

**477. Br. Pawlewski: Ueber die kritischen Temperaturen einiger Flüssigkeiten.**

[II. Abhandlung.]

(Eingegangen am 29. October.)

Im 9. Hefte der Zeitschrift »Beiblätter zur Ann. der Phys. und Chem., Wiedemann, 1883, p. 678—681« fand ich ein Referat einer Abhandlung des Hrn. A. Nadejdine, die kritische Temperatur betreffend. Dies zwingt mich zur Veröffentlichung meiner Bestimmungen der kritischen Temperaturen von Flüssigkeiten, welche vor langer Zeit auf grösseren Maassstab angefangen und bis jetzt weder vollendet noch publicirt worden sind.

In der Arbeit des Hrn. Nadejdine sind kritische Temperaturen vieler Flüssigkeiten angegeben, welche ich schon vorher bestimmt, aber nicht publicirt habe, — um nun einem ferneren Zuvorkommen vorzubeugen, gebe ich gegenwärtig nur die kritischen Temperaturen der Flüssigkeiten an, über welche, so viel mir bekannt, nichts in dieser Richtung veröffentlicht wurde, auch behalte ich es mir vor, meine Ansichten über das bis jetzt gesammelte Material zu veröffentlichen.

In der schon vorher angegebenen Weise <sup>1)</sup> habe ich unter anderen die kritischen Temperaturen folgender Flüssigkeiten bestimmt, welche ich in der unteren Tabelle folgen lasse, wobei wie früher T die kritische, A die Siedetemperatur des untersuchten Körpers ist.

	Formel und Name der Flüssigkeit	T	t	T—t
1.	P Cl <sub>3</sub> , Phosphorchlorür . . . .	285.5 <sup>0</sup>	75.5 <sup>0</sup>	210 <sup>0</sup>
2.	C Cl <sub>4</sub> , Tetrachlormethan . . . .	285.3 <sup>0</sup>	75.4 <sup>0</sup>	209.9 <sup>0</sup>
3.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , Aethylenchlorid . . . .	ca. 283.0 <sup>0</sup>	85 <sup>0</sup>	198 <sup>0</sup>
4.	» Aethylidenchlorid . . . .	254.5 <sup>0</sup>	57.8 <sup>0</sup>	196.7 <sup>0</sup>
5.	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Cl, Allylchlorid . . . .	ca. 240.7 <sup>0</sup>	45.5 <sup>0</sup>	195.2 <sup>0</sup>
6.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br, Aethylbromid . . . .	236.0 <sup>0</sup>	39 <sup>0</sup>	197 <sup>0</sup>
7.	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> , Methylal s. Formal . . . .	223.6 <sup>0</sup>	43 <sup>0</sup>	180.6 <sup>0</sup>
8.	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> , Aethylal s. Acetal . . . .	254.4 <sup>0</sup>	104.3 <sup>0</sup>	150.1 <sup>0</sup>
9.	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N, Triäthylamin . . . .	267.1 <sup>0</sup>	90.1 <sup>0</sup>	177.0 <sup>0</sup>
10.	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , Isopentan . . . .	194.8 <sup>0</sup>	31 <sup>0</sup>	163.8 <sup>0</sup>
11.	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> , Amylen . . . .	201.0 <sup>0</sup>	38 <sup>0</sup>	163.0 <sup>0</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2460.

	Formel und Name der Flüssigkeit	T	t	T—t
12.	$C_6H_{14}$ , Hexan norm. . . . .	250.3 <sup>0</sup>	68 <sup>0</sup>	182.3 <sup>0</sup>
13.	$C_6H_{10}$ , Diallyl . . . . .	234.4 <sup>0</sup>	59.1 <sup>0</sup>	175.3 <sup>0</sup>
14.	$C_8H_{16}$ , Diisobutyl . . . . .	270.8 <sup>0</sup>	107.5 <sup>0</sup>	163.3 <sup>0</sup>
15.	$C_8H_{16}$ , Caprylen s. Oktylen norm.	298.6 <sup>0</sup>	123.6 <sup>0</sup>	175.0 <sup>0</sup>
16.	$C_7H_8$ , Toluol . . . . .	320.8 <sup>0</sup>	111 <sup>0</sup>	209.8 <sup>0</sup>
17.	$C_4H_{10}O$ , Norm. Butylalkohol . .	287.1 <sup>0</sup>	117.2 <sup>0</sup>	169.9 <sup>0</sup>
18.	» Trimethylcarbinol . . . . .	234.9 <sup>0</sup>	83 <sup>0</sup>	151.9 <sup>0</sup>
19.	$C_5H_{12}O$ , Isoamylalkohol . . . .	306.6 <sup>0</sup>	132.1 <sup>0</sup>	174.5 <sup>0</sup>
20.	$C_6H_{10}O_2$ , Aethylcrotonat . . . .	326.0 <sup>0</sup>	138.8 <sup>0</sup>	187.2 <sup>0</sup>
21.	$C_5H_{12}O$ , Aethylpropyläther . .	233.4 <sup>0</sup>	63.9 <sup>0</sup>	169.5 <sup>0</sup>
22.	$C_5H_{10}O$ , Allyläthyläther . . . .	245.0 <sup>0</sup>	67.2 <sup>0</sup>	177.8 <sup>0</sup>
23.	$C_2H_4O_2$ , Essigsäure . . . . .	321.5 <sup>0</sup>	118.5 <sup>0</sup>	203.0 <sup>0</sup>
24.	$C_3H_6O_2$ , Propionsäure . . . . .	339.9 <sup>0</sup>	138.5 <sup>0</sup>	201.4 <sup>0</sup>

Hr. Nadejdine führt in seiner Arbeit einige Schlüsse an, welche schon von mir bereits lange zuvor publicirt worden sind. Die von mir gefolgerten Schlüsse umfassen die metameren, homologen und isomeren Verbindungen<sup>1)</sup>. In meinen Schlüssen ist schon die Beziehung zwischen der kritischen und der Siedetemperatur angegeben; auf dieser Beziehung basirend, sprach ich den Satz aus, dass man durch die Bestimmung der kritischen Temperatur die Siedetemperatur controliren kann, dass man mit Hülfe dieser Beziehung die kritischen Temperaturen einiger Körper berechnen kann und vice versa. Dessen ungeachtet treten diese zwei Punkte, betreffend die kritischen Temperaturen der Isomeren und ihre Beziehung zur Siedetemperatur im genannten Referate als ganz neu auf.

Hr. Nadejdine behauptet, dass das von mir aufgestellte Gesetz<sup>2)</sup> für Homologe und das in meiner Tabelle gesammelte Material zur Bestätigung seines angeblich neuen Gesetzes für Isomere dient. Dieser Punkt ist jedoch nicht wörtlich aufzufassen. Versteht man unter Isomeren Metamere, wie z. B. in meiner Tabelle der Ester, oder solche Isomere, wie Alkohole,  $C_nH_{2n+2}O$ , und die betreffenden Aether R-O-R', dann ist dieses Gesetz richtig; für Isomere anderer Art verliert das Gesetz, so viel ich aus dem gesammelten Material urtheilen kann, seine Geltung. Dies nahm auch schon Hr. Nadejdine

<sup>1)</sup> Kosmos. Lwów. 1881, 498, diese Berichte XV, 461.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2460.

für die Propylalkohole wahr, und werde ich es im Folgenden durch neue Beispiele bestätigen:

$C_3H_8O$	}	Propylalkohol . . . .	258 <sup>0</sup>	97.4 <sup>0</sup>	Nadejdine
		Isopropylalkohol . . . .	234.6 <sup>0</sup>	84.4 <sup>0</sup>	»
		Differenz	23.4 <sup>0</sup>	13.0 <sup>0</sup>	»
$C_4H_{10}O$	}	Norm. Butylalkohol . . . .	287.1 <sup>0</sup>	117.2 <sup>0</sup>	Pawlewski
		Trimethylcarbinol . . . .	234.9 <sup>0</sup>	83 <sup>0</sup>	»
		Differenz	52.2 <sup>0</sup>	34.2 <sup>0</sup>	»
$C_3H_6O_2$	}	Propionsäure . . . .	339.9 <sup>0</sup>	138.5 <sup>0</sup>	»
		Aethylformiat . . . .	238.6 <sup>0</sup>	55.7 <sup>0</sup>	»
		Differenz	101.3 <sup>0</sup>	82.3 <sup>0</sup>	» u. s. w.

Hieraus erhellt genau, dass die Differenzen zwischen den kritischen und den Siedetemperaturen nicht immer und nicht für alle Isomere gleich sind.

Das Gesetz der Temperaturdifferenzen überträgt Hr. Nadejdine auch auf Polymere, dieser Punkt ist jedoch mit keinem experimentellen Beweise begründet. So viel ich weiss, sind für die Polymeren nur die kritischen Temperaturen für das Acetylen (Ansdell = 37<sup>0</sup>) und das Benzol (Sajotschewsky = 280.6<sup>0</sup>) bestimmt, ich zweifle jedoch, ob man in dieser Richtung beide Körper vergleichen kann, da wir von der Siedetemperatur des Acetylens bei 1 Atmosphäre Druck nicht viel sicheres wissen.

Ich weiss also nicht, auf welchen Thatsachen Hr. Nadejdine sein obiges Gesetz basirt, weil ich nicht zulasse, dass im Amylen, welches zwischen 30—62<sup>0</sup> siedet, solche Polymere wie  $C_5H_{10}$ ,  $C_{10}H_{20}$  . . . sich vorfinden.

Auf dem Gesetze basirend, dass die kritische Temperatur eine Funktion der Siedetemperatur ist,  $T = t + \text{const.}$ , was ich schon bei homologen Estern beobachtete<sup>1)</sup> schreibt H. Nadejdine die Formel für die Siedetemperatur der Homologen  $C_nH_{2n}$

$$t_s = T_k - 156.6.$$

Hr. Nadejdine kommt zu dieser Formel durch experimentelle Daten für Isobutylen und für zwei Amylene. Es scheint mir, dass hier, wie es in der Natur der Methode der HHrn. Nadejdine und Sajotschewsky liegt, die Constante 156.6<sup>0</sup> zu niedrig ist. In meinen Bestimmungen, wo die kritischen Temperaturen der Wirklichkeit näher liegen, beträgt die Constante für einige Kohlenwasserstoffe,  $C_nH_{2n} - 163^0 C$ , wie folgt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 460.

	T	t	(T—t)
Für $C_5H_{10}$ , Amylen . . .	201.0	38	163.0
» $C_8H_{16}$ , Diisobutyl . .	270.8	107.5	163.3
» $C_5H_{12}$ , Isopentan . .	194.8	31	163.8

Ob jedoch die Formel des Hrn. Nadejdine, welche auf dem Isobutylen und den zweien Amylenen fusst, sich auf die normalen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ , wie Aethylen und Propylen, wird verbreiten lassen, ist zweifelhaft, da ich schon für das normale Caprylen und normale Hexan ganz verschiedene Zahlen, als  $163^0$  für die Differenz  $T-t$  erhalten habe.

Lemberg (Lwów), October 1883. Chemisch-Technisches Laboratorium der k. k. polytechn. Hochschule.

#### 478. Francis R. Japp: Ueber Ammoniakderivate des Benzils.<sup>1)</sup>

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. October.)

Im 6. Heft der diesjährigen Berichte 889 veröffentlicht Hr. Zincke einen Aufsatz, worin dieser Forscher die Resultate einer in seinem Laboratorium von Henius ausgeführten Revision der Laurent'schen Arbeit über die Einwirkung von Ammoniak auf Benzil mittheilt, ein Thema, womit ich mich seit einiger Zeit experimentell beschäftige. Seiner Mittheilung entnehme ich folgendes:

»Behält man die von Laurent gewählte Bezeichnung bei, so hat man die folgenden Formeln: Imabenzil,  $C_{42}H_{32}N_2O_4$ , Benzilimid,  $C_{42}H_{32}N_2O_4$ , Benzilam,  $C_{42}H_{32}N_2O_2$ . Mit dem letzteren ist dann auch das von Zinin dargestellte Azobenzil identisch, für welches derselbe die Formel  $C_{21}H_{15}NO$  annimmt.«

Dazu möchte ich nun bemerken, dass ich Anfang dieses Jahres eine experimentelle Untersuchung des Azobenzils veröffentlicht habe<sup>2)</sup>, deren Resultate die Richtigkeit der Formel  $C_{21}H_{15}NO$ , ausser Zweifel setzen. Die obige Formel des Benzilamins wäre also dahin zu modi-

<sup>1)</sup> Diese Mittheilung wurde von mir am 30. April d. J. nach Berlin abgesendet. Erst vor wenigen Tagen, in dem ich mich nach deren Verbleib erkundigte, erfuhr ich, dass dieselbe der Redaktion nicht zugekommen war.

Ich schicke deshalb die verspätete vorläufige Mittheilung in unveränderter Abschrift wieder, da ich inzwischen an einer weiteren experimentellen Bearbeitung des Themas verhindert worden bin. F. R. J.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ., Trans., 1883, p. 12.