

der Tangenten constant zu sein. Die grössere Verflachung ihrer Siedecurven findet für sie mit steigendem Molekulargewicht der Säure statt. Es wirkt also eine Vergrösserung des Letzteren bei gleichzeitiger Erniedrigung des Alkohols um dieselbe Grösse, in der gleichen Richtung, wie eine Vergrösserung des Molekulargewichts der ganzen Verbindung. Die Curven der Isoverbindungen erscheinen steiler als die der ihnen isomeren normalen Ester. Eine gleiche Regelmässigkeit findet sich auch bei den Säuren.

Da also aus meinen Beobachtungen hervorgeht, dass die Säure einen grösseren Einfluss auf den Verlauf der Siedecurven eines Esters hat, als der Alkohol, so kann auch die Kahlbaum'sche Regel (S. 110), dass der Zusammensetzungs-differenz CH_2 immer die gleiche Aenderung der specifischen Remission entspräche, eine nur sehr angenäherte Gültigkeit beanspruchen. In Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen dagegen findet er die Winkelmann'sche Behauptung bestätigt, dass die Siedepunktdifferenz bei homologen Reihen mit dem Drucke zunimmt (S. 115), ferner, dass das $A - a$ Winkelmann's nicht gleich einer Constanten ist (S. 116; Wied. Ann. 12, S. 53) und dass der Dühring'sche specifische Factor nicht existirt (S. 117) (Wied. Ann. 12, S. 63 und 64).

Tübingen, chem. Hauptlaboratorium.

411. J. H. van't Hoff: Ueber das Eintreten der kritischen Erscheinungen bei chemischer Zersetzung.

(Eingegangen am 18. Juli: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es giebt bekanntlich eine Reihe von chemischen Zersetzungserscheinungen, wie z. B. die Spaltung des Ammoniumcarbaminats ($\text{CO}_2\text{N}_2\text{H}_6$) in Kohlendioxyd und Ammoniak, welche mit der physikalischen Erscheinung des Verdampfens eine tiefgehende Analogie zeigen. In erster Linie findet auch bei der in Betracht kommenden chemischen Umwandlung, wenn auch aus anderen Gründen, Dampfbildung und Condensirbarkeit des gebildeten Dampfes statt; zweitens tritt auch da Gleichgewicht ein zwischen dem sich zersetzenden Körper und seinen gasigen Zersetzungsproducten, falls nur das Ganze in einem abgeschlossenen Raum befindlich ist; drittens ist in beiden Fällen dieser Gleichgewichtszustand durch eine Maximaltension des gasigen Theiles bestimmt; und schliesslich ist die Abänderung dieser Tension mit der Temperatur in beiden Fällen durch dasselbe thermodynamische

Gesetz mit der latenten Verdampfungswärme, resp. Zersetzungswärme verknüpft. Dieser Reihe von Analogien kann ich jetzt noch eine hinzufügen durch die Beobachtung, dass auch bei der oben angedeuteten chemischen Zersetzung ein sogenannter kritischer Zustand besteht, wie er bei der entsprechenden physikalischen Erscheinung schon längst aufgefunden war.

Der hiermit berührte kritische Zustand kommt bei der Verdampfung bekanntlich darauf hinaus, dass, wenn Flüssigkeit und Dampf in einem abgeschlossenen Raum, einem Glasrohr etwa, erhitzt werden, schliesslich Identität zwischen den bis dahin getrennten Theilen des Inhalts eintritt; die Temperaturerhöhung hat also die Densität des Dampfes fortwährend gesteigert und diejenige der Flüssigkeit verringert, bis schliesslich Gleichheit der beiden Densitäten, und damit Identität eingetreten ist. Ich untersuchte also, ob eine derartige Erscheinung auch da zu finden sei, wo die Dampfbildung offenbar durch chemische Zersetzung veranlasst wird, m. a. W. ob, bei genügend hohem Erhitzen z. B. von Ammoniumcarbaminat völlige Gleichheit eintritt zwischen dem fortwährend in Densität wachsenden Dampf, bekanntlich ein Gemenge von Kohlendioxyd und Ammoniak, und dem sich ausdehnenden und also in Densität abnehmenden Ammoniaksalze.

Die ersten Versuche wurden thatsächlich mit Ammoniumcarbaminat ausgeführt; ziemlich dickwandige Röhren von 1—3 mm im Lichten und etwa 10 cm Länge wurden zur Hälfte angefüllt, nach Entfernung der zurückgebliebenen Luft zugeschmolzen, und im Luftbade erhitzt. Bei etwa 140° tritt Schmelzung ein, und der dampfförmige Theil nimmt fortwährend auf Kosten des flüssigen Theils zu, aber trotz vieler Versuche, wobei die Temperatur bis zu etwa 230° gesteigert wurde, gelang es nicht, die gesuchte Gleichheit von Flüssigkeit und Dampf zu erzielen; sämtliche Röhren explodirten.

Eine zweite Reihe von Versuchen wurde mit Ammoniumsulfhydrat (NH_3S) angestellt, und zwar in der nämlichen Weise wie beim Carbaminat, nur dass hier der genannte Körper in den Röhren selbst aus Ammoniak und überschüssigem Schwefelwasserstoff gebildet wurde. Beim Erhitzen trat auch, bei derselben Temperatur ungefähr als im vorher erwähnten Falle, Schmelzung ein, aber hier konnte nur etwa eine Temperatur von 160° erreicht werden; auch dann wurden sämtliche Röhren zerschmettert, bevor die gesuchte Erscheinung eintrat.

Denselben negativen Erfolg hatten Versuche mit Bromphosphonium (PH_4Br), und erst beim Chlorphosphonium konnte der kritische Zustand beobachtet werden.

Da die von Ogier zuerst dargestellte Verbindung von Salzsäure und Phosphorwasserstoff sich bei gewöhnlicher Temperatur erst unter

bedeutendem Druck aus den genannten Gasen bildet, konnten die bei obigen Versuchen benutzten Röhren hier wegen Schwierigkeit bei der Füllung nicht in Anwendung kommen. Deshalb kam hier Cailletet's Apparat zur Verwendung, worin ein Gemenge von Salzsäure und Phosphorwasserstoff zu gleichen Volumtheilen comprimirt wurde. In dieser Weise konnte die Beobachtungsröhre des genannten Apparats bis zur Hälfte mit den weissen Chlorphosphoniumkrystallen angefüllt, und dann mittelst eines geeigneten Wasserbades erwärmt werden. Gegen 25° tritt dabei Schmelzung ein, und zwischen 50° und 51° bei einem Druck von 80—90 Atmosphären verschwindet in der That die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf, wonach bei Abkühlung die schwere Nebelbildung eintritt, welche den kritischen Zustand kennzeichnet.

Es lässt sich natürlich schwer entscheiden, in wie weit das geschmolzene Chlorphosphonium als Verbindung von Phosphorwasserstoff und Salzsäure und der gasförmige Theil als deren Gemenge aufzufassen sei, doch so viel ist gewiss, dass beim Chlorphosphonium, wo die Verdampfung in chemischer Zersetzung ihren Grund hat, dennoch bei 50° Identität zwischen Dampf und condensirtem Körper eintritt.

Amsterdam, Juli 1885.

412. K. Buchka: Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf Natriumacetessigester.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 27. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Entstehung des Oxyvitinsäureesters bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriumacetessigester, welche von Oppenheim und Pfaff¹⁾ entdeckt wurde, ist einer der wenigen Fälle eines directen Ueberganges fetter Verbindungen in aromatische Körper. Oppenheim hatte versucht durch Einwirkung von mehratomigen Verbindungen auf den Natriumacetessigester mehrere Moleküle desselben durch mehrwerthige Reste zu verbinden; und in der That wirkte das Chloroform in der erwarteten Weise, zwei Moleküle des Esters verknüpfend, während gleichzeitig unter Wasseraustritt die Schliessung des Ringes

¹⁾ Diese Berichte VII, 929.