

Nach dem Eindampfen, Ansäuern mit Salzsäure und mehrmaligem Extrahiren mit Aether wurde eine ölige Säure erhalten, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zum Theil erstarrte.

Die Krystalle wurden durch Ausbreiten auf einem Thonteller von der Mutterlauge befreit, und konnten dann durch Auswaschen mit kleinen Quantitäten von Aether farblos erhalten werden. Zur weiteren Reinigung wurden sie in wenig Wasser gelöst, aus welcher Lösung die Säure beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum in farblosen, bei 132—134° schmelzenden Nadeln auskrystallisirte. Prof. Conrad hatte die Güte, mir ein schönes Präparat seiner bei 137° schmelzenden Trimethylendicarbonsäure (1. 2) zu übersenden, und ein Vergleich dieser Säure mit der von mir erhaltenen zeigte, dass diese beiden Säuren in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit einander besitzen. Beide geben beim Erwärmen mit Resorcin und Schwefelsäure die Fluoresceinreaction in prachtvollster Weise.

Leider ist die Ausbeute an dieser Säure aus dem Propantetracarbonsäureäther so gering, dass es bis jetzt nicht möglich war, die Identität derselben mit der Trimethylendicarbonsäure (1. 2) festzustellen. Eine Analyse des Silbersalzes gab indessen die folgenden mit der

Formel $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CH} \cdots \text{COO Ag} \\ \text{CH} \cdots \text{COO Ag} \end{cases}$ annähernd übereinstimmenden Zahlen.

Berechnet	Gefunden
Ag 62.79	62.25 pCt.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

223. V. v. Richter: Ueber den sogenannten kritischen Druck der festen Substanzen.

(Eingegangen am 24. April.)

Die nachstehenden Darlegungen beanspruchen nicht etwas völlig neues zu bringen; sie dürften aber geeignet sein zur Verdeutlichung der Erscheinung der Nichtschmelzbarkeit beizutragen.

Bekanntlich vermögen schmelzbare, feste Körper, wie das von Lothar Meyer am Jod nachgewiesen wurde, beim Erhitzen nicht mehr zu schmelzen, wenn sie sich unter einem gewissen geringeren Druck befinden. Carnelley, der diese Erscheinung auch am Eisen nachwies, hat die Ansicht ausgesprochen, dass dieselbe durch ein besonderes Naturgesetz bedingt sei; er bezeichnete den zur Schmelzung nöthigen Minimaldruck als »kritischen Druck« und definirte denselben

als denjenigen äusseren Druck »unterhalb dessen keine Wärmezufuhr im Stande ist, die Substanz zu schmelzen«¹⁾.

Nach O. Pettersson ist der kritische Druck einer Substanz derjenige äussere Druck, »bei welchem der Kochpunkt der flüssigen Substanz mit dem Schmelzpunkt des festen Stoffes zusammenfällt«²⁾.

Es dürfte wohl meist schwer fallen, aus diesen Definitionen sich eine klare Vorstellung über die Bedingungen und Ursachen der Erscheinung des Nichtschmelzens zu bilden. Eine solche ergibt sich aus folgender Betrachtung. Eine Flüssigkeit kann als solche nur bestehen, wenn der auf ihr lastende Druck grösser ist als die Spannkraft ihrer Dämpfe bei der gegebenen Temperatur; ist der Druck kleiner, so besteht die Substanz nur in Dampfform. Befindet sich nun ein schmelzbarer, fester Körper unter einem geringeren Druck als demjenigen, welcher der Dampftension bei der Schmelztemperatur entspricht, so kann derselbe beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern muss direct in den gasförmigen Zustand übergehen.

Die Erscheinung des directen Verdampfens eines festen Körpers, ohne dass er zuvor schmilzt, tritt also dann ein, wenn der auf ihm lastende Druck kleiner ist als seine Dampftension bei der Schmelztemperatur. Der sogenannte kritische Druck entspricht mithin dieser Dampftension, welche als die Schmelzpunktension bezeichnet werden kann. Da nun der Ausdruck kritischer Druck schon eine bestimmte Bedeutung besitzt, indem er nach Andrews und van der Waals den der kritischen Temperatur entsprechenden Druck bezeichnet, so ist es angezeigt, denselben Ausdruck nicht noch für eine ganz andere Erscheinungsart anzuwenden. Vielmehr dürfte der sogenannte kritische Druck von Carnelley einfach als die Schmelzpunktension einer Substanz zu bezeichnen sein.

Wenn die Schmelzpunktension einer Substanz grösser ist als der gewöhnliche Atmosphärendruck, so ist dieselbe nur unter erhöhtem Druck schmelzbar. Solche Substanzen sind Arsen, Arsenrioxyd, Perchloräthan; ferner auch Kohlendioxyd. Die Dampftension des Kohlendioxydes beträgt bei seiner Schmelztemperatur (-65°) gegen 3 Atmosphären; feste Kohlensäure kann mithin unter einem geringeren Druck nicht flüssig werden, sondern muss direct in den gasförmigen Zustand übergehen. Es erklärt sich hieraus ferner die häufig befremdende Erscheinung, dass flüssige Kohlensäure beim Austritt aus einem sie enthaltenden Gefässe sogleich fest oder gasförmig wird. Gewöhnlich heisst es, dass durch die rasche Verdampfung der flüssigen Kohlensäure soviel Wärme entzogen wird, dass sie erstarrt; die wahre Ursache

¹⁾ Vergl. diese Berichte XIII, 1833.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2143.

des sofortigen völligen Erstarrens liegt aber in der Verminderung des Druckes unter die Schmelzpunkttension.

Bei denjenigen Substanzen, deren Schmelzpunkttension kleiner ist als der Atmosphärendruck, kann die Erscheinung der Nichtschmelzbarkeit durch Verminderung des Druckes unter ihre Schmelzpunkttension hervorgerufen werden. Die Tension des Wassers oder Eises bei 0° beträgt 4.6 mm; mithin ist Eis, wie das Carnelley gezeigt hat, unter einem geringeren Druck nicht schmelzbar. Ebenso ist auch für alle anderen Substanzen der Maximaldruck durch die Schmelzpunkttension gegeben. So beträgt nach Regnault die Tension des Benzols bei 5° (seiner Schmelztemperatur) 35.6 mm; mithin kann festes Benzol unterhalb dieses Druckes auch beim raschesten Erhitzen nicht schmelzen. Der Versuch bestätigte völlig diesen Schluss. Da derselbe wegen der geringeren Evacuierung sich leichter ausführen lässt als beim Eisen, da ferner das Benzol in Folge seiner weit geringeren Schmelzwärme sonst rasch schmilzt, so ist dieser Versuch besonders zur Demonstration der Erscheinung der Nichtschmelzbarkeit geeignet. Zur Ausführung desselben nimmt man eine starkwandige, am unteren Ende zugeschmolzene, kurze Glasröhre, die mittelst einer seitlich angeschmolzenen Zweigröhre mit der Wasserluftpumpe verbunden ist. In die Röhre giesst man einige Kubikcentimeter Benzol, schliesst die obere Oeffnung derselben mit einem ein Thermometer haltenden Kork, bringt das Benzol zum Erstarren und evacuirt die Röhre mittelst der Wasserluftpumpe. So lange die Verdünnung unterhalb 35.6 mm Quecksilberdruck gehalten wird, gelingt es nicht durch Erwärmen das feste Benzol zu schmelzen. Bei sehr starkem Erhitzen des Glasrohres mit der Gasflamme tritt gewöhnlich Schmelzung ein; alsdann ist aber gleichzeitig auch der Druck über 35.6 mm gestiegen. Um das zu vermeiden, schaltet man zwischen die evacuierende Röhre und die Wasserluftpumpe ein Vacuumreservoir ein, bestehend aus einer tubulirten Glaskugel von etwa 300 ccm Inhalt, welche von aussen mit Eis gekühlt wird. Mittelst dieser Vorrichtung lässt sich die durch die Schmelzpunkttension bedingte Nichtschmelzbarkeit des Benzols in anschaulichster Weise als Vorlesungsversuch demonstrieren.

Eine andere von Carnelley angeregte Frage betrifft die Temperatur, bis zu welcher ein fester Körper erhitzt werden kann, ohne zu schmelzen. Alle Versuche haben, entgegen der ersten Annahme, ergeben, dass es nicht möglich ist, auch bei Drucken unterhalb der Schmelzpunkttension den festen Körper über seine Schmelztemperatur zu erhitzen¹⁾. Dagegen hält es O. Pettersson immerhin für theoretisch möglich, das z. B. Eis eine höhere Temperatur wie 0° annehmen

¹⁾ Vergl. Carnelley, Journ. chem. soc. 1882, 322.

könne¹⁾. Es scheint mir, dass der Grund, weshalb es nicht gelingt, einen festen Körper über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, häufig nicht präcis genug hervorgehoben wird. Derselbe liegt darin, dass, wie bei Flüssigkeiten, so auch bei festen Körpern, einer jeden Temperatur eine bestimmte Dampftension entspricht, und umgekehrt einem gegebenen Druck eine bestimmte Temperatur entspricht, über welche der Körper nicht erhitzt werden kann. So wurden beim Quecksilberchlorid HgCl_2 , mit der Schmelzpunkttension von 420 mm, folgende correspondirende Drucke und Temperaturen gefunden: bei 20 mm 200°, bei 130 mm 240°, bei 250 mm 265°, bei 370 mm 270°. Ebenso für Jod, dessen Schmelzpunkttension gegen 90 mm beträgt: bei 20 mm 85°, bei 30 mm 90°, bei 75 mm 110°. Diese Zahlen sind nur angenäherte und sollen nur zeigen, dass jedem Drucke eine bestimmte Temperatur entspricht. Mithin können feste Körper bei niederen Drucken nicht einmal bis zum Schmelzpunkt erhitzt werden, sondern nur bis zu der Temperatur, welche der gegebenen Dampfspannung entspricht.

224. V. v. Richter: Ueber die Einwirkung von Chromylchlorid auf Nitrotoluol. Darstellung von Paranitrobenzaldehyd.

(Eingegangen am 24. April.)

In meiner früheren Mittheilung berichtete ich über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol²⁾. Die grosse Leichtigkeit, mit welcher nach der Reaction von Etard Aldehyde gebildet werden, liess es angezeigt sein, Versuche zur Darstellung von Ortho- und Paranitrobenzaldehyd aus den entsprechenden Nitrotoluolen anzustellen, da ein praktisches Verfahren zur Gewinnung dieser Körper ein grosses Interesse gewährt, indem bekanntlich der erstere Körper nach Baeyer und Drewsen zur Darstellung von Indigo, der Paranitrobenzaldehyd aber nach O. Fischer zur Gewinnung von Rosanilinen und namentlich von Hexamethylrosanilin geeignet ist.

Die Einwirkung von Chromylchlorid auf Nitrotoluol ist schon von Etard untersucht worden; er erhielt aber hierbei ganz andere Resultate, als bei den homologen Benzolen.

Während die letzteren in Aldehyde umgewandelt werden, gewann Etard aus gewöhnlichem Nitrotoluol (dem Gemenge der Isomeren) nach

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1372.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1931.