

umgänglich nothwendige Eigenschaft, die Spaltbarkeit durch den Einfluss gewisser niederer Organismen, erst nach seiner Vereinigung mit Basen gewinnt. Ob sich das freie Albumin im feuchten Zustande in Folge dieser Widerstandsfähigkeit vielleicht zur Züchtung gewisser Reinculturen eignen wird, das werden Versuche lehren, deren Ausföhrung ich bereits angeregt habe. Da die niederen Organismen zu ihrer Vermehrung wohl eines Nährmaterials bedürfen, welches auch gewisse anorganische Salze enthält, so ist es eigentlich nicht wahrscheinlich, dass das freie Albumin hierfür geeignet sein kann. Indess sind die letzten Spuren von Salzen doch wohl nicht anz zu entfernen.

Halle, im December 1890.

618. Br. Pawlewski: Ueber Einfluss des Druckes auf Dissociation.

(Eingegangen am 15. December.)

Vor einigen Jahren habe ich dargethan, dass die kritische Temperatur eines Flüssigkeitsgemisches ausgedrückt werden kann durch die Gleichung ¹⁾:

$$T_m = \frac{nT + (100-n)T'}{100},$$

worin T_m die kritische Temperatur des zu untersuchenden Flüssigkeitsgemisches, T und T' kritische Temperaturen der einzelnen Bestandtheile und n und $100-n$ Procente derselben bedeuten.

Die Gültigkeit dieser Formel habe ich für einige Gemische bewiesen ²⁾, zu denselben Resultaten gelangte gleichzeitig auch O. E. Strauss ³⁾, zu angenäherten Ramsay ⁴⁾ noch vor mir; dagegen erzielte Ansdell ⁵⁾ verschiedene Resultate für Gasgemische und neuerdings Galitzine ⁶⁾ für Gemische von Aether mit Aceton und Aether mit Schwefelkohlenstoff. Die beiden letzteren Gelehrten erhielten niedrigere Werthe für T_m , als meiner Gleichung entsprochen hätte.

Indem ich vorläufig die Erklärung dieses Widerspruches einer weiteren Anhäufung des Versuchsmaterials anheimstelle, beabsichtige ich nachstehend die Mittheilung einiger Versuche, welche die Bestätigung der mitgetheilten Formel zum Zwecke hatten.

Wenn die oben mitgetheilte Gleichung richtig ist, so können auf Grund dessen folgende Schlüsse gezogen werden:

¹⁾ Diese Berichte XV, 461.

³⁾ Wiedemann's Beibl. 6, 282.

⁵⁾ Proc. Roy. Soc. 34, 113.

²⁾ Kosmos 1882, p. 16.

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. 31, 194.

⁶⁾ Wiedemann's Ann. 41, 624.

1) nach der vollständigen Dissociation einer Flüssigkeit in zwei Bestandtheile, deren kritische Temperaturen bekannt sind, müsste man eine kritische Temperatur erhalten, welche mit der aus obiger Gleichung berechneten übereinstimmt;

2) wenn die Dissociation in einem gegebenen Falle vollständig wäre, so liesse sich aus der kritischen Temperatur des entstandenen Gemisches und der eines Bestandtheiles die kritische Temperatur des anderen Bestandtheiles finden, was sehr wünschenswerth sein möchte und:

3) könnte man aus der Bestimmung der kritischen Temperaturen von Gemischen einen Schluss auf den Grad der Dissociation ziehen. Auf diesem Wege habe ich versucht die Bestimmung der kritischen Temperaturen von BrH und JH, welche experimentell bis jetzt nicht ausgeführt wurden und auch die Möglichkeit die procentuelle Zersetzung bei $C_5H_{11}Cl$ u. s. w. zu erfassen.

Die bis jetzt in dieser Richtung ausgeführten Versuche haben bis auf Einen durchaus negative Ergebnisse geliefert.

Die kritische Temperatur sollte bei vollständiger Dissociation des $C_5H_{11}Cl$ betragen $T_m = 149.7^\circ$. Indessen habe ich bei der Erhitzung von $C_5H_{11}Cl$ in zugeschmolzenen Röhren bis zur Nebelbildung der Reihe nach für T_m 295° , 290° , 287° , 283° , 278° , 276° beobachtet. Unter 276° konnte man auf keinen Fall herunterkommen, selbst nach mehrstündigem Erhitzen der Flüssigkeit über 300° , ungeachtet dessen, dass die Temperatur der vollständigen Dissociation für $C_5H_{11}Cl$ nach Wurtz blos 291° beträgt.

Bei Versuchen mit $C_5H_{11}Br$, dessen Dissociation bei Atmosphärendruck bei 360° gelegen ist, sollte die kritische Temperatur der zersetzten Bestandtheile innerhalb $150-200^\circ$ fallen; thatsächlich habe ich jedoch trotz anhaltenden und starken Erhitzens zweier Röhren folgende Werthe bekommen:

- für T_m 1. 290° , 284° , 281° ,
2. 301° , 291° , 288° , 285° , 280°

und konnte ich unter diese äussersten Grenzen selbst durch weiteres Erhitzen der Flüssigkeit über 400° nicht gelangen.

Bei Versuchen mit C_2H_5J scheidet sich bei 280° Jod aus und färbt so stark den Rohrinhalt, dass die Beobachtung unmöglich wird; mit $C_2H_5NO_2$ wird die Flüssigkeit dunkel und liefert eine schwarze, feste Masse mit farblosen Krystallen, mit S_2Cl_2 treten selbst bei 340° noch keine Erscheinungen auf, welche auf eine Neigung zur Vergasung dieser Flüssigkeit hinweisen, mit $(CH_3 \cdot CO)_2O$ wird die Flüssigkeit dunkel, vermindert ihr Volumen beinahe um $\frac{1}{4}$, geht jedoch selbst bei 315° nicht in den kritischen Zustand über, mit HCO_2H vermindert sich das Volumen anfänglich, auf dem Flüssigkeitsspiegel tritt reichliche Schaumbildung auf, wie von einer Gasentwicklung herrührend,

an den Rohrwänden fließen schwere Oeltropfen herunter und alle Röhren, selbst Thermometercapillare, explodiren zwischen 150—200° noch bevor der Flüssigkeitsspiegel verschwunden ist.

Bei $C_5H_{11}Cl$ und $C_5H_{11}Br$ konnte man die unbedeutende Erniedrigung der kritischen Temperatur wahrscheinlich damit erklären, dass der Dissociationsprocess durch den wachsenden Druck beschränkt wird, so dass bloß ein Theil der Flüssigkeit dissociirt oder dass die noch über der kritischen Temperatur zersetzten Bestandtheile sich theilweise wieder verbinden, was jedoch weniger wahrscheinlich erschien. Die Bestätigung dieser Voraussetzung hat die Untersuchung solcher Substanzen erheischt, deren Bestandtheile nach bewirkter Zersetzung keine Verbindung mit einander eingehen konnten. In diesen Fällen müssten andere Ergebnisse erwartet werden und die Untersuchung hat das auch thatsächlich bewiesen. Zu solchen Körpern gehört z. B. $Cl.CO.O C_2H_5$, welcher bei 150° leicht und vollständig in CO_2 und C_2H_5Cl zerlegt wird¹⁾.

Setzt man in der obigen Gleichung für die kritische Temperatur von $C_2H_5Cl = 182.5^{\circ}$, welche Zahl von Zajonczewsky jedenfalls um 8—10° zu niedrig gefunden wurde und für die kritische Temperatur von $CO_2 = 30.9^{\circ}$ (Andrews), so berechnet sich die kritische Temperatur des Gemisches nach vollständiger Dissociation des $Cl.CO.O C_2H_5$ nachstehend:

$$T_m = \frac{40 \cdot 55 \times 30.9^{\circ} + 59.45 \times 182.5}{100} = 121^{\circ} C.$$

Setzt man dagegen für die kritische Temperatur von C_2H_5Cl eine um 10° höhere Zahl, so erhält man für $T_m = 126.9^{\circ}$.

Beim Erhitzen von $Cl.CO.O C_2H_5$ in zugeschmolzenen Röhren bis zur Nebelbildung und öfterer Wiederholung dieser Erscheinung habe ich folgende Resultate beobachtet:

No. des Röhrens	1	2	3	4	5	6
Temperatur der Nebelbildung	201°	—	—	—	—	147°
	158	—	—	—	139°	137
	145	134°	140°	175°	128	135
	139	131	137	145	126	129
	137	130	135	130	125	127
	135	129	134	128	124	125
	Explosion	125	131	126	123	124
	124	Explosion	125	Explosion	Explosion	

¹⁾ Kolbe-Meyer's ausführliches Lehr- und Handbuch der organ. Chemie. Braunschweig 1880, Bd. I, S. 179.

Es zeigt sich demnach daraus, dass in diesem Falle, trotz der auftretenden Druckerhöhung, die Dissociation bis zu Ende vollständig verläuft. Nach beendigtem Versuche und Abkühlen des Röhrcbens auf die Zimmertemperatur konnte man wahrnehmen, dass der Rohrinhalt um 2.5—3 mm über das ursprüngliche Volumen sich vermehrt hat und die Flüssigkeit augenscheinlich beweglicher geworden ist wie $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. In den abgekühlten Röhrcben herrscht ein grosser Druck, denn beim Zerschmettern derselben an der Wand entsteht ein Knall wie beim Pistolenschuss.

Die erhaltenen Resultate stimmen mit den berechneten nahe überein. Eine grössere Uebereinstimmung kann man wohl nicht erwarten, denn die kritische Temperatur des $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ist zweifelsohne zu niedrig angegeben worden; jedenfalls werden die erhaltenen Resultate die Richtigkeit der von mir angegebenen Berechnungsformel beinahe befürworten, denn bei vorhandenen Abweichungen sind dieselben blos unbedeutend.

Lemberg. Chemisch-techn. Laborat. d. k. k. Techn. Hochschule.

619. William Orren Emery: Ueber den β -Acettricarballylsäureester.

[Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. December.)

Durch Einwirkung von Chloressigester auf die in Benzol gelöste Natriumverbindung des Acetbernsteinsäureesters, hat Michle¹⁾ den β -Acettricarballylsäureester dargestellt, es ist ihm jedoch nicht gelungen, diesen Ester in reinem Zustande zu isoliren.

Gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen des Acetbernsteinsäureesters aus Acetessigester und Bromessigester²⁾ entstanden beträchtliche Mengen von β -Acettricarballylsäureester, welchen ich leicht in reinem Zustande erhielt, indem ich das Gemisch von Acetbernsteinsäureester und β -Acettricarballylsäureester unter stark vermindertem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 322.

²⁾ Es empfiehlt sich überhaupt, bei den Reactionen, wo Chloressigester zur Anwendung kommt, den Bromessigester zu gebrauchen, hauptsächlich weil letzterer bedeutend leichter wie der Chloressigester in Reaction tritt. Der Bromessigester setzt sich augenblicklich mit Natriumacetessigester, sowie Natriummalonsäureester um. Dadurch werden Zersetzungen, welche durch längeres Kochen verursacht werden, fast gänzlich vermieden.