

Dieselbe Menge hatte bei 24stündigem Erhitzen auf 150° C. 0.0460 g = 3.01 pCt. Wasser abgegeben.

Der Schmelzpunkt des aus diesem Baryumsalz dargestellten Sulfamids lag genau bei 73° C.

#### Fraktion 180—190° C.

Auch diese Fraktion lieferte, wie oben behandelt, trotzdem sie höher als dieses siedet nur Cymol.

1.3986 g der erhaltenen Baryumverbindung gaben 0.5606 g BaSO<sub>4</sub> = 23.56 pCt. Ba.

Das aus diesem Baryumsalz dargestellte Sulfamid schmilzt bei 73° C.

Karlsruhe, Oktober 1880.

#### 447. Lothar Meyer: Verdampfung ohne Schmelzung.

(Eingegangen am 11. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Im December 1875 habe ich in diesen Berichten<sup>1)</sup> einen Versuch beschrieben, mittelst dessen sich auf sehr einfache Weise zeigen lässt, dass es nur vom Drucke abhängt, ob ein starrer Körper beim Erwärmen unmittelbar in den gasförmigen oder durch den tropfbaren Zustand hindurch in jenen übergeht. Bei Wiederholung dieses Versuches unter etwas veränderten Umständen und mit verschiedenen Stoffen habe ich einige Wahrnehmungen gemacht, welche vielleicht der Mittheilung werth sind.

Zunächst versteht es sich von selbst, und wurde daher in meiner früheren Notiz nicht ausdrücklich hervorgehoben, dass man auch in dem luftleeren Rohre das Jod leicht zum Schmelzen bringen kann, indem man das ganze Rohr soweit erwärmt, dass die Spannung des Joddampfes überall dem der Temperatur des Schmelzpunktes entsprechenden Maximum gleich kommt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, fließt das Jod in schwarzen Strömen an der Wand herab. Lässt man dann das Rohr erkalten, so beginnt das flüssige Jod zu sieden und erstarrt dabei sofort wieder, indem es sich lebhaft aufbläht. Will man es zu einem compacten Kuchen zusammenschmelzen, so muss man, bis und während es erstarrt, den oberen Theil des Rohres warm halten, so dass keine Verdunstung stattfindet. Erwärmt man später den erstarrten Klumpen wieder, so zeigt er die schon a. a. O. erwähnte Leidenfrost'sche Erscheinung sehr auffallend, indem er, von seinem eigenen Dampf getragen, laut klappernd tanzt und, wenn seine Form es gestattet, auch rotirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1627.

Lässt man das evacuirte Rohr liegen, so verwandeln sich die klein-krystallinischen Sublimate sehr bald in prachtvoll glänzende, sehr scharfkantige, grössere Krystalle, da bei jeder Temperaturerhöhung die kleinen Krystalle relativ mehr Masse verlieren als die grösseren, und diese umgekehrt bei dem Sinken der Temperatur mehr gewinnen als jene.

Sehr schön lassen sich die gleichen Erscheinungen auch mit gewöhnlichem Japancamphor hervorrufen. Erhitzt man ein etwa wallnussgrosses Stück desselben in einem luftleeren<sup>1)</sup> Rohre von den a. a. O. angegebenen Dimensionen, nachdem man zuvor auch die Wandungen desselben gelinde erwärmt hat, so tanzt der Camphor klappernd im Rohre und scheint, auf geringe Entfernung gesehen, vollständig zu verschwinden, da das scheinbar amorphe Sublimat sich sofort dicht auf die Glaswand auflagert und wegen seiner der des Glases ähnlichen Lichtbrechung nicht gesehen wird. Ist das Stück völlig verdunstet, so halten die Zuschauer das Rohr für leer. Zieht man es aber durch die Flamme, so löst sich der Camphor vom Glase ab und fällt als weisser, jetzt undurchsichtiger, hohler Cylinder in den unteren Theil der Röhre.

Ziemlich ebenso verläuft der Versuch mit Naphtalin. Dagegen lassen sich Anthracen, Alizarin u. a. hochsiedende Stoffe auch im Vacuum nur schwierig ohne eine geringe Verkohlung sublimiren, offenbar weil die zugeführte Wärme nicht schnell genug zur Vergasung verbraucht wird. Man muss bei diesen Stoffen, deren Spannung bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes noch sehr gering zu sein scheint, sehr gut evacuiren, wenn sie nicht schmelzen sollen.

Ein geeignetes Objekt für Versuche dieser Art ist das Perchloräthan,  $C_2Cl_6$ , welches nach den Beobachtungen von Ed. Hahn<sup>2)</sup> bei seinem Schmelzpunkte ( $186^{\circ}C.$  oder wenig höher) eine den Druck einer Atmosphäre wenig übersteigende Dampfspannung besitzt und daher bei gewöhnlichem Luftdrucke (im völlig reinen Zustande) nicht geschmolzen werden kann.

In einem mir soeben zukommenden Aufsätze<sup>3)</sup> theilt Hr. Thomas Carnelley mit, dass ihm derselbe Versuch auch mit Eis gelungen ist. Indem er durch geeignete Kunstgriffe die Spannung im Vacuum unter 4.6 mm, d. i. der Maximaltension beim Gefrierpunkte hielt, konnte

<sup>1)</sup> Ausser der Luft muss natürlich auch der Wasserdampf möglichst beseitigt sein.

<sup>2)</sup> Ed. Hahn, Siedpunktsregelmässigkeiten bei den gechlorten Aethanen, Inaug.-Diss., Tübingen 1879. Es wurde gefunden:

	uncorrig.	corr.
Schmelzpunkt:	185—186	187.7—188.7
Spannung:	0.7767 m bei $185.5^{\circ}C.$	
	0.7877	- 186.4
	0.8007	- 187.0
		u. s. w.

<sup>3)</sup> Nature, 9. Septbr. 1880.

er Eis selbst in Gefässen, die über den Siedpunkt erhitzt waren, nicht zum Schmelzen bringen.

In seiner theoretischen Besprechung dieses lehrreichen Versuches vergleicht Hr. Carnelley den Druck, unter welchem die Schmelzbarkeit aufhört, mit der Temperatur, oberhalb welcher die Verdichtung der Gase zu tropfbarer Flüssigkeit unmöglich wird, und macht den, wie ich glaube, annehmbaren Vorschlag, jenen Druck als „kritischen Druck“ zu bezeichnen, entsprechend dem von Andrews eingeführten Namen der „kritischen Temperatur“. In der von Hrn. Carnelley gegebenen Definition des kritischen Druckes fehlt aber die Angabe, dass der Druck des eigenen Dampfes der Substanz gemeint ist. Unter den gewöhnlichen Umständen wird allerdings auch der Druck eines anderen gasförmigen Stoffes, z. B. der Luft, ungefähr die gleiche Wirkung üben, weil er den an der Oberfläche des festen Körpers gebildeten Dampf verhindert, so rasch zu entweichen, dass das dem Schmelzpunkte entsprechende Spannungsmaximum nicht eintritt. Denkt man sich aber den festen Körper in einen raschen Strom warmer Luft gebracht, so ist ersichtlich, dass er auch bei einem bedeutend erhöhten Drucke nicht schmelzen wird, vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit der Luft gross genug ist, um soviel oder noch mehr Dampf fortzuführen, als durch die zugeführte Wärme in gleicher Zeit gebildet werden kann. Bei dieser Anordnung des Experimentes wird es von dem Verhältnisse zwischen dem Drucke der Luft, ihrer Geschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Wärmezufuhr abhängen, ob der feste Körper schmilzt oder nicht. Eine hinreichend grosse Geschwindigkeit der Luft wird bei jedem beliebigen Drucke die Schmelzung verhindern können.

Demgemäss müssen die von Hrn. Carnelley in Parallele gestellten Definitionen der Grenzen des tropfbaren Zustandes lauten:

„Kritische Temperatur eines Stoffes“ ist derjenige Wärmegrad, oberhalb dessen kein Druck im Stande ist, den gasförmigen Stoff tropfbar flüssig zu machen.

„Kritischer Druck eines Stoffes“ ist diejenige Spannung seines Dampfes, unterhalb welcher keine Wärmezufuhr im Stande ist, den starren Stoff zu schmelzen.

Die beiden so definirten Grössen sind einander allerdings nicht völlig analog. Die kritische Temperatur bildet einen Gleichgewichtszustand, welcher beliebig lange erhalten werden kann; während die unter dem kritischen Drucke stattfindende Vergasung ohne Schmelzung einen sich fortwährend ändernden Zustand darstellt, der sein Ende erreicht, sobald der starre Stoff vollständig in den Gaszustand übergegangen ist.

Tübingen, 20. September 1880.