

wäre ferner nicht uninteressant, nachzusehen, ob ein Propylpyrrolidin dem Coniin entsprechende Eigenschaften hätte.

Zu diesem Zwecke werden wir das Verhalten von am Stickstoff alkylierten Pyrrolin- und Pyrrol-Derivaten bei höheren Temperaturen studiren.

Rom. Istituto Chimico, 15. Juli 1885.

410. Otto Schumann: Ueber Siedetemperatur und Druck.

(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

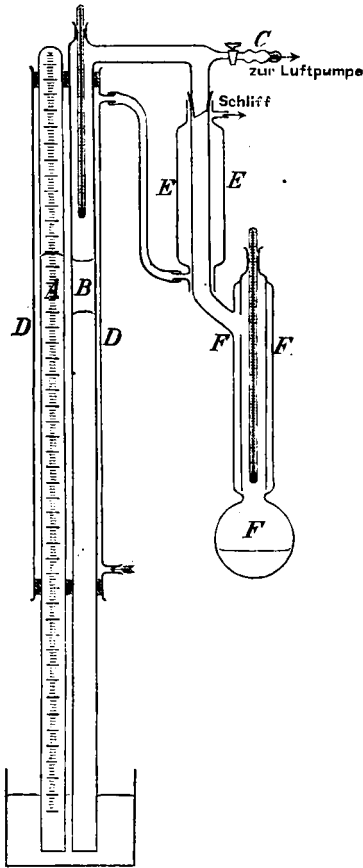
Unter obigem Titel hat Hr. Georg Kahlbaum vor Kurzem eine Schrift¹⁾ veröffentlicht, deren Hauptresultat die Nichtübereinstimmung der statischen und dynamischen Methode zur Ermittlung der Tension eines Dampfes ist. Die beiden Methoden bestehen bekanntlich darin, dass einmal der Druck eines Dampfes über seiner Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen gemessen wird, oder dass die Siedetemperatur der Flüssigkeit bei verschiedenen Drucken bestimmt wird. Die früheren Ansichten gingen wohl sämmtlich dahin, dass eine Verschiedenheit in den Resultaten beider Methoden nicht bestehe. Es schien mir deshalb wichtig für die Wissenschaft, wenn auch von anderer Seite die Versuche Kahlbaum's wiederholt würden. Ich habe diese Wiederholung für normale Buttersäure mit einem Apparate ausgeführt, der mir jeden Zweifel an der Richtigkeit der Kahlbaum'schen Beobachtungen zu heben scheint.

Die normale Buttersäure wurde zunächst einer Reinigung unterworfen. Die mit Wasser verdünnte Säure wurde mit kohlensaurem Kalk behandelt und der auf diese Weise erhaltene buttersaure Kalk mehrmals umkrystallisirt und dann die Buttersäure mit Salzsäure ausgeschieden. Die grösste Menge Wasser entfernte ich durch Chlorcalcium und die Salzsäure durch Destillation mit bei 132° getrocknetem buttersaurem Kalk. Die letzte Entwässerung geschah mit Phosphorsäure anhydrid. Die dann mittelst Linnemann'schem Aufsatz fractionirte Säure siedete bei 195,5—160° (uncorr., Bar. etwa 730).

Den von mir benutzten Apparat wird die nachstehende Skizze erläutern. *A* ist ein Barometer, *B* ein Rohr von gleichem Durchmesser (1.5 cm) mit oben eingekittetem Thermometer. Das Rohr war

¹⁾ Leipzig bei Barth, 1885.

oben mit einem Hahn (C) versehen und zweimal rechtwinklig umgebogen. Beide Röhren A und B gingen durch ein Kühlrohr D und endeten in einer Quecksilberwanne.



Das umgebogene Ende des Rohres B ging senkrecht abwärts durch einen Kühler E, welcher auf derselben Temperatur erhalten wurde, wie diejenige bei D, und dann in den mit doppelten Wänden versehenen Destillirapparat F. In denselben war ein zweites Thermometer eingekittet.

Der Apparat wurde ausgepumpt auf 0.1 mm Druck und der Hahn C geschlossen. Jetzt wurde von unten durch das Quecksilber ausgekochte, heisse Buttersäure in das Rohr B gebracht. Ein Theil derselben wurde durch Heben des Quecksilbers nach F getrieben. Es war also auf diese Weise ein Apparat hergestellt, welcher zu gleicher Zeit nach beiden Methoden beobachten liess.

Die Tension ergab sich bei 15.8° zu 6.5 mm (Landolt fand bei 15.0° eine Tension von 6.2 mm). Jetzt wurde die Flüssigkeit im Kolben F erhitzt. — Zur Vermeidung einer Ueberhitzung derselben war eine Platinspirale hineingebracht worden. — Die Temperatur stieg auf 84° Zu gleicher

Zeit änderte sich aber auch der Druck im Apparat und zwar stieg derselbe bis auf 36 mm, während die Temperatur des Dampfes in B keine Aenderung erlitt. Nach Kahlbaum entspräche dem Drucke 36 mm eine Siedetemperatur von 83.7°. Es ist dies also eine Uebereinstimmung, wie sie nicht besser erwartet werden kann.

Es geht hieraus also hervor, dass in der That zum Sieden eine höhere Temperatur erforderlich ist, als diejenige sein würde, welche dem Drucke des auf der Flüssigkeit ruhenden, gesättigten Dampfes entspricht. Der Dampf tritt deshalb überhitzt aus der Flüssigkeit aus, kann sich dann nicht so schnell verdichten, als dem herrschenden Druck entspricht, und bleibt deshalb eine Zeit lang überhitzt, bis er allmählich mit der Entfernung vom Siedegefäss durch Wärmeverlust

in den gewöhnlichen Zustand übergeht. Es muss mithin die Temperatur des Dampfes mit der Entfernung vom Siedegefäss abnehmen, trotzdem sein Druck keine Aenderung erleidet¹⁾. Für künftige Versuche wird deshalb ausser der möglichst dicht über der Flüssigkeit zu nehmenden Temperatur des Dampfes auch die der Flüssigkeit zu messen sein.

Was nun die Ursache dieser Ueberhitzung des Dampfes anbelangt, so scheint mir die Thatsache, dass schon an den Stellen des Apparates eine Verdichtung eintritt, an welchen noch eine bei Weitem höhere Temperatur herrscht, als dem Drucke entspricht, die Annahme zu bestätigen, dass man es hier nicht mit einer Ueberhitzung der Flüssigkeit zu thun hat, wie man sie so häufig, besonders bei schwer siedenden Flüssigkeiten, beobachtet. Es scheint mir vielmehr hieraus zu folgen, dass zum Sieden, wenigstens unter geringem Druck, die beobachtete höhere Temperatur unter allen Umständen erforderlich ist. Weitere Speculationen über die Ursache der Erscheinung halte ich, solange keine neuen Experimentaluntersuchungen vorliegen, für verfrüht.

Was den sonstigen Inhalt der Arbeit des Hrn. Kahlbaum anbelangt, so möchte ich mich in Bezug auf die von ihm berechneten specifischen Remissionen vollständig der Ansicht des Hrn. Alex Naumann anschliessen. Ich habe die von Letzterem verlangten Differentialquotienten oder, was dasselbe ist, die Curventangenten schon in meiner, von Hrn. Kahlbaum übersehenen Arbeit (Wied. Ann. 12, S. 40) aus den Curvengleichungen berechnet (S. 55—57) und aus denselben folgende Schlüsse gezogen. Die Tangenten nehmen mit steigendem Molekulargewichte für gleiche Drucke ab²⁾, sowohl bei niederm als bei höherem Druck, d. h. die Siedecurven werden flacher. Für die isomeren Ester erscheinen die Tangenten nicht gleich untereinander. Es ist mithin für sie das Dalton'sche Gesetz ungültig, ebenso das A — a Winkelmann's (Wied. Ann. 1, S. 430) nicht gleich Null³⁾. Die Grösse der Richtungsänderung⁴⁾ nimmt ebenfalls mit dem Molekulargewichte ab und zwar für ein constantes Steigen des Molekulargewichtes nicht um eine constante Grösse, ebenso auch nicht proportional demselben. Es findet vielmehr eine stärkere Abnahme statt, als dies aus dem Molekulargewicht allein sich ergeben würde. Für die isomeren homologen Ester scheinen die Differenzen

1) Möglicher Weise kann diese Thatsache auch auf die übliche Bestimmung des Siedepunktes von nicht zu unterschätzendem Einfluss sein.

2) Kahlbaum, S. 115.

3) *ibid.*, S. 116.

4) Entsprechend Kahlbaum's Aenderung der specifischen Remission.

der Tangenten constant zu sein. Die grössere Verflachung ihrer Siedecurven findet für sie mit steigendem Molekulargewicht der Säure statt. Es wirkt also eine Vergrösserung des Letzteren bei gleichzeitiger Erniedrigung des Alkohols um dieselbe Grösse, in der gleichen Richtung, wie eine Vergrösserung des Molekulargewichts der ganzen Verbindung. Die Curven der Isoverbindungen erscheinen steiler als die der ihnen isomeren normalen Ester. Eine gleiche Regelmässigkeit findet sich auch bei den Säuren.

Da also aus meinen Beobachtungen hervorgeht, dass die Säure einen grösseren Einfluss auf den Verlauf der Siedecurven eines Esters hat, als der Alkohol, so kann auch die Kahlbaum'sche Regel (S. 110), dass der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 immer die gleiche Aenderung der specifischen Remission entspräche, eine nur sehr angenäherte Gültigkeit beanspruchen. In Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen dagegen findet er die Winkelmann'sche Behauptung bestätigt, dass die Siedepunktdifferenz bei homologen Reihen mit dem Drucke zunimmt (S. 115), ferner, dass das $A - a$ Winkelmann's nicht gleich einer Constanten ist (S. 116; Wied. Ann. 12, S. 53) und dass der Dühring'sche specifische Factor nicht existirt (S. 117) (Wied. Ann. 12, S. 63 und 64).

Tübingen, chem. Hauptlaboratorium.

411. J. H. van't Hoff: Ueber das Eintreten der kritischen Erscheinungen bei chemischer Zersetzung.

(Eingegangen am 18. Juli: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es giebt bekanntlich eine Reihe von chemischen Zersetzungserscheinungen, wie z. B. die Spaltung des Ammoniumcarbaminats ($\text{CO}_2\text{N}_2\text{H}_6$) in Kohlendioxyd und Ammoniak, welche mit der physikalischen Erscheinung des Verdampfens eine tiefgehende Analogie zeigen. In erster Linie findet auch bei der in Betracht kommenden chemischen Umwandlung, wenn auch aus anderen Gründen, Dampfbildung und Condensirbarkeit des gebildeten Dampfes statt; zweitens tritt auch da Gleichgewicht ein zwischen dem sich zersetzenden Körper und seinen gasigen Zersetzungsproducten, falls nur das Ganze in einem abgeschlossenen Raum befindlich ist; drittens ist in beiden Fällen dieser Gleichgewichtszustand durch eine Maximaltension des gasigen Theiles bestimmt; und schliesslich ist die Abänderung dieser Tension mit der Temperatur in beiden Fällen durch dasselbe thermodynamische