

Die freie Säure lässt sich aus dem Kalisalz sowohl durch Kieselfluorwasserstoffsäure als auch durch Platinchlorid isoliren.

Im ersteren Fall versetzt man die concentrirte Lösung des Kalisalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure, fügt etwas Alkohol hinzu, lässt den Niederschlag einige Tage stehen und filtrirt dann. Es empfiehlt sich, bleierne Gefässe anzuwenden.

Nach dem anderen Verfahren versetzt man mit Platinchlorid, darauf mit etwas Alkohol und lässt einen Tag stehen, dann filtrirt man ab und leitet in die erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff, bis nichts mehr ausfällt.

Nach beiden Methoden erhält man aus dem Filtrat eine prächtig in weissen seideglänzenden Nadeln krystallisirende Carbazoldisulfosäure, $C_{12}H_6NH(SO_3H)_2$.

Sie schmilzt nicht, sondern verkohlt bei höherer Temperatur.

Erhitzt man das Kalisalz mit mässig concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 200° , so wird die Sulfo-Gruppe glatt abgespalten und man erhält wieder reines Carbazol, wie sich durch den Schmelzpunkt, das Pikrinsäuredoppelsalz und die übrigen charakteristischen Reactionen nachweisen lässt.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{12}H_9N$	Gefunden
C	86.23	85.80 pCt.
H	5.39	5.25 »
N	8.39	8.73 »

Frankfurt a/M. im Juli 1890.

336. Mejer Wildermann: Der Verlauf der Siedetemperaturcurven der Körper ist eine Function ihrer chemischen Natur.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Zeitschrift für physikalische Chemie (Band V, Heft 4) erschien eine Arbeit von Guldberg »über die Gesetze der Molecularvolumina und der Siedepunkte«, wo unter anderem auch der Zusammenhang zwischen Siedetemperatur und Druck behandelt wird. Auf S. 380 schreibt Guldberg: »das wahre Gesetz der Siedepunkte liegt einfach

in der Normalgleichung für die Dampfspannungen und diese schreibt sich $\frac{T}{T_1} = F\left(\frac{p}{p_1}\right)$ (T_1 und p_1 sind die kritische Temperatur und der kritische Druck). Kennt man die kritische Temperatur und den kritischen Druck einer Flüssigkeit, so findet man für einen beliebigen Druck p die zugehörige Siedetemperatur T . Vergleichen wir zwei Siedepunkte T und T' bei dem Druck p und dem Druck np , so hat

man folglich $\frac{T}{T'} = \frac{F\left(\frac{p}{p_1}\right)}{F\left(\frac{np}{p_1}\right)}$. Das Verhältniss $\frac{T}{T'}$ ist abhängig vom

kritischen Druck der Flüssigkeit; indessen ändert sich $\frac{T}{T'}$ nur langsam mit dem Werthe von p_1 . Es folgt hieraus, dass man bei Flüssigkeiten, deren kritische Drucke nicht sehr verschieden sind, das Verhältniss $\frac{T}{T'}$ als constant betrachten kann.« Als Beispiel führt Guldberg die Ameisensäurereihe von Landolt und die Ester von Schumann an, bei welchen die kritischen Drucke nach Guldberg als nicht sehr verschieden anzusehen sind und bei welchen daher auch die $\frac{T}{T'} \frac{60 \text{ mm}}{760 \text{ mm}}$ (bei der Ameisensäurereihe), $\frac{T}{T'} \frac{200 \text{ mm}}{760 \text{ mm}}$ (bei den Estern von Schumann) fast constant sind. In diesen Berichten No. 8 und 9 habe ich nachgewiesen, dass der Verlauf der Siedetemperaturcurven bei ihrer Abhängigkeit von den Drucken eine Function der chemischen Natur der Körper ist. Da bei Körpern verschiedener chemischer Natur die $\frac{T}{T'}$, $\frac{T}{T''}$ u. s. w. nicht dieselbe Function der Drucke sind, so folgt, dass Körper verschiedener chemischer Natur gleiche kritische Drucke und doch verschiedene $\frac{T}{T'}$ haben können. Es ist daher unmöglich, die Schlussfolgerung von Guldberg anzunehmen; dieselbe wäre nur dann zutreffend, wenn die $\frac{T}{T'}$, $\frac{T}{T''}$ bei allen Körpern dieselbe Function der Drucke wären, was in Wirklichkeit aber nicht der Fall ist. Dagegen möchte ich hier die kritischen Drucke und die kritischen Temperaturen vom Standpunkte des von mir aufgestellten Gesetzes beurtheilen.

Sehen wir uns den Verlauf der Siedetemperaturcurven (in der Curve der $\frac{T'}{T}$, $\frac{T''}{T}$, $\frac{T'''}{T}$ ausgedrückt) der Elemente, sowie der Verbindungen von Elementen, organischer und anorganischer, bei gleichen Druckabständen, an. Wir berechnen das Verhältniss der absoluten Siedetemperaturen der Körper bei verschiedenen Drucken zu der absoluten Temperatur bei 50 mm:

	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1500	2000			
	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.			
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm			
H ₂ O	1.043	1.091	1.121	1.14	1.162	1.177	1.191	1.203	1.214	1.223	1.162	1.223	1.263	1.30
	0.048	0.03	0.019	0.022?	0.015	0.014	0.012	0.011	0.009	0.061	0.04	0.007		
CO ₂ (NH ₄) ₂ {	1.033	1.07	1.09	1.11										
	0.037	0.02	0.02											
CINH ₄	1.0345	1.073	1.102	1.12	1.136	1.149								
	0.0385	0.029	0.018	0.016	0.013									
CCl ₄	1.05	1.106	1.142	1.174	1.20	1.22	1.234	1.249	1.263	1.28	1.20	1.28	1.33	1.371
	0.056	0.036	0.033	0.026	0.02	0.014?	0.015	0.015	0.017?	0.08	0.05	0.05	0.041	
S ₂ C	1.053	1.11	1.154	1.185	1.209	1.23	1.247	1.263	1.277	1.29	1.209	1.29	1.346	1.385
	0.057	0.044	0.031	0.024	0.021	0.017	0.016	0.014	0.013	0.081	0.056	0.039		
C ₂ H ₄	1.052	1.11	1.147	1.175										
	0.058	0.037	0.028											
C ₆ H ₅ NH ₂ {	1.042	1.10	1.133	1.16	1.18	1.20	1.23	1.225						
	0.058	0.038	0.022	0.02	0.02	0.014	0.012							
C ₂ H ₅ Br	1.052	1.108	1.148	1.176	1.20	1.216	1.236	1.252		1.278	1.20	1.278	1.334	1.37
	0.056	0.04	0.028	0.024	0.016?	0.02	0.016			0.078	0.056	0.036		
C ₆ H ₅ Br	1.045	1.103	1.143	1.18	1.19	1.21	1.226	1.232						
	0.058	0.04	0.037	0.01	0.02	0.016	0.006							
C ₂ H ₅ OH	1.042	1.09	1.12	1.14	1.16	1.17	1.19	1.20	1.209	1.215	1.16	1.215	1.25	1.28
	0.048	0.03	0.02	0.02	0.01?	0.02	0.01	0.009	0.006	0.055	0.035	0.03		
Hg	1.054	1.11	1.15	1.18	1.20	1.22	1.235	1.248	1.26	1.273	1.20	1.273	1.32	
	0.058	0.04	0.03	0.02	0.02	0.015	0.013	0.012	0.013?	0.073	0.047			
S			1.142	1.169	1.19	1.208	1.224	1.24	1.252	1.263	1.19	1.263	1.304	
			0.027	0.021	0.018	0.016	0.012	0.011		0.073	0.047			
O							1.20			1.217	1.217	1.263	1.302	
										0.046	0.039			

Es genügt ein flüchtiger Blick, um zu sehen, dass die $\frac{T'}{T}$ mit dem Uebergange von den niederen Drucken zu den höheren für gleiche Druckabstände um eine fortwährend kleiner werdende Grösse wachsen. Wie ich in den Berichten (Heft 8, Seite 1260) angegeben habe, liegen die Werthe der $\frac{T}{760 \text{ mm}}$ aller Körper, also sogar bei niederen Drucken, wo die Differenzen zwischen den $\frac{T}{T'}$ am bedeutendsten sind, zwischen 0.73 und 0.79. Man kann daher annähernd annehmen, dass die Siedetemperaturcurven aller Körper bei höheren Drucken so gut als parallellaufende sind. In viel höherem Grade gilt es aber für diejenigen Körper (wie z. B. die Glieder der homologen Reihe, die Ester u. s. w.), die schon bei niederen Drucken soweit constante $\frac{T}{T'}$ haben, dass die $\frac{T}{T'}$ von einander nur um 1 bis 3 Tausendstel differiren. Das war der Grund, warum ich das Gesetz allgemein, für die ganze Siedetemperaturcurve formulirte: »die Siedetemperaturcurven (eigentlich der Verlauf der Siedetemperaturcurven) der Körper sind eine Function ihrer chemischen Natur«, d. h. das Verhältniss der absoluten Siedetemperaturen T' , T'' (bis zur kritischen Temperatur) zu der absoluten Siedetemperatur T , bei ihrer Abhängigkeit von den Drucken (bis zum kritischen Druck) ist eine Function der chemischen Natur der Körper. Da aber der Werth der äussersten T' der Siedetemperaturcurve dem Werthe der kritischen Temperatur gleich ist, und da der Werth des der $\frac{\text{äussersten } T'}{T}$ entsprechenden Druckes dem Werthe des kritischen Druckes gleich ist, so folgt aus dem oben angegebenen Gesetze, dass $\frac{T_1}{T}$ oder $\frac{T}{T_1}$ (T_1 ist die kritische Temperatur) und der kritische Druck eine Function der chemischen Natur der Körper sind. Und in der That, während die zahlreichen Ester alle für die kritischen Drucke Werthe zwischen 30.1 Atm. und 52.5 Atm., und für $\frac{T}{T_1}$ Werthe zwischen 0.649 und 0.698 haben, liegen die kritischen Drucke der Körper im Allgemeinen in viel weiteren Grenzen, so hat z. B. Wasser den kritischen Druck 170 Atm., Aethylisobutyrat 30.1 Atm., die Werthe der $\frac{T}{T_1}$ sogar nur organischer Körper liegen in weiteren Grenzen als 0.57 und 0.733. Die von Guldberg und anderen Forschern experimentell bestimmten kritischen Drucke und kritischen Temperaturen bestätigen also vollkommen alle logischen Folgen des oben angegebenen Gesetzes und bekräftigen somit das letztere.

Ich habe schon angegeben, dass der Schluss von Guldberg aus der Formel

$$\frac{T}{T'} = \frac{F\left(\frac{p}{p_1}\right)}{F\left(\frac{np}{p_1}\right)},$$

dass man für solche Körper, die nicht weit von einander differirende kritische Drucke haben, $\frac{T}{T'}$ als constant annehmen kann, nicht richtig ist, und zwar aus dem Grunde, weil die $\frac{T}{T'}$ der Körper nicht dieselbe Function der Drucke sind. Guldberg nahm zufällig die Ameisensäurereihe und die Ester zur Bestätigung seines allgemeinen Schlusses, also Körper, bei welchen die $\frac{T}{T'}$ durch die Gleichheit ihrer chemischen Natur fast dieselbe Function der Drucke sind. Wollte Guldberg so einen allgemeinen Schluss ziehen, so musste er das an Körpern verschiedener chemischer Natur und als überall gültig bestätigen. Körper aber von verschiedener chemischer Natur, welche nicht weit von einander differirende kritische Drucke haben, können gleiche $\frac{T}{T'}$ haben, sie können aber ebenso gut gleiche $\frac{T}{T'}$ nicht haben. Ich führe hier aus dem noch sehr beschränkten Beobachtungsmaterial einige Beispiele von Körpern an, bei welchen die kritischen Drucke weniger von einander differiren als bei den Estern oder bei den homologen Alkoholen, und die doch die grössten existirenden Differenzen der $\frac{T}{T'}$ aufweisen.

1. O und C₂H₅Cl: O hat p₁ = 50 Atm. (Guldberg), 48.7 Atm. (Sarray), C₂H₅Cl hat p₁ = 52.6 Atm. (Sajotschewsky). $\frac{T \text{ 2000 mm}}{T \text{ 50 mm}}$ ist für H₂O = 1.302, für C₂H₅Cl = 1.370; Diff. = 0.068. $\frac{T \text{ 1500 mm}}{T \text{ 50 mm}}$ ist für H₂O = 1.263, für C₂H₅Cl = 1.334; Diff. = 0.071. 0.068 und 0.071 gehören zu den grössten Differenzen, welche $\frac{T \text{ 2000 mm}}{T \text{ 50 mm}}$ und $\frac{T \text{ 1500 mm}}{T \text{ 50 mm}}$ der verschiedensten Körper aufweisen.

2. S₂C und CH₃OH: S₂C hat p₁ = 74.7 Atm. (Sajotschewsky), CH₃OH hat p₁ = 71.3 Atm. (Guldberg); $\frac{T \text{ 1500 mm}}{T \text{ 50 mm}}$ ist für S₂C = 1.346, für CH₃OH = 1.265; Diff. = 0.081.

3. C₂H₅OH und CCl₄: C₂H₅OH hat p₁ = 64.6 Atm. (Guldberg), CCl₄ hat p₁ = 58.1 (Hannay und Hograth). $\frac{T \text{ 1500 mm}}{T \text{ 50 mm}}$ ist für C₂H₅OH = 1.25, für CCl₄ = 1.33; Diff. = 0.05.

4. C_3H_7OH und Methylacetat: C_3H_7OH hat $p_1 = 53.3$ Atm. (Guldberg), Methylacetat hat $p_1 = 52.5$ (Guldberg) und $\frac{T 12 \text{ mm}}{T 760 \text{ mm}}$ ist für $C_3H_7OH = 0.7766$, für Methylacetat $= 0.7495$; Diff. $= 0.0271$, während die höchste Differenz der $\frac{T 12 \text{ mm}}{T 760 \text{ mm}}$ von mehr als 140 Körpern (aus der gesammten Zahl 150) verschiedenster chemischer Natur 0.04 ausmachte. —

Aber abgesehen von dem Allen, sollten wir auch annehmen können (was in Wirklichkeit nicht der Fall ist), dass der allgemeine Schluss von Guldberg richtig sei, so können wir uns doch nicht die Frage ersparen: warum haben eben die Glieder der Ameisensäurereihe, die Ester (wie das Guldberg anführt), nicht weit von einander differirende kritische Drucke, und warum haben z. B. Wasser und Grubengas so weit von einander differirende kritische Drucke (170 Atm. und 46.8 Atm.)? Der Schluss (wenn er auch auf mehrere Reihen sich stützen muss), dass die kritischen Drucke eine Function der chemischen Natur der Körper sind, ist unvermeidlich. Im Lichte aber des Guldberg'schen Schlusses werden wir weiter annehmen dürfen, dass die $\frac{T}{T^v}$ auch eine Function der chemischen Natur der Körper sind. Wir kommen also auch auf diesem Wege zu dem von mir aufgestellten Gesetz, dass der Verlauf der Siedetemperaturcurven der Körper eine Function ihrer chemischen Natur ist.

Stuttgart, Organisches Laboratorium von Prof. Dr. Hell.

337. J. Uhl: Ueber Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Metalle.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]
(Eingegangen am 5 Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das bei den nachbeschriebenen Versuchen zur Verwendung gekommene Schwefeldioxyd wurde mit Kupfer und concentrirter Schwefelsäure entwickelt, in wenig Wasser gewaschen und durch Ueberleiten über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die angewandten Metalle wurden jedesmal vor dem Gebrauch auf ihre vollständige Reinheit geprüft.

Bei Palladium, in Asbestform, das sich in einer Kugelhöhre befand und über welches Schwefeldioxyd geleitet wurde, war bei ge-