

50. Über das Gleichgewicht der thermischen Dissoziation der Salicylsäure.

von Hans Hirsbrunner.

(17. II. 34.)

Vorwurf der Untersuchung.

Dass der Ansatz, der zum *Guldberg'schen* Massenwirkungsgesetz führt, vielleicht gewissen Beschränkungen zu unterwerfen sei, wurde erstmals 1905 von *E. Baur*¹⁾ vermutet. Anlass gab ein eigentümliches Verhalten von Chromnitrid, das die katalytische Zersetzung des Ammoniaks stark beschleunigte, auf die Synthese jedoch ohne Einfluss blieb. In der Folge wurde von *E. Baur* nach weiteren Fällen gesucht, bei denen ein ähnliches Verhalten zutage träte, und die daher geeignet wären, der vermuteten Abweichung weiter nachzugehen. Unter anderem diente als Untersuchungsobjekt die thermische Spaltung aromatischer Carbonsäuren. Diese empfehlen sich als Untersuchungsobjekt, weil bei ihrer Spaltung, wie sich aus thermochemischen Daten schätzen lässt, eine einigermaßen günstige Gleichgewichtslage zu erwarten ist, und weil man einen unsymmetrischen Verlauf einer Gleichgewichtseinstellung wohl nur bei typisch organischen Reaktionen, in erster Linie beim Öffnen und Schliessen einer C—C-Bindung, suchen darf.

Mit der thermischen Dissoziation solcher Säuren und ihrer Kinetik befassen sich denn auch mehrere Untersucher: *R. Orthner*²⁾, *J. A. Davies*³⁾, *O. Widmer*⁴⁾, *W. Moser*⁵⁾. Nach den in den erwähnten und in anderen einschlägigen⁶⁾ Arbeiten niedergelegten Erfahrungen scheint es zum mindesten fraglich, ob das *Guldberg'sche* Postulat über die Hin- und Rückgeschwindigkeit einer Reaktion als ganz allgemein geltend angesehen werden kann, oder ob es nicht vielmehr als Spezialfall einem allgemeineren Gesetze unterzuordnen ist. Jede Abweichung vom *Guldberg'schen* Theorem würde allerdings eine Erweiterung der zurzeit geltenden Grundsätze der kinetischen Molekulartheorie nachsichziehen.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **52**, 467 (1905).

²⁾ Z. physikal. Chem. **91**, 312 (1916); **93**, 220, 236 (1918).

³⁾ Z. physikal. Chem. **134**, 87 (1928).

⁴⁾ Z. physikal. Chem. **140**, 161 (1929).

⁵⁾ Helv. **14**, 971 (1931).

⁶⁾ *G. Diezger*, Z. physikal. Chem. **136**, 93 (1928); *E. Baur*, Z. physikal. Chem. **140**, 194 (1929); Réunion internat. de Chimie Physique, Paris 1928. S. 173; Z. physikal. Chem. [A] **157**, 315 (1931).

Das Theorem schreibt bekanntlich vor:

$$K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}}$$

(K = Gleichgewichtskonstante, $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion und der Gegenreaktion.)

Zeigt sich diese Gleichung als nicht erfüllt, so spricht *E. Baur* von „einseitigem Gleichgewicht“. Da die Existenz derartiger Gleichgewichte tief in die Lehre vom chemischen Gleichgewicht überhaupt eingreifen würde, so ist es notwendig, die vermutete und gesuchte Erscheinung durch möglichst genaue Untersuchungen überzeugender Einzelfälle ausser Zweifel zu stellen.

Als geeigneter Untersuchungsgegenstand war schon früher die Salicylsäure herangezogen worden. Dieselbe ist von *R. Orthner*¹⁾ und *J. A. Davies*²⁾ im hiesigen Laboratorium untersucht worden. Beide Arbeiten sind aber nicht abschliessend. Bei *Orthner* (1918), der nach *Gay-Lussac's* Dampfdichte-Methode arbeitete, kommen zweifelhafte Gangkorrekturen, vielleicht auch Temperaturschwankungen, vor, welche wahrscheinlich etwas zu niedrige Dissoziationsgrade bedingten, bei *Davies*, der mit einem Spiralmanometer arbeitete, übrigens nur wenige Messungen ausführte, sind die Drucke wahrscheinlich zu hoch gewählt worden, so dass Kondensationen nicht ausgeschlossen waren. Durch neue, zahlreichere Messungen unter möglichst genau kontrollierten Bedingungen sollte eine bessere Übereinstimmung hervorgebracht werden. Ausserdem waren die manometrischen Messungen durch direkte chemische Analyse zu stützen und zu bestätigen. Schliesslich musste versucht werden, noch eine zweite Isotherme aufzunehmen, um die Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur zu bekommen und mit der Wärmetönung der Umsetzung in Vergleich zu setzen.

Solche Untersuchungen habe ich ausgeführt und berichte darüber nachfolgend.

Vorgängig teile ich Überschlagsrechnungen mit, die den Zweck haben, ein vorläufiges Bild über die Gleichgewichtslage bei der thermischen Dissoziation der einfacheren aromatischen Carbonsäuren zu gewinnen, um danach die Aussichten für eine experimentelle Bearbeitung abzuschätzen.

Thermochemische Berechnungen.

Alle aromatischen Carbonsäuren, Dicarbonsäuren oder Oxycarbonsäuren zeigen beim Erhitzen ein übereinstimmendes Verhalten. Bei Temperaturen von 100—400° C gehen sie unter CO₂-Abspaltung in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, Phenole oder Oxyssäuren

¹⁾ Z. physikal. Chem. **91**, 312 (1916); **93**, 220, 236 (1918).

²⁾ Z. physikal. Chem. **134**, 87 (1928).

über. Mit der Anzahl der Hydroxyle und Carboxyle nimmt die Beständigkeit ab. So zersetzt sich Pyrogallolcarbonsäure schon bei 130° C, während Benzoesäure auf etwa 400° C erhitzt werden muss, bis der Zerfall messbar wird.

Die Gleichgewichtslagen der Dissoziationen lassen sich aus den Wärmetönungen der Reaktionen annähernd vorausberechnen. Solche Rechnungen haben freilich nur informatorischen Wert. Sowohl wegen beträchtlicher Unsicherheit in den Verbrennungswärmen, als auch wegen nötiger rechnerischer Vereinfachungen haften den Rechnungen erhebliche Fehler an, so dass es leicht möglich ist, dass der Versuch Werte liefert, die von den berechneten stark abweichen.

Wir berechnen die Gleichgewichtskonstante für einige der in Betracht kommenden Dissoziationen.

Salicylsäure. — Grundlegende Wärmetönungen:

Verbrennungswärme der Salicylsäure (fest) bei konst. Volumen Mittel 723 000 cal¹⁾

Verbrennungswärme von Phenol (fest) bei konstantem Volumen Mittel 732 800 cal²⁾

Schmelzwärme von Phenol bei 25° C Mittel 2 700 cal³⁾

Verdampfungswärme von Phenol (flüssig) beim Sdp. (183°) und konstantem Druck Mittel 11 500 cal⁴⁾

Aus diesen Daten ergeben sich folgende thermochemische Gleichungen:

Für konstantes Volumen:

Phenol (fest) + CO₂ → Salicylsäure (fest) + 9 800 cal bei 273° abs.

Phenol (flüssig) + CO₂ → Salicylsäure (fest) + 12 500 cal bei 455° abs.

Für konstanten Druck:

Phenol (fest) + CO₂ → Salicylsäure (fest) + 10 340 cal = Q_{fest} bei 273° abs.

Phenol (flüssig) + CO₂ → Salicylsäure (fest) + 13 400 cal = Q_{het} bei 455° abs.

Phenol (Gas) + CO₂ → Salicylsäure (Gas) + 4 000 cal = Q_{gas} bei 600° abs.

Mit diesen Wärmetönungen berechnen sich die Gleichgewichtslagen nach der Näherungsgleichung von *Nernst*:

$$\log K = - \frac{Q}{4,57 \cdot T} + 1,75 \log T + 3,2 \quad (1)$$

a) Für 455° abs. = 183° C = Siedepunkt des Phenols wird mit Q_{het} :

$$p_{\text{CO}_2} = 25,7 \text{ Atm.}$$

$$K_{\text{het}} = \frac{p_{\text{Phenol}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{Sal}}} = \frac{1 \cdot 25,7}{0,099} = 2,6 \times 10^2$$

¹⁾ *Stohmann*, J. pr. (2) **50**, 389 (1899); *Roth*, Naturwiss. **12**, 633 (1924); *Verkade*, J. phys. Chem. **34**, 2549 (1930); *Keffler*, R. **49**, 428 (1930); *Grozfeld*, Chem. Weekblad **21**, 13 (1924); *Swietoslawski*, Brit. Stand. Journ. **2**, 359 (1929).

²⁾ *Stohmann-Langbein*, J. pr. [2] **45**, 305 (1892); *Barker*, J. ph. Chem. **32**, 120 (1925).

³⁾ *Stratton-Partington*, Phil. Mag. [6] **43**, 436 (1922); *Steiner-Johnston*, J. phys. Chem. **32**, 120 (1925).

⁴⁾ Aus dem Gefrierpunkt nach *Beckmann-Liesche* (Z. physikal. Ch. **89**, 111 (1914). Aus der Dampfdruckkurve nach *Kahlbaum*, Z. physikal. Ch. **26**, 603 (1898).

Unter K_{het} verstehen wir die über die heterogene Reaktion hinweg gerechnete Konstante des Gasgleichgewichtes.

Die Tension der Salicylsäure ist von mir bestimmt. Der Wert $K_{\text{het}} = 2,6 \times 10^2$ würde nicht sehr weit abliegen von dem von *Orthner* gefundenen $K = 266/76 = 3,1$ für 200°C . (Bei *Orthner* ist der Druck nicht in Atmosphären, sondern in cm Hg gemessen.)

Ich habe, wie später gezeigt wird, die Gleichgewichtskonstante der Salicylsäure etwa viermal grösser gefunden als *Orthner*. Mein Wert kommt also dem nach *Nernst* gerechneten etwas näher. Anders wird die Sache, wenn man über die Gasreaktion geht:

b) Für 455° abs. mit Q_{gas} wird nach (1):

$$K_{\text{hom}} = 8,5 \times 10^5.$$

Unter K_{hom} verstehen wir die aus der Gasreaktion direkt gerechnete Konstante.

Man sieht, dass die *Nernst*-Formel (1) sich — offenbar der kleinen Wärmetönung wegen — für die Gasreaktion nicht eignet.

Nun könnte man geltend machen, dass bei grossen Molekeln die Gasmolarwärmen eher additiv zu behandeln sind. Dann verliert die Näherungsgleichung ihre Begründung, da sie von der Gleichheit der Molarwärmen für jedes Gas ausgeht. Es würde dann das Glied mit $\log T$ wegfallen. Die Gleichung (1) ginge dann über in

$$\log K = - \frac{Q}{4,57 \cdot T} + j \quad (2)$$

Wir versuchen die Durchrechnung unter Annahme additiver Gasmolar- und Kondensatmolarwärmen nach (2) für die Gasreaktion. Für j wird versuchsweise der „konventionelle“ Wert ($j = 3,2$) gesetzt.

Für 455° abs. mit $Q_{\text{gas}} = 4000 \text{ cal}$ wird nach (2):

$$K_{\text{hom}} = 18,6$$

Dieser Wert rückt dem von mir (siehe weiter unten) experimentell gefundenen Mittelwert für 220°C , nämlich $K = 839/76 = 11$, noch näher, als der nach (1) gerechnete. Gleichung (2) scheint wegen der kleinen Wärmetönung für die Gasreaktion besonders geeignet, obgleich die „konventionelle“ chemische Konstante ohne Begründung willkürlich verwendet wird.

Pyrogallolcarbonsäure.

*O. Widmer*¹⁾ berechnet die Dissoziationsspannung über fester Pyrogallolcarbonsäure aus ihrem Zerfall in wässriger Lösung. Für letzteren findet er experimentell (siehe die zitierte Abhandlung) $K_{\text{Lösung}} 25^\circ = 1$. Durch einen Rechenfehler (Vorzeichenfehler) ist das Resultat etwas verfälscht; richtig gerechnet kommt $K_{\text{Lösung}} 25^\circ = 6,9$. Dieser Wert wird erhalten (nach *van t'Hoff* umgerechnet) aus $K_{\text{Lösung}} 80^\circ = 2,6$ und $K_{\text{Lösung}} 95^\circ = 2,1$. Wegen der Kleinheit der Differenz dieser Werte ist das $K_{\text{Lösung}} 25^\circ$ natürlich als nur grössen-

¹⁾ Z. physikal. Chem. **140**, 163—165 (1924).

ordnungsmässig richtig anzusehen. Aus $K_{\text{Lösung}} 25^\circ = 6,9$ folgt der Dissoziationsdruck über fester Pyrogallolcarbonsäure zu $8,7 \times 10^2$ Atm. bei 25° C. Für das Gasgleichgewicht ergibt sich daraus der experimentelle Wert der Konstanten:

$$K_{\text{gas}} = \frac{\text{Subl.-druck Pyrogallol} \cdot p_{\text{CO}_2}}{\text{Subl.-druck Pyrogallolcarb.}} = 4,10^2 \text{ bei } 25^\circ \text{ C}$$

Zur Auswertung braucht man die Sublimationsdrucke von Pyrogallol und Pyrogallolcarbonsäure bei 25° C. Die Tension des Pyrogallols ist von mir bestimmt worden (nächster Abschnitt). Die Tension der Pyrogallolcarbonsäure liegt nach meinen Bestimmungen (nächster Abschnitt) ganz in der Nähe der Tension der Gallussäure. Ich setze

Sublimat.-druck des Pyrogallol = $2,29 \times 10^{-7}$ Atm.

Sublimat.-druck der Pyrogallolcarbonsäure ($\approx$ Sublimationsdruck der Gallussäure) = $4,96 \times 10^{-7}$ Atm. bei 25° C.

Damit ergibt sich der obige Wert von K_{gas} .

Diese Konstante sei nunmehr auch nach (1) ausgerechnet.

Wir haben die Wärmetönungen:

Verbrennungswärme des Pyrogallols bei konst. Volumen Mittel 637 000 cal¹⁾

Verbrennungswärme der Pyrogallolcarbonsäure bei konst. Vol. Mittel 634 000 cal²⁾

Verdampfungswärme von festem Pyrogallol (bestimmt in dieser Arbeit) 21 360 cal

Verdampfungswärme der festen Pyrogallolcarbonsäure ungefähr 18 000 cal aus Analogie zur Gallussäure mit 17 950 cal (bestimmt in dieser Arbeit).

Aus diesen Daten folgt

Pyrogallol (fest) + CO₂ = Pyrog. carbonsäure (fest) + 3000 cal bei 289° abs. und konstantem Volumen.

Pyrogallol (fest) + CO₂ = Pyrog. carbonsäure (fest) + 3590 cal bei konstantem Druck.

Pyrogallol (gas) + CO₂ = Pyrog. carbonsäure(gas) + 6950 cal bei konstantem Druck.

Wegen der hohen Verdampfungswärme des Pyrogallols kommt hier die Bildungswärme der Carbonsäure im Gas grösser heraus als in heterogener Reaktion (abweichend von der Salicylsäure und Benzoesäure). Beide Beträge sind aber erheblich unsicher wegen der Verschiedenheit der Angaben über die Verbrennungswärme des Pyrogallols (633 600 und 639 300 cal). Nach Gleichung (1) berechnet sich

a) Für 293° abs. mit $Q_{\text{fest}} = 3590$ cal $p_{\text{CO}_2} = 7,76 \times 10^4$ Atm. $K_{\text{het}} = 3,6 \times 10^4$

b) Für 473° abs. mit $Q_{\text{gas}} = 6950$ cal $K_{\text{hom}} = 1,66 \times 10^4$

Nach (1) kommen die Konstanten um zwei Zehnerpotenzen zu hoch heraus gegenüber dem obigen experimentellen Wert.

Nach Gleichung (2) — Annahme additiver Molarwärmen — würde man dagegen erhalten:

Für 473° abs. mit $Q_{\text{gas}} = 6950$ cal $K_{\text{hom}} = 0,4$.

¹⁾ Berthelot-Luginin, Ann. chim. [6] 13, 328 (1888); Stohmann-Langbein, J. pr. [2] 45, 305 (1892).

²⁾ Stohmann-Langbein, J. pr. [2] 45, 307 (1892).

Dieser Wert scheint von dem experimentell bestimmten ungefähr ebenso weit nach unten abzuweichen, als die mit (1) gerechneten Werte nach oben abweichen.

Gallussäure.

Wäre die Dissoziation der Gallussäure in wässriger Lösung ebenso gemessen, wie dies von *Widmer* für die Pyrogallolcarbonsäure geschehen ist, so könnte man nach *Widmer* auch die Dissoziationsspannung der festen Gallussäure angeben. *Widmer's* Durchrechnung ergibt:

Dissoziationsspannung der festen Gallussäure bei $25^{\circ}\text{C} = 51 \times K_{\text{Galluss. gelöst}}$

Diese Konstante kann nicht viel verschieden sein von dem entsprechenden Wert für Pyrogallolcarbonsäure, welcher nach *Widmer* (korr.) 6,9 ist. Für Gallussäure muss die Konstante etwas kleiner sein (bedeutet grössere Beständigkeit der Gallussäure). Mit $K_{\text{Galluss. gelöst}} = 3$ würde man erhalten:

Dissoziationsspannung der festen Gallussäure bei $25^{\circ}\text{C} = 1,5 \times 10^2 \text{ Atm.}$

Indem wir die von mir bestimmten Sublimationsdrucke von Pyrogallol und Gallussäure (vgl. oben) heranziehen, finden wir für Gallussäure:

$$K_{\text{gas}} = 0,7 \times 10^2 \text{ bei } 25^{\circ}\text{C}$$

Diesen quasi-experimentellen Wert können wir nun nachprüfen oder vergleichen mit thermochemisch zu berechnenden. Wir haben die Wärmetönungen:

Verbrennungswärme des Pyrogallols	Mittel 637 000 cal ¹⁾
Verbrennungswärme der Gallussäure	Mittel 634 300 cal ²⁾
Sublimationswärme des Pyrogallols	21 360 cal ³⁾
Sublimationswärme der Gallussäure	17 950 cal

Aus diesen Daten folgt:

Pyrogallol (fest) + CO_2 = Gallussäure (fest) + 2700 cal bei 298°abs. und konst. Volumen.

Pyrogallol (fest) + CO_2 = Gallussäure (fest) + 3290 cal bei 298°abs. und konst. Druck.

Pyrogallol (gas) + CO_2 = Gallussäure (gas) + 6700 cal bei 423°abs. und konst. Druck.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach (1):

Für 298°abs. mit $Q_{\text{fest}} = 3290 \text{ cal}$

$$p_{\text{CO}_2} = 1,3 \times 10^5 \text{ Atm. } K_{\text{het}} = 6,3 \times 10^4$$

Berechnung nach (2):

$$\text{Für } 473^{\circ}\text{abs. mit } Q_{\text{gas}} = 6700 \text{ cal } K_{\text{hom}} = 0,5$$

Die Gegenüberstellung ergibt für die Gallussäure etwas ganz Ähnliches wie für die Pyrogallolcarbonäure. Nach (1) kommen die Massenwirkungskonstanten um ebensoviel zu hoch heraus, wie nach (2) zu niedrig.

¹⁾ *Berthelot-Luginin, Stohmann-Langbein, loc. cit.*

²⁾ *Stohmann-Kleber-Langbein, J. pr. [2] 40, 128 (1889).*

³⁾ Bestimmt in dieser Arbeit.

p-Phtalsäure (Terephtalsäure).

Grundlegende Wärmetönungen:

Verbrennungswärme der p-Phtalsäure	771 500 cal ¹⁾
Verbrennungswärme der Benzoesäure	771 700 cal ²⁾
Sublimationswärme der p-Phtalsäure	23 450 cal ³⁾
Sublimationswärme der Benzoesäure	20 500 cal ³⁾

Daraus folgt:

Benzoessäure (fest) + CO₂ = p-Phtalsäure (fest) + 200 cal bei 273° abs. und konst. Volumen.

Benzoessäure (fest) + CO₂ = p-Phtalsäure (fest) + 740 cal bei 273° abs. und konst. Druck.

Benzoessäure (gas) + CO₂ = p-Phtalsäure (gas) — 2200 cal bei konstantem Druck.

Mit diesen Wärmetönungen berechnet sich nach (1):

Für 273° abs. mit $Q_{\text{fest}} = 740 \text{ cal}$

$p_{\text{CO}_2} = 7,4 \times 10^3 \text{ Atm.}$ $K_{\text{het}} = 4,9 \times 10^8$

und nach (2)

Für 473° abs. mit $Q_{\text{gas}} = -2200 \text{ cal}$ $K_{\text{hom}} = 1,6 \times 10^4$

Zusammenfassung.

Der Zweck obiger Rechnungen bestand darin, thermodynamische Näherungen auf ihren informatischen Wert in unserem Fall zu prüfen. Es lehrt der Vergleich der in Tabelle 1 einander gegenübergestellten Konstanten (in Atm. ausgedrückt), dass man beim heterogenen Rechnungsgang nach (1) im allgemeinen zu hohe, beim homogenen nach (2) im allgemeinen zu niedere Konstanten erhalten dürfte. Gerade bei der Salicylsäure trifft jedoch sowohl Formel (1)

Tabelle 1.
Dissoziationskonstanten.

Temp. ° C	Berechnungsart	Salicylsäure	Pyrogallol- carbonsäure	Gallussäure	p-Phtalsäure
25	aus heterogener Wärmetönung nach (1)	—	$3,6 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^8$
183	nach (1)	$2,6 \cdot 10^2$	—	—	—
200	aus homogener Wärmetönung nach (2)	18,6	0,4	0,5	$1,6 \cdot 10^4$
25	experimentell	21,4 ⁴⁾	$4,0 \cdot 10^2$	$0,7 \cdot 10^2$	—
220		11	—	—	—

¹⁾ Stohmann-Kleber-Langbein, J. phys. Ch. [2] **40**, 128 (1889).

²⁾ P. Verkade, Chem. Weekblad **25**, 666 (1928); W. R. Roth, Doepke, Banse, Z. physikal. Ch. **133**, 431 (1928).

³⁾ Bestimmt in dieser Arbeit.

⁴⁾ umgerechnet aus $K_{220} = 11$.

mit der heterogenen Wärmetönung, als auch Formel (2) mit der homogenen Wärmetönung ungefähr das Richtige. Zur Entscheidung ist auf alle Fälle direkte Messung anzurufen.

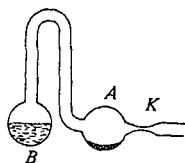
Will man die Tabelle 1 zur Abschätzung der Tauglichkeit der vier Carbonsäuren zu Dissoziationsversuchen benutzen, so sieht man zunächst, dass die Phtalsäure wegen zu grosser Unbeständigkeit entfällt. Die beiden Gallussäuren stehen zwar der Salicylsäure an Beständigkeit nahe. Wegen der unübersichtlichen Isomerisationen sind sie jedoch zu verwerfen, sodass als verhältnismässig brauchbarster Fall die Salicylsäure übrig bleibt. Auf diese habe ich mich also für die Dissoziationsmessungen beschränkt. Dass die Benzoesäure wegen zu hoher Dissoziation und auch wegen Nebenreaktionen zu dem in Rede stehenden Zweck ungeeignet ist, hat die Arbeit von W. Moser¹⁾ ergeben.

Bestimmung der Dampfdruckkurven aromatischer Carbonsäuren.

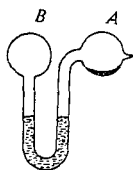
Zu den im vorigen Abschnitt mitgeteilten Berechnungen bedurfte man der Kenntnis der Dampfdruckkurven der vorkommenden Carbonsäuren und Phenole, die ich zum grössten Teil selbst zu beschaffen hatte. Ich beschreibe nachfolgend diese Bestimmung.

Um Sublimationsdrucke leicht zersetzlicher Stoffe zu messen, muss man die Temperatur möglichst tief halten. Ein hiezu geeignetes Tensimeter musste bei Drucken von 10—20 mm Hg eine Genauigkeit von 2% haben, und es musste leicht zu reinigen sein oder von so einfacher Form, dass es leicht herstellbar ist.

Nach längeren Versuchen erhielt das Tensimeter folgende Form:



Figur 1.



Figur 2.

In die Kugel B wird die nötige Menge des als Manometerflüssigkeit verwendeten Quecksilbers gebracht, hierauf die zu messende Substanz in die Kugel A eingefüllt, das Tensimeter in der Lage der Figur 1 an der Hochvakuumpumpe evakuiert und dann die Kapillare abgeschmolzen. Darnach wird der Apparat in die Lage der Figur 2 umgekippt. Das Quecksilber fällt in die Schenkel. Wir haben dann im Raume B Hochvakuum (Hg-Dampfdruck) und im Raume A die der Substanz und der Temperatur entsprechende Dampfspannung + Hg-Dampfdruck. Die Hg-Menisken werden mit dem Kathetometer auf 0,05 mm genau abgelesen. Der Höhenunterschied gibt sofort die gesuchte Dampfspannung. Das Tensimeter ist leicht selbst herzustellen, von kompensiöser Form und deshalb leicht auf gleichmässiger Temperatur zu erhalten. Als Thermostaten benützte ich einen elektrisch geheizten Stahlmantelofen, der zwei gegenüberliegende, durch je zwei Glasscheiben verschlossene Öffnungen zum Beobachten des Tensimeters aufweist.

²⁾ Helv. 14, 971 (1931).

Die Temperatur wurde durch einen geeigneten Quecksilberthermoregulator auf 0,5 Grad konstant gehalten.

Die folgenden experimentellen Schwierigkeiten mussten umgangen werden:

a) Die Substanz hatte immer beträchtliche Mengen „Luft“ adsorbiert, die beim Verdampfen frei wurden. Man muss ihre Entfernung durch längeres Auspumpen kontrollieren.

Es wurde eine Reihe von Tensimetern mit ungefähr gleich viel Salicylsäure gefüllt, verschieden lange evakuiert und dann der Druck bei der selben Temperatur gemessen.

Evakuierungszeit	1 Min.	15 Min.	1 h.	5 h.	10 h.
Gemessener Druck	30	11,2	7,3	5,0	4,8

Wie ersichtlich, strebt der Druck einem bestimmten Enddruck (ca. 4,7 mm) zu, der sich durch weiteres Auspumpen vor der Messung nicht mehr erniedrigen lässt. Nach etwa zehnstündigem Auspumpen kann man sicher sein, dass alles adsorbierte Gas weggepumpt ist. Unangenehm ist die lange Dauer des Auspumpens. Diese lässt sich aber abkürzen, indem man während des Auspumpens die Substanz sehr langsam von der unteren an die obere Kugelwand umsublimiert. So gelingt es durch dreistündiges Evakuieren, die adsorbierte „Luft“ vollständig zu entfernen.

b) Bei der Messtemperatur beginnt bereits die Dissoziation der von mir untersuchten Stoffe. Zu der Dampfspannung der Substanz kommt dann immer noch als störender Zusatzdruck der Druck der Dissoziationsprodukte (CO_2). Diese Störung wurde auf folgende Weise umgangen: Nachdem der Gesamtdruck (Dampfspannung + Druck der Zersetzungsprodukte) bei Messtemperatur gemessen worden war, wurde das Tensimeter aus dem Thermostaten genommen und bei Zimmertemperatur nochmals die Niveaudifferenz der Hg-Menisken abgelesen. Der so gemessene Restdruck rührt allein von CO_2 her. Dieser Restdruck wird, auf Messtemperatur umgerechnet, vom Gesamtdruck abgezogen.

Bei der Pyrogallolcarbonsäure und o-Phtalsäure gelang die Messung auf diese Weise nicht. Die Pyrogallolcarbonsäure dissoziiert so leicht, dass der Dissoziationsdruck schon den Messbereich des Tensimeters überschreitet, ehe der Dampfdruck eingestellt ist. Die o-Phtalsäure bildet ein Anhydrid mit hohem Dampfdruck, das zusammen mit dem austretenden Wasser die selbe Störung hervorbringt wie das CO_2 bei der Pyrogallolcarbonsäure. Bei allen übrigen untersuchten Substanzen führte das geschilderte Vorgehen jedoch zum Ziel.

c) Die relativ rasche Dissoziation der gemessenen Stoffe bringt es mit sich, dass zu jeder Messung das Tensimeter neu beschickt werden muss. Ich habe für jede Messung ein neues Tensimeter verwendet, was bei der leichten Herstellbarkeit rationeller ist als das Aufschneiden, Reinigen und Neubeschicken.

Als Beispiel diene das Protokoll der Bestimmung eines Punktes aus der Dampfdruckkurve der Salicylsäure (Siehe Tabelle S. 486).

Aus diesen vier Messungen wird nun der Mittelwert genommen und es ergibt sich dann der Dampfdruck der Salicylsäure bei 133°C zu $p_{133} = 5,40 \text{ mm}$.

Auf diese Weise wurden alle Punkte der gemessenen Dampfdruckkurven bestimmt. Sie sind also stets das Mittel aus vier bis fünf Messungen.

Die folgenden Präparate wurden verwendet:

Salicylsäure: Merck's Subst. mit best. Verbrennungsw. (5241 cal/g)

Benzoesäure: Merck's Subst. mit best. Verbrennungsw. (6325 cal/g)

o-Phtalsäure: Handelsprod., einmal umkrystallisiert.

p-Phtalsäure: Dargestellt nach einer Vorschrift von Beilstein¹⁾ aus p-Xylol durch Oxydation mit Kaliumdichromat.

¹⁾ A. 135, 41 (1865).

Gallussäure: Handelsprodukt, zweimal umkrystallisiert und unter Luftabschluss getrocknet.

Pyrogallol: *Merck*, zweimal umsublimiert.

Pyrogallolcarbonsäure: Dargestellt nach *Schiff*¹⁾ aus Pyrogallol, Kaliumbicarbonat und Kohlendioxyd in wässriger Lösung. Im Hochvakuum bei 75° getrocknet, da die Säure mit 1/2 Mol Wasser krystallisiert.

Messtemperatur: 133° C. Einwage ca. 10 mg.

Zeit	Druck in mm Hg		
1. Messung:			
0 Min.	0,0	Restdruck bei 18°	0,50 mm
5 „	2,15	bei 133°	0,69 mm
10 „	3,4		
15 „	4,4		
20 „	5,2	Gesamtdruck	5,90 mm
30 „	5,75	Restdruck	0,69 mm
40 „	5,9	Dampfdruck	<u>5,20 mm</u>
45 „	5,9		
2. Messung:			
0 Min.	0,0	Gesamtdruck	6,1 mm
40 „	6,0	Restdruck	0,55 mm
50 „	6,1	Dampfdruck	<u>5,55 mm</u>
3. Messung:			
0 Min.	0,0	Gesamtdruck	6,15 mm
45 „	6,05		0,65 mm
50 „	6,15		<u>5,50 mm</u>
4. Messung:			
0 „	0,0	Gesamtdruck	5,90 mm
35 „	5,85		0,60 mm
40 „	5,9		<u>5,30 mm</u>

Ergebnisse der Dampfdruckmessungen.

Benzoessäure.

Der Dampfdruck der Benzoessäure war mit Hilfe einer statischen Methode von *Klosky, Woo, Flanigan*²⁾ gemessen worden. Es bot sich hier Gelegenheit, die Zuverlässigkeit meiner Arbeitsweise zu prüfen. Wie die untenstehende Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen den Werten der erwähnten Autoren und den meinen eine vorzügliche, obwohl die angeführten Autoren eine allfällige Fälschung der Messungen durch Dissoziationsprodukte nicht berücksichtigten. Bei den angewendeten Temperaturen ist

¹⁾ A. 245, 37 (1888).

²⁾ Am. Soc. 49, 1280 (1927).

in der Tat die Dissoziationsgeschwindigkeit der Benzoesäure noch so klein¹⁾, dass nach der Abkühlung kein messbarer Restdruck verbleibt. Die Dampfdruckformel ergibt sich zu

$$\log p = 11,956 - \frac{4409}{T}$$

woraus eine Sublimationswärme von 20 500 cal folgt.

Messungen:

Temp. in °C	p in mm Hg <i>Klosky</i> u. Mitarb.	p in mm Hg (eigene Messung)
feste Benzoesäure		
104	1,8	1,8
110	2,75	3,0
116	4,4	4,5
flüssige Benzoesäure		
130	9,3	9,2
138	13,8	13,6

Salicylsäure.

Die Dampfspannung der Salicylsäure wurde ebenfalls schon von *R. Stelzner*²⁾ gemessen. Wie schon erwähnt, weichen seine Werte von den meinen ein wenig ab. Der Gesamtverlauf der Kurve, auf den es ja hauptsächlich ankommt, stimmt bis auf eine Konstante mit dem meinen überein. Dampfdruckformel für feste Salicylsäure:

$$\log p = 11,256 - \frac{4276}{T} \quad \text{Sublimationswärme: 19 540 cal.}$$

Messungen:

Temp. in °C	p in mm Hg (Stelzner)	p in mm Hg (eigene Messung)
110	1,0	1,25
120	2,2	2,4
130	4,2	4,6
140	7,6	8,2
150	13,4	14,5

Pyrogallol.

Dampfdruckformel:

$$\log p = 12,79 - \frac{4763}{T} \quad \text{Sublimationswärme: 21 300 cal.}$$

¹⁾ Nach *W. Moser*, *Helv.* **14**, 982 (1931), wird der Zerfall erst messbar bei 400° C.

²⁾ *Diss.* Erlangen, Labor. *Wiedemann* (1901).

Temp. in ° C	p in mm Hg gemessen	p in mm Hg berechnet nach obiger Formel
104	1,5	1,5
108	2,0	2,1
114	3,3	3,15
118	4,3	4,2
122	5,6	5,7
125	7,1	7,1

Pyrogallolcarbonsäure.

Es gelang mir nicht, von dieser Säure die Dampfdruckkurve zu erhalten, da die Dissoziationsgeschwindigkeit zu gross ist. Immerhin konnte festgestellt werden, dass der Dampfdruck der Pyrogallolcarbonsäure nicht sehr verschieden ist von dem der Gallussäure und dass der Kurvenverlauf von dem der isomeren Gallussäure auch nicht wesentlich abweicht.

Gallussäure.

Dampfdruckformel für feste Gallussäure:

$$\log p = 9,726 - \frac{3926}{T} \quad \text{Sublimationswärme: } 17\,950 \text{ cal.}$$

Messungen:

Temp. in ° C	p in mm Hg gemessen	p in mm Hg berechnet
118,5	0,45	0,50
124	0,70	0,68
132	1,05	1,05
137	1,35	1,35
141	1,65	1,65
148	2,50	2,55

p-Phtalsäure.

Dampfdruckformel für feste p-Phtalsäure:

$$\log p = 12,15 - \frac{5130}{T} \quad \text{Sublimationswärme: } 23\,450 \text{ cal.}$$

Messungen:

Temp. in ° C	p in mm Hg gemessen	p in mm Hg berechnet
119	0,45	0,5
131	1,1	1,0
140	1,85	1,95
145,5	3,05	3,0
152	4,85	4,7

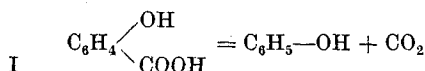
o-Phtalsäure.

Die Dampfdruckkurve der o-Phtalsäure liess sich nicht aufnehmen, da die Säure sehr leicht in ihr Anhydrid übergeht und der Druck des dabei entstehenden Wasserdampfes den Dampfdruck bei weitem überwiegt.

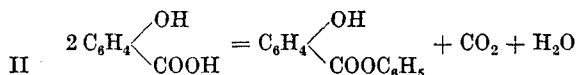
Die Dissoziation der Salicylsäure.

1. Verhalten der Salicylsäure nach der Literatur.

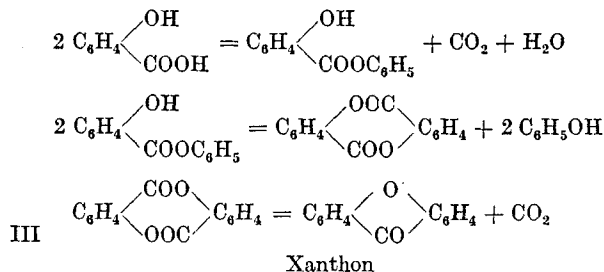
Die erste Arbeit, die sich näher mit der thermischen Zersetzung der Salicylsäure befasst, stammt von *Klepl*¹⁾. Nach ihm zerfällt Salicylsäure bei rascher Destillation in Kohlendioxyd und Phenol nach der Gleichung



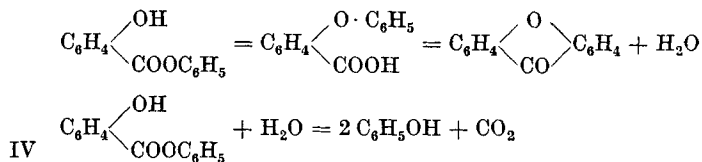
Aber beim Erhitzen auf 200—220° bildet sich auch Salicylsäure-phenylester (Salol) nach der Gleichung



Die Menge des Phenols soll mit der Temperatur anwachsen. Wenig später gab *Seifert*²⁾ folgende Umsetzungen an:



*Gräbe*³⁾ nimmt zuerst Zerfall nach II an, dann weiteren Umsatz nach



*Strohbach*⁴⁾ gelangt 1901 zu der Ansicht, dass die Umwandlung zum Teil nach IV, in der Hauptsache nach III verläuft. — Faktisch werden also, ausser Phenol und CO₂, noch drei Nebenprodukte,

¹⁾ J. pr. [2] 28, 217 (1883).

³⁾ B. 19, 2607 (1886); A. 254, 281 (1889).

²⁾ J. pr. [2] 31, 478 (1885).

⁴⁾ B. 34, 4136 (1901).

nämlich Salol, Xanthon und Wasser, festgestellt. In letzter Zeit ist eine Bildung von Salol und dessen nachträgliche Umsetzung zu Xanthon nach IV bei der raschen Destillation der Salicylsäure aus dem Reagenzglas von *Kunz-Krause*¹⁾ angegeben worden. Als *Kunz-Krause* und *Mannike*²⁾ Salicylsäure, gelöst in Anilin, auf 180° erhitzten, bekamen sie im offenen Gefäss totalen Umsatz in Phenol und CO₂. Der totale Umsatz rührt natürlich daher, dass das Kohlendioxyd entweicht. Zur Kritik aller Angaben muss man sich gegenwärtig halten, dass die Versuche weder streng homogen durchgeführt wurden, noch das Gleichgewicht abgewartet wurde.

R. Orthner's erster Versuch (1916³⁾, das homogene Gasgleichgewicht von I zu bestimmen, lieferte, worauf sogleich von *J. A. Christiansen*⁴⁾ aufmerksam gemacht wurde, infolge unvollkommener Apparatur zu niedrige Dissoziation. *Orthner*⁵⁾ selbst verbesserte seine Bestimmungen 1918 und stellte drei bemerkenswerte Verhaltensweisen fest: Erstens, es gibt eine Umsatzgrenze, die ungefähr einer Massenwirkungskonstanten gehorcht; zweitens, die Umsatzgrenze wird durch Überschuss der Dissoziationsprodukte nach dem Massenwirkungsgesetz verschoben; drittens, die Umkehrung der Reaktion, von der anderen Seite des Gleichgewichtes her, geht nicht.

Bei der Wichtigkeit gerade des letzten Punktes erweiterte *J. A. Davies*⁶⁾ die Gleichgewichtsmessungen in Richtung höherer Drucke, um den Dissoziationsgrad weiter herabzudrücken. Qualitativ stehen die Messungen von *Davies* in Übereinstimmung mit *Orthner*; quantitativ treten indessen Unterschiede hervor, die wir heute (siehe weiter unten) wohl darauf zurückführen können, dass ein Sättigungspunkt überschritten wurde. Unbefriedigend war auch, dass *Davies* nach dem Versuch im Kondensat keine Salicylsäure finden konnte. Teils wegen dieser Umstände, teils weil Zweifel über das Ausmass der Nebenprodukte in der Gasphase beim Gleichgewicht bestanden, war eine neue ausführlichere Untersuchung nötig.

2. Analytische Bestimmung des Dissoziationsgrades.

Die vollständige Analyse der Zerfallsprodukte ist der sicherste, aber auch mühsamste Weg zur Ermittlung des Dissoziationsgrades. Man hat aber den Vorteil, dass Reaktionsgefässe und Thermostat einfache Form erhalten. Ich verwendete beidseitig zugeschmolzene Röhren aus Jenaerglas von 25 mm Durchmesser und 100 mm Länge, wie sie *W. Moser*⁷⁾ für die Dissoziation der Benzoesäure hatte. Nach der Einwage der Substanz wird auf 0,04 mm evakuiert und abgeschmolzen. Je 5 dieser Gefässe kommen in den auf Versuchstemperatur geheizten Thermostaten. Derselbe besteht aus einem Stahlzylinder mit 6 axialen Bohrungen von 30 mm Durchmesser. Der Heizstrom wird gesteuert durch einen in die sechste Bohrung eingebrachten Hg-Thermoregulator mit zwei Relais. Tem-

¹⁾ B. 53, 194 (1920).

²⁾ Arch. Pharm. 267, 557 (1929).

³⁾ Z. physikal. Ch. 91, 312 (1916).

⁷⁾ Helv. 14, 981 (1931).

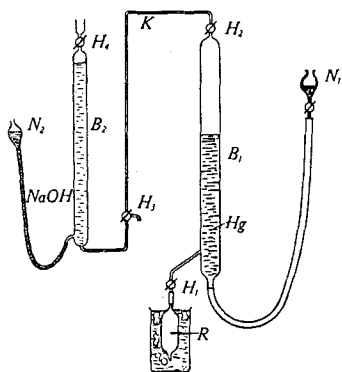
⁴⁾ Z. physikal. Ch. 91, 701 (1916).

⁵⁾ Z. physikal. Ch. 93, 220 (1918).

⁶⁾ Z. physikal. Ch. 134, 90 (1928).

peraturkonstanz $0,5^{\circ}$ bei 200° C. Nach passenden Zeiten werden die Reaktionsgefäße dem Ofen entnommen und zur raschen Abkühlung an der Luft geschwenkt. Zur Analyse wird wie folgt verfahren:

Zur Analyse der Gasphase, in der hauptsächlich CO_2 und vielleicht ein durch Lauge nicht absorbierbarer Rest zu erwarten waren, diente der Apparat Figur 3.



Figur 3.

Das Reaktionsgefäß R wird durch einen kurzen Vakuumschlauch mit H_1 verbunden. Hierauf wird Bürette B_1 , Kapillare K und etwa 2 cm des unteren Endes der Bürette B_2 mit Hg gefüllt. Während dieser Operation ist R zum Ausfrieren etwaigen Wassers auf etwa -18° gekühlt worden. Es wird jetzt H_2 geschlossen, H_1 geöffnet und die zuvor angefeilte Spitze von R innerhalb des Schlauches abgebrochen. Nun strömt Quecksilber aus N_1 ein. Durch abwechselndes Heben und Senken von N_1 lässt sich R vollständig mit Hg füllen. Nun wird in N_1 und B_1 gleiches Niveau hergestellt und abgelesen. Hierauf wird H_2 geöffnet und das Gas durch K in die mit Lauge gefüllte Bürette B_2 übergeführt. Nach Absorption von CO_2 bleibt nur ein kleiner Gasrest, selten mehr als $0,2 \text{ cm}^3$. (Bei einem

Gesamtvolumen von etwa 50 cm^3 .)

Zur Bestimmung der Salicylsäure wird das Quecksilber aus R entleert, mit Alkohol gewaschen und das Gefäß mit verdünntem Alkohol gespült. Die vereinigten Waschalkohole werden mit Kresolrot als Indikator und 0,1-n. NaOH titriert.

Zur Bestimmung des Salols wird hierauf ein Überschuss an Lauge zugegeben, zur Verseifung des Salols etwa 30 Minuten unter Luftabschluss gekocht und dann mit 0,1-n. HCl zurücktitriert. Kontrollversuche haben ergeben, dass man Salol auf diese Weise neben Salicylsäure gut bestimmen kann. Ob die gefundene Menge Salol — die nicht gross ist — wirklich zum Gasgleichgewicht gehört, oder ob sich ein Teil erst nachträglich bei der Abkühlung gebildet hat, ist nicht ganz gewiss. Ich habe so gerechnet, als ob die ganze gefundene Salolmenge bei der Reaktionstemperatur im Gas gegenwärtig wäre.

Xanthon konnte ich mangels geeigneter Bestimmungsmethoden nicht direkt bestimmen. Doch hat sich aus der Bilanz ergeben, dass es unter den in Betracht fallenden Bedingungen nur in sehr geringer Menge vorkommen kann und überhaupt erst nach Ablauf der Reaktion I entstehen dürfte.

Etwas schwierig ist die Bestimmung von Phenol neben Salicylsäure. Titration mit Phenacetolin als Indikator (Umschlag bei etwa $p_H = 12$) gibt zu unscharfen Umschlag. Elektrometrische Titration mit der Wasserstoffelektrode gelingt auch nicht, da dieselbe — offenbar wegen Vergiftung des Platins durch das Phenol — unzuverlässig arbeitet. Besser ging eine konduktometrische Titration, die so auszuführen ist: Die nach der Titration des Salols verbleibende Lösung wurde auf einige cm^3 eingedampft und in ein kleines Becherglas gebracht, in dem sich zwei frisch platinierete Elektroden in etwa 3 mm Abstand gegenüber standen. Zu der Lösung wurde nun unter Schütteln tropfenweise aus einer Mikrobürette n. NaOH zugegeben und die zugehörige Widerstandsänderung bestimmt. Gegen die verbrauchte Lauge aufgetragen, ergibt der Widerstand zwei Gerade, deren Schnittpunkt den Titrationsendpunkt bezeichnet. Die Genauigkeit war bei den Kontrollversuchen etwa 1–3% des Phenols, beim praktischen Versuch aber war der Knick nicht so scharf, der Fehler betrug bis zu 6%. Deshalb wurde die Phenoltitration, die ja nur der Kontrolle dient, nicht bei allen Versuchen durchgeführt.

Messergebnisse. In Tabelle 2 sind alle analytischen Daten für eine Anzahl Versuche zusammengestellt.

Tabelle 2.

	Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
a	Konzentration g Sal. in 50 cm ³ ..	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,1	0,3
b	Erhitzungsdauer in h	12	12	12	36	36	36	72	72
c	Temp. Druck...	19,5 730	20 730	20 730	20,5 730,5	20 731	21 730	21 729	21 729
d	cm ³ CO ₂	5,5	—	20,0	12,4	26,9	38,95	17,3	48,1
e	cm ³ CO ₂ reduziert	5,01	—	18,2	11,3	24,6	35,5	15,7	43,7
f	g CO ₂	0,010	—	0,0356	0,0222	0,0483	0,0696	0,0308	0,0856
g	cm ³ NaOH f. Sal..	3,77	7,6	11,18	1,17	2,37	3,34	0,22	0,28
h	g Sal. titr.	0,0520	0,1051	0,1541	0,0163	0,0327	0,0461	0,0030	0,0039
i	cm ³ NaOH f. Phe- nol	0,18	0,439	0,622	0,402	0,975	1,32	0,585	1,60
k	g Phenol titr. ...	0,0204	0,0489	0,0702	0,0453	0,110	0,149	0,066	0,182
l	cm ³ NaOH f. Salol	0,25	0,83	1,46	0,0	-0,005	-0,005	0,0	+0,005
m	g Salol titr.	0,0053	0,0178	0,0312	0	0	0	0	0
n	g Phenol aus CO ₂ .	0 0210	—	0,0764	0,0474	0,1031	0,149	0,0658	0,183
o	g H ₂ O aus Salol .	0,0004	0,0015	0,0025	0	0	0	0	0
p	g Analyse	0,0881	—	0,293	0,082	0,191	0,265	0,098	0,272
q	g Einwage	0,095	0,194	0,294	0,088	0,193	0,276	0,100	0,276
r	Differenz. Einwage	0,007	—	0,001	0,004	0,002	0,011	0,002	0,004
s	Diff. z. Einw. in %	7,8 ?	—	0,3	4,5	1,0	4,0	2,0	1,5
t	α aus Sal.	0,452	0,456	0,460	0,815	0,830	0,831	0,970	0,982

Die folgenden Tabellen 3 bis 7 enthalten nur die Schlussdaten, nämlich die Dissoziationsgrade und Massenwirkungskonstanten, berechnet aus den gefundenen Mengen Salicylsäure ($K_{\text{Sal.}}$) und CO_2 (K_{CO_2}). Die Tabellen 3 und 4 enthalten ausserdem die aus den Konzentrationen der Salicylsäure, des Phenols und CO_2 berechneten Massenwirkungskonstanten (K_p).

In der Tabelle 2 haben die verschiedenen Spalten folgende Bedeutung:

- a* Konzentration Mole Salicylsäure pro 50 cm³.
- b* Erhitzungsdauer in Stunden.
- c* Temperatur und Druck beim Ablesen des CO_2 -Volumens.
- d* abgelesene cm³ CO_2 .
- e* abgelesene cm³ CO_2 , auf Normalzustand reduziert.
- f* aus *e* berechnete Gramme CO_2 .
- g* zur Titration der Salicylsäure verbr. cm³ $\approx 0,1$ -n. NaOH.
- h* aus *g* berechnete Gramme Salicylsäure.
- i* zur Titration des Phenols verbr. cm³ n. NaOH.
- k* aus *i* berechnete Gramme Phenol.
- l* cm³ 0,1 n. NaOH verbr. zur Titration von Salol.
- m* aus *l* berechnete Gramme Salol.
- n* aus *e* berechnete Gramme Phenol.
- o* aus *m* berechnete Gramme Wasser.
- p* Gramme CO_2 + Salicylsäure + Phenol (+ Salol).
- q* Gramme eingewogener Salicylsäure.
- r* Gramme *q* — Gramme *p*.
- s* *r* in % ausgedrückt.
- t* Dissoziationsgrad aus der restlichen Salicylsäure ausgerechnet.

Aus Tabelle 2 ersieht man, dass die Zersetzung in der Hauptsache nach der Gleichung I verläuft. Salol wird nur in geringer Menge gebildet und verschwindet bei längerem Erhitzen in dem Masse, als man sich dem Gleichgewicht nähert. Vielleicht geht der letzte Rest in Xanthon über. Das Gas ist fast reines CO_2 . Der in Lauge nicht absorbierbare Rest bleibt stets unter 0,5%.

Tabelle 3.
Temp.: 200° C 0,1 g Sal./50 cm³

Nr.	h Er- hitzungsd.	α aus Sal.	α aus CO_2	$P_{\text{cm Hg}}$ aus $\alpha_{\text{Sal.}}$	$K_{\text{Sal.}}$	$P_{\text{cm Hg}}$ aus α_{CO_2}	K_{CO_2}
9	10	—	0,26	—		55,0	
10	22	0,480	0,457	64,4		63,5	
11	22	0,523	0,476	66,3		64,3	
12	35,5	0,582	0,562	69,7		68,0	
13	35,5	0,670	0,625	72,8		70,6	
14	46	0,790	0,691	78,0		73,6	
15	46	0,745	0,702	75,7		74,7	
16	58	0,930	0,810	84,2		78,7	
17	58	0,820	0,755	79,3		76,3	
18	72	0,842	0,765	80,2		77,0	
19	72	0,910	0,790	83,3	402	78,1	121

Tabelle 4.
Temp. 200° C 0,2 g Sal./50 cm³

Nr.	h Er- hitzungsd.	α aus Sal.	α aus CO ₂	$P_{\text{cm Hg}}$ aus $\alpha_{\text{Sal.}}$	$K_{\text{Sal.}}$	$P_{\text{cm Hg}}$ aus α_{CO_2}	K_{CO_2}
20	11	0,320	0,285	115,4		112,4	
21	11	0,304	0,300	114,0		113,2	
22	24	—	0,505	—		117,2	
24	30	0,611	0,578	140,5		138,3	
25	30	0,633	0,560	142,8		136,1	
26	37	0,850	0,793	161,2		156,4	
27	37	0,708	0,662	149,5		145,8	
28	47	0,795	0,710	154,2		149,6	
29	47	0,758	0,740	153,5		154,0	
30	60	0,86	0,73	162,5		151,1	
31	60	0,881	0,822	164,6		158,7	
23	60	0,873	0,841	163,4		160,2	
32	72	0,915	0,865	166,3	855	161,8	480
33	72	0,932	0,858	168,5	1075	161,0	448

Tabelle 5.
Temp.: 200° C 0,3 g Sal./50 cm³

Nr.	h Er- hitzungsd.	α aus Sal.	α aus CO ₂	$P_{\text{cm Hg}}$ aus $\alpha_{\text{Sal.}}$	$K_{\text{Sal.}}$	$P_{\text{cm Hg}}$ aus α_{CO_2}	K_{CO_2}
34	10	0,355	0,380	173,5		176,2	
35	10	0,382	0,295	177,0		165,6	
36	22	0,590	0,528	203,8		195,3	
37	22	0,632	0,540	208,0		196,7	
38	36	0,760	0,680	224,8		214,8	
39	36	0,751	0,712	224,2		218,5	
40	49	—	0,85	—		236,8	
41	49	0,838	0,773	235,5		226,4	
42	81	0,900	0,842	243,0	1035	235,5	565
43	81	0,930	0,870	247	1580	239	745
44	112	0,920	0,890	245	1345	242	920
45	112	0,935	0,885	248	1700	241	865

Aus den Tabellen 3—7 geht erstens hervor, dass der aus CO₂ berechnete Dissoziationsgrad nicht genau übereinstimmt mit dem aus der restlichen Salicylsäure berechneten. Es muss also ein Nebenprodukt entstanden sein, als welches wohl nur Xanthon in Frage kommt. Zweitens sieht man, dass die Reaktion rasch zu einem gewissen Endpunkt fortschreitet; von da an nur noch sehr langsam und fast linear. Durch eine nachträgliche Umwandlung scheint die Salicylsäure noch langsam weiter abzunehmen. Die Unter-

scheidung zwischen einem verhältnismässig rasch sich einstellenden Dissoziationsvorgang und einem späten, sehr langsamen Weiterkriechen der Dissoziation steht im Einklang mit den Beobachtungen von *R. Orthner*¹⁾. Allerdings finde ich die Umsatzgrenze erster Stufe deutlich weiter fortgeschritten, als *Orthner* bei seinen manometrischen Messungen.

Tabelle 6.
Temp.: 245° C 0,2 g Sal./50 cm³

Nr.	h Erhitzungsd.	α aus Sal.	α aus CO ₂	$P_{\text{cm Hg}}$ aus α_{CO_2}	K_{CO_2}
46	3	0,720	0,642	153,5	
47	3	0,750	0,680	157,2	
48	6	0,900	0,840	175,0	
49	6	0,910	0,792	168,8	
50	9	0,976	0,873	176,3	
51	9	0,932	0,925	180,0	
52	12	0,978	0,445	181,3	
53	12	0,992	0,962	183,2	2150
54	15	0,995	0,965	184,0	2480
55	18	0,989	0,970	184,8	2920

Tabelle 7.
Temp. 245° C 0,3 g Sal./50 cm³

Nr.	h Erhitzungsd.	α aus Sal.	α aus CO ₂	$P_{\text{cm Hg}}$ aus α_{CO_2}	K_{CO_2}
56	3	0,806	0,745	224	
57	3	0,800	0,722	241	
58	6	0,902	0,905	266	
59	6	0,972	0,920	268	
60	9	0,982	0,928	269	
61	9	0,988	0,945	272	
62	12	0,995	0,950	274	2520
63	15	0,992	0,958	275	3030
64	18	0,996	0,964	276	3580

Aus den Endwerten sind Dissoziationskonstanten ausgewertet worden nach der Gleichung

$$K_p = 76 \cdot P \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

P wird in cm Hg-Druck gezählt, weil dies früher von *Orthner*¹⁾ und *Davies*²⁾ so gehalten worden ist. Man erhält einen höheren

¹⁾ Z. physikal. Ch. **93**, 220 (1918).

²⁾ Z. physikal. Ch. **134**, 90 (1928).

und einen niederen Wert, je nachdem man α der Salicylsäurebestimmung oder der CO_2 -Bestimmung entnimmt. Diese Unterschiede muss man auf die Schwierigkeit zurückführen, aus analytischen Bestimmungen bei der ungünstigen Lage des Gleichgewichtes die Massenwirkungskonstante richtig auszurechnen.

In zwei Fällen, wo Phenolbestimmungen vorliegen, ist ausserdem K_p nach

$$K_p = 76 \cdot RT \cdot K_v = 76 \cdot RT \frac{C_{\text{Phenol}} \cdot C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{Sal.}}}$$

(C = molare Konzentration) gerechnet worden. Die Daten enthält Tabelle 8.

Tabelle 8.

Nr.	C_{Phenol}	$C_{\text{Sal.}}$	C_{CO_2}	K_v	K_p
19	0,0124	0,0013	0,0131	0,125	366
32	0,0215	0,0029	0,0231	0,171	506
33	0,0208	0,0032	0,0230	0,149	442

Diese Werte (Mittel $K_p = 324$) fallen zu niedrig aus. Sie hätten eigentlich sollen zwischen die beiden obigen, mit α berechneten und in den Tabellen mit $K_{\text{Sal.}}$ und K_{CO_2} bezeichneten Werte fallen. Wahrscheinlich ist die Phenolbestimmung ungenau (zu niedrig). Als Generalmittel ergibt sich $K_{200} = 865$ und $K_{245} = 2780$. Weiter unten sollen diese Mittelwerte, die freilich aus stark gestreuten Einzelwerten abgeleitet sind, mit den entsprechenden manometrischen, wahrscheinlich richtigeren, verglichen werden.

Figur 4 veranschaulicht den zeitlichen Gang der Umsetzung bei 200°C nach den analytischen Salicylsäurewerten; Figur 5 desgleichen bei 245°C nach den analytischen CO_2 -Werten. Man sieht den regelmässigen Verlauf und den Stillstand der Umsetzung, bevor dieselbe quantitativ geworden ist. Der Gang, von dem weiter oben gesprochen worden ist, kommt auf der Figur gar nicht heraus, weil er zu geringfügig ist.

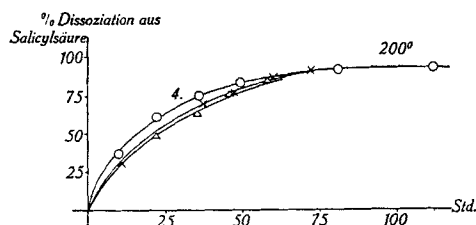


Fig. 4.

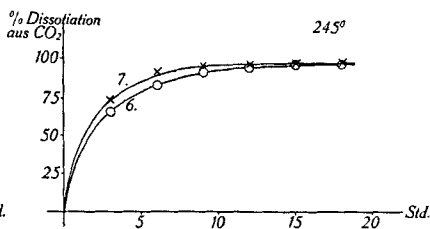


Fig. 5.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit erhält man nach der Gleichung für die Reaktion erster Ordnung

$$k = \frac{1}{0,43 \cdot t} \frac{a - xg}{a - xg - x}$$

aus den Kurven 6 und 7 der Figur 5 (a = Anfangsmenge der Salicylsäure; x = umgesetzte Mengen nach den CO_2 -Daten zur Zeit t , xg = Sal.-Menge im Gleichgew.) ziemlich gute Konstanz, vergleiche Tabelle 9.

Tabelle 9.
Temp.: 245° C

$a = 2,9 \times 10^{-2} \text{ Mol/L}$		$a = 4,35 \times 10^{-2} \text{ Mol/L}$	
$t_{\text{(Std.)}}$	k	$t_{\text{(Std.)}}$	k
2	0,415	2	0,462
4	0,353	4	0,452
6	0,342	6	0,448
8	0,326	8	0,437
10	0,350	10	0,458
12	0,385	12	0,438

Die Halbwertzeit bei 200° C (vgl. Fig. 4, Kurve 4) beträgt 22 Stunden, bei 245° C (vgl. Fig. 5, Kurve 6) 1,5 Stunden. Der Zuwachs der Geschwindigkeit entspricht gut der *RGT*-Regel. Für 10° erhalten wir einen Zuwachs um das 1,9-fache.

3. Manometrische Bestimmung des Dissoziationsgrades der Salicylsäure.

Nachdem im vorigen Abschnitt gezeigt ist, dass gegen Ende der Umsetzung die Nebenprodukte quantitativ so gut wie keine Rolle spielen, indem Salol dann verschwunden und Xanthon eben erst merklich wird, können wir zur manometrischen Messung des Salicylsäurezerfalles zurückkehren. Für unseren Zweck kommen wohl nur Glasmanometer in Betracht. Dass Spiralmanometer hiezu von *Davies*¹⁾ bereits verwendet wurden, ist erwähnt worden. Wegen deren ungenügender Empfindlichkeit zog ich vor, mich statt ihrer eines Membranmanometers zu bedienen.

Solche sind in letzter Zeit namentlich von Amerikanern mehrfach beschrieben und verwendet worden. *Warburg* und *Leithauser*²⁾ bringen an einer ebenen Membran einen Spiegel an und beobachten den Ausschlag eines davon reflektierten Lichtstrahles. *Gibson*³⁾ und *Jackson*⁴⁾ geben der Membran eine unsymmetrische, flammenähnliche Form und beobachten die Bewegung der Spitze dieser Membran. *Baume* und *Robert*⁵⁾ bilden die

¹⁾ Z. physikal. Ch. **134**, 90 (1928).

²⁾ Ann. Phys. **24**, 25 (1907).

³⁾ Proc. Roy. Soc. Edinb. **33**, 1 (1912).

⁴⁾ Soc. **99**, 1056 (1911).

⁵⁾ C. r. **168**, 1199 (1924).

Membran birnenförmig aus, füllen sie mit Flüssigkeit und lassen bei Kontraktion der Membran die Flüssigkeit in einer Kapillare aufsteigen. *Smith* und *Taylor*¹⁾ verwenden eine flache Membran und benützen als Anzeiger einer bestimmten Druckdifferenz zwischen Innen und Aussen das knackende Geräusch, das beim Durchbiegen der Membran entsteht. Als Nullinstrumente werden auch die Manometer von *Karrer*, *Johnston*²⁾ und von *F. Daniels*³⁾ verwendet. An einer ebenen Membran wird ein elektrischer Kontakt angebracht, der die Druckanzeige vermittelt. In Anlehnung an die *Daniels*'sche Konstruktion habe ich Manometer der folgenden Form hergestellt (Fig. 6):

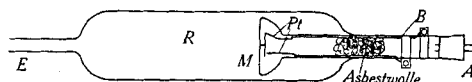


Fig. 6.

R ist der Reaktionsraum, *M* die Glasmembran. *Pt* sind Platindrähte, die bei geringem Überdruck in *R* den Stromkreis bei *K* schliessen. Bei *A* sind Pumpe, Manometer und Ausgleichgefäss angeschlossen, bei *E* wird die Substanz in einem Wägeröhrchen eingefüllt und das Manometer nach dem Auspumpen abgeschmolzen.

Je nach der Dicke der Membran variiert die Empfindlichkeit des Manometers in weiten Grenzen. Sie kann auf unter 0,5 mm gebracht werden. Dabei sind die Membranen gar nicht etwa sehr zerbrechlich. Von der Seite *A* her halten sie Überdrucke bis zu einer Atmosphäre aus. Die gesamte Messanordnung sei hier kurz skizziert (Fig. 7):

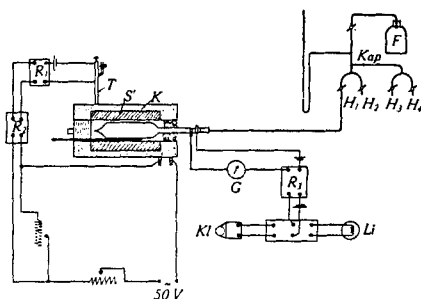


Fig. 7.

Der Thermostat besteht aus einem dickwandigen Stahlrohr *S*. Ein Quecksilberthermoregulator steuert über die Relais *R*₁ und *R*₂ den Heizstrom. Im Manometerstromkreis liegt ein Milliampèremeter und das Relais *R*₃, das schon bei 8—10 MA anspricht. Dieses bringt sekundär wahlweise ein Lichtsignal *Li* oder eine Klingel *Kl* zum Ansprechen. Die Kompensierung des innern Überdruckes geschieht durch ein System von 4 Hähnen. *H*₁ ist mit dem Manometer verbunden, *H*₂ korrespondiert mit der äusseren Atmosphäre, *H*₃ ist an eine CO₂-Bombe angeschlossen, *H*₄ an eine Wasserstrahlpumpe. Hahn *H*₃ und *H*₄ sind durch eine Beruhigungskapillare *Kap* miteinander verbunden. Ferner liegen noch an *H*₁—*H*₂ ein Ausgleichgefäss *F* und ein Quecksilbermanometer von 2,5 m Länge.

Der Gang eines Versuches ist der folgende: Nachdem der Ofen auf die gewünschte Temperatur einreguliert ist (die Temperaturverteilung im Innern ist wegen der grossen

¹⁾ Am. Soc. **46**, 1393 (1924).

²⁾ J. Ind. Eng. Chem. **14**, 1015 (1922).

³⁾ Am. Soc. **50**, 1115 (1928).

Wandstärke des Stahlrohres und einer speziell ausprobierten Verteilung der Heizwicklung eine sehr gleichmässige), wird das mit der abgewogenen Substanzmenge beschickte Manometer ausgepumpt (natürlich auf beiden Seiten der Membran zugleich), zugeschmolzen und in den Ofen gebracht. Hahn H_1 wird mit dem Manometer verbunden und der Signalstromkreis an die Klemmen B angeschlossen. Nun kann man das Ertönen des Glockenzeichens abwarten, hierauf die Zeit und den Stand des Quecksilbermanometers ablesen und durch Öffnen des Hahnes H_2 oder H_3 den Druck auf die Membran um einige Zentimeter erhöhen. Dies wird nach jedem Ertönen der Signalklingel wiederholt.

So erhält man die Druck-Zeit-Kurve und kann das Einstellen des konstanten Enddruckes bequem verfolgen. Die Kurve setzt sich aus drei Ästen zusammen. Der erste Ast bedeutet das ungefähre Ende der Verdampfung, der zweite das Ende der Dissoziation. Der dritte Ast ist so gut wie horizontal; die geringen Schwankungen übersteigen nicht die Messgenauigkeit. Zwar liessen die analytischen Versuche vielleicht noch einen, sehr langsamen, nachträglichen Schwund der restlichen Salicylsäure erkennen, das Manometer aber merkt davon nichts, offenbar weil der Gang durch irgendwelche unbekannte Kondensationen verdeckt ist. Auf alle Fälle sind alle diese Vorgänge sowohl sehr langsam, als auch quantitativ sehr geringfügig; sie können die manometrische Definition des Endes des Salicylsäurezerfalles (Reaktion I) nicht beeinträchtigen.

Nachdem der Druck konstant geworden, wird das Manometer aus dem Ofen genommen. Während des Abkühlens wird der äussere Druck durch Wegpumpen ständig dem sinkenden Innendruck angepasst. Nach dem Erkalten wird ein Vakuumschlauch über die vorher mit dem Glasmesser geritzte Spitze E geschoben, dann mit H_2 verbunden und H_2 geöffnet. Nun kann die Spitze E ohne Gefahr für die Membran abgebrochen werden, worauf der Druck im Manometer auf beiden Seiten durch H_3 auf gewöhnlichen Druck gebracht wird. Nach Entfernung der Schläuche wird das Manometer gewogen, mit Wasser gefüllt, wieder gewogen und unter Berücksichtigung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten für Glas das Volumen des Reaktionsraumes bei der Mess-temperatur ausgewertet. Wird dann an das gereinigte Manometer bei E ein neues Rohrstück angeschmolzen, so ist es nach dem Trocknen zu einem neuen Versuch zu verwenden.

Messungen: Aus den Zustandswerten lässt sich das mittlere Molargewicht des im Reaktionsraum befindlichen Gases berechnen nach

$$m = \frac{82 \cdot g \cdot T}{P \cdot V},$$

wo g die eingewogene Salicylsäure, P den Druck in Atm., V das Volum des Reaktionsraumes in cm^3 bedeutet. Aus m folgt der Dissoziationsgrad α

$$\alpha = \frac{138,1}{m} - 1.$$

Mit α und P lässt sich die Gleichgewichtskonstante K , wenn der Druck in cm Hg gemessen wird, auswerten nach der Formel:

$$K = 76 \cdot P \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

Danach sind in den Tabellen 10 und 11 aus den zeitlich konstanten Enddrucken P die Dissoziationsgrade α und die Massenwirkungskonstanten K berechnet.

Tabelle 10.
Temp.: 251,5° C.

Nr.	g Salicyl- säure	$P_{\text{Atm.}}$	$P_{\text{cm Hg}}$	V_{cm^3}	m	α	K
7	0,1141	0,325	24,7	224,6	69,5	0,987	936
1	0,2058	0,532	40,3	239,4	70,8	0,950	403
2	0,2065	0,534	40,6	239,0	69,8	0,980	1000
8	0,2394	0,902	68,6	165,7	70,2	0,967	988
5	0,3635	0,942	71,5	241,5	70,0	0,972	1250
6	0,4520	1,159	88,1	240,3	71,1	0,942	696
9	0,3387	1,263	96,0	165,2	71,1	0,942	743
3	0,5132	1,312	99,5	240,0	71,3	0,936	708
11	0,3353	1,441	109,3	144,3	70,7	0,954	1107
10	0,4466	1,745	132,5	165,2	71,0	0,946	1130
12	0,5391	2,038	154,6	161,8	71,7	0,927	982
14	0,6124	2,305	175,0	162,3	72,1	0,916	922
13	0,6602	2,462	185,0	164,4	71,3	0,938	1365
4	1,0012	2,540	193,7	239,6	72,1	0,916	1008

Tabelle 11.
Temp. = 220° C.

Nr.	g Salicyl- säure	$P_{\text{Atm.}}$	$P_{\text{cm Hg}}$	V_{cm^3}	m	α	K
20	0,2266	0,793	60,2	164,1	70,4	0,961	872
15	0,3455	1,145	87,2	171,2	71,0	0,945	727
19	0,3572	1,248	99,6	163,4	70,8	0,948	842
16	0,5270	1,732	131,5	171,5	71,9	0,920	722
17	0,7331	2,395	181,5	171,0	72,3	0,918	976
18	0,8438	2,861	217,5	163,4	70,8	0,893	853

Mit den Mittelwerten von $K_{220} = 823$ und $K_{251} = 948$ sind die P , α -Kurven auf den Figuren 8 und 9 gezeichnet.

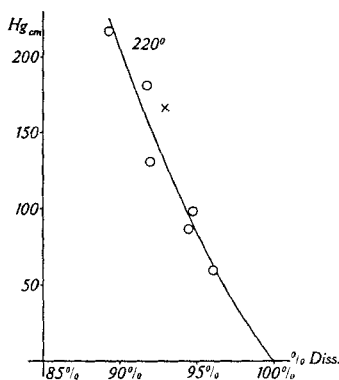


Fig. 8.

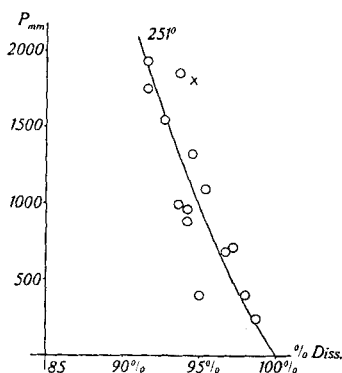


Fig. 9.

Man sieht, dass die gemessenen α -Werte sich der vom Massenwirkungsgesetz geforderten Kurve genügend anschliessen, wenn man bedenkt, dass die Gleichgewichtslage ungünstig ist und daher die Auswertung der Dissoziationsgrade gegen die Messfehler sehr empfindlich wird. Durch Vermehrung der Versuche (14 bei 251° C) wurde ein Ausgleich angestrebt. Es dürfte bewiesen sein, dass der Gang der Dissoziation der Salicylsäure dem Massenwirkungsgesetz tatsächlich gehorcht.

Der Unterschied meiner K -Werte von denen meiner Vorgänger (*Orthner* $K = 255$ und *Davies* $K = 681$ bei 200°) dürfte, abgesehen von apparativen Unterschieden, vielleicht darauf zurückzuführen sein, dass wegen zu niedriger Messtemperatur die Kondensationsgrenze bei höheren Drucken unterschritten war. Bei 200° gelten folgende Dampfdrucke:

Phenol	1400 mm	(<i>Kahlbaum</i>)
Salicylsäure	160 mm	(<i>Hirsbrunner</i>)
Xanthon	100 mm	(Siedepunkt bei 250°)
Salol	60 mm	(12 mm bei 173°)

Es ist wohl möglich, dass der Sättigungsdruck einzelner Reaktionsteilnehmer gelegentlich überschritten wurde. Mit Sicherheit trifft dies zu bei der Messung von *Davies*¹⁾ bei 4,2 Atm., wo ein nach den Angaben zurückzurechnender Partialdruck von 260 mm Salicylsäure deren Dampfspannung überschreiten würde. In der Tat fällt dieser Punkt aus der theoretischen Kurve heraus. Die andern Punkte und zum Teil auch die Messungen *Orthner's* stimmen mit meinen Werten fast innerhalb der Messgenauigkeit überein. Bei den von mir gewählten Temperaturen sind Kondensationen bei den angeführten Stoffen ausgeschlossen.

Vergleicht man das manometrische Generalmittel bei 220° C ($K_{220} = 823$) mit dem analytischen Generalmittel bei 200° ($K_{200} = 865$), so sieht man die nahe Übereinstimmung. Weniger befriedigend stimmt das manometrische $K_{251} = 948$ mit dem analytischen $K_{245} = 2780$. Der letztere Wert hat aber geringeres Gewicht, da weniger Bestimmungen vorliegen. Auf den Figuren 9 und 10 sind je ein analytischer P , α -Wert, entnommen den Figuren 4 und 5, zum Vergleich (als Kreuze) eingezeichnet. Man sieht, dass sie von den manometrischen α -Werten nicht weit abstehen.

Temperaturgang des Gleichgewichtes.

Da der Salicylsäurezerfall schwach endotherm ist (siehe den Abschnitt „thermochem. Berechnungen“), so muss die Dissoziation mit steigender Temperatur anwachsen, was die Messungen auch bestätigen. Man kann nun versuchen, aus dem Gang der K -Werte die Wärmetönung des Zerfalles zu berechnen. Mit

$$K_p = 823 \quad \text{bei } T \text{ abs.} = 493^\circ \quad \text{und}$$

$$K_p = 948 \quad \text{bei } T \text{ abs.} = 534,5$$

erhalten wir mit

$$\log \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{Q_p}{4,57} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$Q_p = 2800 \text{ cal.}$$

¹⁾ Z. physikal. Ch. **134**, 90 (1928).

Dieser Wert stimmt, so gut als erwartet werden kann, überein mit dem aus den Verbrennungswärmen kalorimetrisch berechneten, nämlich $Q_p = 4000$ cal.

Die Übereinstimmung besitzt starke Beweiskraft für die Behauptung, dass die beobachteten Umsatzgrenzen thermodynamische Gleichgewichte sind. Bei einseitigem Gleichgewicht ist das Stimmen der Massenwirkungsformeln zusammen mit der *van 't Hoff'schen* Formel das entscheidende Merkmal für das Vorliegen eines echten Gleichgewichtes.

Synthese der Salicylsäure.

Schon *Orthner*¹⁾ hat die Umkehrung des Salicylsäurezerfalles versucht. Er hat gefunden, dass dieselbe nicht geht. Für die Frage nach der Existenz einseitiger Gleichgewichtseinstellung ist dieser negative Befund von entscheidender Bedeutung. Daher habe ich die Bemühung, die Synthese zu bewirken, erneut aufgenommen.

a) Apparat.

Wegen der Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Seite der Salicylsäure war hoher Druck anzuwenden. Ich arbeitete mit etwa 80 Atm. und 230° C. Als Reaktionsgefäß diente eine kleine Bombe aus Stahl (25 cm Länge, 3,2 cm Lichtweite, 9,8 cm Wandstärke), welche mit der Kohlendioxydflasche verbunden und durch ein Nadelventil zu verschliessen war.

b) Gang der Versuche.

Das Phenol wurde, in ein Glasröhrchen eingefüllt, in die Bombe gelegt, der mit Asbest und Graphit gedichtete Deckel aufgeschraubt und das Ganze leergepumpt. Hierauf wurde mit CO₂ gefüllt, nochmals entleert und gefüllt und dann das Nadelventil geschlossen. Im Ofen musste der Druck von seinem Anfangswert 47 Atm. auf etwa 80 Atm. steigen. Der Reaktionsraum war nicht wie bei *Orthner* ein Glasrohr, da sich herausstellte, dass die Eisenwand den Verlauf des Versuches nicht ändert. Die Versuchsdauer wird auf 24 bis 50 Stunden ausgedehnt, welche Zeit nach dem Verhalten bei der Dissoziation zur Gleichgewichtseinstellung völlig genügen müsste, wenn der Prozess der üblichen kinetischen Umkehrbarkeit unterliegt.

Nachdem die Bombe aus dem Ofen genommen und erkaltet ist, wird der Druck abgelesen. Es zeigte sich, dass trotz sorgfältigster Dichtung der Verschluss nicht ganz dicht war, so dass z. B. nach 50 Stunden der Druck von 47 auf 22 Atm. zurückgegangen war. Indessen tritt die Undichtigkeit erst nach etwa 24 Stunden stärker auf. Auf alle Fälle müsste selbst ein Enddruck von 20 Atm. zur Kondensation noch genügen.

¹⁾ Z. physikal. Ch. 91, 312 (1916).

c) Analyse.

Es wurde nur auf Salicylsäure geprüft, qualitativ nach der bekannten kolorimetrischen Methode (mit Eisen(III)chlorid in Alkohol), quantitativ durch Titration mit Kresolrot als Indikator. Der Inhalt der Bombe wird nach dem Versuch in wässrigem Alkohol gelöst, mit einem Tropfen Eisen(III)chlorid versetzt und darnach mit 0,1-n. NaOH titriert.

Die Kondensationsversuche mit CO_2 und Phenol verliefen vollkommen negativ. Auch bei 50-stündiger Versuchsdauer konnte weder kolorimetrisch noch titrimetrisch eine Spur von Salicylsäure gefunden werden. Es ist hiermit zugleich die Bildung von p-Oxybenzoesäure ausgeschlossen. Die kolorimetrische Prüfung gestattet, 0,5 mg Salicylsäure zu erkennen. Die Empfindlichkeit der Titration liegt bei etwa 1 mg.

d) Katalyse.

Da *C. R. Kinney* und *D. P. Langlois*¹⁾ mit Hilfe von Katalyten eine Synthese der Benzoesäure unter Druck durchgeführt zu haben glauben (was *W. Moser* indessen nicht bestätigt), so versuchte ich es noch mit dem nach *W. Moser*²⁾ bei der Zersetzung der Benzoesäure als Katalyt sehr wirksam befundenen Cadmium. Versuche mit Cadmiumgriess, ebenfalls auf 50 Stunden ausgedehnt, verliefen aber auch vollständig negativ.

In Übereinstimmung mit *Orthner's* Befunden ist unter allen von mir eingehaltenen Bedingungen nie eine Bildung von Salicylsäure aus Phenol und CO_2 mit irgend merklicher Geschwindigkeit vorsichgegangen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode zur Messung von Dampfdrucken angegeben, nach der die Dampfdruckkurve und Sublimationswärme von Benzoesäure, Salicylsäure, Pyrogallol, Gallussäure und p-Phtalsäure bestimmt wird.

2) Nach thermischen Daten wird die Gleichgewichtslage des thermischen Zerfalls obiger Säuren mit verschiedenen Rechnungsarten abgeschätzt. Zur Erfassung von Gleichgewichten in der Gasphase ist die Salicylsäure das vergleichsweise geeignetste Objekt.

3) Der Zerfall der Salicylsäure wird durch Analyse verfolgt. Es stellt sich ein Gleichgewicht bei 92—96% Dissoziation ein. Der Reaktionsverlauf gehorcht der ersten Ordnung.

4) Es wird ein Glasmanometer mit flacher Membran angegeben, mit dem die Dissoziation der Salicylsäure manometrisch gemessen wird. Es ergeben sich Dissoziationsgrade von 90—95%.

¹⁾ Am. Soc. 47, 2189 (1931).

²⁾ Helv. 14, 993 (1931).

5) Aus den manometrischen und wohl auch aus den analytischen Bestimmungen findet man Gleichgewichtskonstanten. Mit den manometrisch gewonnenen Konstanten wird die Bildungswärme der Salicylsäure berechnet und in Übereinstimmung gefunden mit der kalorimetrischen Wärmetönung.

6) Es wird versucht, die Synthese der Salicylsäure aus Phenol und CO_2 unter Druck zu bewirken. Bei 230° , 80 Atm., während 50 Stunden, mit und ohne Katalyt, bleibt die Bildung von Salicylsäure aus.

7) Es wird gefolgert, dass die Gleichgewichtseinstellung streng einseitig ist. Einer messbaren Zerfallsgeschwindigkeit steht bei mässigem Abstand vom Gleichgewicht eine unmerkliche Bildungsgeschwindigkeit gegenüber, im Widerspruch zu einer grundlegenden Annahme der chemischen Kinetik.

Diese Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Baur für sein förderndes Interesse und seine wertvollen Ratschläge herzlich zu danken.

Zürich, Januar 1934.

51. Zirkularreaktion und ruhendes Gleichgewicht

von Emil Baur.

(17. II. 34.)

Die vorangehende Arbeit von H. Hirsbrunner sucht die thermische Dissoziation der Salicylsäure in der Gasphase genauer festzulegen, als es in einer früheren Untersuchung aus meinem Laboratorium gelungen war. Es wird für den Endpunkt der Dissoziation eine innerhalb der Messgenauigkeit besser stimmende Massenwirkungskonstante gefunden, deren Temperaturgang in Übereinstimmung steht mit der Wärmetönung des Vorganges nach Massgabe der *van't Hoff'schen* Gleichung. Beide Verhaltensweisen zusammengekommen kennzeichnen die Dissoziationsendpunkte als Zustände thermodynamischen Gleichgewichtes.

Wir wollten nun noch die Zurückdrängung der Dissoziation durch Überschuss eines der Zerfallsprodukte weiter treiben, als es von R. Orthner¹⁾ ausgeführt worden war, indem wir zu höheren Drucken übergingen. Mit einer Konstante $K = 1000$ und mit $p_{\text{CO}_2} = 40$ Atm. wäre ein Dissoziationsgrad von rund 25% zu schätzen; 75% der Salicylsäure sollten unzersetzt wiedergefunden werden.

¹⁾ Z. physikal. Ch. 93, 236 (1916).