

Nitrosooxychinolintetrahydrür. Löst man die Hydroverbindung in verdünnter Schwefelsäure und versetzt die kaltgehaltene Lösung mit salpetrigsaurem Natron, so scheidet sich alsbald ein schwachgelbgefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, zuweilen erhält man dabei schöne Blättchen. Der rasch ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird nun aus Petroleumäther krystallisirt, wobei sich die neue Verbindung in schwachgelbgefärbten, meist dreieckig zugespitzten, glänzenden Tafeln abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 67—68°. Die Verbindung giebt in ausgezeichneter Weise mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction. In concentrirter Salz- oder Schwefelsäure löst sie sich unter Entwicklung von salpetriger Säure mit intensiv rother Farbe unter Bildung eines braunrothen Farbstoffs. In Wasser ist die Nitrosoverbindung mit schwachgelber Farbe etwas löslich. In verdünntem ätzenden Alkali löst sie sich sehr leicht. Sie besitzt die Zusammensetzung  $C_9H_{10}N_2O_2$  (gef. C 60.7; H 5.9; ber. C 60.67; H 5.6 pCt).

Wird die Nitrosoverbindung in heisser Eisessiglösung mit Zinkstaub reducirt, so wird glatt das ursprüngliche Oxychinolintetrahydrür zurückgebildet. Man braucht nur die Eisessiglösung mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren, dann mit Aether zu extrahiren, um beim Verdunsten der ätherischen Lösung die Nadeln des Tetrahydrürs vom Schmelzpunkt 121—122° zurückzuerhalten.

Durch diese letztere Reaction ist der Nachweis geliefert, dass die Nitrosogruppe am Stickstoff des Oxychinolinhydrürs sitzt, woraus dann andererseits der Schluss zu ziehen ist, dass die aus Oxychinolin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehende Hydroverbindung eine secundäre Base ist. Die Reduktion des Oxychinolins scheint sich demgemäss nur am Pyridinkern zu vollziehen.

Da nach den vorliegenden Untersuchungen das Oxychinolin aus Chinolinsulfosäure mit „Chinophenol“ von Weidel und Cobenzl als identisch betrachtet werden muss, so folgt, dass die Hydroxylgruppe, sowie auch die Sulfogruppe, im Benzolkern des Chinolins sich befinden, da Weidel und Cobenzl nachgewiesen haben, dass die Oxychinolincarbonsäure, woraus sie Chinophenol erhielten, bei der Oxydation eine Pyridintricarbonsäure liefert.

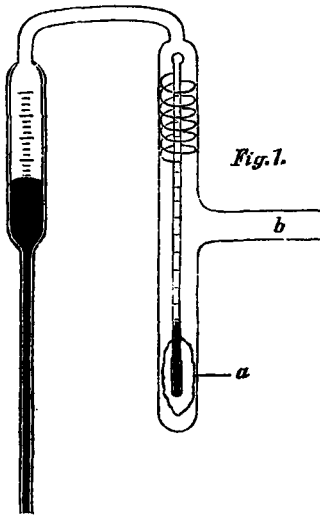
### 259. Otto Pettersson: Die obere Temperaturgränze des gewöhnlichen Eises.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Angeregt durch die Aufforderung von Hrn. Carnelley im „Nature 1“, dass auch andere Forscher seine merkwürdige Entdeckung über die Erwärmung des Eises im Vacuum einer experimentellen Kritik

unterwerfen möchten, habe ich die Temperaturgränze festzustellen versucht, bis zu welcher das Eis unter verschiedenem Druck erwärmt werden kann, ohne zu schmelzen oder zu verdampfen. Da eine etwas ausführlichere Darlegung meiner Resultate in den Verhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Stockholm und wahrscheinlich auch im „Nature“ erscheinen wird, werde ich diesen Gegenstand hier nur kurz besprechen.

Die obere Gränze der Erwärmung des gewöhnlichen Eises ist die Spannungcurve des gesättigten Wasserdampfes über Eis, welches von Regnault zwischen den Temperaturen  $-32^{\circ}$  und  $0^{\circ}$  untersucht worden ist. Man kann sich davon überzeugen,



wenn man ein Manometer in den Apparat von Carnelley einschaltet, woran man die Druckzunahme im Apparat gleichzeitig mit der Temperaturerhöhung des Eisstückes *a* ablesen kann.

Ich fand, dass es vollkommen unmöglich war, die Temperatur des Eisstückes *a* zu erhöhen, ohne dass gleichzeitig der Druck des Dampfes im Apparat grösser wurde. Temperatur und Druck variirten ganz in dem Verhältniss, welches in der Tabelle der Dampfspannung des Wasserdampfes über Eis von Regnault angegeben ist.

Versuch I	Versuch II	Tabelle von Regnault
Barometer = 756.8 mm Manometer = 755.0 mm	Barometer = 771.1 mm Manometer = 769.5 mm	Spannung des gesättigten Dampfes
$t = -11^{\circ}$ $p = 1.8$ mm	$t = -15^{\circ}$ $p = 1.6$ mm	$t = -20^{\circ}$ $p = 0.92$ mm
$t = -8^{\circ}$ $p = 2.5$ -	$t = -9^{\circ}$ $p = 1.8$ -	$t = -15^{\circ}$ $p = 1.40$ -
$t = -6^{\circ}$ $p = 3.0$ -	$t = -6^{\circ}$ $p = 2.6$ -	$t = -10^{\circ}$ $p = 2.09$ -
$t = -4^{\circ}$ $p = 3.5$ -		$t = -5^{\circ}$ $p = 3.11$ -
$t = -0^{\circ}$ $p = 4.0$ -	Das Quecksilber im Thermometerrohr trennte sich von einander	$t = -0^{\circ}$ $p = 4.60$ -
Das Eis schmolz		

Der Apparat war bei *b* mit einer grossen Vacuumflasche von 4 Liter Inhalt luftdicht verbunden, welche mit Schnee und Kochsalz



sie die Volumina von Wasser darstellen, welches etwas über seinen normalen Kochpunkt erhitzt oder unter seinen normalen Gefrierpunkt abgekühlt worden ist. Fig. 2 repräsentirt nicht die wirkliche Lage dieser Flächen und ihrer Gränzen im Raume, sondern nur die Projektion derselben auf die Coordinatenebene  $p, t$ . Auf der Gränze  $md$  [Gleichung  $\varphi(pt) = 0$ ] geschieht der normale Uebergang des Wassers in Eis, an der Gränze  $mn$  wird das Wasser in gesättigten Dampf verwandelt. Die Gleichung dieser Linie (von der allgemeinen Form  $\psi(pt) = 0$ ) wird daher die normalen Kochpunkte  $t$  des Wassers unter den entsprechenden Drucken  $p$  enthalten, ebenso wie die Linie  $md$  [Gleichung  $\varphi(pt) = 0$ ] die normalen Gefrierpunkte enthält. An der Gränze  $lm$  [Gleichung  $\xi(pt) = 0$ ] geht das Eis in gesättigten Dampf über. Die Linien  $lm$  und  $mn$  [Gleichung  $\xi(pt) = 0$  und  $\psi(pt) = 0$ ] repräsentiren daher die Regnault'sche Spannungscurve des gesättigten Wasserdampfes über Eis ( $lm$ ) und über Wasser ( $mn$ ).

Wenn die Entdeckung Carnelley's, dass Eis im Vacuum sich bis auf  $+178^{\circ}$  C. erhitzen lässt, sich bewährte, so würde die theoretische Bedeutung davon sein, dass die Fläche des Eises  $v = f_I(pt)$  sich über die Gränze  $lm$  hinaus erstrecken würde. Nur das Experiment konnte diese Frage entscheiden, denn theoretisch wäre es ebenso möglich, dass Eis im festen Zustand die Gränze  $lm$  überschreiten könnte, wie dass Wasser im flüssigen und überhitzten Zustand die Gränze  $mn$ , oder im überschmolzenen Zustand  $md$  passiert. Ich bemerke ausdrücklich, dass von Seiten der mechanischen Wärmetheorie kein Bedenken vorliegt, warum das Eis nicht unter sehr geringen Drucken höhere Temperaturen annehmen könnte, weil L. Meyer in seinem letzten Aufsatz über „Verdampfung ohne Schmelzung“ die Bemerkung gemacht, dass ich keinen Grund angegeben, warum eine solche Temperaturerhöhung überhaupt möglich wäre.

Unter der Voraussetzung, dass die experimentellen Beweise der Erwärmung des Eises, welche Carnelley schon damals in Sheffield und vor der Royal Society vorgezeigt hatte, richtig wären, schloss ich weiter, dass die neue Ausdehnung der Fläche  $v = f_I(pt)$  jenseits der Gränze  $lm$  (d. h. die Area  $lmk$ ) von einer neuen Linie  $mk$  (Gleichung  $\chi(pt) = 0$ ) begränzt sein musste, wobei der Uebergang des erhitzten Eises in gesättigten Dampf geschehen könnte. Die Analogie mit sämmtlichen übrigen Zustandsflächen des Wassers machte die Existenz einer solchen „Uebergangskante“ mit  $mk$  äusserst wahrscheinlich<sup>1)</sup>. Die Form dieser neuen Gleichung  $\chi(pt) = 0$  wäre uns

<sup>1)</sup> Die Nothwendigkeit dieser Annahme erhellt auch daraus, dass Eis, welches bis auf z. B.  $+178^{\circ}$  C. erhitzt worden ist, nach Carnelley nur unter sehr geringem Druck existirt; wird also der Druck erhöht, so muss dasselbe schon unterhalb des „kritischen Druckes“ 4.6 mm (die punktirte Linie in Fig. 2) entweder schmelzen oder völlig in Dampf übergehen.

natürlich ebenso unbekannt wie die Form der übrigen  $\varphi(pt) = 0$ ,  $\psi(pt) = 0$  und  $\xi(pt) = 0$ ; aber jedenfalls würde sie einen Differentialkoeffizienten von der allgemeinen Form

$$\frac{dt}{dp} = \frac{A(273+t)(s-s_1)}{r}$$

haben, weil der analytische Ausdruck der Tangente der übrigen Funktionen  $\varphi = 0$ ,  $\psi = 0$ ,  $\xi = 0$  [ $md$ ,  $mn$ ,  $lm$ ] von dieser Form ist. Dieselbe lässt sich auch bekanntlich aus dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie unmittelbar herleiten. Die Gränzlinie  $mk$  würde in der That die Fortsetzung von  $md$  bilden, ebenso wie  $lm$  die Fortsetzung von  $mn$  ist. Die Tangente der Uebergangskante  $md$  zwischen Wasser und Eis ist bekanntlich nach den Untersuchungen von Thomson, Mousson u. A. von dem beinahe constanten Werth:

$$\frac{dt}{dp} = -0^{\circ}.0078; (dp = 1 \text{ Atmosph.}).$$

Das Integral von  $\frac{dt}{dp}$  oder die Funktion  $\varphi(pt) = 0$  würde aber in dem Fall, dass die Fläche  $v = f_Y(pt)$  sich wirklich über das neue Gebiet  $lmk$  ausdehnte, in  $m$  nicht einen point d'arrêt haben, wie man bisher angenommen, sondern sich jenseits  $m$  in der veränderten Funktionsform  $\chi(pt) = 0$  [die Linie  $mk$ ] gewissermaassen fortsetzen. Diese neue „Uebergangskante“ würde natürlich eine Tangente oder einen Differentialkoeffizienten von der allgemeinen Form

$$\frac{dt}{dp} = \frac{A(273+t)(s-s_1)}{r}$$

haben, worin doch die Bedeutung der Symbole  $r$ ,  $s$  und  $s_1$  jenseits  $m$  wechseln müsste, so dass  $r$  hier die latente Verdampfungswärme des heissen Eises,  $s$  und  $s_1$  die specifischen Volumina des Eises und des gesättigten Dampfes wären.  $m$ , wo sämtliche Uebergangslinien  $lm$ ,  $mn$ ,  $md$  und  $mk$  zusammenstossen, habe ich den absoluten Sublimationspunkt des Eises genannt, und diese Definition ist richtig, mag die Carnelley'sche Entdeckung sich bestätigen oder nicht. Die Coordinaten von  $m$  sind  $p = 4.6 \text{ mm}$ ,  $t = -0^{\circ}.0078 \text{ C}$ . Unterhalb dieser Temperatur und dieses Druckes geht das Eis unmittelbar in Dampf über;  $m$  ist also die obere Gränze der wirklichen Sublimation des Eises, oberhalb  $m$  wird jede Verdampfung ohne Schmelzung keine wirkliche, sondern nur eine scheinbare Sublimation, weil sich unter diesen Umständen immer flüssiges Wasser als Zwischenprodukt bilden muss.

---

Es freut mich sehr zu finden, dass, obgleich unsere ursprüngliche Auffassung von der Meinung Carnelley's so verschieden war, die Experimente des Hrn. L. Meyer jedoch vollkommen mit den meinigen darin übereinstimmen, dass gewöhnliches Eis nicht über  $0^{\circ}$  er-

wärmt werden kann. Ich habe die erwähnten Versuche nicht angestellt, um dieses Resultat zu kritisiren, welches ich nach den Versuchen von Meyer u. A. als festgestellt betrachtete, sondern um die ganze obere Temperaturgränze des Eises aufzufinden. Diese Gränze fiel mit der Tensionscurve des Wasserdampfes nach Regnault zusammen, und gewöhnliches Eis überschreitet dieselbe niemals.

Aber ich muss die Aufmerksamkeit darauf richten, dass die Entdeckung von Carnelley durch diese Versuche noch nicht definitiv widerlegt ist. Niemand hat bisher den Versuch unter ganz denselben Umständen wiederholt, wie ihn Professor Carnelley ursprünglich angestellt hat. Bei seinen Versuchen wurde der Eisklumpen *a* (Fig. 1) nicht durch Gefrieren von Wasser gebildet, sondern die Thermometerkugel war mit dünnen Schichten von sublimirtem Eis, welche sich durch Condensation von Wasserdampf von sehr niedrigem Druck gebildet hatten, bedeckt, und es kann möglich sein, dass Eis, welches im Vacuum sublimirt ist, andere Eigenschaften als gewöhnliches Eis besitzt, ebenso wie rothes Quecksilberjodid durch Sublimation in gelbes Jodid übergeht, welches eine besondere allotropische Modification [durch Farbe, Krystallform und latente Wärme (siehe Weber's Untersuchungen) von dem rothen Jodid gänzlich verschieden] bildet. Es ist mir niemals gelungen, dies experimentell zu prüfen, weil ich niemals die Thermometerkugel ganz mit sublimirtem Eis bedeckt erhalten konnte. Einzelne Krystalle von sublimirtem Eis erhielt ich dagegen oft, welche fest an dem Thermometer hafteten, obschon dasselbe  $+30^{\circ}$  bis  $+40^{\circ}$  C. zeigte. Ich betrachte dies nicht als einen Beweis, weil es auf einem Leidenfrost'schen Phänomen beruhen kann, und ich will über die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer solchen allotropischen Modification des Eises keine Vermuthung ausgesprochen haben. Aber ich glaube, dass man die Experimente von Carnelley, wobei derselbe Eisstücke darstellte, welche, in ein Wassercalorimeter gebracht, die Temperatur des Wassers erhöhten, nicht ungeprüft verwerfen kann.

Wenn diese Versuche sich bestätigen würden, so glaube ich, dass man sie nur in der Weise erklären kann, dass Eis durch Sublimation in eine neue allotropische Modification übergeht. Einer jeden allotropischen Modification entspricht nach der mechanischen Wärmetheorie eine besondere Zustandsfläche  $v = f_{IV}(pt)$ , die natürlich jenseits der Gränze *lm* (Fig. 2) zu finden ist, und wovon die oben gegebene theoretische Entwicklung gelten würde, obschon in diesem Fall das Gebiet *lmk* (??? in Fig. 2) eine besondere Fläche bildet und keine Fortsetzung der Fläche  $v = f_I(pt)$  des gewöhnlichen Eises ist, welche sich nicht über die Regnault'sche Gränze *lm* erstreckt.