

Für die Frage nach einer rationellen Vacuum-Destillation der Elemente zu Reinigungs- und Trennungs-Zwecken sind die vorliegenden Daten sehr wesentlich, dieselben haben aber ausserdem ein gewisses theoretisches Interesse.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

#### 49. F. Krafft: Der Siedepunkt im Vacuum, eine neue Constante und deren Bedeutung.

(Eingegangen am 12. December 1904.)

Aus den früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand ergibt sich, dass alle schwerer flüchtigen chemischen Verbindungen und Elemente im Vacuum des Kathodenlichtes einen leicht bestimmbareren Siedepunkt haben. Destillirt man aus retortenähnlichen Gefässen ohne Steighöhe für die abströmenden Dämpfe, oder verfährt man mit den Vorsichtsmaassregeln, die in der ersten der beiden voranstehenden Arbeiten beschrieben sind, dann ist das Gewicht der auflagernden, äusserst dünnen Dampfschicht so gering, dass dessen Ueberwindung durch die siedende Flüssigkeit keinesfalls ausreicht zur Erklärung des Verschwindens einer oft sehr grossen Wärmemenge. Diese letztere Thatsache lässt sich aber leicht in objectiver Weise demonstrieren, namentlich durch das plötzliche Constantwerden der Temperatur einer im Vacuum zu lebhaftem Sieden erhitzten Substanz trotz immer höher gesteigerter Badtemperatur.

Es führt das zu der für die praktisch so wichtige Vacuumdestillation wesentlichen Frage: Welche Molekulararbeit wird durch die beim constanten Sieden schwer flüchtiger Flüssigkeiten im Vacuum des Kathodenlichtes latent werdende Wärme geleistet? worauf zu antworten ist: Die im Vacuum bei constanter Temperatur siedenden Moleküle überwinden, abgesehen von der zwischen ihnen selbst noch angenommenen Anziehung, die Schwerkraft, indem sie von der Erdoberfläche emporgehoben werden, und dies ist ein Vorgang, der überhaupt bei jeder Verdampfung oder Destillation, auch unter stärkeren Drucken, mit in Betracht kommt.

Um in Kürze zeigen zu können, dass und wie diese soeben behauptete Arbeitsleistung vorhanden ist, möchte ich zunächst daran erinnern, dass die von mir synthetisch dargestellten höheren Normalparaffine (diese Berichte 15, 1687 [1882]) bei ihrer Schmelztemperatur sämt-

lich als Flüssigkeiten fast dasselbe spezifische Gewicht haben, und sich, wie damals gezeigt wurde, in einem durch ihre annähernd gleiche procentische Zusammensetzung bedingten, vergleichbaren Zustande befinden. Bereits in der Tabelle S. 1721 der citirten Abhandlung wurde für die 17 damals zuerst rein dargestellten Kohlenwasserstoffe angegeben: »Die Differenz zwischen Schmelzpunkt und Siedepunkt (unter 15 mm) wächst mit dem Molekulargewicht«. Dieses Letztere bedingt sonach den Verbleib dieser Körper im flüssigen Zustande. Dasselbe konnte ich bald darauf auch für hochmolekulare Olefine (diese Berichte 16, 3024 [1883], Tabelle), sowie für hochmolekulare Acetylene (diese Berichte 17, 1374 [1884]; 25, 225 [1892], Tabelle) nachweisen. Die directe Abhängigkeit des Siedepunktes vom Molekulargewicht ergibt sich übrigens auch, unabhängig vom Schmelzpunkt, daraus, dass »bei höheren Paraffinen und Fettsäuren für gleiche Druckzunahmen die Differenzen der entsprechenden Siedetemperaturen zugleich mit dem Molekulargewicht wachsen« (diese Berichte 16, 1725 f. [1883]). Daraus schloss ich schon damals (l. c.), dass »allgemein und unter ganz beliebigen Pressionen der Siedepunkt als eine Function des Molekulargewichtes erscheint«.

Nach Ueberwindung grosser experimenteller Schwierigkeiten hat sich nun dieselbe Thatsache zunächst auch für ein vollkommenes Vacuum und nur mässig hohe auflagernde Dampfschichten nachweisen lassen (diese Berichte 32, 1629 f. [1899]). Einige der damaligen Versuchsergebnisse folgen nachstehend:

Normalparaffin	Schmelzpunkt	Differenz zwischen Schmp. und Sdp. bei 0 mm.	Sdp. bei 0 mm, Steighöhe ca. 65 mm	Differenz zwischen Sdp. bei 0 mm und Sdp. bei 15 mm	Sdp. bei 15 mm
Octadecan, C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> . . .	28 <sup>o</sup>	70 <sup>o</sup>	98 <sup>o</sup>	83.5 <sup>o</sup>	181.5 <sup>o</sup>
Nonadecan, C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> . . .	32 <sup>o</sup>	75 <sup>o</sup>	111 <sup>o</sup>	82 <sup>o</sup>	193 <sup>o</sup>
Eicosan, C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> . . .	36.7 <sup>o</sup>	84.3 <sup>o</sup>	121 <sup>o</sup>	84 <sup>o</sup>	205 <sup>o</sup>
Heneicosan, C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> . . .	40.4 <sup>o</sup>	88.6 <sup>o</sup>	129 <sup>o</sup>	86 <sup>o</sup>	215 <sup>o</sup>
Docosan, C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> . . .	44.4 <sup>o</sup>	92.1 <sup>o</sup>	136.5 <sup>o</sup>	88 <sup>o</sup>	224.5 <sup>o</sup>
Tricosan, C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> . . .	47.7 <sup>o</sup>	94.8 <sup>o</sup>	142.5 <sup>o</sup>	91.5 <sup>o</sup>	234 <sup>o</sup>
Heptacosan, C <sub>27</sub> H <sub>56</sub> . . .	59.5 <sup>o</sup>	112.5 <sup>o</sup>	172 <sup>o</sup>	98 <sup>o</sup>	270 <sup>o</sup>
Henriacontan, C <sub>31</sub> H <sub>64</sub> . . .	68.1 <sup>o</sup>	130.9 <sup>o</sup>	199 <sup>o</sup>	103 <sup>o</sup>	302 <sup>o</sup>
Dotriacontan, C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> . . .	70 <sup>o</sup>	135 <sup>o</sup>	205 <sup>o</sup>	105 <sup>o</sup>	310 <sup>o</sup>

In dieser Tabelle sind die Differenzen zwischen den Schmelzpunkten der Normalparaffine und ihrem Siedepunkt unter 15 mm, die bereits früher (diese Berichte 15, 1720 f. [1882]) beobachtet wurden, auf Grund experimenteller Zerlegung in zwei Componenten getheilt,

deren Summe der damalige Gesamtbetrag ist: die erste Componente, die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt im Vacuum des grünen Kathodenlichtes, bedeutet, nach Abzug eines gewissen Betrages für die Steighöhe von 65 mm, den Verbleib der Kohlenwasserstoffe im flüssigen Zustande unter dem Einfluss ihres Gewichtes, also demjenigen der Schwerkraft; die andere Componente, die Differenz der Siedepunkte unter 0 mm und 15 mm, bedeutet den weiteren Verbleib der Substanzen im flüssigen Zustande unter dem Einfluss eines äusseren Druckes von 15 mm. Das regelmässige Anwachsen dieser Differenzen mit dem Molekulargewicht ist sofort ersichtlich.

Schliesslich wurde in der obigen ersten Abhandlung gezeigt, dass bei einer fast verschwindenden Steighöhe der Dämpfe das Nonadecan,  $C_{19}H_{40}$ , bei  $84.5^\circ$  siedet, Eicosan,  $C_{20}H_{42}$ , bei  $93.5^\circ$ , Dotriacontan,  $C_{32}H_{66}$ , bei  $186^\circ$ . Combinirt man diese vorläufig erreichbaren untersten Limiten, den Siedepunkt im Vacuum ohne nennenswerthe auflagernde Dampfschicht, mit den Schmelzpunkten (s. o.) dieser Substanzen, dann findet man für deren Verbleib im flüssigen Zustande die respectiven Temperaturintervalle von  $52.5^\circ$ ,  $56.8^\circ$  und  $116^\circ$ , also wiederum ganz gleichmässige Zunahme mit dem Molekulargewicht. Die einfache Abhängigkeit des Siedepunktes vom Molekulargewicht, bei möglichster Eliminirung des äusseren Druckes ist damit experimentell erwiesen, und das Sieden im Vacuum erscheint im wesentlichen als eine Ueberwindung der Schwere der Moleküle.

Nimmt man sonach an, dass beim Sieden im Vacuum ein in Bezug auf die Schwere gesättigter Dampf entsteht, während dasselbe beim Sieden unter 760 mm äusseren Druckes ausserdem noch in Bezug auf die Atmosphäre der Fall ist; dann wird man versuchen müssen, diese beiden Siedepunkte in eine messbare Beziehung zu einander zu bringen. Es gelingt das auch, wenn man mit diesen beiden Grenzzuständen noch einen dritten combinirt, nämlich den des eben beginnenden Verdampfens im absoluten Vacuum, wie ihn die vorstehende Abhandlung untersucht. Hinsichtlich dieses Processes ist die einfachste Vorstellung die, dass bereits vereinzelt Moleküle sich auflösen, um ohne gegenseitige Reibung um die Erdoberfläche zu rotiren.

Das Quecksilber beginnt bekanntlich zu verdampfen bei etwa  $-40^\circ$ ; es siedet im Vacuum bei ca.  $155^\circ$  und unter gewöhnlichem Druck bei  $357^\circ$ . Das Intervall zwischen den beiden ersten Temperaturen beträgt  $195^\circ$ , dasjenige zwischen der zweiten und dritten  $202^\circ$ ; es bedarf also, von der Temperatur der eben beginnenden Verdampfung bis zum Sieden im Vacuum (Ueberwindung der Schwere) einer annähernd gleichen Wärmezufuhr, wie für das noch hinzukommende

Sieden unter gewöhnlichem Druck (Ueberwindung der Atmosphäre). Das eine nennenswerthe Ueberwindung von materiellem Druck für das Quecksilber erst bei  $150-160^{\circ}$  beginnt, geht aus den Messungen von Hertz und von Ramsay deutlich hervor, nach denen bis  $150^{\circ}$  die Tension des Quecksilbers äusserst gering ist, dann aber mit wachsender Temperatur 3 mm erreicht, um hierauf immer rascher zu steigen.

Stellt man meine Ermittlungen über Verdampfen und Sieden der Metalle zusammen, dann kommt man nun zu einem allgemein gültigen Satz.

Für Zink wurde beobachtet, dass es bei  $184^{\circ}$  zu verdampfen beginnt, im Vacuum bei  $550^{\circ}$  siedet und bei ca.  $920^{\circ}$  die Tension einer Atmosphäre hat: das erste Intervall ist hier  $366^{\circ}$ , das zweite  $370^{\circ}$ . Das Cadmium verdampft im leeren Raume bereits bei  $156^{\circ}$ , siedet im Vacuum bei sehr niedriger Steighöhe bei  $450^{\circ}$  und unter gewöhnlichem Druck bei ca.  $749^{\circ}$ . Die Intervalle betragen hier  $294^{\circ}$  resp.  $2^{\circ}9^{\circ}$ , sind also wieder nahezu gleich. — Das Wismuth verdampft im Vacuum unmittelbar oberhalb seines Schmelzpunktes, nämlich bei  $270^{\circ}$ . Es siedet im Vacuum bei  $993^{\circ}$  und unter gewöhnlichem Druck bei ungefähr  $1700^{\circ}$ . Hier betragen die Differenzen  $723^{\circ}$  resp. ca.  $707^{\circ}$ , sind also wiederum annähernd gleich. — Weiterhin liegen Daten für das Silber vor, die ebenfalls zum nämlichen Ergebnis führen. Wir konnten uns von dessen beginnender Verdampfung bei  $680^{\circ}$  überzeugen, und ferner beobachtete ich, dass es in Quarzglasgefässen bei einer Heiztemperatur von ca.  $1400^{\circ}$  siedet: den Analogien zufolge liegt sein Siedepunkt im Vacuum sonach bei ca.  $1360^{\circ}$ . Unter gewöhnlichem Druck wird derselbe bei ca.  $2040^{\circ}$  angegeben. Das eine Intervall beträgt hier  $680^{\circ}$ , das zweite ebenfalls  $680^{\circ}$ . — Ich habe zur Prüfung der Allgemeingültigkeit dieser Aequivalenz von Schwere und Luftdruck schliesslich die Siedepunkte des Natriums und des Kaliums im Vacuum des Kathodenlichts mit aller Sorgfalt bestimmt, und für das Natrium  $418^{\circ}$ , für das Kalium ca.  $365^{\circ}$  gefunden. Nimmt man nun an, wozu nach den Beobachtungen der vorstehenden Mittheilung hinreichende Gründe vorliegen, dass die Verdampfung dieser beiden Metalle bei ihrem Schmelzpunkt beginnt, und benutzt ferner die angegebenen Siedepunkte für gewöhnlichen Druck: beim Natrium  $742^{\circ}$ , beim Kalium  $667^{\circ}$ , dann betragen die beiden Differenzen für das Natrium  $320^{\circ}$  resp.  $324^{\circ}$ , für das Kalium  $302^{\circ}$  resp.  $302^{\circ}$ .

Die neue Regelmässigkeit trifft demnach in allen bisher untersuchten Fällen so vollständig zu, dass ein Zufall, trotz aller Schwierigkeit der Einzelbestimmungen, ausgeschlossen scheint. Einen Ueberblick über die Thatsachen giebt die nachstehende kleine Tabelle.

Element	Beginnende Ver- dampfung im Vacuum	Diff. I	Siedepunkt im Vacuum	Diff. II	Siedepunkt unter 760 mm
Quecksilber . . .	— 40°	Diff. 195°	155°	Diff. 202°	357°
Cadmium . . . .	156°	» 294°	450°	» 299°	749°
Zink . . . . .	184°	» 366°	550°	» 370°	920°
Kalium . . . . .	63°	» 302°	365°	» 302°	667°
Natrium . . . . .	98°	» 320°	418°	» 324°	742°
Wismuth . . . .	270°	» 723°	993°	» 707°	1700°
Silber . . . . .	680°	» 680°	1360°	» 680°	2040°

Nimmt man nun, entsprechend den Darlegungen der ersten Hälfte dieser Mittheilung, an, dass der wesentliche Process beim Sieden im Vacuum in einer Ueberwindung der Schwere bestehe, dann zeigen diese Versuchsergebnisse, dass die untersuchten Elemente vom ersten Beginn ihrer Verflüchtigung bis zur vollen Ueberwindung der Schwere einer ebenso grossen Wärmezufuhr bedürfen, wie sie dann weiter noch zur Ueberwindung des Luftdruckes erforderlich ist; mit anderen Worten, dass Schwere und Luftdruck an der Erdoberfläche äquivalent sein müssen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

#### 50. Hartwig Franzen: Ueber den Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe.

[Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 9. Januar 1905.)

Schon längere Zeit war ich auf Veranlassung von Hrn. Geheimerath Curtius mit Versuchen beschäftigt, die bezweckten, die Hydroxylgruppe in aromatischen Verbindungen durch die Hydrazinogruppe  $\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$  zu ersetzen, um so zu den bis jetzt noch unbekanntem, resp. wenig untersuchten Oxyhydrazinen, Aminohydrazinen und Polyhydrazinen zu gelangen, ohne greifbare Resultate zu erhalten. Durch die Patente der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik Nr. 115335, 117471 und 126136 wurde ein neuer Weg gezeigt, auf welchem die Hydroxylgruppe mit Leichtigkeit schon bei niedriger Temperatur durch die Amidogruppe ersetzt werden kann. Ich benutzte dieses Verfahren unter Ersatz des Ammoniaks durch Hydrazinhydrat und des Ammoniumsulfits durch Hydrazinsulfid und gelangte so leicht zu verschiedenen Mono- und Di-Hydrazinen. Es wurden auf diese Weise dargestellt  $\alpha$ - und