

**187. Mejer Wildermann: Die Siedetemperaturcurven
der Körper sind eine Function ihrer chemischen Natur.
Einfache Regel zur Bestimmung der Siedepunkte organischer
Körper bei vermindertem Druck.**

(Eingegangen am 1. Mai.)

Die Beziehung zwischen Druck und Siedetemperatur ist wiederholt Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen, und es sind sowohl verschiedene Interpolationsformeln aufgestellt worden, welche die Berechnung der Siedepunkte bei verschiedenen Drucken einzelner Körper ermöglichen sollten — ich nenne hier nur die Formeln von Schmidt, Ure, Dalton, Anzberger, Preny, Bloh, Laplace, Poisser, Regnault, Magny u. a. — als auch wurde der Versuch gemacht, eine allgemeine Formel für die Beziehung zwischen Druck und Siedetemperatur aller Körper oder wenigstens einer Reihe von Körpern aufzustellen; in älterer Zeit machte einen solchen Versuch Dalton, in neuerer Zeit Dühning, Landolt, Young und Ramsay u. a. Letztere Arbeiten werde ich an geeigneter Stelle einer Kritik unterziehen, jetzt aber theile ich die Ergebnisse mit, zu welchen ich auf Grund einer Discussion der zahlreichen Siedepunktbestimmungen bei verschiedenen Drucken, welche von Regnault, Schumann, Anschütz und andern ausgeführt wurden, gelangt bin. Um zu sehen, ob die Beziehung zwischen Druck und Siedetemperaturcurven der Körper mit der chemischen Natur der letzteren in Zusammenhang steht, stellte ich etwa 20 verschiedene homologe Reihen zusammen und kam zu dem Resultate, dass innerhalb ziemlich weiter Druckgrenzen, wie 1500 mm und 50 mm, 760 mm und 12 mm das Verhältniss der absoluten Siedetemperatur bei M mm Druck zu der bei N mm Druck bei allen Gliedern der homologen Reihen nahezu eine und dieselbe Grösse ist.

(Siehe Tabelle auf Seite 1255—1257.)

Wie sich aus dieser kurzen Zusammenstellung ergibt, weichen die für jeden Körper zwischen 1300 mm und 12 mm bzw. 200 mm berechneten D nur um 1 bis $\frac{3}{1000}$ vom mittleren Werthe der ganzen homologen Reihe D_1 ab. Der Unterschied des berechneten Siedepunktes eines Körpers für einen beliebigen Druck von N mm wird daher von dem wirklich beobachteten nur um einen Bruchtheil eines Grades abweichen, also innerhalb der überhaupt bei Siedepunkts-

Ich führe hier einige Beispiele auf:

	Absoluter Siedepunkt bei $M_{mm} = a^0$	Absoluter Siedepunkt bei $N_{mm} = b^0$	$\frac{a}{b} = D$	Durchschnittswerte von $D = D_1$	Abweichung der Werte D und D_1	Der berechnete Siedepunkt für a aus der Formel $a = b \cdot D_1$	
1. Methylalkohol Aethylalkohol	Reg- nallt	$M = 13^{mm}$ 263	$N = 760^{mm}$ 339	0.7755	-0.0011	262.63	
		273	351	0.7777	+0.0011	273.37	
	Methylalkohol Aethylalkohol	M	$M = 116^{mm}$ 298	$N = 760^{mm}$ 339	0.8790	-0.0005	298.15
			310.2	351	0.8800	+0.0005	310.05
2. Propionsäure <i>n</i> -Buttersäure Isobuttersäure Isovaleriansäure <i>n</i> -Capronsäure	An- schütz	$M = 12^{mm}$ 319.2	$N = 760^{mm}$ 412.4	0.774	-0.0011	319.65	
		338.8	436	0.777	+0.0019	337.94	
	An- schütz	331.2	425	0.779	+0.0041	329.41	
		346.6	446.7	0.776	+0.0009	346.23	
		368.2	478	0.7702	-0.0049	370.04	
3. Maleinsäureanhydrid Citronsäureanhydrid	An- schütz	$M = 12^{mm}$ 355.4	$N = 760^{mm}$ 475	0.7482	-0.0010	355.87	
		365.4	487	0.7502	+0.0010	365.06	
	An- schütz	299.6	402.5	0.7443	+0.0005	299.38	
		307.8	414	0.7436	-0.002	307.93	
4. Aethylenbromid Propylenbromid Trimethylenbromid Dasselbe habe ich gefunden für Isoamylenbromid.	An- schütz	325.8	438	0.7436	-0.002	325.78	

Vollkommen gut übereinstimmende Resultate geben auch die Siedepunktbestimmungen von Krafft und Nördlinger über die höheren Fettsäuren.

5. Schumann's Untersuchungen der Ester bei 1300mm und 200 mm.

	D = bei						
	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure	Valeriansäure	
Methyl	0.85504 Abw. von D ₁ = +0.0004	0.8567 +0.0007	0.8559 +0.0009	0.8552 +0.0002	0.8550	0.8562	
Aethyl	0.842 -0.0008	0.8559 +0.0009	0.8558 +0.0008	0.8546 -0.0004	0.8553 +0.0003	0.8543 -0.0007	
Propyl	0.8564 +0.0014	0.8569 +0.0019	0.8563 +0.0013	0.8568 +0.0018	0.8564 +0.0014	0.8562 +0.0012	Mittlere D ₁ = 8550.
Isobutyl	0.8549 -0.0001	0.8553 +0.0003	0.8560 +0.001	0.8558 +0.0008	0.8547 -0.0003	0.8558 +0.0008	
Amyl	0.8548 -0.0002	—	0.8584 +0.0034?	0.8565 +0.0015	0.8552 +0.0002	—	

Ich bringe noch einige Beispiele aus den Untersuchungen von Schumann:

Propionsaures Aethyl, valeriansaures Isobutyl haben für 66 mm und 1300 mm fast dieselbe Constante: 0.7909 und 0.7920; essigsaures Aethyl, propionsaures Aethyl, valeriansaures Isobutyl haben für 52 mm und 1300 mm: 0.7786, 0.7806, 0.7767 u. s. w.

	a	b	$\frac{a}{b} = D$	D_1	Abweichungen von D_1	Berechnet a
6. Maleinsäuremethyläther	363.4	478	0.7603		+0.0012	362.84
Maleinsäureäthyläther	376.8	498	0.7570		-0.0021	376.44
Mesaconsäurenaphthyläther	362.8	478	0.7590	0.7591	-0.0001	362.8
Mesaconsäureäthyläther	381.8	502	0.7607		+0.0016	381.07
Citraconsäuremethyläther	368.6	483	0.7623		+0.0032	367.02
Citraconsäureäthyläther	379.8	504	0.7551		-0.0004	382.58
Anschütz						
für 12 und 760mm						
			D_1			
7. Benzoësäuremethyläther	0.7489			+0.0016		
Benzoësäureäthyläther	0.7463			-0.0010		
Benzoësäure - n - propyläther	0.7450		0.7473	-0.0023		Anschütz
Benzoësäureisobutyläther	0.7490			+0.0017		
Anschütz						
8.	Kresole	Nitrotoluole	Toluidine			
o	0.7685	0.7472	0.7621			
p	0.7682	0.7488	0.7590			Anschütz
m	0.7582	—	0.7503			

bestimmungen möglichen Genauigkeitsgrenzen. Für die Glieder der homologen Reihe gilt also mit grosser Annäherung die Formel:

$$\frac{T_{ap}}{T_{aP}} = \frac{T_{bp}}{T_{bP}} = \frac{T_{cp}}{T_{cP}} = D_1 \text{ (I),}$$

wo a, b, c verschiedene Glieder der homologen Reihe, p und P niederer und höherer Druck.

Aus dieser Formel lässt sich folgendes ableiten:

1. $T_{ap} = T_{aP} \cdot D_1 = T_{aP} \cdot \frac{T_{bp}}{T_{bP}}$ (II), d. h. die absolute Siedetemperatur eines Körpers bei beliebigem niederem Druck p ist gleich seiner absoluten Siedetemperatur bei höherem Druck P multiplicirt mit D_1 bezw. mit dem aus einem anderen Gliede derselben homologen Reihe berechneten Verhältniss $\frac{T_{bp}}{T_{bP}}$.

Auch ist $T_{aP} = T_{ap} : D_1 = T_{ap} : \frac{T_{bp}}{T_{bP}}$ (III), d. h. der Siedepunkt eines Körpers bei höherem Druck P ist gleich seinem Siedepunkte bei niederem Drucke p dividirt durch D_1 .

2. $T_{ap} : T_{bp} = T_{aP} : T_{bP}$ (IV), d. h. das Verhältniss der absoluten Siedetemperaturen zweier Körper derselben homologen Reihe ist bei allen Drucken (zwischen 12 mm und 2 Atm.) fast ein und dasselbe.

3. Ist der Siedepunkt eines Gliedes z. B. bei 760 mm um N^0 höher oder niedriger als der Siedepunkt eines anderen Gliedes derselben homologen Reihe, so wird er bei einem anderen Druck höher oder niedriger sein um N^0 multiplicirt mit D_1

$$\frac{T_{ap}}{T_{aP}} = \frac{T_{ap+x}}{T_{aP+n}} = D_1; x = n D_1 \text{ (V).}$$

4. $\frac{T_{aP} - T_{ap}}{T_{bP} - T_{bp}} = \frac{T_{ap}}{T_{aP}} = \frac{T_{bp}}{T_{bP}}$ (VI), d. h. der Temperaturabstand zweier Siedepunkte eines Gliedes bei beliebigen zwei Drucken verhält sich zu dem Temperaturabstand eines anderen Gliedes wie die absoluten Siedetemperaturen dieser Glieder bei beliebigem M mm Druck.

Sehen wir uns die Tabellen näher an, so ergibt sich, dass die obigen Formeln mit grosser Annäherung angewendet werden können in der Fettreihe bei den Gliedern derselben homologen Reihe; ferner bei isomeren Körpern, welche in Bezug auf ihre Constitution keine zu weitgehenden Unterschiede erkennen lassen, also bei den isomeren Säuren, Alkoholen, Estern etc. Dagegen ergibt es sich, dass, wenn ein Ester mit der isomeren Säure zusammengestellt wird, bedeutende Abweichungen stattfinden, so dass es scheint, dass auch die Gruppierung der einzelnen Atome von Einfluss ist, und dass, wenn durch die

Isomerie ein ganz verschiedener Charakter der chemischen Verbindung aufgeprägt wird, die Formeln zur Berechnung der Siedepunkte nicht mehr zulässig sind. In der aromatischen Reihe hat die Formel ihre Geltung bei allen den Homologen, bei welchen die Homologie durch den Eintritt einer CH_2 -Gruppe in die Seitenkette veranlasst wird. Ferner haben auch die Ortho- und Para-Substitutionsproducte fast die gleichen Constanten, während bei der Metareihe erhebliche Abweichungen zu constatiren sind.

Bekanntlich sind die Siedepunkte der Elemente bei gewöhnlichem Druck verschieden, und zwar wie Mendelejew und Lothar Meyer gezeigt haben, eine Function der Atomgewichte. Was für die Elemente gilt, musste sich auch in den Verbindungen der Elemente äussern, und so hat die Chemie, besonders die organische, an zahllosen Beispielen gezeigt, dass der Siedepunkt einer Verbindung bei gewöhnlichem Druck eine Function der Zahl und Art der Atome und ihrer Verkettung im Moleküle ist. Was aber für 760 mm gilt, muss auch für andere Drucke gelten, denn 760 mm ist nur ein zufällig gewählter Druck. Es konnte sich dabei erweisen, dass der Siedepunkt bei allen Drucken dieselbe Function der Zahl und Art der Atome ist, d. h. dass das Verhältniss der Siedetemperaturen (absoluten) zweier Körper bei allen Drucken dasselbe ist. Das ist aber nicht der Fall, die Veränderlichkeit der Siedepunkte der Elemente sowie der Verbindungen ist nicht dieselbe, denn $\frac{T_{1500\text{ mm}}}{T_{50\text{ mm}}}$ ist für $\text{O} = 1.263$ (?), $\text{S} = 1.304$, $\text{Hg} = 1.32$, $\text{ClNH}_4 = 1.33$, $\text{S}_2\text{C} = 1.346$, $\text{CCl}_4 = 1.33$, $\text{H}_2\text{O} = 1.263$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = 1.334$, $\text{CH}_3\text{OH} = 1.265$ etc. Da die Zahlenwerthe der Elemente nicht weniger von einander abweichen, als die Zahlenwerthe der Verbindungen der Elemente, so stossen wir natürlich auf den Gedanken: ist die Veränderlichkeit des Siedepunktes eines Moleküls nicht eine Resultante der Veränderlichkeit der Siedepunkte der dasselbe zusammensetzenden Atome?

Die organische Chemie giebt uns am besten die Möglichkeit, diese Frage im einen oder anderen Sinne zu beantworten. Es ergiebt sich nämlich, dass $\frac{T_{12\text{ mm}}}{T_{760\text{ mm}}}$ für alle Glieder derselben homologen Reihe, für alle Isomere desselben Gliedes, für die Glieder der homologen Reihe der Seitenkette in der aromatischen Verbindung, mit einem Worte, für Körper, welche durch die gleiche Art und Constitution der Atome sich chemisch gleich verhalten, fast denselben Zahlenwerth ausmacht, die Abweichungen der Zahlenwerthe von einander höchstens 1 bis $\frac{3}{1000}$ betragen, dagegen werden die Abweichungen der Zahlenwerthe für $\frac{T_{12\text{ mm}}}{T_{760\text{ mm}}}$ von einander desto grösser, je mehr die Körper sich in chemischer Hinsicht verschieden verhalten; so zeigen ver-

schiedene homologe Reihen bedeutende Abweichungen ihrer mittleren Zahlenwerthe von einander, so ist $\frac{T_{12\text{ mm}}}{T_{760\text{ mm}}}$ für die einbasischen Säuren = 0.7751, für die Dichloressigsäureester = 0.752, für die Ester der zweibasischen Säuren = 0.7618 — 0.7638, für die Reihe $C_n H_{2n} Br_2$ = 0.7438, für die Ester der Benzoësäure = 0.7473 u. s. w. Es ergibt sich so mit voller Klarheit, dass die Veränderlichkeit des Siedepunktes eines Körpers bei der Veränderlichkeit des Druckes (bei const. Volum) in innigem Zusammenhange mit der chemischen Natur seiner Elemente, mit der Art und Zahl der Atome und ihrer Verkettung in Moleküle ist, also eine Function seiner chemischen Natur ist. Hier liegt vor uns ein neues und grosses Gebiet zur weiteren Forschung. Es fehlt uns leider jetzt noch an genauen und vielseitigen Siedepunktsbestimmungen, um z. B. die Wirkung der einfachen und doppelten Bindungen u. s. w. auf den Verlauf der Siedetemperaturcurven der Körper zu bestimmen.

Indem ich die Zahlenwerthe für $\frac{T_{12\text{ mm}}}{T_{760\text{ mm}}}$ von mehr als 150 Körpern, organischen und anorganischen berechnet habe, bekam ich immer eine Zahl, die zwischen 0.73 und 0.79 sich befand, mehr als 140 Körper befanden sich zwischen 0.74 und 0.78. Das Ergebniss scheint von theoretischem Werthe zu sein, denn es weist darauf hin, dass die Siedetemperaturcurven aller Körper mehr oder weniger parallel laufen.

Ich finde es hier für passend, auf Grund meiner Arbeit die Formeln von Dalton, Dühring u. a., welche die Letzteren als gesetzlichen Ausdruck für die Beziehung zwischen Druck und Temperatur aller Körper aufstellten, einer kurzen Kritik zu unterziehen.

Schon im Jahre 1801 glaubte Dalton aus den einzelnen Versuchen, die er damals über die Dampfspannung einiger Körper angestellt hat, das Gesetz aufstellen zu können, dass die Dämpfe aller Körper bei Temperaturen, welche eine gleiche Anzahl von Graden über oder unter dem Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck liegen, die gleiche Tension haben. Dieses Gesetz von Dalton wurde von vielen hervorragenden Physikern, wie Ure, Dexterez, Faraday und besonders von Regnault (Pogg. Ann. 111, 402) auf das entschiedenste widerlegt, indem sie nachgewiesen haben, dass verschiedene Flüssigkeiten bei Temperaturen, welche eine gleiche Anzahl von Graden vom Siedepunkt bei normalem Drucke differiren, verschiedene Dampftension haben. Im Jahre 1867 versuchte wieder Landolt nachzuweisen, dass, wenn auch das Dalton'sche Gesetz keine allgemeine Geltung hat, es sich doch bestätigt bei der Ameisensäurereihe, also bei Körpern von ähnlicher chemischer und physikalischer Natur. Aus den obigen Tabellen folgt mit voller Klarheit, dass die homologen Reihen einem anderen Verhältnisse

folgen, nämlich, dass die Glieder der homologen Reihen (auch der Ameisensäurereihe) nicht bei gleichen, sondern proportionalen Temperaturabständen gleiche Tension haben. Das Verdienst von Landolt bleibt doch das, dass er der Erste war, der den Siedepunkt eines Körpers in Zusammenhang mit seiner chemischen und physikalischen Natur zu betrachten suchte. Im Jahre 1878 stellte ferner Dühring in seinen »neuen Grundsätzen zur rationalen Physik und Chemie« für alle Körper ein allgemeines Gesetz auf: »von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgend einen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkte gegeben sein mögen, sind bis zu den Siedepunkten für irgend einen anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleich bleibende vielfache von einander«. Die Dühring'sche Formel unterscheidet sich von der meinigen (Formel VI) dadurch, dass ich noch angebe, wie gross die Dühring'sche Constante sein muss, nämlich ist die Constante gleich dem Verhältnisse der absoluten Siedetemperaturen zweier Körper bei beliebigem Druck.

Aus der ganzen obigen Arbeit geht aber mit voller Klarheit hervor, dass nur bei den homologen Reihen (Näheres oben), und auch hier nur in gewissen Druckgrenzen, mit gewisser Annäherung die einfache Formel $\frac{T_{aP} - T_{ap}}{T_{bP} - T_{bp}} = \frac{T_{ap}}{T_{bp}} = a$ angenommen werden kann, dass dagegen für alle Körper eine solche Formel aufzustellen unmöglich ist, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil das Verhältniss der absoluten Siedetemperaturen $\frac{T_{12\text{mm}}}{T_{760\text{mm}}}$ der Körper zwischen den Grenzen 0.73 und 0.79 liegt, was bei der Berechnung einen Unterschied von 20—30° ausmacht; wie ich gezeigt habe, ist die Siedetemperaturcurve aller Körper nicht eine und dieselbe, sondern eine Function der chemischen Natur der letzteren. Das ist das einzige, wirklich gesetzliche Ergebniss aus den vielen Siedepunktbestimmungen, soweit sie bis jetzt ausgeführt wurden. Wir betrachten daher die obigen Formeln für die homologen Reihen nicht als einen gesetzlichen Ausdruck für dieselben, sondern als einen annähernden Ausdruck, welchen man nur dadurch aufstellen konnte, dass bei den Gliedern der homologen Reihe die Verschiedenheit der chemischen Natur nur klein ist. Von unserem Gesichtspunkte aus sind die Aehnlichkeit sowie Verschiedenheit der Siedepunktcurve der Körper gleichmässig dieselbe logische Folge unseres obigen Gesetzes.

Wenn wir die Formeln (I—VI) entwickelt haben, so geschah das nur aus dem Grunde, um gleichzeitig auch practische Regeln für die organische Chemie aufzustellen, aber nicht darum, dass wir den Formeln selbst den mindesten theoretischen Werth beilegen.

Die Formel von Dühring war nicht die letzte. In der neueren Zeit stellten Ramsay und Young für alle Körper eine allgemeine

Formel auf: $R_1 = R + \text{Const. } (t_1 - t)$, wo R_1 und R das Verhältniss der absoluten Siedetemperaturen zweier Körper bei t_1^0 und t^0 ist. Für Chlor- resp. Brom-Benzol nehmen sie die einfache Dühring'sche modificirte Formel $R_1 = R$ an, die mit der meinigen (IV) identisch ist. Ich stellte die obigen Formeln für die homologen Reihen u. a. auf, nicht um die einfachere Ramsay'sche Formel $R_1 = R$ in den engeren Grenzen der homologen Reihen u. s. w. als gesetzlichen Ausdruck nachzuweisen; die Formel selbst, als Formel, hat, wie gesagt, keinen theoretischen Werth. Wo man sie aber als practische, annähernde Regel anwenden kann, folgt nicht aus der Formel selbst, sondern aus meinem oben angegebenen gesetzlichen Zusammenhang zwischen Druck und Siedetemperatur der Körper. Auf Grund des obigen Gesetzes weiss ich a priori, dass ich annehmen kann, dass zwei Glieder derselben Reihe fast dieselben Siedetemperaturcurven haben werden, dass Verbindungen mit Elementen derselben Reihe, wie Chlor, Brom, Jod oder Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium u. s. w. unter sich mehr ähnliche Siedetemperaturcurven haben werden, als die Verbindungen mit Elementen verschiedener Reihen unter sich u. s. w. Während ich den Siedepunkt eines Körpers auf Grund eines anderen, welcher mit ihm derselben chemischen und physikalischen Natur ist, bestimme, glauben Ramsay und Young durch die Einführung einer Berichtigung $\text{Const. } (t_1 - t)$ in die einfachere Formel $R_1 = R$ einen Körper auf Grund eines anderen bestimmen zu können, der mit ihm von verschiedener chemischer Natur ist, und so zu einem gesetzlichen Ausdruck des Zusammenhangs zwischen Druck und Siedetemperatur aller Körper zu gelangen. Oben habe ich schon angegeben, dass meine Formel, also auch die Ramsay'sche, keine Gesetzesformel ist und nur ein privates annäherndes Ergebniss aus dem allgemeinen von mir aufgestellten gesetzlichen Zusammenhang zwischen Siedetemperatur und Druck aller Körper ist. Auch die Formel $R_1 = R + \text{Const. } (t_1 - t)$ ist keine Gesetzformel, wie das Ramsay und Young glauben. Durch die Einführung einer mechanischen Berichtigung, die man bekanntlich verschieden aufstellen kann, gelangt man nicht zu einem gesetzlichen Ausdruck. Die Formel ergiebt sich nicht als eine logische Nothwendigkeit, wie das bei der Formel von van der Waals der Fall ist, sie ist eine Interpolationsformel, und derartige Formeln können von Werth sein, soweit sie unseren practischen Bedürfnissen entsprechen.

Es ergiebt sich aber, dass die Formel von Ramsay und Young $R_1 = R + \text{Const. } (t_1 - t)$ oft zu sogar sehr schlechten Resultaten führt, wenn man die Siedepunkte eines Körpers ausserhalb der bekannten Siedepunkte berechnet. So z. B. geben Ramsay und Young für Aethyl- und Methylalkohol bei 5000 mm Siedepunkte an, die von denen von Regnault nur um einen Bruchtheil eines Grades abweichen.

Berechnet man jetzt den Siedepunkt des Aethylalkohols bei 8300 mm auf Grund des Siedepunktes des Methylalkohols bei 8300 mm (nach Regnault ist der Siedepunkt des Methylalkohols auf circa 20° gestiegen) nach der Formel von Young und Ramsay: $R_1 = R - 0.0001603 (t_1 - t)$, so bekommen wir für Aethylalkohol einen Siedepunkt (bei 8300 mm), welcher von dem von Regnault angegebenen um $9 - 10^{\circ}$ differirt; dagegen, nehmen wir an, dass

$$\frac{T_{\text{CH}_3\text{OH } 5000\text{mm}}}{T_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH } 5000\text{mm}}} = \frac{T_{\text{CH}_3\text{OH } 8300\text{mm}}}{T_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH } 8300\text{mm}}},$$

so bekommt man für Aethylalkohol einen berechneten Siedepunkt, der von dem von Regnault angegebenen nur um 0.49° abweicht. — Ein anderes Beispiel: Schwefelkohlenstoff und Aethylbromid. Bei 5000 mm geben Ramsay und Young für Schwefelkohlenstoff und Aethylbromid Siedepunkte an, die von den Siedepunkten von Regnault nur um einen Bruchtheil eines Grades differiren. Berechnen wir den Siedepunkt von Schwefelkohlenstoff bei 7300 mm auf Grund des Siedepunktes von Aethylbromid bei 7300 mm nach der Formel von Young und Ramsay $R_1 = R + 0.001185 (t_1 - t)$, so bekommen wir für Schwefelkohlenstoff bei 7300 mm einen Siedepunkt, der von dem von Regnault beobachteten um $4 - 5^{\circ}$ differirt. Sollten wir auch hier annehmen wollen, dass $\frac{TS_2C}{TC_2H_5Br}$ bei 5000 mm $= \frac{TS_2C}{TC_2H_5Br}$ bei 7300 mm, so bekommen wir eine Abweichung von Regnault's Zahlen um 0.5° u. s. w. Ferner verliert die Formel fast gänzlich ihren praktischen Werth in der organischen Chemie dadurch, dass sie die Kenntniss zweier Siedepunkte fordert und die Benutzung der anderen in der organischen Chemie existirenden Regeln ausschliesst.

Alle diese Formeln von Dalton, Landolt, Dühring, Ramsay erweisen sich also als Interpolationsformeln, die nicht im Stande sind, den wirklichen Zusammenhang zwischen Druck und Siedetemperatur wiederzugeben.

Ich halte es für nothwendig, hier die Formel von van der Waals besonders zu erwähnen. Während ich hier nachgewiesen habe, dass die Veränderlichkeit des Siedepunktes in ihrer Abhängigkeit vom Druck sich als Function der chemischen Natur der Körper ergibt, stellte van der Waals eine Formel auf, die diese Veränderlichkeit unabhängig von der Natur der Körper angeben soll: $(E + \frac{E}{n^2}) (3n - 1) = 8m$, d. h. drücken wir Druck, Volum und Temperatur in Theilen ihrer kritischen Werthe aus, so stehen die zu gleichen Theilen der kritischen Drucke gehörigen absoluten Siedetemperaturen bei allen Körpern in constantem Verhältniss.

Hier ist wieder kurz zu bemerken, dass die obige Regel für homologe Reihen, Isomere u. a. sich als sehr nützlich für unsere

praktischen Bedürfnisse in der organischen Chemie erweist. Bekanntlich kann nur von einem kleinen Theile der organischen Körper der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck bestimmt werden; bei organischen Körpern mit höherem Kohlenstoffgehalt, sowie bei denjenigen Körpern, die sich schon unterhalb ihres Siedepunktes unter gewöhnlichem atmosphärischem Druck zersetzen, muss der Siedepunkt bei vermindertem Druck ermittelt werden. Es ist daher von Wichtigkeit, eine einfache Regel zu besitzen, welche die Bestimmung der Siedepunkte organischer Körper bei verschiedenen Drucken ermöglicht. Da die Siedepunkte der meisten organischen Körper niemals so genau bekannt sind, dass nicht Abweichungen innerhalb mehrerer Grade stattfinden dürften, so können wir sehr gut und einfach nach den obigen Formeln die Siedepunkte bei homologen Reihen, bei Isomeren u. a. für verschiedene Drucke berechnen, denn der Fehler wird dabei nur einen Bruchtheil eines Grades ausmachen. Die obigen Formeln fordern die Kenntniss nur eines einzigen Siedepunktes; sie ermöglichen auch, die anderen in der organischen Chemie existirenden Regeln, soweit die letzteren gut sind, auch bei der Berechnung des Siedepunktes bei vermindertem Druck anzuwenden.

188. F. Kehrman: Zur Richtigstellung.

(Eingegangen am 28. April.)

Als ich meine kürzlich in diesen Berichten XXIII, 897 veröffentlichte Arbeit »über Chinonimide und Amidochinone« in Coblenz niederschrieb, standen mir leider, ausser dem Handbuch von Beilstein, Hülfsmittel einer Bibliothek nicht zu Gebote. Aus diesem Grunde war es mir entgangen, dass Mylius und Th. Zincke, Ersterer durch Einwirkung von Salzsäure auf Tetramethyldiamidochinon, Letzterer aus Anilidooxychinon durch verdünnte Kalilauge Substanzen isolirt hatten, welche beide Forscher als Dioxychinon ansprechen zu dürfen glaubten. Nach den Resultaten meiner Eingangs citirten Arbeit kann es in der That keinem Zweifel mehr unterliegen, dass in beiden Fällen das *p*-Dioxychinon vorlag, wenn auch damals für dessen Natur kein experimenteller Beweis, sondern nur Analogie-Schlüsse sprechen konnten.

In diesem Sinne ist denn auch die Bemerkung Seite 905 meiner Abhandlung »dass es mich beinahe wundere, dass Mylius nicht damals bereits das Dioxychinon entdeckt habe«, zu verstehen und dementsprechend zu modificiren.

Aachen, den 27. April 1890.

Anorg. Laboratorium der königl. technischen Hochschule.
