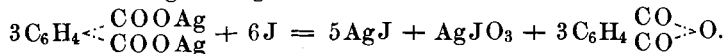


Die Entstehung der nur in Spuren auftretenden Kohlensäure dürfte in Zusammenhang stehen mit der Bildung der kleinen Menge des oben erwähnten jodhaltigen harzartigen Körpers, dessen Natur nicht erkannt werden konnte.

3) Phtalsäure. Das verwendete Silbersalz enthielt 56.8 pCt. Silber, die Theorie verlangt 56.9 pCt. Bei dem Silberphtalat genügt zur Zersetzung die Menge Jod, welche ausreicht, um das Silber in Jodsilber zu verwandeln, eine Substitution von Wasserstoff durch Jod tritt hier nicht ein. Bei der Einwirkung von Jod auf das Silbersalz der Phtalsäure beginnt die Reaktion bei etwa 120° C. und verläuft sehr langsam. Ein gasförmiges Product wurde nicht beobachtet. Das Gemisch lieferte aber beim Erhitzen ein Sublimat von langen Nadeln, welche bei 127° flüssig wurden und sich als aus Phtalsäureanhydrid bestehend erwiesen. Aus dem Reaktionsrückstande, der bei dem Versuche auf nahezu 170° C. erwärmt war, konnte mit Alkohol noch eine kleine Menge dieses Anhydrids gelöst werden, andere organische Substanzen waren nicht gebildet. Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand gab an Ammoniak Silberjodat ab, die grösste Menge des Rückstandes bestand aber aus in Ammoniak nicht löslichem Jodsilber.

Jod wirkt demnach auf das Silbersalz der Phtalsäure nach folgender Reaktionsgleichung ein:



Hier verläuft die Reaktion ganz ähnlich, wie bei den Silbersalzen der zweibasischen Säuren der Fettsäurereihe, nur ist das Endresultat durch die grosse Widerstandskraft des Phtalsäureanhydrids gegen Oxydation wesentlich beeinflusst.

Karlsruhe, im Februar 1882.

86. Br. Pawlewski: Ueber die kritischen Temperaturen flüssiger Körper.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine Notiz über die kritische Temperatur des Wassers von O. E. Strauss¹⁾ veranlasst mich die bis dahin erzielten Resultate einer von mir unternommenen ausgedehnteren Untersuchung über die kritische Temperatur flüssiger, namentlich organischer Körper schon jetzt zu veröffentlichen, obgleich diese Arbeit noch nicht abgeschlossen

¹⁾ Chem. Centralblatt. 1882, No. 1, pag. 2.

ist. Die Belege für die hier nur ganz kurz angeführten Ergebnisse sollen in einem nächsten, ausführlichen Berichte mitgeteilt werden.

Diese Resultate lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen.

I. Die kritischen Temperaturen (T) homologer Verbindungen unterscheiden sich von ihren Siedetemperaturen um eine constante Differenz und können durch den einfachen Ausdruck

$$T = t + \text{Constante,}$$

in welchem t den Siedepunkt darstellt, bezeichnet werden.

II. Isomere Ester besitzen gleiche oder sehr ähnliche kritische Temperaturen. Bei anderen isomeren Verbindungen, z. B. bei den Alkoholen derselben Molekularformel, ist dies indessen, wie sich auch aus dem vorhergehenden Satze unmittelbar ergibt, nicht der Fall.

III. Körper, in welchen sogenannte doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen vorkommen, besitzen erheblich höhere kritische Temperaturen, als isomere Substanzen, in denen derartige Bindungen fehlen, entsprechend dem Verhalten solcher Isomeren betreffs ihrer Siedepunkte.

IV. Die kritische Temperatur T_m einer Mischung zweier Flüssigkeiten kann ausgedrückt werden durch die Formel

$$T_m = \frac{nT + (100 - n)T'}{100} \quad (1)$$

in welcher n und (100 - n) das procentische Mischungsverhältniss der Bestandtheile, T und T' die kritischen Temperaturen derselben bedeuten.

V. Die Formel (1) gestattet es die kritischen Temperaturen von Körpern hohen Siedepunktes aus leichter flüchtigen Gemischen zu ermitteln. Denn ist die kritische Temperatur und die procentische Zusammensetzung der Mischung, sowie auch die kritische Temperatur des leicht flüchtigen Bestandtheils (T) bekannt, so ergibt sich diejenige des hoch siedenden (T') durch den Ausdruck

$$T' = \frac{100T_m - nT}{100 - n} \quad (2)$$

Wahrscheinlich wird die kritische Temperatur leicht flüchtiger, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiger, Substanzen auf demselben Wege, d. h. aus Lösungen derselben, bestimmt werden können; doch sind in dieser Beziehung noch keine Versuche angestellt worden.

VI. Es kann auch die procentische Zusammensetzung von Mischungen aus ihren kritischen Temperaturen, wenn zugleich diejenigen ihrer Bestandtheile bekannt sind, ermittelt werden. Denn es ergibt sich die procentuale Gewichtsmenge n eines der Componenten aus der Formel (1) durch den Ausdruck

$$n = 100 \left(\frac{T_m - T'}{T - T'} \right) \quad (3)$$

Die Zusammensetzung eines Flüssigkeitsgemenges lässt sich auf diese Weise ebenso leicht und genau ermitteln, als mit Hilfe des Lichtbrechungsvermögens.

Mischungen aus mehreren Körpern v erhalten sich ganz gleichartig wie die aus zwei Bestandtheilen.

Bekanntlich hat man die kritische Temperatur des Wassers mit einiger Genauigkeit noch nicht bestimmen können, da das Wasser bei höheren Hitzegraden das Glas zerstört. Nach meinen Beobachtungen beginnt die Zersetzung in deutlich sichtbarer Weise bereits bei circa 240°. Leicht oder schwer schmelzbare Glassorten v erhalten sich in dieser Beziehung fast ganz gleich. Die Hoffnung, jene wichtige Constante mit Hilfe der Formel (1) aus niedriger siedenden Gemischen, z. B. mit Alkohol, ableiten zu können, hat sich bis dahin nicht realisiert, da auch solche Gemenge das Glas auflösen. Man kann aus diesem Grunde keine constante Zahl für die kritische Temperatur des Wassers erhalten, eine jede besondere Mischung giebt vielmehr einen anderen Werth. Die Angabe des Hrn. Strauss, dass diese Constante des Wassers sich aus Gemengen mit Alkohol ableiten lasse und zu 370°, mit einer Fehlergrenze von $\pm 5^\circ$, gefunden werde, kann ich daher nicht bestätigen.

Lemberg (Oesterreich), im Februar 1882.

Chem. techn. Laboratorium der K. K. technischen Hochschule.

87. K. Kraut: Zur Geschichte des Tropins.

(Eingegangen am 27. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mein »Angriff« auf Hrn. Ladenburg, zu deucht: meine Abwehr des von ihm erhobenen Anspruchs, ein ausschliessendes Privileg auf Untersuchung des Tropins erworben zu haben, hat mir in No. 2 dieser Berichte (S. 133 bis 136) eine Entgegnung eingetragen, aus der ich mit Befriedigung ersehe, dass Hr. Ladenburg seine früher erhobenen Ansprüche nunmehr nicht weiter aufrecht hält.

Damit wäre für mich die Angelegenheit erledigt, wenn Hr. Ladenburg sich nicht aufs Neue zu unrichtigen Angaben hätte hinreissen lassen, welche ich hierdurch berichtige.

1. Hr. Ladenburg behauptet, ich habe durch Wöhler erfahren, dass Lossen die Untersuchung des Atropins »in Angriff genommen habe«, und beruft sich dabei auf meine eigene Angabe, die er dann unrichtig wiedergiebt, um unrichtige Schlüsse über »die wahre Ge-