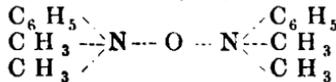


- 1) 0.1852 g gaben bei 16° C. und 750 mm Druck 23 ccm N.
- 2) 0.2166 g gaben bei 16° C. und 749 mm Druck 26.5 ccm N.
- 3) 0.1744 g gaben bei 18° C. und 748 mm Druck 21.8 ccm N.
- 4) 0.3484 g gaben bei 12° C. und 736 mm Druck 41.6 ccm N.

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	
				$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \\ \text{C} \text{H}_3 \end{array} \right]_2 \text{NO}_2$	
C	62.61	62.9	—	—	63.15 pCt.
H	7.704	7.43	—	—	7.23 -
N	14.4	14.3	14.23	13.72	13.81 -

Durch Oxydation des Tetramethyldiphenyldiamins entsteht zunächst



und dieses verbindet sich mit  $\text{NO}_2$ . Nach erfolgter Zerstörung des Farbstoffes mittels einer wässrigen Lösung von unterchlorigsaurem Natron, oder nach dem Behandeln mit concentrirter Kalilauge in der Wärme konnte die Nitrogruppe mittels Eisenvitriol leicht nachgewiesen werden. Es lag nun nahe zu versuchen, ob nicht das Tetramethyldiphenyldiamin durch Oxydation in den blauen Farbstoff übergeführt werden könne; dies geschieht bereits in der Kälte, wenn man eine essigsaure Lösung der Base mit Kaliumbichromat versetzt.

Versuche, welche angestellt werden sollen, um Einblick in die Constitution der hier beschriebenen Verbindungen zu gewinnen, behalten wir uns vor; ebenso die Verallgemeinerung der Reaction auf andere tertiäre Basen, Amine, Phenole, Alkaloide u. s. w.

Wien, den 22. November 1880.

## 500. Otto Pettersson: Lothar Meyer und die neueste Entdeckung in der Physik.

[Universitätslaboratorium zu Upsala, 5. Oktober 1880.]

(Eingegangen am 8. November.)

In diesen Berichten XIII, 1831 hat L. Meyer einen Aufsatz über „Verdampfung und Schmelzung“ veröffentlicht, worin er das Fundamentalexperiment und das Gesetz von Carnelley<sup>1)</sup> kritisch bespricht. Leider hat er dabei das Letztere in einer Art abgeändert, welche durchaus unvereinbar ist mit dem Begriffe des kritischen Druckes und auf einem Missverständniss der wirklichen Bedeutung und Tragweite der Versuche des Englischen Forschers beruhen muss. L. Meyer äussert darüber Folgendes:

<sup>1)</sup> Siehe „Nature“, 8. Sept. 1880.

„In der von Hrn. Carnelley gegebenen Definition des kritischen Druckes fehlt 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 Schmelzpunkt 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 Druck 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<sup>1)</sup>, ob der feste Körper schmilzt oder nicht. Eine hinreichend grosse Geschwindigkeit der Luft wird bei jedem beliebigen Drucke die Schmelzung verhindern können.“

Hr. Lothar Meyer verwechselt hier zwei verschiedene Phänomene.

1. Substanzen, wie z. B. Eis, oder feste Kohlensäure können zufolge ihrer beträchtlichen latenten Wärme ziemlich lange bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in fester Form aufbewahrt werden<sup>2)</sup>. Wenn man für die Entfernung der Kohlensäure- oder Wasserdämpfe sorgt, so verdampft die feste Kohlensäure oder das Eis, anscheinend ohne zuerst in flüssige Form überzugeben. Dabei erhöht sich die Temperatur der starren Substanzen gar nicht über ihren normalen Schmelzpunkt, die zugeführte Wärme wird nicht zur Temperatursteigerung, sondern zur Schmelzung des Eises oder der Kohlensäure angewandt, und die gebildete Flüssigkeit wird in der trocknen resp. kohlenstofffreien Luft sofort vergast. Daher beobachtet man keine Schmelzung, und das Phänomen sieht aus wie eine wirkliche Sublimation. Eingedenk der Thatsache, dass Eis auch unter  $0^{\circ}$  eine kleine Dampfspannung besitzt, wobei man gezwungen ist anzunehmen, dass die Wassermoleküle<sup>3)</sup> direkt aus dem festen in den gasförmigen übergehen, leugne ich nicht, dass dies auch bei  $0^{\circ}$  der Fall sein kann; aber bei weitem der grösste Theil des Eises geht zuerst in den tropfbaren Zustand

<sup>1)</sup> Diese Cursivirung ist von mir.

<sup>2)</sup> Dagegen gelingt das nicht mit Substanzen, welche geringe Schmelzwärme besitzen. Das Quecksilber in der Thermometerkugel erstarrt leicht in einer guten Kältemischung von Chlorcalcium und Schnee, wird aber sogleich nach dem Herausziehen des Thermometers wieder flüssig.

<sup>3)</sup> Bei der Kohlensäure ist das vielleicht auch wirklich der Fall. Es fehlen bisher hinlängliche physische Data, um das sicher zu entscheiden.

über und verdampft danach sogleich in der trocknen und warmen umgebenden Luft. Wenn man durch einen Exsiccator, worin man Eis oder Kohlensäure eingelegt hat, einen Luftstrom von beliebiger Temperatur mit hinreichender Geschwindigkeit leitet, so würde man den Versuch so leiten können, dass keine Schmelzung eintritt, aber das Thermometer würde, möchte die Wärmezufuhr noch so gross sein, unveränderlich die Temperatur  $0^{\circ}$  im Eise und  $-79.5^{\circ}$  in der Kohlensäure angeben, so lange es im Exsiccator überhaupt Eis oder Kohlensäure giebt. Das hat Hr. L. Meyer gemeint, und wenn seine Definition des kritischen Druckes einen physikalischen Sinn haben soll, so wird dieser Druck keine absolute, sondern eine relative Grösse haben, die von der Wärmezufuhr und der Temperatur der Umgebung abhängt. Wenn das Experiment von Carnelley nichts anderes wäre, als eine Abänderung des schon zum Ueberdrusse variirten Vorlesungsversuches, Eis in einer warmen Umgebung z. B. in einem glühenden Tiegel zu erzeugen, oder eine Zeitlang zu erhalten, so wird dasselbe nichts weniger als lehrreich.

2. Es ist aber Hr. Carnelley gelungen, nicht nur eine wirkliche Sublimation des Eises, sondern zugleich eine Erwärmung desselben weit über  $0^{\circ}$  zu bewirken. Dazu bedarf es aber mehr als den Wasserdampf schnell genug wegzuschaffen. Kritischer Druck einer Substanz ist nicht, wie Hr. Lothar Meyer meint, diejenige Spannung des eigenen Dampfes des Stoffes, sondern derjenige äussere Druck überhaupt (Gesamtdruck), worunter keine Wärmezufuhr im Stande ist, den starren Stoff zu schmelzen. In anderen Worten gesagt:

Kritischer Druck einer Substanz ist derjenige äussere Druck, bei welchem der Kochpunkt der flüssigen Substanz mit dem Schmelzpunkt des festen Stoffes zusammenfällt.

Folgerung I. Es giebt für jede Substanz nur einen einzigen solchen Druck. Denn wenn es einen kritischen Druck gäbe, wobei die Schmelztemperatur „t“ unterhalb des Siedepunktes „ $\Theta$ “ der flüssigen läge, so würde bei erhöhter Wärmezufuhr der feste Körper die Tendenz haben seine Temperatur zu erhöhen. Da jedoch der Körper nicht über „t“ seinen Schmelzpunkt steigern kann, ohne dass der Druck „p“ sich verändert, so muss er schmelzen, wonach sich die Flüssigkeit auf  $\Theta$  erwärmt und verdampft.

Folgerung II. Diejenige Temperatur, bei welcher Schmelz- und Kochpunkt zusammenfallen, könnte auch der absolute Sublimationspunkt des Körpers genannt werden <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die hier gegebenen Definitionen sind nur Variationen des einmal von Hr. Carnelley ausgesprochenen Principis und sind nur als ein vorläufiger Versuch aufzufassen, die rechte Meinung desselben gegenüber den von Hr. L. Meyer vor

Lothar Meyer charakterisirt den Versuch von Carnelley als „sehr lehrreich“. Das scheint mir ein Euphemismus zu sein. Ich möchte ihn sogar als in seiner Art epochemachend bezeichnen. Nicht darum, weil dadurch etwas geleistet ist, was der allgemeinen Erfahrung wunderbar und sogar paradox vorkommt, nämlich brennend heisses Eis zu bereiten, sondern weil Carnelley hier praktisch etwas ausgeführt, was die mechanische Theorie der Wärme übersehen hat<sup>1)</sup>. Die Veränderung des Schmelzpunktes mit dem Druck wird durch die bekannte Formel:

$$\frac{dt}{dp} = -AT \frac{s - \sigma}{r}$$

berechnet. („r“ bedeutet hier die Schmelzwärme; s und  $\sigma$  die spec. Volumina der festen und flüssigen Substanz.) Der Differentialcoefficient

„ $\frac{dt}{dp}$ “ bezeichnet die Tangente einer Curve, welche Mousson, W. Thomson u. A. für das Wasser zwischen den Drucken

$$p = 1 \text{ Atm. bis } p = 13000 \text{ Atm.}$$

untersucht haben. Das Resultat ergab constant

$$\frac{dt}{dp} = -0.0078^{\circ} \text{ C. } dp = 1 \text{ Atm.}$$

Man schloss daraus, dass diese Quantität auch zwischen  $p = 1$  und  $p = 0$  constant verbleiben und dass der höchste Schmelzpunkt, welcher dem Eise zukommen könnte, =  $+0.0078^{\circ} \text{ C.}$  sein würde. Carnelley hat entdeckt, dass die Curve zwischen  $p = 1$  und  $p = 0$  ganz anders aussieht, als man bisher geahnt hat, und diese Thatsache wird die Ideen, welche wir uns über den Einfluss von Druckverminderungen auf die physikalischen Eigenschaften der Körper gemacht haben, wesentlich reformiren<sup>2)</sup>.

---

geschlagenen Aenderungen zu erläutern. Es ist das Vorrecht des Hrn. Carnelley, die endgültigen Begriffsbestimmungen festzustellen, welche aus seinen schönen Untersuchungen hervorgehen.

<sup>1)</sup> Ich setze natürlich voraus, dass die Referate richtig sind, wonach Hr. Carnelley wirklich „brennend heisses Eis“ dargestellt haben soll.

<sup>2)</sup> Die von L. Meyer angeführten Versuche enthalten wenig Neues. Wahrscheinlich haben die meisten Chemiker die Erfahrung gemacht, dass man solche Substanzen wie Jod und Naphtalin beliebig schmelzen oder sublimiren kann, je nachdem man den Druck variirt. Schon längst hatte ich selbst ähnliche Phänomene bei der selenigen Säure beobachtet. Allerdings habe ich dabei versäumt zu beobachten, ob dieselbe „klappernd tanz und, wenn es ihre Form erlaubt, rotirt“; ich bin aber geneigt zu glauben, dass sie beides thut.

---