

Die directe Darstellung eines Kaliumultramarin nach einem der Natriumultramarinanalogen Verfahren ist schon vielfach vergeblich versucht worden. Guimet<sup>1)</sup> gab zwar an, auf diesem Wege ein weisses Kaliumultramarin erhalten zu haben, aber da er es unterlassen hat, eine Analyse seines Produktes auszuführen, so bleibt es zweifelhaft, ob in der That ein den Natriumultramarin analog oder ähnlich zusammengesetzter Körper gewonnen wurde.

Zürich, chem.-techn. Laborat. des Polytechnikums.

**209. H. F. Wiebe: Ueber die wärmemechanische Beziehung zwischen dem Siedepunkt und dem Schmelzpunkt der starren Elemente.**

(Eingegangen am 1. Mai.)

Auf Seite 610 des XI. Jahrganges dieser Berichte habe ich eine kurze Mittheilung über den auf das Atomvolumen bezogenen Ausdehnungscoefficienten der Elemente im starren Zustande gemacht. Gegenwärtig bin ich in der Lage von einer Anwendung dieser physikalischen Grösse zu sprechen, welche theoretische wie vielleicht auch einiges praktisches Interesse haben möchte.

Bei der Ausdehnung der starren und flüssigen Körper durch die Wärme bewirkt der Zuwachs der vorhandenen Wärmespannkraft eine Entfernung der Moleküle von einander. Die Ausdehnung wirkt also der gegenseitigen Anziehung der Moleküle entgegen. Im Gaszustande ist diese nahezu ganz aufgehoben und wir erkennen hier das wahre Ausdehnungsgesetz in fast voller Reinheit. Anders bei den starren und flüssigen Körpern, die aus Molekülgruppen bestehen. Nichtsdestoweniger lässt sich aber hier eine Beziehung aufdecken, die uns zum wenigsten den Weg zeigt auch für diese Phänomene ein allgemein giltiges Gesetz zu finden. Freilich müssen wir zum Voraus betonen, dass die vorhandenen Beobachtungsdaten lückenhaft sind und zum Theil nicht die erforderliche volle Sicherheit gewähren, aber dessen ungeachtet wird man die unsern Betrachtungen zu Grunde liegende, maassgebende Anschauung nicht verkennen.

Wir werden nämlich nachweisen, dass für eine Reihe von Körpern diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um bei constantem Druck einer Atmosphäre gleiche Volumina derselben vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt zu erwärmen zu ihrem umgekehrten absoluten Ausdehnungscoefficienten in demselben constanten Verhältniss steht.

Für das Quecksilber sind die Daten am genauesten bekannt, auch verbürgt das regelmässige Verhalten seiner Eigenschaften zur Tempe-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 29,99.

ratur die nöthige Sicherheit, um als Ausgangspunkt unserer Betrachtungen dienen zu können. Der mittlere Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers in der Nähe des Siedepunktes ist  $= 0.0001882^1$ ); sein Atomvolumen  $= \frac{199.8}{13.596} = 14.6955$ ; also der auf dieses bezogene

absolute Ausdehnungscoefficient  $= 0.0027657 = \frac{1}{361.6}$ . Die Ausdehnung repräsentirt denjenigen Theil der zugeführten Wärme, der zur Ueberwindung der innern (Cohäsions-) Kräfte aufgewendet wird, wir haben also in dem umgekehrten absoluten Ausdehnungscoefficienten ein Wärmemaass, welches diesen bei  $0^\circ = 1$  gesetzten Kräften das Gleichgewicht hält.

Der Schmelzpunkt des Quecksilbers liegt bei  $-40^\circ$ , der Siedepunkt bei  $355.8^\circ$  <sup>2)</sup>, der Abstand beider beträgt somit  $395.8^\circ$ ; die mittlere spezifische Wärme des Quecksilbers, welche mit der Temperatur sehr wenig veränderlich, ist nach Regnault  $0.0333$ , das Produkt aus beiden Zahlen  $13.18014$ . Da die spezifische Wärme auf Wasser als Einheit bezogen ist, muss das Produkt mit dem auf Wasser als Einheit bezogenen spezifischen Gewicht des Quecksilbers  $= 13.596$  multiplicirt werden, um diejenige Wärmemenge zu erhalten, welche sich auf gleiche Volumina bezieht. Das Resultat giebt die Zahl  $179.2$ , fast die genaue Hälfte des umgekehrten absoluten Ausdehnungscoefficienten  $361.6$ . Hätten wir die spezifische Wärme des Quecksilbers auf starres Wasser  $= 1$  bezogen, so wäre, da bekanntlich die spezifische Wärme des Wassers im flüssigen Zustande doppelt so gross wie im starren ist, die Zahl gleich dem umgekehrten absoluten Ausdehnungscoefficienten geworden.

Bezeichnet allgemein:  $d$  die Dichte,  $a$  das Atomgewicht,  $\alpha$  den cubischen Ausdehnungscoefficienten,  $c$  die spezifische Wärme, wenn flüssiges Wasser als Einheit dient,  $s$  den Siedepunkt und  $\sigma$  den Schmelzpunkt eines Körpers, so besteht die Beziehung

$$\frac{d}{\alpha \cdot a} = 2.$$

Die Dichte hebt sich in dem Bruch und wir erhalten die vereinfachte Gleichung

$$2 \cdot \alpha \cdot a \cdot c \cdot (s - \sigma) = 1.$$

In der folgenden kleinen Tabelle sind für einige Körper die Zahlen zusammengestellt.

<sup>1)</sup> Aus Wüllner's empirischer Formel nach den Beobachtungen Regnault's, die bis  $300^\circ$  reichen, berechnet.

<sup>2)</sup> Annales de Chimie et de Physique 1878, T. XIV, p. 409.

Element	d	a	$\alpha$	c	s	$\sigma$	$\frac{d}{\frac{\alpha \cdot a}{c \cdot d(s - \sigma)}} = 2$
S	2.04	31.98	0.0002670	0.1710	447	113.6	$\frac{238.9}{116.3} = 2.05$
Se	4.60	78.00	0.0001696	0.0801	700	217	$\frac{358.5}{177.97} = 2.02$
P	2.30	30.96	0.0003556	0.1900	278.0	44.5	$\frac{208.9}{102.4} = 2.04$
Hg	13.965	199.8	0.0001882	0.0333	355.8	-40	$\frac{361.6}{179.2} = 2.02$

Für andere Elemente, deren Siedepunkt und Schmelzpunkt bekannt ist, fehlen die Angaben für den cubischen Ausdehnungscoefficienten in höheren Temperaturen, wir wählen deshalb bei diesen wenigen noch zur Verfügung stehenden Beispielen den linearen Ausdehnungscoefficienten bei  $40^{\circ}$  ( $\beta_{40}$ ) und reihen dann der Controle wegen S und Se nochmals ein. Wir erhalten die folgenden Zahlen.

Element	d	a	$\beta_{40}$	c	s	$\sigma$	$\frac{d}{\frac{\beta_{40} \cdot a}{c \cdot d(s - \sigma)}} = 9$
S	2.04	31.98	0.00006413	0.1710	447	113.6	$\frac{997}{116.3} = 8.92$
Se	4.60	78.00	0.00003680	0.0801	700	217	$\frac{1603}{177.97} = 9.01$
Zn	7.15	64.09	0.00002918	0.0935	1040	412	$\frac{3775}{419.83} = 8.99$
Cd	8.65	111.06	0.00003069	0.0567	860	315	$\frac{2526}{267.3} = 9.44$

Mit Ausnahme des Cadmiums, dessen spezifische Wärme mit der Temperatur stark wächst, finden wir auch hier eine Uebereinstimmung, die man besser nicht verlangen kann. Dass wir die Zahl 9 erhalten, hängt offenbar mit dem zufälligen Umstande zusammen, der uns den linearen Ausdehnungscoefficienten bei  $40^{\circ}$  zum Ausgangspunkt wählen liess. Es ist zwar prinzipiell nicht richtig, diesen Ausdehnungscoefficienten zu benutzen, da die entsprechenden Temperaturintervalle bei den verschiedenen Körpern nicht nothwendig gleichwerthig sein müssen, jedoch zeigt die gute Uebereinstimmung der Quotienten, dass dadurch kein wesentlicher Fehler begangen wird. Wir stehen deshalb auch nicht an, auf eine praktische Consequenz hinzuweisen. Aus der Formel der letzten Tabelle lässt sich nämlich, wenn alle übrigen Factoren bekannt sind, der Siedepunkt der Elemente berechnen, und

damit wäre ein Hilfsmittel zur Bestimmung hoher Temperaturen gewonnen. Man hat einfach

$$s = \frac{1}{9 \beta_{40} \text{ a. c.}} + \sigma.$$

Z. B. ergibt sich dann unter Zugrundelegung der Schmelzpunktzahlen von Deville für Silber und Gold

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Ag	916 <sup>0</sup>	1870 <sup>0</sup>
Au	1037 <sup>0</sup>	2240 <sup>0</sup> ,

welche letzteren Zahlen sich nicht allzu weit von der Wahrheit entfernen dürften.

Wir sind uns vollkommen bewusst mit unseren Darlegungen den strengen Beweis für die allgemeine Giltigkeit unseres Gesetzes wegen der beschränkten Anzahl der Beispiele nicht erbracht zu haben, glauben aber dem gegenüber nochmals betonen zu müssen, dass wir zu den Resultaten an der Hand einer rationellen Anschauung gelangten.

Berlin, im April 1879.

210. Emil Fischer und Otto Fischer: Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. O. Doebner „Zur Kenntniss des Malachitgrüns“<sup>1)</sup>.  
(Eingegangen am 1. Mai.)

In unserer Abhandlung über Triphenylmethan und Rosanilin haben wir beiläufig auch unsere Ansicht über einen von O. Fischer entdeckten grünen Farbstoff entwickelt, welcher durch Oxydation der aus Bittermandelöl und Dimethylanilin erhaltenen Leukobase  $C_{23}H_{26}N_2$  entsteht und den wir für identisch mit dem später von O. Doebner aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin erhaltenen sog. Malachitgrün hielten.

Eine Bestätigung dieser Ansicht glaubten wir etwas später<sup>2)</sup> in einer neuen Bildungsweise des Methylvioletts aus einer farblosen als Hexamethylparaleukanilin betrachteten Base gefunden zu haben, weil die Farbstoffbildung in diesem letzteren Falle der Oxydation der ersten Base anscheinend ganz analog verlief.

Unsere rein sachliche Erörterung dieser Frage ist vor Kurzem von Hrn. Doebner einer in ihrem persönlichen Theile ganz ungerichtfertigten Kritik unterzogen worden, welche uns zu einer nochmaligen ausführlicheren Discussion desselben Gegenstandes nöthigt.

Es scheint uns dabei zweckmässig, zwei wesentlich von einander verschiedene Fragen getrennt zu erörtern. Die erste derselben ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2274.

<sup>2)</sup> Ebendasselbat XI, 2095.