ETH zürich

ETH Library

Ueber die Bildung und den Zerfall des Natriumsalicylates

Doctoral Thesis

Author(s):
Davies, Ivor Ashton

Publication date:
1928

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000088921

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Über die Bildung und den Zerfall des Natriumsalicylates

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der Würde eines Doktors

der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Ivor A. Davies

Stockton-on-Tees (England)

Referent: Herr Prof. Dr. E. Baur

Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Nr. 525

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1928

Leer - Vide - Empty

1. Geschichtliches.

In der vorliegenden Arbeit soll experimentelles Material für die Erscheinung, die von E. BAUR als „das einseitige Gleichgewicht" bezeichnet wird, beigebracht werden. Eine Reaktion mit einseitigem Gleichgewicht ist definiert als eine Reaktion, die sich ihrem Gleichgewichtswert von der einen Seite her mit endlicher Geschwindigkeit nähert, während sie von der anderen Seite her überhaupt nicht oder mit zu kleiner Geschwindigkeit fortschreitet. Diese Eigenschaft ist bei manchen Umsetzungen organischer Verbindungen[1]) und gerade bei der thermischen Zersetzung des Natriumsalicylats gefunden worden. In einer Arbeit von BAUR und ORTHNER[2]) finden sich einige Versuche über die thermische Zersetzung des Natriumsalicylats, welche für die Einseitigkeit der Gleichgewichtseinstellung sprechen. Es ist dies übrigens die einzige Literaturstelle, welche Bildung und Zerfall des Natriumsalicylats messend verfolgt, was recht erstaunlich ist, wenn man die Wichtigkeit der Salicylsäurefabrikation bedenkt und dabei in Betracht zieht, dass bis jetzt noch keine befriedigende Erklärung für den Mechanismus der Natriumsalicylatsynthese gefunden worden ist.

Die erste technisch verwendbare Natriumsalicylatsynthese war die von KOLBE[3]). Er ging von Natriumphenolat aus, über das er in einer eisernen Retorte bei 110° C einen Kohlensäurestrom leitete. Während der Reaktion wurde die Temperatur allmählich auf 220° bis 250° C gesteigert, und bis zum Ende des Prozesses auf dieser Höhe gehalten.

---

[1]) S. OTT, Z. physikal. Chem. **109**, 1. 1924. K. WUNDERLY, Z. physikal. Chem. **112**, 175. 1924. [2]) BAUR und ORTHNER, Über die Dynamik der Kohlensäureabspaltung aus organischen Verbindungen, Z. physikal. Chem. **91**, 96 bis 101. 1916.
[3]) KOLBE, LIEBIGS Ann. **113**, 125. 1860. **115**, 201. 1860.

Er beobachtete, dass dabei viel Phenol überdestillierte, und zwar gerade die Hälfte der Phenolmenge vom Natriumphenolat. Die Operation war also in dem Moment beendet, wo kein Phenol mehr überdestillierte. Das Reaktionsprodukt war nicht das Natriumsalz der Salicylsäure, sondern deren Dinatriumsalz. KOLBE gelangte unter Zugrundelegung der Mengenverhältnisse der Ausgangs- und Endprodukte zu folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4(ONa)COONa + C_6H_5OH.$$

Er nahm als Zwischenverbindung die Bildung von Ortho-Dinatriumphenolat an, welche Hypothese später als unwahrscheinlich verworfen wurde.

Im Jahre 1878 bemerkte BAUMANN[1]) beim Studium der Phenolsulfosäuren, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phenolnatrium in der ersten Reaktionsstufe das Phenylnatriumsulfat $C_6H_5—O—SO_2—O—Na$ entsteht, das beim Erwärmen sich in die Parasulfosäure des Phenolnatriums umlagert. Er zog daraus den Schluss, dass die Bildung der Salicylsäure analog verlaufe und dass sich bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumphenolat intermediär ein Phenylnatriumcarbonat bilde, welches sich beim höheren Erhitzen in das Natriumsalicylat umlagere.

Im Jahre 1885 gelang es dann R. SCHMITT[2]), den Hauptnachteil der KOLBEschen Synthese, der darin bestand, dass nur die Hälfte des zur Anwendung gelangenden Phenols in Reaktion trat, zu umgehen, indem er bei niedrigerer Temperatur und höheren Drucken arbeitete. Nach dieser Methode wurde sorgfältig hergestelltes und staubtrockenes Natriumphenolat in einen Autoklaven gebracht und solange Kohlensäure hineingepresst, bis der Druck mehrere Atmosphären betrug. Er fand nun, dass beim langsamen Anheizen die Absorption der Kohlensäure schon unter 100° C begann, und dass sie bei 120° C sehr schnell verlief. Beim Öffnen des Autoklaven erhielt er einen Stoff, der mit der von BAUMANN vorausgesagten Verbindung identisch schien. SCHMITT fand, dass die Verbindung äusserst hygroskopisch war und beim Behandeln mit Wasser stark Kohlensäure entwickelte. Erhitzte man die Verbindung im offenen Gefäss über 100° C, so verlor sie rasch Kohlensäure unter Rückbildung des Natriumphenolats. SCHMITT versuchte nun, den Körper in das Natriumsalicylat überzuführen und

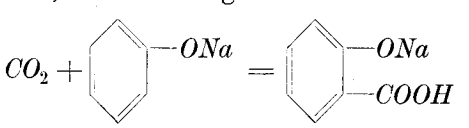
---

[1]) BAUMANN, Berl. Ber. **11**, 1910. 1878. [2]) R. SCHMITT, J. pr. Chem. (2) **31**, 397. 1885.

fand, dass er beim Erhitzen auf 130° bis 140° C im geschlossenen Gefäss sich quantitativ in einen in Wasser leicht löslichen Körper, der beim Ansäuern Salicylsäure lieferte, umlagerte. Er schloss also, dass das primäre Produkt das von BAUMANN vorausgesagte Phenylnatriumcarbonat sei, dass es schon unter 100° C gebildet werde, dass sein Dissoziationsdruck grösser als 1 Atm. sei, und dass es bei 120° C oder darüber nicht mehr stabil sei, da es bei dieser Temperatur unter Druckabfall in das Natriumsalicylat übergehe, und dass also die Salicylatbildung über die intermediäre Bildung des Natriumphenylcarbonats stattfinde.

Während vieler Jahre nahm man diese Erklärung für richtig an, bis 1904 C. A. LOBRY DE BRUYN und S. TIJMSTRA[1]) verschiedene Einwände gegen SCHMITTS Schlüsse erhoben. Sie betonten hauptsächlich, dass der Dissoziationsdruck von SCHMITTS Phenylnatriumcarbonat schon bei 85° C 1 Atm. betrug, und dass er bei 100° C grösser als 1 Atm. war, und dass daher das Phenylnatriumcarbonat bei den Temperaturen des KOLBEschen Prozesses, d. h. bei ungefähr 180° C, nicht mehr bestehen konnte.

Die Autoren deuteten nun die Reaktion auf andere Weise, indem sie annahmen, dass beim KOLBEschen Prozess die Kohlensäure direkt in den Kern eintrete, unter Bildung der Phenolnatrium-*o*-Carbonsäure:

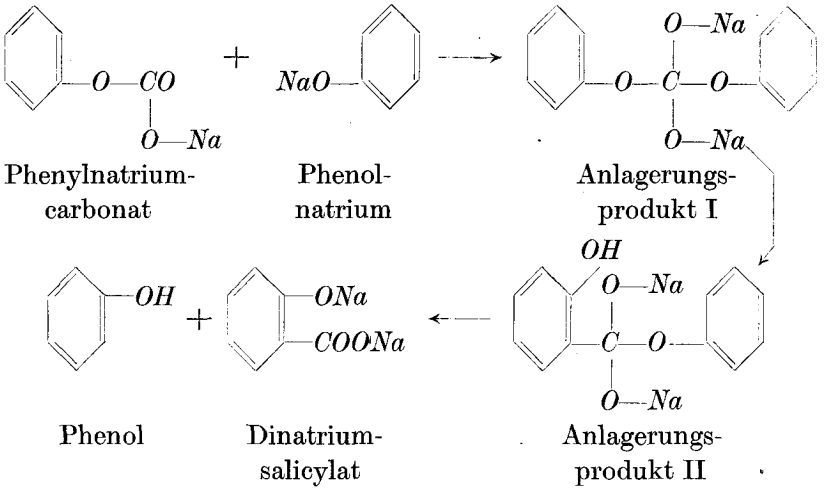


welche sich dann mit überschüssigem Natriumphenolat zum Dinatriumsalicylat und Phenol umsetzt. TIJMSTRA bestreitet weiter beim SCHMITTschen Prozess die direkte Bildung von Natriumsalicylat aus Phenylnatriumcarbonat und behauptet, dass auch dann noch ein weiteres Zwischenprodukt entstehe, eben die Phenolnatriumorthocarbonsäure, welche erst beim Lösen und Ansäuern die weitere Umwandlung in Salicylsäure erleidet.

F. M. VAN CHARANTE[2]) meint, dass Natriumphenolat an das Estercarbonat sich anlagere, welches Anlagerungsprodukt sich dann in eine stabilere Form umlagere, um schliesslich in Phenol und Dinatriumsalicylat zu zerfallen, nämlich so:

---

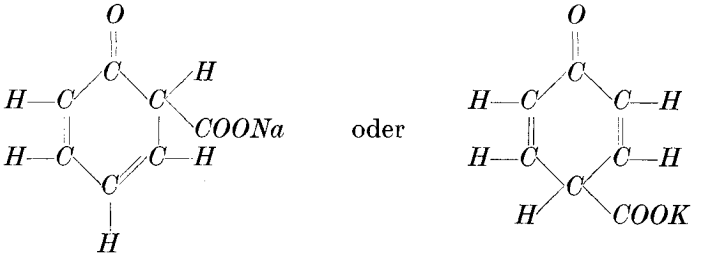
[1]) C. A. LOBRY DE BRUYN und S. TIJMSTRA, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **23**, 385. 1904. Auch TIJMSTRA, Berl. Ber. **38**, 1375. **39**, 14. [2]) F. M. VAN CHARANTE, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **27**, 59. 1908.



K. Brunner[1]) meint, dass beim Kolbeschen Prozess, nämlich bei genügend erhöhter Temperatur, die Kohlensäure direkt in den Kern wandere, analog der Wanklynschen Propionsäuresynthese:

$$C_2H_5ONa + CO_2 \rightarrow C_2H_5O - CO - ONa \rightarrow C_2H_5COONa.$$

Da die Phenole zur Tautomerie befähigt seien, wobei ein Sauerstoffatom in chinoide Bindung tritt, während in ortho- oder para-Stellung dazu eine freie Valenz entsteht, so wandere die *COOH*-Gruppe an die freie Valenz und bilde ein Salz von folgender Konstitution:

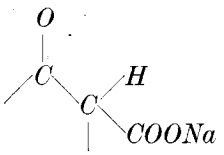


Dieses Salz sollte nun nach Brunner die Phenolnatrium-*o*-Carbonsäure, die Tijmstra annahm, ersetzen. In der Tat konnten Oddo und Mameli[2]) zeigen, dass der Wanderung der Kohlensäure in den Kern eine Umlagerung der Phenole in chinoide Körper voraufgehe.

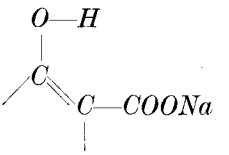
---

[1]) K. Brunner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1073. [2]) Oddo und Mameli, Rendiconti Acad. d. Linc. II, **10**, 243. 1901.

In der letzten Stufe der Salicylsäuresynthese soll sich dann besonders unter dem Einfluss der überschüssigen Kohlensäure die Gruppe:



in die Gruppe



d. h. in Natriumsalicylat umwandeln. Nebenher reagiere das Phenolnatrium mit dem Zwischenprodukt unter Bildung von Phenol und Dinatriumsalicylat.

Bei allen besprochenen Theorien ist der am meisten umstrittene Teil die vermutliche Anzahl der Zwischenstufen zwischen den Ausgangsprodukten, d. h. dem Natriumphenolat und der Kohlensäure und dem Endprodukt. Alle Forscher nehmen mindestens zwei solche Verbindungen an, VAN CHARANTE sogar deren drei.

Es ist hierzu zu bemerken, dass anscheinend keine Messungen über die Grösse der Dissoziationsdrucke angestellt worden sind, was um so auffallender ist, als jede Stufe des Prozesses gerade durch den ihr zugehörigen Dissoziationsdruck gekennzeichnet ist. Nur auf diese Weise kann man die wirkliche Anzahl der Reaktionsstufen festhalten, und nur so gelangt man zu einer genauen Kenntnis der Reaktion als Ganzes, und zwar frei von Spekulation.

BAUR und ORTHNER[1]) versuchten nur den Dissoziationsdruck des Natriumsalicylats zu messen, Welches auch der Bildungsmechanismus wäre, unter allen Umständen sollte die Dissoziation eine umkehrbare sein. Es schien den Untersuchern, dass die Dissoziation rasch gegen ein Gleichgewicht fortschreite, dass aber die Umkehrung der Reaktion nicht gehe und man es daher mit einem Beispiel für das „einseitige Gleichgewicht" zu tun habe.

Die Versuche von BAUR und ORTHNER sind mehr als Vorversuche zu betrachten. Der Zweck der nachfolgenden Untersuchungen ist es, diese Drucke ausführlicher und mit verbesserter Apparatur zu messen, und zwar indem man von beiden Seiten ausging, d. h. indem sowohl mit dem Ausgangsmaterial, Phenolnatrium $+ CO_2$, als auch mit dem Endprodukt, Natriumsalicylat, begonnen wurde. Demgemäss wird zuerst der Zerfall des Natriumsalicylats, sodann die Bildung des Natriumsalicylats aus Natriumphenolat und Kohlensäure durch Aufsuchen der Gleichgewichtsdrucke messend verfolgt.

[1]) BAUR und ORTHNER, loc. cit.

2. Phasentheorie des Zerfalls des Natriumsalicylats.

Erhitzt man Natriumsalicylat im Vakuum auf eine Temperatur unter 170° C, so entwickelt sich ein Gas, und der Druck steigt bis zu einem deutlichen Haltepunkt. Analysiert man das Gas beim ersten Haltepunkt, so findet man, dass es aus fast reiner Kohlensäure besteht. Daher muss wohl die primäre Zersetzung nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)COONa \leftrightarrows CO_2 + C_6H_5ONa$$

verlaufen. Die Reaktion bleibt jedoch auf diesem Punkte nicht stehen, sondern es schliesst sich eine doppelte Umsetzung an:

$$C_6H_4(OH)COONa + C_6H_5ONa \leftrightarrows C_6H_5OH + C_6H_4(ONa)COONa.$$

Das System wird nun zu einem mit drei Komponenten, in dem es eine Anzahl vollständiger heterogener Gleichgewichte gibt. Wir untersuchen deren Stabilitätsbeziehungen.

Im vollständigen Gleichgewicht hat man vier Phasen und es gibt vier Systeme (und ein kondensiertes System, d. h. ohne Gasphase), die in einem Quintupelpunkte zusammenlaufen.

Es sind die folgenden:

I. *Na*-Salicylat	Dinatriumsalicylat	Phenolat	Gas
S.	D.	P.	
II. *Na*-Salicylat	Dinatriumsalicylat	Phenol flüssig	Gas
S.	D.	L.	
III. *Na*-Salicylat	Phenolat	Phenol flüssig	Gas
S.	P.	L.	
IV. Dinatriumsalicylat	Phenolat	Phenol flüssig	Gas
D.	P.	L.	

Diesen vier Systemen sind die folgenden Reaktionen zugehörig:

I. S. D. P. Gas.

Reaktionen:

a) $\underset{\text{fest}}{C_6H_4(OH)COONa} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{C_6H_5ONa} + \underset{\text{Gas}}{CO_2}.$

b) $\underset{\text{fest}}{C_6H_4(OH)COONa} + \underset{\text{fest}}{C_6H_5ONa} \leftrightarrows \underset{\text{fest}}{C_6H_4(ONa)COONa} + \underset{\text{Gas}}{C_6H_5OH}.$

Der Druck ist gleich dem Maximaldruck von a plus dem Maximaldruck von b. Wenn die letztere Tension bei der betrachteten Temperatur kleiner ist als die von flüssigem Phenol, dann ist I. stabil gegen die Systeme mit einer flüssigen Phase (Phenol). Dann bleiben also die Systeme mit L. im Instabilen.

II. S. D. L. Gas.

Reaktion:

$$\underset{\text{fest}}{2\,C_6H_4(OH)COONa} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{C_6H_4(ONa)COONa} + \underset{\text{flüssig}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{Gas}}{CO_2}.$$

Der CO_2-Druck ist grösser als für das System Ia, wegen:

$$\frac{\text{Akt. Masse von festem Phenolat} \cdot (CO_2)}{\text{Akt. Masse von festem Salicylat}} = \text{const.}$$

Daher muss (CO_2) steigen, wenn die aktive Masse des Phenolats unter den Wert für „fest" sinkt. Der Phenoldruck ist kleiner als für Ib, wegen:

$$\frac{\left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse des festen}\\ \text{Dinatriumsalicylats}\end{matrix}\right\} \cdot (\text{Phenolgas})}{\left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse des}\\ \text{festen Salicylats}\end{matrix}\right\} \cdot \left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse des}\\ \text{festen Phenolats}\end{matrix}\right\}} = \text{const.}$$

Daher muss (Phenolgas) sinken, wenn die aktive Masse des Phenolats unter den Wert für „fest" sinkt.

III. S. P. L. Gas.

Reaktionen:

a) $\underset{\text{fest}}{C_6H_4(OH)COONa} \leftrightarrows \underset{\text{fest}}{C_6H_5ONa} + CO_2.$

b) In Lösung:

$$\underset{\text{fest}}{C_6H_4(OH)COONa} + \underset{\text{fest}}{C_6H_5ONa} \leftrightarrows \underset{\text{gelöst}}{C_6H_4(ONa)COONa} + \text{Phenol.}$$

Der Kohlensäuredruck erreicht den des Systems Ia. Der Phenoldruck jedoch ist grösser als für Ia, und daher um so mehr grösser als für System II, wegen:

$$\frac{\left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse des festen}\\ \text{Dinatriumsalicylats}\end{matrix}\right\} \cdot (\text{Phenol})}{\left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse des festen}\\ \text{Natriumsalicylats}\end{matrix}\right\} \cdot \left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse des}\\ \text{festen Phenolats}\end{matrix}\right\}} = \text{const.}$$

Daher muss (Phenol) steigen, wenn die aktive Masse von Dinatriumsalicylat unter den Wert für „fest" sinkt.

IV. D. P. L. Gas.

Reaktionen:

a) In Lösung:

$$\underset{\text{gelöst}}{C_6H_4(OH)COONa} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{C_6H_5ONa} + CO_2.$$

b) In Lösung:

$$\underset{\text{gelöst}}{C_6H_4(OH)COONa} + \underset{\text{fest}}{C_6H_5ONa} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{C_6H_4(ONa)COONa} + C_6H_5OH.$$

Der Kohlensäuredruck ist kleiner als für System Ia. Wegen:

$$\frac{\text{Akt. Masse des festen Phenolats} \cdot (CO_2)}{\text{Akt. Masse des festen Salicylats}} = \text{const.}$$

muss (CO_2) sinken, wenn die aktive Masse des Natriumsalicylats unter den Wert für „fest" sinkt.

Der Phenoldruck ist kleiner als für System Ib. Er hat annähernd den gleichen Wert wie in II. Wegen:

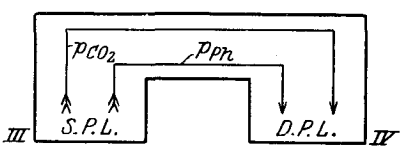
$$\frac{\left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse des festen}\\ \text{Dinatriumsalicylats}\end{matrix}\right\} \cdot (\text{Phenolgas})}{\left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse von festem}\\ \text{Natriumsalicylat}\end{matrix}\right\} \cdot \left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse von}\\ \text{festem Phenolat}\end{matrix}\right\}} = \text{const.}$$

muss (Phenolgas) sinken, wenn die aktive Masse des Natriumsalicylats unter den Wert für „fest" sinkt.

Wir vergleichen nun die verschiedenen Gesamt- und Partialdrucke der Systeme miteinander. Es ergibt sich folgendes Bild:

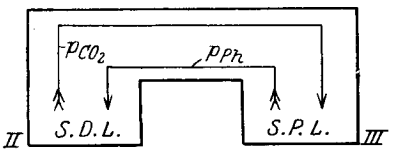
System	Totaldruck	Partialdruck des (CO_2)	Partialdruck des Phenols
S. D. P. I			
S. D. L. II	$\gtrless$ I	$>$ I	$<$ I
S. P. L. III	$>$ I	$=$ I	$>$ I
D. P. L. IV	$<$ I	$<$ I	$<$ I

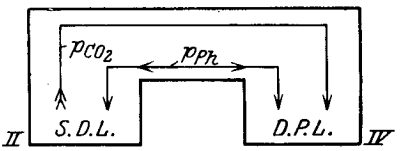
Mit Hilfe dieser Tabelle erhalten wir Aufschluss über die Stabilitätsverhältnisse, wenn wir die isotherme Destillation im doppelten Exsiccator zu Hilfe nehmen. Tun wir das mit den Systemen III und IV, so sehen wir, dass III gegen IV beständig ist, woraus sich ergibt, dass das System mit dem maximalen Gesamtdruck das beständigere ist.



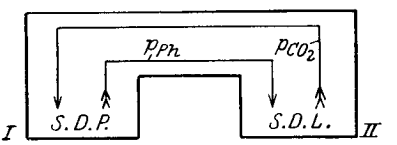
Ähnlich verhält es sich mit System II und III. Hier sehen wir, dass II gegen III stabil ist, sowie auch gegen IV. Und daraus folgt,

dass das System mit dem höchsten Kohlensäurepartialdruck das beständigste ist.





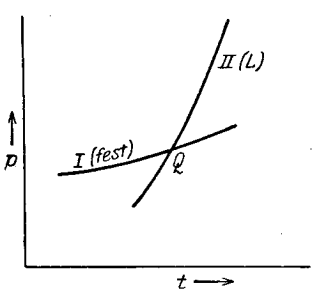
Unter den L.-Systemen ist also System II das System mit dem höchsten Kohlensäurepartialdruck und damit auch mit dem höchsten Totaldruck. Soll System II auch gegen System I stabil sein, so muss II den höheren Kohlensäuredruck haben, nämlich:

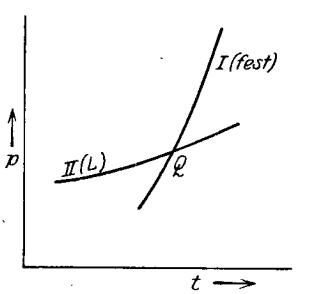


P. verschwindet und S. D. L., also System II bleibt übrig, das System mit dem höchsten Kohlensäurepartialdruck stellt sich stabil ein.

Wenn die p, t, x-Kurven (x = Zusammensetzung der Gasphasen $= CO_2 +$ Phenol) gezeichnet werden, so liegen die Systeme I und II auf Raumkurven, welche sich im Quintupelpunkt Q schneiden, d. h. dort, wo die Phasen S. P. D. L. Gas alle im Gleichgewicht sind.

Wie aus den vorangegangenen Erörterungen folgt, gibt es hier zwei Möglichkeiten, wie es in den beiden hier gezeichneten p, t-Projektionen angegeben ist. Die oberen Kurven stellen in beiden Fällen das stabile System dar, d. h. die experimentellen Kurven steigen in beiden Fällen nach dem Durchschreiten des Punktes Q an.





Aus dem Gesagten kann man schliessen, dass vom Gesichtspunkt der Zersetzung des Natriumsalicylats aus nicht nur ein Gleichgewicht,

sondern eher deren drei bestehen, was von BAUR und ORTHNER schon angedeutet wurde, und was natürlich die Vorgänge erheblich verwickelt.

Der Zweck der Untersuchung ist daher festzustellen:

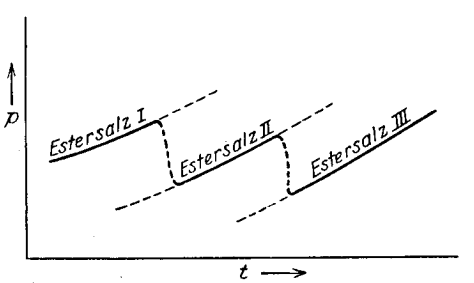
1. ob die Gleichgewichtswerte umkehrbar, d. h. von beiden Seiten aus zu erreichen, oder ob sie nicht umkehrbar, d. h. nur von einer Seite aus zu erreichen seien;

2. welche der beiden Möglichkeiten, die in den obigen p, t-Diagrammen dargestellt sind, der Wirklichkeit entspricht.

3. Phasentheorie der Bildung des Natriumsalicylats aus Natriumphenolat und CO_2.

Im Abschnitt 1 wurde eine Zusammenstellung der Theorien über die Bildung des Natriumsalicylats gegeben. Bei allen wird eine ganze Anzahl Zwischenprodukte angenommen. Alle Autoren müssen zugeben, wenn auch einige nur widerstrebend, dass das erste Produkt das von SCHMITT entdeckte Phenylnatriumcarbonat sei. Von mir soll es der Kürze halber mit Estersalz I bezeichnet werden, während weitere Zwischenprodukte als Estersalz II, III usw. bezeichnet werden.

Nach der Phasenlehre gehört zu jedem Zwischenprodukt ein bestimmter Dissoziationsdruck; die unstabilere Verbindung muss den höheren Druck aufweisen. Der Zweck der experimentellen Untersuchung wird daher sein, von jedem System den Gleichgewichtsdruck zu bestimmen. Auf diese Weise kann die Anzahl der verschiedenen Zwischenprodukte bestimmt werden. Jedes Zwischenprodukt wird eine ihm zugehörige p, t-Kurve haben, die aus experimentell zu bestimmenden Druck-Zeitkurven zu entnehmen ist. Daher wird es eine Anzahl solcher Kurven geben, welche eine über der anderen liegen werden, schematisch im folgenden Diagramm angedeutet:



4. Die Apparatur.

Es war ein Apparat notwendig, der die Kondensation des Phenols ausserhalb des Reaktionsraums vermied. Eine zu diesem Zwecke geeignete Form des Druckanzeigers ist das Spiralmanometer von LADENBURG und LEHMANN[1]), welches von PREUNER[2]) für die Dissoziation des Schwefels, und von JOHNSON[3]) für die Dissoziation des Ammoniumchlorids als Nullinstrument benutzt wurde. BODENSTEIN[4]) änderte die Form des Manometers zu einer flachen Spirale ab und benutzte das Instrument für direkte Ablesungen bei der Dampfdichtebestimmung des Jods im Temperaturintervall von 600° bis 1116° C. Es hat in dieser Form grosse Empfindlichkeit und kann über einen weiten Druckbereich und, wenn es aus Quarz ist, bis gegen 800° verwendet werden. Kürzlich fand das Spiralmanometer Anwendung in der Arbeit von STIRNEMANN[5]) über das System Eisenchlorid—Wasser bei höheren Temperaturen. Er benutzte teils Manometer aus Glas, teils solche aus Quarz. Beide Ausführungsformen schienen auch für meinen Fall hervorragend geeignet.

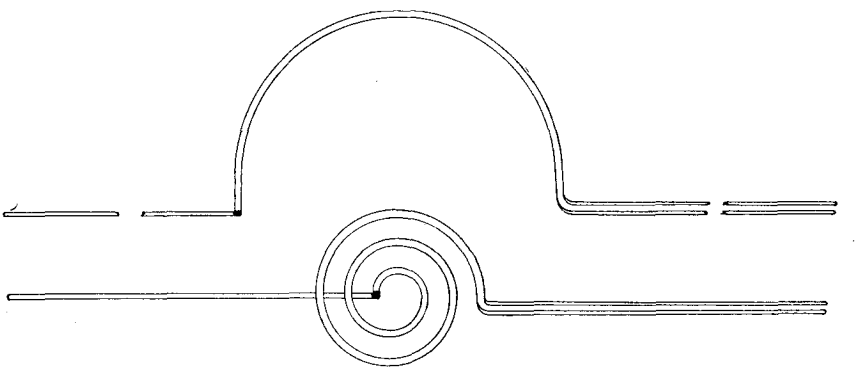


Fig. 1.

Die Quarzmanometer bestanden aus einem halbkreisförmigen Bogen eines sehr flachgedrückten (Querschnitt etwa 1 auf 4 mm) äusserst dünnwandigen Röhrchens (Fig. 1), auf der einen Seite enden sie an einem massiven Zeiger, auf der anderen münden sie in ein Röhrchen von 3 mm Durchmesser (geliefert von der Quarzhütte Silektra, Uster bei Zürich).

Der Manometerofen. Zur Aufnahme des Manometers diente ein parallelepipedischer Ofen (siehe Fig. 2), aus 4 mm-Kupferplatten gearbeitet, mit den Dimensionen 7 × 16 × 18 cm. und einer Standfläche von 10 × 26 cm. Die Kupferplatten sind mit ihren Kanten auf ein Gerüst aus geschweisstem Winkeleisen aufgeschraubt. Die ganze Anordnung ist so äusserst schwer und stabil, was für die

---

[1]) LADENBURG und LEHMANN, Ber. Dtsch. Physikal. Ges. 8, 20. 1906. [2]) PREUNER, Z. physikal. Chem. **68**, 131. 1910. **81**, 129. 1913. [3]) JOHNSON, Z. physikal. Chem. **61**, 457. [4]) BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **15**, 244. 1909. **16**, 961. 1910. [5]) STIRNEMANN, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Beilage-Bd. **52**, A, 334 bis 377. 1925.

Messungen von Wichtigkeit ist. In der Stirnfläche 1 befindet sich ein 5 cm langer Schlitz, durch den der Manometerzeiger Z hinausführt. Er wird jeweils so verklebt, dass nur oben und unten vom Zeiger 0·5 cm Spielraum bleibt. Die Stirnfläche 4 ist von unten her eingeschlitzt und trägt ein 7 cm langes Kupferrohr hart aufgelötet, das seinerseits der ganzen Länge nach diametral 6 mm breit geschlitzt ist. Die ganze Stirnfläche 4 ist nur eingesteckt und wird durch die Klammer K_2 gehalten. Der Deckel trägt zwei Bohrungen B_1 und B_2 zur Aufnahme eines Thermoregulators und eines Thermometers. In der Stirnfläche 4 und im Deckel 3 finden sich Glimmerfenster. Die Heizung geschah durch Heizplatten, die auf die Stirnfläche 1 und auf die Seitenflächen 2 aufgelegt waren. Sie sind aus Eternitplatten derart hergestellt,

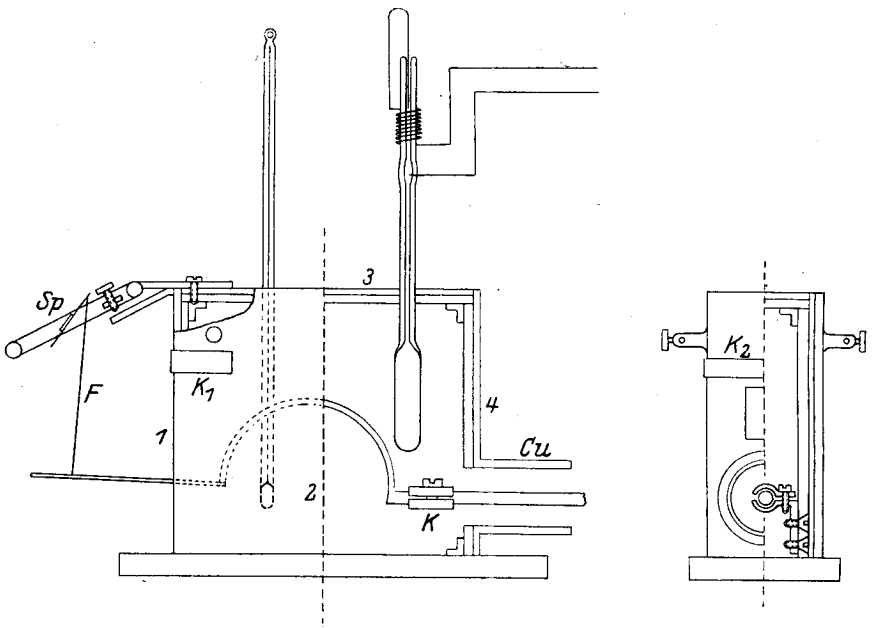


Fig. 2.

dass entlang den Plattenkanten 2 cm breite Eternitleisten aufgeschraubt, in diese von 5 zu 5 mm Schlitze eingesägt und dadurch ein 0·8 mm Chromnickeldraht im Zickzack hin und her gezogen wird. Auf diese Leisten kam zur Isolation eine Glimmerplatte, so dass der Heizdraht nach aussen durch die Eternitplatte, gegen den Ofen zu aber nur durch die Glimmerplatte isoliert war. Die übrigen Flächen des Ofens sind durch doppelte Asbestkartonplatten gegen Wärmeverlust geschützt. Die senkrecht stehenden Heiz- und Isolationsplatten werden durch die Klammern K_1 und K_2 gehalten. Durch eine geeignete, ausprobierte, leicht wegnehmbare Heizwicklung, die mit der Ofenheizung in Reihe geschaltet war, wurde das Verbindungsrohr Cu zwischen Reaktions- und Manometerofen auf möglichst gleicher Temperatur gehalten wie dieser. Zur Wärmeisolation war es mit Asbestkarton umwickelt. Die Temperatur des Manometerofens wurde durch einen gewöhnlichen Quecksilber-

thermoregulator ± 2° C konstant gehalten. Die Temperaturverteilung längs des Manometerbogens war recht gleichmässig, sie variierte, wie auch STIRNEMANN sagte, bloss um 3° C. Dies spielte für die Messungen keine Rolle.

Das ganze Manometer wird durch die Klammer K gehalten, die an der Seitenfläche des Ofens festgeschraubt ist. Vom Manometerzeiger Z führt ein Quarzfaden F hinauf zum Spiegelchen Sp (durch Versilbern von Deckgläschen hergestellt). Spiegelhebel und Zeiger sind beide mit kleinen Häkchen aus Messingdraht versehen und ebenso die beiden Fadenenden. Mit Hilfe dieser Häkchen kann der Faden zwischen Spiegel und Zeiger hineingehängt werden.

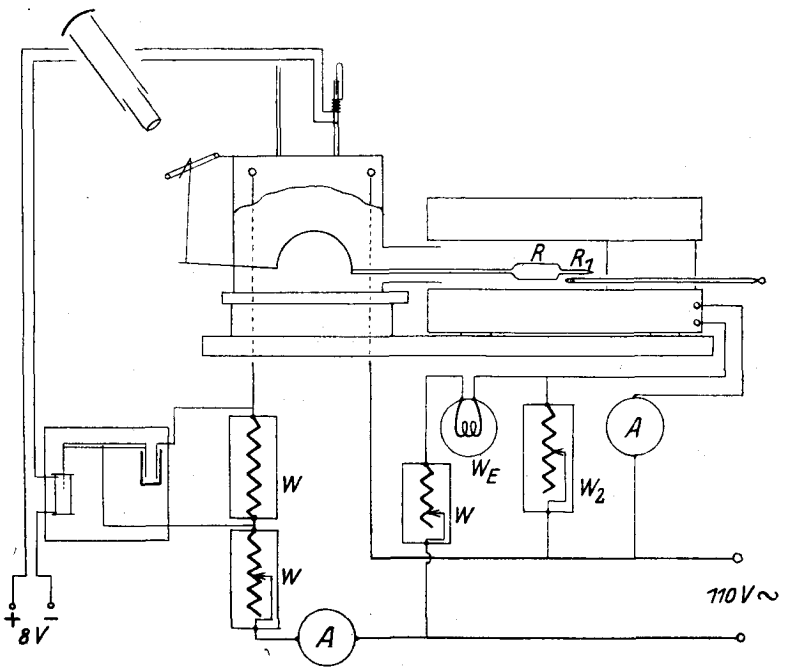


Fig. 3.

Das Spiegelchen ruht auf einer auf Spitzen laufenden Stahlachse derart, dass es nach einer Seite ein kleines Übergewicht hat, so dass der Faden F gespannt wird. Über dem Spiegel ist ein Projektionsrohr P (siehe Fig. 3) mit Linse und einer kleinen Autolampe angeordnet. In 2·5 m Distanz vom Ofen befindet sich eine 3 m lange Skala an einer Wand befestigt. Lampe, Linse und Spiegel sind in einer solchen gegenseitgen Lage, dass die Glühspirale der Lampe gerade auf der Skala scharf abgebildet wird. Dadurch entsteht auf dieser ein Lichtzeiger von 4 mm Breite, aber mit sehr scharfem Rand, so dass sein Stand auf mindestens 1 mm genau abgelesen werden kann. Gegen äussere Erschütterungen ist der Apparat gut geschützt. Er steht auf einem 4 cm dicken Eichenbrett, das direkt an einer Wand in halber Zimmerhöhe befestigt war.

Jede Druckänderung im Manometerbogen bewirkt eine Deformation desselben, die sich auf den Spiegel überträgt, und damit den Lichtzeiger verschiebt. Das Manometer wird jeweils bei derjenigen Temperatur, bei der es während der ganzen Messung belassen wurde, mit Quecksilbermanometern geeicht. Es zeigte sich, dass der Lichtzeiger sich fast linear mit dem Druck verschob. Die Eichung geschah immer mit aufsteigenden und mit absteigenden Druckwerten. Für 1 mm Quecksilberdruck konnte mit Leichtigkeit 3 mm Ausschlag des Lichtzeigers erhalten werden. Das ganze Instrument war so empfindlich, besonders auch der Spiegel so beweglich, dass der Zeiger immer sehr schnell in die richtige Lage einspielte und eine Messgenauigkeit von mindestens 0·5 mm *Hg* gestattet hätte. Die kleinen Temperaturschwankungen am Manometer bewirkten eine Verschiebung des Lichtzeigers von höchstens 1 mm bei konstantem Druck.

Bei der Messung des Dissoziationsdrucks des Natriumsalicylats zeigte es sich manchmal, dass dieser bei manchen Werten sich ausserordentlich langsam einstellte. Deshalb baute ich eine automatische Ablesevorrichtung. In etwa 1·5 m Entfernung von der Skala wurde ein Photoapparat so aufgestellt, dass ein Weckeruhrwerk alle Stunden 2 Minuten lang einen Relaisstromkreis schloss. Das Relais seinerseits schloss den Stromkreis des Projektionslämpchens, und gleichzeitig denjenigen eines Elektromagneten, der dann den Klappverschluss des Photoapparats öffnete.

Der Reaktionsofen. Stahlrohr 70 bis 72 mm, 40 cm lang, aussen und innen mit starkem Asbestpapier doppelt belegt. Heizwicklung aus 1 mm-Chromwickeldraht. Gegen die Enden hin lagen die Windungen etwas dichter. Der Heizkörper liegt in einer vierkantigen Eisenblechhülle 19 × 19 × 42 cm. Zwischenraum mit gebrannter Magnesia ausgestopft. Stirnflächen aus Eternitplatten. Der Ofen zeigte eine gute Temperaturverteilung, wenn die Enden gut verschlossen waren.

Abstand vom Rohrende in Zentimeter	5	10	15	20	25	30
°C	109	110	111	111	111	108
°C	252	254	255	255	255	252

Temperaturregulierung durch einen vorgeschalteten Eisenwiderstand W_E (vgl. Fig. 3) in Form einer Glühlampe. Drahtdurchmesser 0·25 mm, der Wasserstoffdruck in der Birne 300 mm *Hg*. Die Drahtlänge richtete sich nach der Strommenge, die durchgelassen werden muss. Nach einer Untersuchung von Busch[1]) wirkt ein Eisenwiderstand gerade bei beginnender Rotglut ausgezeichnet. Zur Einstellung der Ofentemperatur ist, abgesehen vom Vorschaltwiderstand, dem Ofen parallel ein Regulierwiderstand W_2 von 150 Ohm geschaltet, so dass der vom Eisenwiderstand durchgelassene Strom beliebig auf W_2 und den Ofen verteilt werden kann. Der Regulator begrenzt bei 200° C die Schwankungen auf ± 1° C.

Die Glasmanometer aus Jenaer Verbrennungsglas (vgl. Fig. 1) bestanden aus einer flachen Spirale von drei bis vier Windungen mit einem äusseren Durchmesser von höchstens 4·5 cm. Sie können ohne weiteres an Stelle des Quarzmanometers verwendet werden und zeigen dann auch bei längerem Erhitzen auf 400° C keine merkliche Deformation. (Hergestellt von der Glasbläserei N. Gerber in Zürich.) Ihr Temperaturgang ist dagegen bedeutend grösser als bei den Quarz-

[1]) Busch, Ann. Phys. (4) **64**, 401. 1921.

manometern, zudem ist ihre Empfindlichkeit nur etwa ein Drittel derjenigen der Quarzgeräte. Sie sind zur Bestimmung höherer Drucke bis 10 Atm. verwendet worden.

Die allgemeine Form des Apparats mit Glasmanometer ist dieselbe wie bei dem mit Quarzmanometer. Nur wird hier der Druck anders abgelesen. Wegen der grossen Bewegung des Glasmanometers kann die Lichtstrahlmethode nicht verwendet werden. An ihrer Stelle wurde eine Anordnung, die der von STIRNEMANN ähnlich war, verwendet. Jedoch brachte jener das Manometer und das Reaktionsrohr in einen und denselben Heizmantel, während ich Reaktionsrohr und Mano-

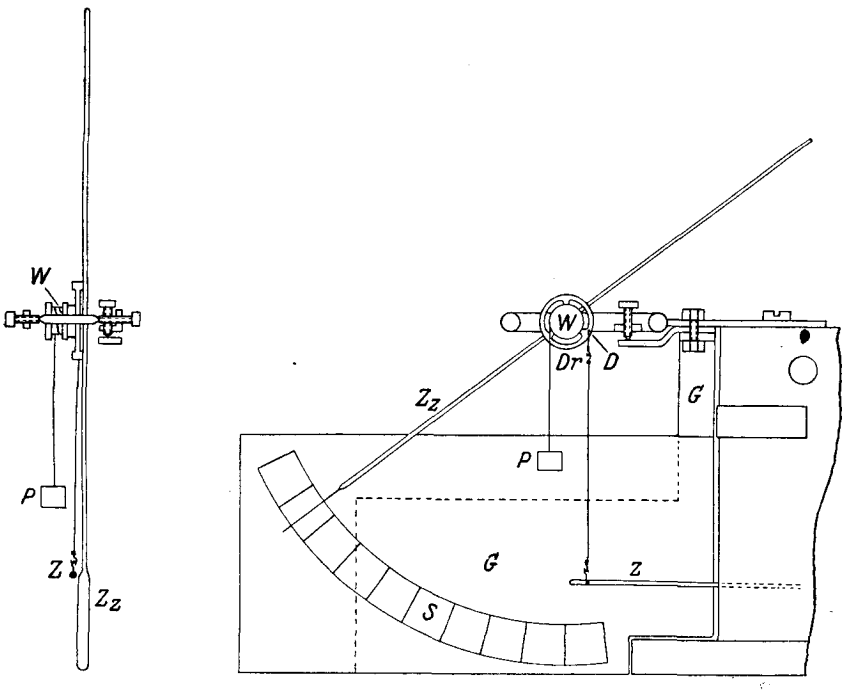


Fig. 4.

meter trennen musste. Eine um eine Stahlachse drehbare Walze W aus Hartgummi trug einen sorgfältig ausbalancierten Zeiger Z_2 (siehe Fig. 4). Über die Walze läuft ein Seidenfaden, dessen eines Ende auf ihr festgeklebt ist und an dessen anderem Ende ein kleines Gewicht P hängt. Weiter findet sich ein Dorn D an der Walze, an dem leicht beweglich ein Drahtstückchen Dr aufgehängt ist. Vom Manometerzeiger Z zu diesem führt ein Glasfaden. Z_2 wird auf die am Gestell G befestigte Skala projiziert. Z_2 befindet sich beim Nulldruck am linken Ende der Skala. Bei einer Steigerung des Drucks hebt sich Z, sofort tritt das Gegengewicht P in Wirkung und dreht Z_2 nach rechts. Ablesegenauigkeit ungefähr 0·02 Atm. Die Eichung wird bei 250° vorgenommen. Statt des Reaktionsgefässes R (siehe Fig. 3) wird zur Eichung einfach das Rohr R_1 verlängert und schaut aus dem Ofen heraus.

An dieses ist ein Druckschlauch angesteckt und durch einen Dreiweghahn eine Kohlensäurebombe und ein Vergleichsmanometer angeschlossen. Für die höheren Drucke besteht dieses aus einem einseitig geschlossenen, 1·5 m langen 2 mm-Barometerrohr, das mit Wasserstoff gefüllt ist und mit einem Quecksilbertropfen verschlossen wird, aus dessen Verschiebung der herrschende Druck nach dem Gasgesetz berechnet wird.

Bei den Messungen wurden Manometer und Reaktionsbirne so in die Öfen gebracht, dass Spirale und Reaktionsgefäss je im Mittelstück ihres eigenen Ofens zu liegen kamen. Um den Manometerofen vom Reaktionsofen zu isolieren, wurde eine Menge Asbestwolle in die Kupferröhre des Manometerofens gestopft.

5. Die Messungen.

Herstellung von Natriumsalicylat. Zweimal aus heissem Wasser umkrystallisierte reine Salicylsäure wird eingetragen in 20%ige Lösung von Natriumcarbonat bei 60° bis 70° C bis zur Neutralität. Lösung zur Trockene verdampft, das erhaltene Salz pulverisiert und 1 Stunde lang auf 105° bis 110° C erhitzt. Dann liess man es 1 bis 2 Tage in einem Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und wiederholte diese Behandlung mehrmals, um ganz sicher zu sein, dass alle Feuchtigkeit entfernt ist.

Herstellung von Natriumphenolat. Da Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft Natriumphenolat hydrolysieren würde, wodurch neben dem Natriumphenolat Phenol, Natronlauge, Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat entstünde, musste nach der Vorschrift von R. de Forcrand[1]) verfahren werden. 23 g frisch hergestellter Natriumdraht werden in kleine Stücke geschnitten und in einen 750 cm³-Rundkolben gebracht, der mit einem Tropftrichter, Rückflusskühler, Rührer und Wasserstoffeinleitungsrohr versehen ist. Dann löst man 94 g Phenol in 150 cm³ absolutem Alkohol und gibt durch den Tropftrichter ungefähr 50 cm³ in den Kolben, indem man gleichzeitig den Wasserstoffstrom einschaltet. Nachdem die heftige Einwirkung vorbei ist, fügt man langsam die alkoholische Phenollösung zu und rührt. Gegen das Ende, wenn alles Phenol eingetragen ist, muss man die Lösung erhitzen, um das Verschwinden des Natriums zu beschleunigen. Hierauf destilliert man den Alkohol ab. Das braungefärbte Produkt wird mit Benzol gewaschen und auf einer Nutsche getrocknet. Ich erhielt ein schwach gefärbtes Produkt, das bei 105° C und im Vakuumexsiccator getrocknet und mit Normalsalzsäure titriert, eine Reinheit von 96% zeigte. Ausbeute 36%. Wahr-

[1]) R. de Forcrand, Berl. Ber. 45, 2837.

scheinlich bildet sich viel Natriumalkoholat, das mit dem überschüssigen Phenol beim Auswaschen entfernt wird.

Hiervon nicht befriedigt, änderte ich das Vorgehen ab in Anlehnung an die von TIJMSTRA[1]) gegebene Vorschrift. In eine Kochflasche wurden 23 g Natrium gegeben, und dann langsam 94 g Phenol, gelöst in 200 cm³ reinem Toluol zufliessen gelassen. Die Reaktion verlief weniger stürmisch; nach kurzer Zeit begann das Natriumphenolat in weissen Flocken auszufallen. Die Temperatur wurde bei 100° C gehalten, wobei das Natrium flüssig war und sich daher keine Krusten bilden konnten. Nachdem alles Natrium verschwunden war, wurde abgenutscht, mit wenig Benzol ausgewaschen, um das Toluol zu entfernen und trocken gesaugt. Die vollständige Trocknung geschah durch Erwärmen auf 105° C und nachheriges Aufbewahren im Vakuumexsiccator. Das so erhaltene Produkt war rein weiss, krystallin und wurde in einer Ausbeute von 95% erhalten. Die Analyse zeigte, dass das Produkt eine Reinheit von 99·50% aufweise, was als genügend betrachtet wurde.

Analyse: 1·1762 g in Wasser gelöst und titriert unter Verwendung von Methylorange als Indicator mit 0·504 norm. Salzsäure.

Verbrauch: 15·30 und 15·35 cm³. Mittel 15·33% oder 99·5%.

A. Bestimmung der Dissoziationskurven von Natriumsalicylat.

1. Zur Bestimmung der Drucke bis hinauf zu einer Atmosphäre, wurde das Quarzmanometer verwendet. Das Reaktionsgefäss war aus milchigem oder durchscheinendem Quarz hergestellt und hatte die Form einer 2 cm langen und 1·5 cm weiten Röhre mit Ansatzröhren von 159 auf 3 mm und 30 auf 3 mm. Nachdem das Gefäss beschickt und die Verbindungsstellen verschmolzen sind, wird mit der Quecksilberpumpe evakuiert unter Befächelung der Reaktionskammer mit der Flamme. Nach einer passenden Zeit wird abgeschmolzen und der auf die gewünschte Temperatur vorgeheizte Reaktionsofen über das Reaktionsrohr geschoben. Auf diese Weise wurde bei allen folgenden Messungen verfahren.

Um den Charakter der Druckkurve kennen zu lernen, liess ich bei 160° C den Versuch 100 Stunden laufen. Man erreichte rasch einen ersten Gleichgewichtsdruck von 65 mm, der 12 Stunden bestehen blieb, hierauf aber begann der Druck wieder zu steigen, bis der Versuch

---

[1]) TIJMSTRA, Ann. Chim. et de Phys. **30**, 60. 1893.

abgebrochen wurde. In derselben Weise wurden eine Anzahl Isothermen zwischen 140° und 200° C aufgenommen. Schliesslich liess ich in dem Zeitraum des ersten Haltepunktes, um zu sehen, ob das Gleichgewicht umkehrbar sei oder nicht, die Temperatur wechselweise zu- und abnehmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die entsprechenden Kurven auf Fig. 5.

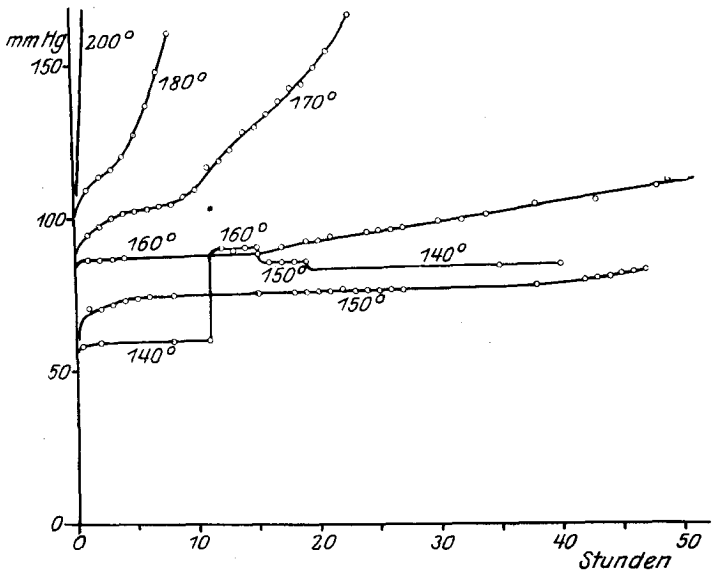


Fig. 5.

Diskussion von Fig. 5. Die Haltepunkte entsprechen offenbar dem Gleichgewicht von:

$$C_6H_4(OH)COONa = C_6H_5ONa + CO_2. \qquad (1)$$

Aber dieses Gleichgewicht kann nur unter 170° C isoliert werden. Schon bei 170° C ist eine schwache Beugung der Kurve zu bemerken. Bei 180° C ist dieses Vorgleichgewicht nur noch an einer Inflexion zu erkennen, und bei 200° C wächst der Druck so rasch, dass man nichts mehr von jenem bemerkt. Im Intervall von 140° bis 160° C zeigt der Versuch, die Dissoziation rückgängig zu machen, dass die Reaktion irreversibel ist. Den experimentellen Beweis für diese Nichtumkehrbarkeit kann man nur in einem schmalen Temperaturbereich führen, nach unten hin tritt Behinderung ein durch zu grosse Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung, nach oben hin durch Überlagerung dieses Gleichgewichts durch eine Folgereaktion.

Tabelle 1.

I. Versuch. $t = 150°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Millimeter Quecksilber
1	70·7
2	70·0
3	70·3
4	72·5
5	73·1
6	74·0
7	74·0
15	74·0
18	74·0
19	74·0
20	74·0
21	74·0
22	74·7
23	74·0
24	74·0
26	74·0
27	74·0
38	74·0
42	75·3
43	76·0
44	76·7
45	77·4
46	78·0
47	78·4

II. Versuch. $t = 160°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Millimeter Quecksilber
1	86·2
2	86·2
3	86·2
4	86·2
15	86·2
17	89·0
19	90·2
20	90·2
21	91·5
24	93·0
25	93·6
26	93·6
27	94·2
30	96·0
32	96·5
34	97·8
38	100·8
43	101·6
48	105·7
49	107·9

III. Versuch. $t = 170°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Millimeter Quecksilber
1	94·7
2	97·3
3	100·0
4	101·0
5	102·0
6	102·7
7	103·4
8	104·0
9	106·7
10	108·8
11	115·5
12	117·5
13	121·0
14	127·0
15	128·0
16	132·2
17	136·3
18	140·4
19	141·8
20	147·1
21	152·5
22	164·6

IV. Versuch. $t = 180°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Millimeter Quecksilber
1	109·5
2	113·5
3	116·0
4	120·0
5	127·0
6	136·5
7	147·5
8	160·0

V. Versuch. Umkehrbarkeit.

Zeit in Stunden	Druck in Millimeter Quecksilber
2	59·2
8	59·2
11	59·0
steigt auf 160° C	
12	89·3
13	89·3
14	88·5
15	89·0
fällt auf 150° C	
16	84·0
17	84·6
18	84·2
19	84·5
fällt auf 140° C	
35	81·0
40	81·0

Diese Folgereaktion kann nur die KOLBEsche doppelte Umsetzung sein:

$$C_6H_4(OH)COONa + C_6H_5ONa = C_6H_4(ONa)COONa + C_6H_5OH. \quad (2)$$

Nach den Erfahrungen bei 200° C müsste dessen Gleichgewichtsdruck über 1 Atm. liegen.

Zunächst zeigt sich also, dass die von E. BAUR und ORTHNER behauptete Nichtumkehrbarkeit von (1) tatsächlich vorhanden ist,

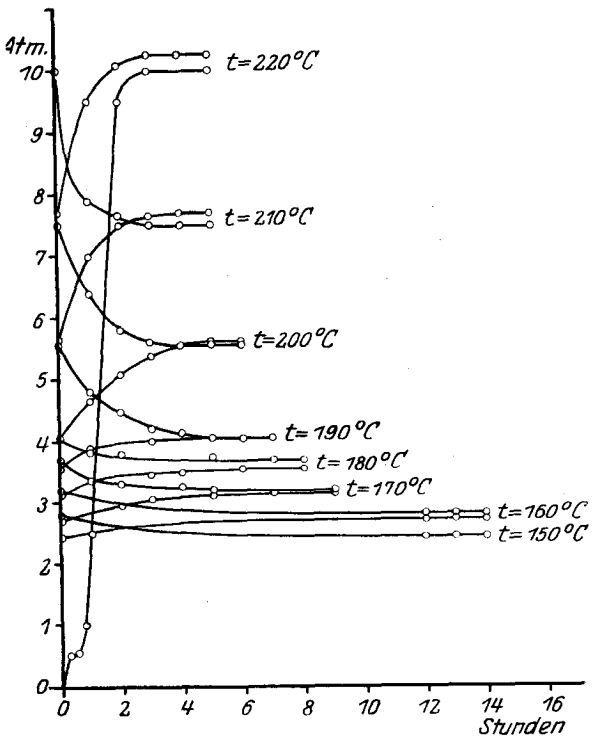


Fig. 6.

allerdings nur bei niedrigeren Temperaturen, als dort angewendet worden waren.

2. Um nun die Gleichgewichtsdrucke von (2) zu messen, musste oberhalb 200° C gearbeitet werden mit einem für diesen Zweck bis 10 Atm. geeichten Glasmanometer. Zwei Vorversuche zeigten, dass bei 200° C der Druck 5·5 Atm. betrage. Wenn man die Temperatur auf 180° bis 160° C erniedrigte, traten beträchtliche Druckverminde-

rungen auf, welche die Umkehrbarkeit dieser Umsetzung dartaten. Teils von oben, teils von unten den jeweiligen Enddruck einstellend, bekam ich als vorläufige Werte die in Tabelle 2 verzeichneten. Hierauf systematisch vorgehend, nahm ich die Druck-Zeitkurven der Tabellen 3 und 4 auf, die auf Fig. 6 graphisch dargestellt sind.

Tabelle 2.

I. Versuch.

Temperatur °C	Druck in Atm.
160	2·72
180	3·68
200	5·50

II. Versuch.

Temperatur °C	Druck in Atm.
160	2·85
180	3·58
200	5·55

Tabelle 3. Erniedrigung der Temperatur.

$t = 220°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·25	0·50
0·5	0·55
0·75	1·00
1	2·50
2	9·50
3	10·00
5·0	10·00

$t = 210°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	10·0
1	7·9
2	7·65
3	7·50
4	7·50
5	7·50

$t = 200°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	7·50
1	6·40
2	5·80
3	5·60
4	5·56
5	5·56
6	5·56

$t = 190°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	5·56
1	4·81
2	4·47
3	4·20
4	4·13
5	5·05
6	4·05
7	4·05

$t = 180°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	4·05
1	3·83
2	3·80
5	3·75
7	3·70
8	3·70

$t = 170°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	3·70
1	3·36
2	3·30
4	3·25
5	3·20
9	3·20

Tabelle 3 (Fortsetzung).

$t = 160°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	3·20
12	2·80
13	2·80
14	2·80

$t = 150°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	2·80
12	2·42
13	2·42
14	2·42

Tabelle 4. Aufsteigen der Temperatur.

$t = 160°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	2·42
12	2·70
13	2·70
14	2·70

$t = 170°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	2·70
2	2·95
3	3·05
5	3·10
7	3·15
9	3·15

$t = 180°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	3·15
1	3·35
3	3·45
4	3·50
6	3·55
8	3·55

$t = 190°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	3·55
1	3·80
3	4·00
5	4·05
6	4·05
8	4·05

$t = 200°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	4·05
1	4·65
2	5·08
3	5·38
4	5·55
5	5·60
6	5·60

$t = 210°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	5·60
1	7·00
2	7·50
3	7·66
4	7·70
5	7·70

$t = 220°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	7·70
1	9·50
2	10·08
3	10·25
4	10·25
5	10·25

Diskussion von Fig. 6. Wie man sieht, haben wir jetzt ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht vor uns, welches sein Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht und innerhalb der gewählten Grenzen vollständig reversibel ist. Die Gleichgewichtsdrucke enthält Tabelle 5.

Tabelle 5.

Temperatur	Druck
220	10·13
210	7·60
200	5·58
190	4·05
180	3·62
170	3·18
160	2·70
150	2·41

Zeichnet man das p, t-Diagramm (vgl. Fig. 7), so sieht man bei 190° C und bei 4 Atm. Druck einen Knick. Dies ist zweifelsohne der von der Theorie (vgl. Abschnitt 2) vorausgesagte Quintupelpunkt.

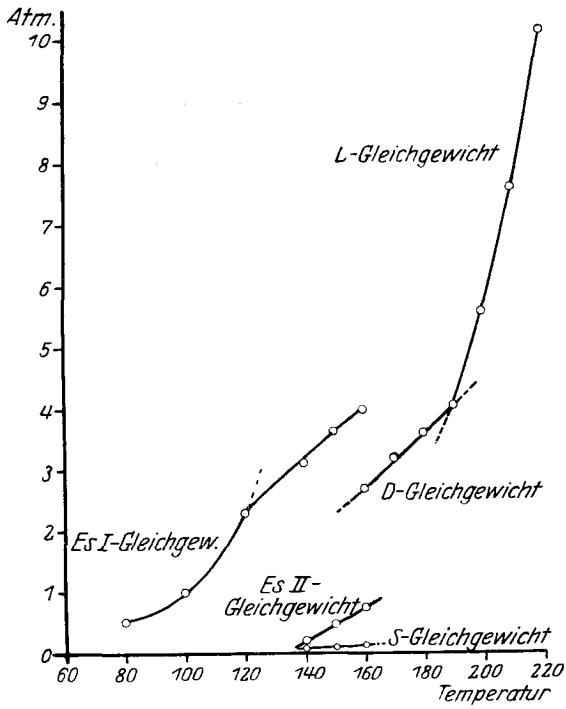


Fig. 7.

An diesem Punkte bestehen die fünf Phasen des Systems, nämlich: Natriumsalicylat, Dinatriumsalicylat, Phenolat, Schmelze und Gas (Phenol + CO_2) nebeneinander im Gleichgewicht. Unterhalb dieses Umwandlungspunktes ist das „D.-Gleichgewicht" (vgl. Fig. 7), ober-

halb desselben das „L.-Gleichgewicht“ beständig. Zu D. gehören die Phasen: Natriumsalicylat, Dinatriumsalicylat, Natriumphenolat; zu L. gehören die Phasen: Natriumsalicylat, Dinatriumsalicylat und flüssiges Phenol.

In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis der Tensionsmessung zeigte der Augenschein, dass unterhalb 180° C die Substanz pulverig blieb, während bei 200° C die ganze Masse von einer Flüssigkeit durchfeuchtet schien und auch an den Wandungen des Reaktionsgefässes Flüssigkeitstropfen (wahrscheinlich Phenol) zu bemerken waren.

Daraus folgt, dass die in Abschnitt 2 gestellte Frage sich dahin beantwortet, dass unterhalb vom Quintupelpunkt das System I (=D. auf Fig. 7) stabil ist, während oberhalb desselben System II (=L. auf Fig. 7) stabil ist. Die Gleichgewichtsdrucke dieses letzteren Systems sind sehr hoch. Es wurde bei 220° C ein Druck von 10 Atm. gemessen.

B. Bestimmung der Bildungskurven von Natriumsalicylat aus Natriumphenolat und CO_2.

Für diese Versuche wurde zuerst eine stählerne Druckbombe verwendet. Etwa 15 g Natriumphenolat wurden mit etwa 50 g Glasrohrstückchen untereinander gemacht, damit die Kohlensäure den Hohlräumen entlang überall hindringen konnte. Dann wurde das Material schnell in einem Becherglas in die Bombe eingesetzt, zugeschraubt, in einem Ölbad auf 105° C gebracht und evakuiert, um Luft zu entfernen und um das Phenolat zu trocknen. Dann wurde Kohlensäure eingelassen bis zum Druck von 5 bis 6 kg pro Quadratzentimeter, und der Druckabfall beobachtet. Innerhalb einiger Stunden fiel der Druck infolge unvermeidlicher Undichtigkeiten auf den äusseren Druck herab, so dass man nicht sagen konnte, welches der Gleichgewichtsdruck wäre. Immerhin musste er wohl zwischen 5 und 1 Atm. liegen. Die Prüfung des Reaktionsprodukts ergab, dass sich Estersalz gebildet hatte, da sich beim Behandeln der Reaktionsmasse mit Wasser kräftig Kohlensäure entwickelte. Beim Ansäuern der so erhaltenen Lösung erhielt man keine Spur von Salicylsäure. Auch nach längerem Stehen fällt keine Salicylsäure aus, was beweist, dass die Umlagerung bei dieser Temperatur nicht stattfindet.

Um den Gleichgewichtsdruck der Bildung des Estersalzes zu messen, war es nötig, zum Apparat mit dem Glasmanometer zurückzukehren. Derselbe wurde mit einem ausgewählten, gut gefetteten Hahn aus Jenaerglas ausgerüstet, der seinerseits mit einem Dreiweg-

hahn in Verbindung stand. Durch den letzteren konnte Verbindung mit der Quecksilberpumpe, mit dem Vergleichsmanometer und mit der Kohlensäurebombe hergestellt werden. Zuerst wurde der Reaktionsraum mit soviel Natriumphenolat gefüllt, dass sich die Kohlensäure noch gut in der Masse verteilen konnte, wobei auch darauf geachtet wurde, dass sich die Röhren nicht durch etwa zerstäubte Pulvermassen verstopfen konnten. In der Regel wurde das Gefäss zu zwei Drittel seines Volumens gefüllt. Dann wurde es an den Hahn angeschmolzen, was wegen der Zerbrechlichkeit des Glasmanometers einige Übung verlangt. Der Heizofen wurde dann übergestülpt und das Manometer im Manometerofen befestigt. Ich bekam zwischen 80° und 120° C Drucke zwischen 1·5 bis 2·8 Atm., ausgehend von 4 bis 5 Atm. Anfangsdruck, doch war die Definition der Enddrucke mangelhaft, da auf der Seite des Hahnes ein Teil des Reaktionsraums aus dem Ofen herausragte und zu Kondensationen von Phenol Anlass gab.

Ich ging daher dazu über, zunächst das SCHMITTsche Estersalz in der Bombe darzustellen und dieses dann auf seine Dissoziation zu untersuchen, genau wie früher das Salicylat. Es sollten also jetzt die Drucke von unten gemessen werden, und es wird vorausgesetzt, dass die Reaktion umkehrbar ist. Daran ist nach den vorangegangenen Erfahrungen auch nicht weiter zu zweifeln.

Bei der präparativen Herstellung des Estersalzes I (Bezeichnung gemäss der formalen Behandlung in Abschnitt 3) in der Stahlbombe im Ölbad bei 85° C — wie oben — wurde der CO_2-Druck während 8 Stunden auf 6 Atm. reguliert. Dann liess man unter CO_2-Druck abkühlen. Das erhaltene Produkt war rosarot, fest, sehr hygroskopisch und wurde von Wasser rasch unter kräftiger Kohlensäureentwicklung unter Bildung einer braunen Lösung zersetzt. Auf Salzsäurezusatz erhält man noch einmal Kohlensäureentwicklung (aus Carbonat). Von Salicylsäure war das Präparat völlig frei. Das Präparat wurde wegen seiner Empfindlichkeit ohne weitere Reinigung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab: 2·3350 g in Wasser gelöst und mit 0·540 norm. HCl titriert. Verbrauch: 13·85 und 13·90 cm³, entsprechend 96·1% Reinheit.

Diese Reinheit mag für unsere Zwecke genügend sein, da die Verunreinigungen zu dem hohen CO_2-Druck des Estersalzes wohl kaum einen fühlbaren Beitrag liefern können.

Die Apparatur wurde gleich zusammengestellt wie bei der Bestimmung der Gleichgewichtsdrucke des Natriumsalicylats im Ab-

schnitt 5 A. Das Reaktionsgefäss wurde ungefähr zur Hälfte gefüllt. Da die Reaktionstemperatur nur niedrig war, 80° bis 160° C, wurde die Temperatur des Manometerofens auf 170° C herabgesetzt und das Manometer frisch kalibriert. Die Ergebnisse dieser letzten Versuchsreihe sind sehr überraschend, vgl. Tabelle 6 und Fig. 8.

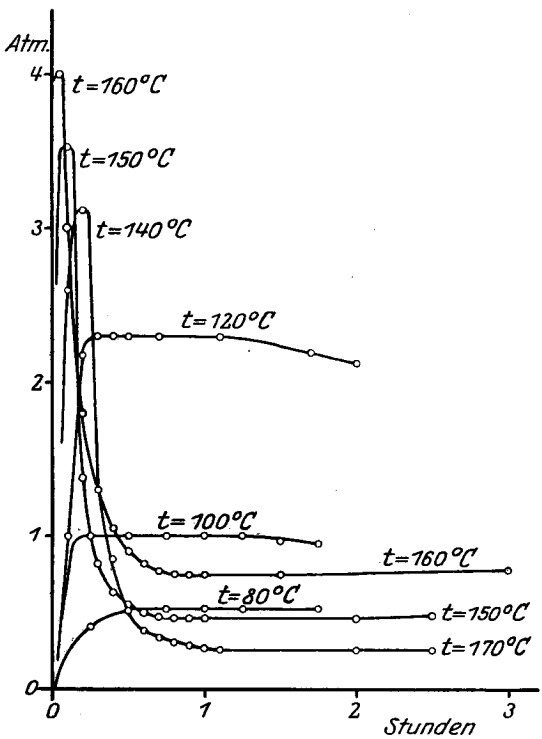


Fig. 8.

Tabelle 6.

I. Versuch. $t = 80°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·25	0·40
0·50	0·52
0·75	0·52
1·00	0·52
1·25	0·52
1·50	0·52
1·75	0·52

II. Versuch. $t = 100°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·25	
0·50	1·0
0·75	1·0
1·00	1·0
1·25	1·0
1·50	0·97
1·75	0·95

Tabelle 6 (Fortsetzung).

III. Versuch. $t = 120°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·1	1·0
0·2	2·18
0·3	2·30
0·4	2·30
0·5	2·30
0·7	2·30
1·1	2·30
1·7	2·20
2·0	2·13

IV. Versuch. $t = 140°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·1	2·60
0·2	3·12
0·3	1·30
0·4	0·85
0·5	0·50
0·6	0·38
0·7	0·33
0·8	0·30
0·9	0·29
1·0	0·26
1·1	0·25
2·0	0·25
2·5	0·25

V. Versuch. $t = 150°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·1	3·53
0·2	1·38
0·3	0·82
0·4	0·65
0·5	0·55
0·6	0·50
0·7	0·47
0·8	0·46
0·9	0·46
1·0	0·46
2·0	0·46
2·5	0·47

VI. Versuch. $t = 160°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·05	4·00
0·1	3·00
0·2	1·80
0·3	1·33
0·4	1·05
0·5	0·90
0·6	0·82
0·7	0·77
0·8	0·75
0·9	0·75
1·0	0·75
1·5	0·75
3·0	0·78

Diskussion von Fig. 8. Man sieht, dass es zwei Gleichgewichte gibt, die sich nacheinander einstellen und auseinander entwickeln, so zwar, dass bei tieferen Temperaturen das erste Gleichgewicht längere Zeit erhalten bleibt, bei höheren aber rasch umschlägt in das zweite Gleichgewicht. Offenbar hat man es mit einer Umwandlung im Bodenkörper zu tun. Wir unterscheiden demgemäss zwischen „Estersalz I“ und „Estersalz II“. Das erstere ist gegenüber dem letzteren metastabil, oder anders ausgedrückt: Estersalz II steht zum Estersalz I im Verhältnis der Monotropie.

Die erhaltenen Kurven unterstützen gewisse in der Literatur (vgl. Abschnitt 1) über die Bildung des Natriumsalicylats erwähnte Umstände. Es ist beobachtet worden, dass der Dissoziationsdruck

des SCHMITTschen Estersalzes ein hoher sein muss, und dass es eine intramolekulare Umlagerung erleiden müsse. In der Tat tritt diese bei Temperaturen zwischen 120° und 140° C deutlich hervor und kündigt sich schon bei 100° C an, kenntlich an der allmählichen Druckabnahme einige Zeit nach der Erreichung des ersten Haltepunktes. Im übrigen sind wir ausserstande, zu den verschiedenen in der Literatur (vgl. Abschnitt 1) geäusserten Hypothesen über die Natur der Zwischenprodukte Stellung zu nehmen. Immerhin bestätigt sich die Vermutung, dass es ausser dem SCHMITTschen Salz noch ein zweites Zwischenprodukt geben müsse. Dieses zweite Zwischenprodukt (*Es* II) dürfte sich bei KOLBES Synthese (gewöhnlicher Druck, höhere Temperatur) allein bilden, da man hier gewöhnlich wohl ausserhalb des Existenzfeldes des SCHMITTschen Salzes (*Es* I) bleiben wird.

Die *p, t*-Kurve *Es* I (Fig. 7) besteht scheinbar aus zwei Arten. Doch kommt dies nur daher, dass die drei oberen Punkte (zwischen 140° und 160° C) offenbar zu tief liegen, wie man aus den Kurven von Fig. 8 entnehmen kann, da in diesem Temperaturgebiet die Umwandlung in *Es* II zu rasch vor sich geht.

Ein weiterer belangreicher Umstand ist das Verhältnis der *p, t*-Kurven von Estersalz II (*Es* II auf Fig. 7) zum Salicylat-Phenolatgleichgewicht (*S* = Gleichgewicht auf Fig. 7 und 5).

Um zu prüfen, ob nach der Umwandlung Salicylat gebildet worden war, wurden die Reaktionsprodukte der Versuche bei 100°, 120°, 140°, 150°, 160° C alle in wenig Wasser aufgelöst, die Lösung angesäuert und stehen gelassen. Das Verhalten ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Reaktionstemperatur in Grad	Auf Wasserzusatz	Auf Säurezusatz	Prüfung auf Salicylsäure
100	Lebhafte CO_2-Entwicklung	mehr CO_2 entwickelt	Nach 2 Tagen Stehen keine Reaktion auf Salicylsäure
120	dasselbe	dasselbe	dasselbe
140	Ruhige Lösung, kein CO_2	keine Reaktion	Nach 2 Tagen Stehen Spuren von Salicylsäure
150	dasselbe	dasselbe	Nach 1 Tage Stehen einige Kristalle von Salicylsäure
160	dasselbe	dasselbe	Nach 1 Tage Stehen gute Ausbeute an Salicylsäure

Im letzten Falle wurde die Ausbeute an Salicylsäure bestimmt und zu 31·5% gefunden. Das Estersalz II hat neue Eigenschaften und ist vom Estersalz I, aber auch vom fertigen Natriumsalicylat, deutlich zu unterscheiden. Aus dem Estersalz II entsteht bei höherer Temperatur allmählich durch eine zweite innere Umlagerung, die nun die *C*—*C*-Bindung schafft, das Natriumsalicylat. In ULLMANNS Encyklopädie der chemischen Technologie wird die Vorschrift gegeben, den Autoklaven nach dem Druckabfall noch längere Zeit weiter zu erhitzen, um ganz sicher zu sein, dass alles in Natriumsalicylat verwandelt sei. Den nämlichen Erfolg hat man in kürzerer Zeit, wenn man bei höheren Temperaturen arbeitet.

Die Umwandlung des Estersalzes II in Natriumsalicylat vollzieht sich nun aber, was nicht genug hervorgehoben werden kann, ohne Druckabnahme. D. h.: in dem Druckintervall zwischen der *Es* II-Kurve und der *S*-Kurve (Fig. 7) findet keine Einstellung des *S*-Gleichgewichts statt. Von Natriumphenolat und CO_2 ausgehend, kommt man in zwei Staffeln herunter bis zur *Es* II-Kurve; vom Natriumsalicylat ausgehend kommt man hinauf bis zur *S*-Kurve; dazwischen befindet sich ein Gebiet der Reaktionslosigkeit, in welchem sich aus Phenolat + CO_2 das Salicylat nicht bilden kann; dies ist eben jenes Verhalten, das von E. BAUR erstmals angedeutet worden ist[1]). Das Intervall im *p*, *t*-Diagramm zwischen der primären Zersetzung des Natriumsalicylats und der Bildung des Estersalzes II gibt daher die Grenzen dieses einseitigen Gleichgewichts an. Innerhalb dieses Intervalls bleibt die Bildung des Natriumsalicylats aus; seine obere Grenze (die *Es* II-Kurve) ist als die verbotene Grenze zu betrachten, unterhalb welcher der Druck nicht auf den für das *S*-Gleichgewicht gültigen Wert herabfallen kann.

Hat man *Es* II synthetisiert und abgewartet, bis sich aus *Es* II Salicylat gebildet hat, so wird man den Druck allmählich — rascher oder langsamer, je nach der Temperatur — sich wieder erheben sehen, indem sich nunmehr das D-Gleichgewicht einstellt, welches (unterhalb des Quintupelpunktes) den letzten und endgültigen stabilen Zustand des Systems darstellt.

---

[1]) Vgl. Fig. 9 der Abhandlung von E. BAUR und ORTHNER, Z. physikal. Chem. **91**, 101. 1916.

Zusammenfassung.

1. Es wird die thermische Zersetzung des Natriumsalicylats untersucht und gefunden, dass dieselbe sich in zwei Stufen vollzieht. Oberhalb 140° C entsteht primär Natriumphenolat + CO_2. Dieses Gleichgewicht ist ein einseitiges.

2. Sekundär entsteht aus Natriumsalicylat und Natriumphenolat durch doppelte Umsetzung Dinatriumsalicylat und Phenol. Dieses Gleichgewicht wurde im Intervall von 220° bis 160° C gemessen. Es ist vollständig umkehrbar. Die p, t-Kurve dieses Dreikomponentensystems besitzt einen Knickpunkt bei 190° C und 4·15 Atm.

3. Dieser Punkt ist der Quintupelpunkt des Dreikomponentensystems mit den Phasen Natriumsalicylat, Dinatriumsalicylat, Natriumphenolat, Lösung, Gas. Unterhalb des Quintupelpunktes ist das System: Natriumsalicylat, Dinatriumsalicylat, Natriumphenolat, Gas stabil, oberhalb desselben ist Natriumsalicylat, Dinatriumsalicylat, Lösung, Gas stabil.

4. Es wird die Bildung des Natriumsalicylats aus Phenolnatrium und Kohlensäure untersucht und gefunden, dass zwei definierte Zwischenprodukte bestehen: Estersalz I und Estersalz II. Beide besitzen bestimmte Dissoziationsdrucke; Estersalz I ist gegen Estersalz II metastabil.

5. Estersalz II ist gegen Natriumsalicylat metastabil. Aber die Umwandlung ist nicht von Druckabnahme begleitet, da nach 1. eine unmittelbare Bildung von Natriumsalicylat aus Natriumphenolat + CO_2 nicht stattfinden kann.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Baur ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Baur für das stete Interesse und die freundliche Unterstützung, die er mir in so hohem Maße bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebensabriß.

Ich, Ivor Ashton Davies von Stockton-on-Tees (England), bin zu Cardiff am 4. August 1902 als Sohn des Cyril Edward Davies und Harriet Clara (geb. Ashton) geboren. Ich besuchte in Sandal (Wakefield) die „Sandal Church Endowed School“ und im Frühjahr 1911 trat ich in die „Rugby Lower School“ ein. Vom Herbst 1916 bis im Sommer 1920 besuchte ich die „Rugby School“. Daselbst erwarb ich im Sommer 1920 das Maturitätszeugnis und im darauffolgenden Herbste trat ich in das Laboratorium der „British-Thomson-Houston Co. Ltd.“ ein, in der ich drei Jahre lang blieb. Da ich in dieser Zeit die befreiende Prüfung der Universität Birmingham für das erste Diplomjahr bestanden hatte, begann ich im Herbst 1923 meine Studien im zweiten Diplomjahr an derselben Universität, wo ich im Jahre 1926 das „Bachelor of Science with Honours“ erhielt. In der Zeit vom Herbst 1926 bis zum Frühjahr 1928 arbeitete ich im Physikalisch-Chemischen Laboratorium der E. T. H. in Zürich an vorliegender Arbeit.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.