1812 datirt. Es liegt an sich auf der Hand, dass es wünschenswerth ist, Angaben aus so weit entlegener Zeit mit Hülfe der jetzigen verbesserten Instrumente und Untersuchungsmethoden zu controliren. Ausserdem trägt aber Dalton's Tabelle wenigstens für die höchsten Zahlen den Stempel der Ungenauigkeit direkt an sich, indem er dem reinen Schwefelsäurehydrat das Volumgewicht 1.850 und den Siedepunkt 326° giebt während die Säure von 1.842, welches nach neueren Bestimmungen das Volumgewicht des Schwefelsäurehydrates ist, bei Dalton nur 76 pCt. $\text{SO}_3 = 93$ pCt. SO_4H_2 und einen Siedepunkt von 285° aufweist. Die Marignac'sche Säure von 98.5 pCt. hätte nach Dalton 1.849 Volumgewicht und einen Siedepunkt von 318° , also 20° unter Marignac's Bestimmung.

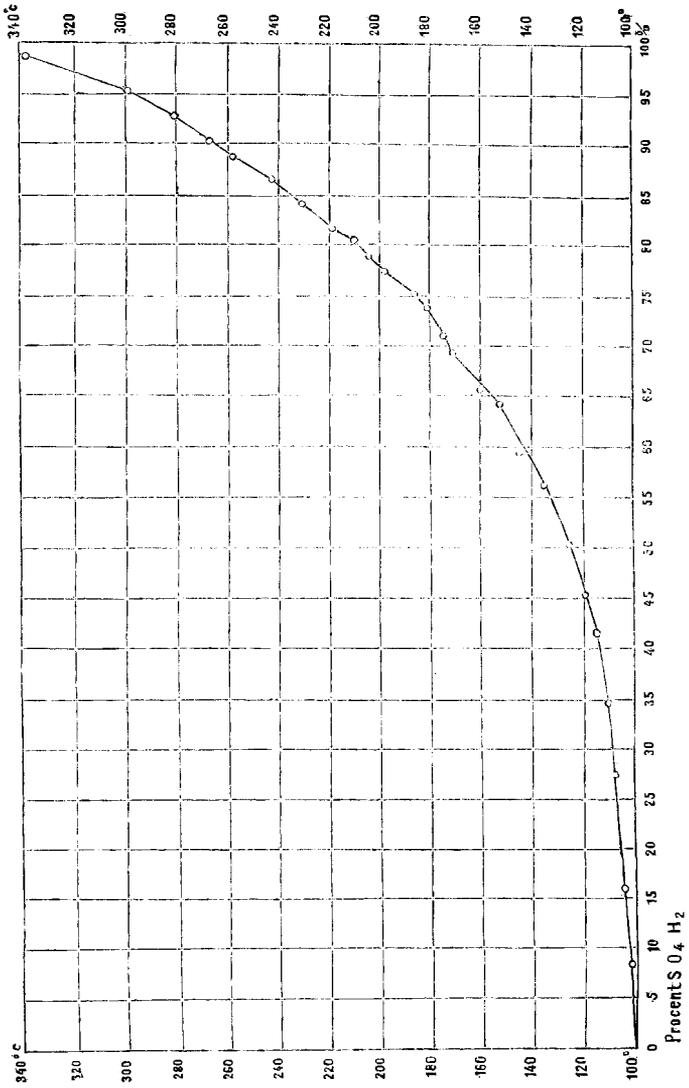
Ich habe nun, mit Assistenz von Hrn. F. Salathe, die Siedepunkte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration in folgender Weise neu bestimmt. Etwa 150 Cc. der verschiedenen Säuren wurden in einem Kolben mit sehr langem und weitem Halse (etwa 60 Cm. lang) zum Sieden erhitzt; die Dämpfe wurden durch die Luftkühlung verdichtet und das Condensat konnte stetig wieder hinunterfliessen. Das Thermometer war an einem Platindrahte so hineingehängt, dass das Quecksilbergefäss sich eben vollständig unter dem Spiegel der Säure befand; durch einige daran angebrachte Schleifen von Platindraht wurde seine centrale Aufhängung bewirkt und Anstossen an die Seitenwände des Kolbenhalses vermieden. Eine Spirale von Platindraht in der Säure bewirkte ruhiges Sieden ohne Stossen. Der Siedepunkt konnte bei Flüssigkeiten, wie die vorliegenden, welche sich beim Sieden durch ungleichmässige Verdampfung der Bestandtheile stetig verändern, nur am Anfange des Siedens bestimmt werden, und zwar wurde dazu stets derjenige Punkt genommen, an welchem die Quecksilbersäule des Thermometers sich vollständig in einem durchsichtigen Dampfe befand, über welchem erst eine partielle Condensation durch Nebelbildung angezeigt wurde; zu gleicher Zeit erwies das äussere Rohr (der Kolbenhals) sich stets als sehr heiss bis eben über die Spitze des Thermometers. Immerhin wäre eine auch

nur annähernd genaue Bestimmung des Siedepunktes auf diesem Wege schwer gewesen, wenn nicht glücklicherweise grade zu demselben Zeitpunkte, an welchem obige Erscheinungen eintraten, das Thermometer regelmässig stationär geblieben wäre, manchmal allerdings nur auf $\frac{1}{4}$ Minute, meist $\frac{1}{2}$ Minute oder etwas länger, hinreichend um annehmen zu dürfen, dass eine erhebliche Veränderung der Concentration durch Verdampfung von verdünnter Säure oder Wasser erst über diesem Punkte eintrete. Eine höhere Genauigkeit als $\frac{1}{2}$ Grad schien auf diesem Wege nicht erzielt werden zu können, und wurden daher die Ablesungen auch nicht darüber hinaus gemacht.

Die bei meinen Versuchen benutzten Thermometer waren sogenannte Zincke'sche, von Dr. H. Geissler, mit einer bei 90° anfangenden Skala und Stickstoffgefäss am oberen Ende. Sie wurden sämmtlich durch Erhitzen in Wasser- und Naphtalindampf vor und nach Ende der Versuchsreihe geprüft und gefunden, dass die Abweichungen von den theoretischen Zahlen in allen Fällen unter $\frac{1}{2}^{\circ}$ betrogen.

Die Volumgewichte der Säuren wurden durch eine, vorher controlirte Westphal'sche Wage bestimmt und nach der Formel von Bineau auf 15° C. reducirt. Bei einer grösseren Anzahl von Analysen zeigte es sich, dass die von Kolb aufgestellte, mit derjenigen von Bineau fast identische Tabelle hinreichend genau den Gehalt für die verschiedenen Volumgewichte angiebt und es wurden deshalb die den angewendeten Volumgewichten entsprechenden Procentigkeiten an SO_4H_2 durch Interpolation aus der Kolb'schen Tabelle berechnet; nur für diejenige über 63° , wo die Kolb'sche Tabelle zu grosse Intervalle zeigt, musste auf die Tabelle von Bineau zurückgegriffen werden. Für die concentrirteste angewendete Säure, diejenige von 1.840 Volumgewicht bei 15° , konnte auch die Bineau'sche Bestimmung nicht angenommen werden, da die Stärke dieser Säure bei mehrmaliger genauer Bestimmung nicht = 97 pCt., sondern = 95.4 pCt. SO_4H_2 gefunden wurde. Bekanntlich ist bei den Säuren über 93 pCt. die Abweichung der Volumgewichte für eine ziemlich bedeutende Aenderung in der Stärke so gering, dass die erstere gar nicht mehr als Maass der letzteren benutzt werden kann, und eine direkte Analyse eintreten muss. Gerade die Siedepunkte werden es vermuthlich jetzt ermöglichen, eine schnellere Bestimmung dieser höchsten Concentrationen, wie sie in den Fabriken sehr erwünscht ist, vorzunehmen; freilich wird man dabei ebenfalls stets den Quecksilberfaden ganz im Dampf halten müssen.

In der unten folgenden Tabelle I sind die beobachteten Siedepunkte (welche durchgängig, mit Ausnahme der allerniedrigsten, erheblich über den Dalton'schen stehen) und der (auf 0° reducirte) Barometerstand angegeben. Eine Reduction der Siedepunkte auf



760 Mm. Druck ist nicht ausgeführt worden, da die Spannungen aller dieser verschiedenen Gemische von Säure und Wasser in der Nähe ihres Siedepunktes unbekannt sind und es in der That höchst unwahrscheinlich ist, dass dieselben sich nach der gewöhnlich angewendeten Reductionsformel (1° C. für je 27 Mm. Druck-Unterschied) verhalten; wahrscheinlich sind bei diesen hohen Siedetemperaturen die Abweichungen für Druckschwankungen viel geringer, wenn man nach der Analogie der viel grösseren Abweichungen in den Spannungen bei sehr niedrig siedenden Körpern (z. B. Aether) urtheilen darf.

Die beobachteten Siedepunkte sind ferner in der nebenstehenden Tafel als Ordinaten aufgetragen worden, während die Abscissen von den Procentgehalten der Gemische an $\text{SO}_4 \text{H}_2$ gebildet werden. Es ergibt sich daraus eine von einer parabolischen Curve sehr wenig abweichende Linie; nur zwei Beobachtungen (für 59.4 und 65.2 pCt.) stehen irgend erheblich über der Curve und sind hier nicht berücksichtigt worden, da die ganz in ihre Nähe fallenden anderweitigen Bestimmungen einen Beobachtungsfehler bei jenen beiden abweichenden

Tabelle I.

Beobachtetes Volumgewicht	Tempera- tur $^{\circ}$ C.	Volumge- wicht redu- cirt auf 15° C.	Entsprechen- der Gehalt an $\text{SO}_4 \text{H}_2$	Beobach- tet. Siede- punkt $^{\circ}$ C.	Barometer- stand reducirt auf 0°
1.8380	17	1.8400	95.3 pCt.	297	718.8
1.8325	16.5	1.8334	92.8	280	723.9
1.8240	15.5	1.8245	90.4	264	720.6
1.8130	16	1.8140	88.7	257	726.0
1.7985	15.5	1.7990	86.6	241.5	720.1
1.7800	15	1.7800	84.3	228	720.5
1.7545	16	1.7554	81.8	218	726.0
1.7400	15	1.7400	80.6	209	720.6
1.7185	17	1.7203	78.9	203.5	725.9
1.7010	18	1.7037	77.5	197	725.2
1.6750	19	1.6786	75.3	185.5	725.2
1.6590	16	1.6599	73.9	180	725.2
1.6310	17	1.6328	71.5	173	725.2
1.6055	17	1.6072	69.5	169	730.1
1.5825	15	1.5825	67.2	160	728.8
* 1.5600	17	1.5617	65.4	158.5	730.1
1.5420	17	1.5437	64.3	151.5	730.1
* 1.4935	18	1.4960	59.4	143	730.1
1.4620	17	1.4635	56.4	133	730.1
1.4000	17	1.4015	50.3	124	730.1
1.3540	17	1.3554	45.3	118.5	730.1
1.3180	17	1.3194	41.5	115	730.1
1.2620	17	1.2633	34.7	110	732.9
1.2030	17	1.2042	27.6	107	732.9
1.1120	17	1.1128	15.8	103.5	732.9
1.0575	17	1.0580	8.5	101.5	735.0

Tabelle II.
(Berechnet durch graphische Interpolation.)

pCt. SO ₄ H ₂	Siede- punkt						
5	101 ^o	45	118.5 ^o	70	170 ^o	86	238.5 ^o
10	102	50	124	72	174.5 ^o	88	251.5
15	103.5 ^o	53	128.5	74	180.5	90	262.5
20	105	56	133	76	189	91	268
25	106.5	* 60	141.5	78	199	92	274.5
30	108	* 62.5	147	80	207	93	281.5
35	110	65	153.5	82	218.5	94	288.5
40	114	67.5	161	84	227	95	295

den Bestimmungen vermuthen lassen; die letzteren sind in der Tabelle I mit einem Stern bezeichnet. Oben ist dann noch Marignac's Bestimmung mit aufgenommen worden, welche in meine Curve, wie man sieht, vollkommen hineinpasst.

Aus der Curve (oder vielmehr einem bedeutend grösser angelegten Exemplar derselben) sind dann durch graphische Interpolation die Zahlen der Tabelle II berechnet worden. Auch hier sind jene Ziffern, welche in der Nähe der oben erwähnten, verworfenen Beobachtungen stehen, mit Sternen bezeichnet, obwohl sie wahrscheinlicher sind, als jene Beobachtungen selbst.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

88. Oscar Jacobsen: Oxytoluylsäuren und Oxyphthalsäuren.

I. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus jedem der kürzlich von mir beschriebenen vier Xylenole wird durch anhaltendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd je eine Oxytoluylsäure und eine Oxyphthalsäure erhalten.

Ich bin mit der Untersuchung dieser Säuren beschäftigt und hoffe, durch Hinzunahme anderweitiger Reactionen die vollständige Reihe der möglichen Isomeren darstellen und ihre Constitution bestimmen zu können, um damit für die Ortsbestimmung in anderen Benzolderivaten mit mehr als zwei verschiedenartigen Seitenketten eine weitere, leicht zu verwertende Grundlage zu schaffen.

Meine heutige Mittheilung bezieht sich auf diejenigen Oxyssäuren, welche auf dem angegebenen Wege aus dem flüssigen (1, 3, 4) Metaxylenol erhalten werden.

Wird dieses Xylenol mit der drei- bis vierfachen Menge Kaliumhydroxyd geschmolzen und längere Zeit unter Umrühren auf einer