mit dürrer Worten *) als etwas Bewiesenes hingestellt und dadurch den Irrthum verbreitet hat, dessen Berichtigung wir Wisbar verdanken?

Ueber die kritischen Temperaturen von Flüssigkeitsgemischen; von *G. C. Schmidt*.

(Eingelaufen am 6. August 1891.)

Untersuchungen über die kritischen Constanten von Flüssigkeiten sind bisher verhältnißmäßig nur wenig angestellt worden. Die beträchtlichen Schwierigkeiten, welche namentlich mit der Bestimmung des kritischen Druckes und Volums verbunden sind, sind wohl die Ursache gewesen, daß dieser Theil der physikalischen Chemie vernachlässigt worden ist, obwohl die Kenntniß des kritischen Constanten auf viele Gebiete der Stöchiometrie ein neues Licht zu werfen verspricht. Dazu kommt, daß die Arbeit wegen der großen Abweichungen, die man mit verschiedenen Präparaten erhält, keine rechte Befriedigung gewährt. Selbst Körper, die in beliebiger Menge anscheinend absolut rein hergestellt werden können, weichen in ihren kritischen Constanten stark von einander ab. Beispiele hierfür werde ich im Laufe der folgenden Abhandlung mehrfach anführen. Trotzdem hoffe ich binnen Kurzem eine Reihe zuverlässiger Messungen kritischer Constanten veröffentlichen zu können.

Die folgende Arbeit verdankt ihre Entstehung den Ab-

*) Diese Annalen **191**, 48.

handlungen von Pawlewski*) und Straufs**). Ersterer hat die von ihm gefundenen Resultate folgendermaßen zusammengefaßt :

I. Die kritischen Temperaturen ϑ homologer Verbindungen unterscheiden sich von ihren Siedetemperaturen t um eine constante Differenz und können durch den einfachen Ausdruck $\vartheta = t + \text{Const.}$ bezeichnet werden.

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

III. Die kritische Temperatur ϑ_m einer Mischung zweier Flüssigkeiten kann ausgedrückt werden durch die Formel :

$$\vartheta_m = \frac{n\vartheta + (100 - n)\vartheta'}{100},$$

in welcher n und $100 - n$ die procentischen Mischungsverhältnisse der Bestandtheile, ϑ und ϑ' die kritischen Temperaturen derselben bedeuten.

Obgleich die von Pawlewski bestimmten kritischen Temperaturen, welche sich auf die Ester der homologen Reihe der Fettsäuren beziehen, seine letzten beiden Sätze gut bestätigen, haben Ostwald***) und Bartoli†) Einwendungen gegen dieselben erhoben, welche sicherlich begründet sind. Da nämlich das erste Gesetz, wenn man es auf irgend einen anderen Druck als den zufälligen Druck von 760 mm überträgt, nothwendig die Geltung des als *falsch* erkannten Dalton'schen Gesetzes, daß gleichen Aenderungen der Siede-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 460 u. 2460.

) Beibl. **6, 282.

***) Ostwald, Lehrbuch Bd. **1**, pag. 308.

†) Beibl. **9**, 721.

temperatur gleiche Aenderungen des Drucks entsprechen, voraussetzt, so kann der Regel von Pawlewski nur eine annähernde Geltung zugeschrieben werden. Die Kolumnen, welche Ostwald der Tabelle Pawlewski's hinzugefügt hat, beweisen, daß $\vartheta - t_{130}$, $\vartheta - t_{76}$, $\vartheta - t_{20}$ (wo ϑ die kritische Temperaturen t_{130} , t_{76} , t_{20} die von Schumann *) bestimmten Siedepunkte unter 130, 76 resp. 20 cm Druck bedeuten) keineswegs constant sind, sondern Abweichungen bis 10^0 C. zeigen.

Abgesehen von den Zahlen von Pawlewski liegen noch weitere Messungen von verschiedenen Beobachtern vor, welche eine Prüfung der ersten beiden Sätze erlauben. In der folgenden Tabelle habe ich die kritischen Temperaturen der homologen Reihe der Fettalkohole zusammengestellt :

Substanzen	Krit. Temp. ϑ	$\vartheta - t_{76}$	Beobachter **)
Methylalkohol	232,7	166,7	Hannay.
	240,0	175,0	Ramsay & Young.
	233,0	170,0	Nadejdine.
	242,0	177,3	Schmidt ***).
Aethylalkohol	234,3	155,3	Sajotschewski.
	243,6	164,6	Ramsay & Young.
	234,6	155,6	Hannay & Hogarth.
	235,5	156,5	Hannay.
	240,6	161,6	Straufs.
Propylalkohol	263,7	166,7	Ramsay & Young.
	261,0	164,0	de Heen.
	256,0	159,0	Nadejdine
	270,5	173,7	Schmidt ***).
Butylalkohol	287,1	170,1	Pawlewski.
	270,5	153,5	de Heen.
Isopropylalkohol	234,6	151,6	Nadejdine.
	238,0	155,0	de Heen.
Isobutylalkohol	265,0	167,0	Nadejdine.
Isoamylalkohol	306,6	176,6	Pawlewski.

*) Wied. Ann. **12**, 40, 1881.

) Eine vollständige Zusammenstellung der bisher ermittelten kritischen Daten von Flüssigkeiten findet sich in Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. **7, S. 601 von B. Heilborn. Allda befinden sich auch die Litteraturnachweise zu der obenstehenden Tabelle.

***) Diese Abhandlung S. 276 u. 279.

Wenn auch die Beobachtungen verschiedener Forscher außerordentlich von einander abweichen, kann doch mit voller Sicherheit der Schlufs gezogen werden, dafs der erste Satz von Pawlewski für die homologe Reihe der Fettalkohole nicht richtig ist; die kritische Temperatur des Methylalkohols ist wahrscheinlich höher als die des Aethylalkohols, obwohl der Siedepunkt des Methylalkohols unter Atmosphärendruck 13° C. tiefer liegt. Ein ähnliches Bild gewinnt man durch Zusammenstellung der kritischen Temperaturen anderer homologer Reihen, z. B. der Aether und Amine. Ich führe die Rechnung nicht durch, da diese Körper meistens nur von einem Beobachter und an einem Präparat untersucht worden sind und daher die Ergebnisse noch weniger zuverlässig sind, als die oben mitgetheilten.

Auch die anderen Regeln von Pawlewski sind nicht ohne Widerspruch geblieben; von verschiedener Seite sind experimentelle Belege dafür erbracht worden, dafs der dritte Satz, nach dem die kritische Temperatur einer Mischung sich nach der Formel

$$t_m = \frac{\alpha T_1 + \beta T_2}{\alpha + \beta}$$

berechnen lasse, nicht in allen Fällen zutreffe.

So hat Ansdell*) die kritischen Temperaturen von Gemischen der Gase Chlorwasserstoff und Kohlensäure untersucht, wobei sich ergab, dafs die berechneten Werthe stets kleiner ausfielen, als die nach der Formel von Pawlewski berechneten.

Die folgende Tabelle, welche ich aus den Beobachtungen von Ansdell berechnet habe, giebt einen Ueberblick über die Gröfse der Abweichungen :

*) Proc. Roy. Soc. **34**, 113. 1882. Beibl. **7**, 257.

°/o Kohlensäure	g	g berechnet	Differenz
CO ₂	31,1 ⁰ C.	—	—
17,18	47,2 ⁰ C.	47,8 ⁰ C.	— 0,6
19,37	45,5 ⁰ C.	47,3 ⁰ C.	— 1,8
25,48	45,1 ⁰ C.	46,1 ⁰ C.	— 1,0
42,44	39,5 ⁰ C.	42,7 ⁰ C.	— 3,2
45,67	38,0 ⁰ C.	42,0 ⁰ C.	— 4,0
74,18	33,5 ⁰ C.	36,3 ⁰ C.	— 2,8
82,14	32,4 ⁰ C.	34,7 ⁰ C.	— 2,3

Die kritische Temperatur des Chlorwasserstoffs war 51,25⁰ C.

Zu einem ähnlichen Ergebniss wie Ansdell gelangte v. d. Waals *) bei der Untersuchung eines Gemenges von 7 Vol. CO₂ und 3 Vol. HCl. Die kritische Temperatur ergab sich zu 31,6⁰ C., während sie nach Pawlewski 36,2⁰ C. sein sollte; der beobachtete Werth ist also ebenfalls kleiner, als der nach der Formel von Pawlewski berechnete.

Obwohl diese Untersuchungen zu beweisen scheinen, dafs die kritischen Temperaturen gewöhnlicher Gasmische nicht mit ausreichender Genauigkeit durch die Formel von Pawlewski dargestellt werden, so kann diese Frage noch nicht als endgültig entschieden betrachtet werden. Einerseits sind die experimentellen Daten noch nicht zahlreich genug, andererseits sind die Versuche stets mit Kohlensäure angestellt worden, einem Gase, das sich nach den Untersuchungen von Dewar **) bei hohen Drucken und hohen Temperaturen mit anderen Körpern chemisch verbindet. Ob hierdurch die oben

*) Van der Waals: Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881, S. 142.

) Nach den Untersuchungen von Dewar bildet die Kohlensäure bei hohen Drucken und Temperaturen mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Aether, Phosphorchlorür u. s. w. unbeständige chemische Verbindungen, die sich bilden und zersetzen, je nach dem Druck und der Temperatur. Proc. Roy. Soc. Lond. **30, 338. 1880. Beibl. **4**, 771.

erwähnten Abweichungen von der Pawlewski'schen Formel erklärt werden, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Auch bei Flüssigkeitsgemischen haben sich beträchtliche Differenzen zwischen den beobachteten und den nach dem Pawlewski'schen Gesetz berechneten Zahlen ergeben. So fand B. Galitzine *) die kritischen Temperaturen von Gemischen von Schwefelkohlenstoff und Aethyläther erheblich kleiner, als es die Pawlewski'sche Formel verlangt. Gemische von Aethyläther und Aceton zeigten ein ähnliches Verhalten, wenn auch der Unterschied zwischen beobachteten und berechneten Werthen nicht bedeutend war, nämlich im Maximo $2,6^{\circ}$ C.

Ein Gemisch von gleichen Gewichtstheilen Aethyläther und Benzol ist von Ramsay **) untersucht worden. Die kritischen Temperaturen der Bestandtheile sind $195,5$ resp. $291,5$, diejenige des Gemisches $240,7^{\circ}$ C., während sie nach Pawlewski $243,6^{\circ}$ C. sein sollte. Der beobachtete Werth ist also wiederum kleiner, als der berechnete.

Dagegen zeigen die Untersuchungen von O. Straufs ***) über Gemische von Alkohol und Aether, daß die Formel von Pawlewski für diese Flüssigkeiten als richtig betrachtet werden darf.

Fassen wir die Ergebnisse der oben erwähnten Untersuchungen zusammen, so scheinen sie für die Formel von Pawlewski nicht günstig zu sein; die beobachteten Werthe sind in allen Fällen sowohl bei Gas als auch bei Flüssigkeitsgemischen niedriger als die berechneten.

Entgültig entschieden ist die Frage jedoch noch nicht;

*) Wied. Annalen **41**, 623.

) Proc. Roy. Soc. **81, 194. — Beibl. **5**, 422.

***) O. Straufs, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **12**, 207. — Beibl. **6**, 282. 1882.

denn einerseits erstrecken sich die Versuche über zu wenige Körper, andererseits lassen sich gegen eine Reihe der erhaltenen Resultate Einwendungen erheben, auf die vielleicht die Abweichungen von der Pawlewski'schen Regel zurückgeführt werden können. Bei den Versuchen Galitzine's über die Gemische von Schwefelkohlenstoff und Aether hat sich stets Schwefelwasserstoff gebildet; es hat also eine tiefgreifende Zersetzung und Umlagerung der Atome stattgefunden, so daß diese Versuche zur Entscheidung der Frage, ob die Pawlewski'sche Formel die kritischen Temperaturen von Flüssigkeitsgemischen mit ausreichender Genauigkeit wiedergibt oder nicht, nicht herangezogen werden dürfen. Die Differenzen bei den von Galitzine untersuchten Gemischen von Aethyläther und Aceton, welche im Maximum 2,6° C. betrugen, erklären sich leicht dadurch, daß die Polymerisation des Acetons durch Zusatz von Aether verlangsamt wurde, so daß die kritische Temperatur nicht so hoch steigen konnte als bei dem unvermischten Aceton. Je mehr Aether in der Mischung enthalten war, desto größer mußten in Folge dessen die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen werden, wie es auch thatsächlich der Fall war.

Um die Frage zu entscheiden, ob die Formel von Pawlewski für Flüssigkeitsgemische zulässig ist oder nicht, bedarf es noch weiterer Untersuchungen. Solche Versuche sind von mir angestellt worden. Mein Bestreben ist es dabei gewesen, Mischungen von Flüssigkeiten zu untersuchen, welche die größten Verschiedenheiten in Bezug auf alle ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigen, da zu erwarten war, daß die Formel von Pawlewski, wenn überhaupt, in diesen Fällen am ersten versagen würde.

In den Versuchen über die kritischen Temperaturen kam ein Luftbad zur Verwendung, das genau nach der Beschrei-

bung von B. Galitzine *) angefertigt war. Dasselbe bestand aus vier in einander passenden Kästen aus Eisenblech, welche sich an keiner Stelle berührten. In den entgegengesetzten Wänden derselben waren Glasscheiben zur Beobachtung des Versuchs angebracht. Die Abstände zwischen den Wänden der einzelnen Kästen waren mit Asbest ausgefüllt, um einem allzujähren Temperaturabfall vorzubeugen. Das Versuchsrohr aus dickwandigem Glas wurde zuerst ganz mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt; nachdem darauf durch Auskochen die Luft aus dem Rohr vertrieben und die nöthige Menge Flüssigkeit entfernt worden war, wurde das Rohr zu einer dickwandigen Capillare zugeschmolzen. Das Röhrchen wurde mit dem Thermometer in dem innersten Kasten aufgehängt und das Luftbad durch 21 bis 27 Bunsen'sche Brenner erhitzt. Notirt wurde sowohl die Temperatur, bei der die Flüssigkeit vollständig verschwand, als auch die Temperatur im Moment der Nebelbildung.

Die so angestellten Versuche nahmen sehr viel Zeit in Anspruch: ferner wurde durch die grofse Hitze, welche bei der Erwärmung des Luftbades entwickelt werden mußte, die Temperatur im Laboratorium in den heifsen Sommermonaten so unerträglich, dafs ich versuchte, die kritischen Temperaturen auf einfachere Weise zu bestimmen. Das Verfahren, welches zur Anwendung kam, und das hinsichtlich der Annehmlichkeit und Schnelligkeit der Ausführung nichts zu wünschen übrig liefs, war folgendes. Ein Becherglas, dessen Höhe 250 mm und dessen Durchmesser ca. 60 mm betrug, wurde zur Hälfte mit Paraffin gefüllt. Ein kleines Röhrchen, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt, wurde an das Thermometer befestigt und so in das Paraffinbad gehängt,

*) a. a. O. S. 605. Auf S. 620 befindet sich auch eine Figur des Luftbades.

dafs es vollständig von Paraffin umgeben war. Anfangs wurde schnell erwärmt, bis die Temperatur einige Grade unter der kritischen sich befand, darauf langsam unter fortwährendem Rühren. Notirt wurde wiederum sowohl die Temperatur, bei der die Flüssigkeit vollständig verschwand, als auch die Temperatur im Moment des Wiedererscheinens des Meniscus.

Die Methode giebt ausgezeichnete Resultate, nur hat sie den Uebelstand, dafs sie blos bis circa 260° anwendbar ist. Bei höheren Temperaturen schwärzt sich das Paraffin so schnell, dafs man nach kurzer Zeit nicht mehr die Temperatur genau beobachten kann. Ferner kühlt sich das Paraffin bei diesen hohen Temperaturen so rasch ab, dafs es nur bei ganz auferordentlicher Sorgfalt im Reguliren der Gasflamme möglich ist, übereinstimmende Resultate zu erhalten. Versuche, welche ich mit einer Mischung von Kali- und Natronsalpeter anstellte, führten zu keinen befriedigenden Resultaten. Selbstverständlich wurde bei Anstellung dieser Versuche das Gesicht gegen Explosionsgefahr durch eine Glasscheibe geschützt.

Die benutzten Thermometer waren sogenannte Anschützsche, von Gerhardt in Bonn bezogen, in $\frac{1}{5}$ getheilt. Da dieselben stets ihrer ganzen Länge nach im Luft- resp. Paraffinbad sich befanden, so brauchte die etwas unsichere Correctur für den herausragenden Faden nicht angebracht zu werden. Am Schlufs der Untersuchung sind dieselben in der physik.-technischen Reichsanstalt geprüft worden.

In Betreff der angewandten Substanzen bemerke ich schliesslich, dafs alle Präparate einer sorgfältigen Reinigung unterzogen worden sind, die im speciellen Theil genauer beschrieben werden soll. Zum Fractioniren wurde ein Linne-mann'sches Destillationsrohr benutzt. Die grösste Sorgfalt wurde angewandt, um zu verhindern, dafs die Körper Feuch-

tigkeit aus der Luft anziehen, da die kritischen Temperaturen durch geringe Mengen von Wasser beträchtlich erhöht werden.

I. Gemische von Methylalkohol und Aether.

Der zu den Versuchen benutzte Methylalkohol (acetonfrei) war von Trommsdorff bezogen. Nachdem er mehrere Monate lang über gebranntem Kalk gestanden, wurde er der fractionirten Destillation unterworfen. Der Siedepunkt ergab sich zu 64,7 bis 64,8° beim Barometerstand 761,8 mm. Um jede Spur Feuchtigkeit, welche der Alkohol beim Destilliren angezogen haben könnte, zu entfernen, wurde in das Destillat ein Stück von chemisch reinem gebranntem Kalk geworfen und die Flasche dann wohl verschlossen.

Röhre I.

$\vartheta =$	242,6	242,4	242,6	242,6	242,2
	242,6	241,2	242,6	242,0	241,6
	241,8	242,7	241,4		

Mittel 242,2°.

Röhre II.

$\vartheta =$	242,2	243,2	242,6	243,2	242,5
	242,6	242,4	242,9	242,3	242,6
	242,1	242,6	242,4		

Mittel 242,5°.

Die kritische Temperatur des Methylalkohols ist also 242,4°.

Dasselbe Präparat wurde nochmals der fractionirten Destillation unterworfen und die kritische Temperatur bestimmt. Siedepunkt 64,7° beim Barometerstand 760,1 mm.

Röhre I.

$\vartheta =$	242,4	241,0	241,4	242,0	241,4
	241,8	241,0	242,2	241,2	242,0
	242,4	241,2			

Mittel 241,7°.

Röhre II.

$\vartheta =$	242,2	241,7	242,6	241,9	242,6
	242,6	242,4	241,8	242,8	241,4
	242,2	241,6			

Mittel 242,1°.

Das Mittel aus allen Ablesungen ist 241,9°.

Ein anderes Präparat, von Kahlbaum bezogen, gab folgende kritische Temperaturen.

Röhre I.

$\vartheta =$	241,9	240,7	241,4	240,8	241,5
	241,0	241,7	240,1	240,8	240,4
	Mittel				241,0°.

Röhre II.

$\vartheta =$	243,4	242,6	243,4	242,5	243,6
	242,7	243,6	242,8	243,4	242,9
	243,2	242,8	243,6	242,9.	
	Mittel				243,1°.

Die Versuche mit Röhre II waren 2 Tage später angestellt, als die mit Röhre I. Obgleich das Präparat in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt worden war, hat es doch wahrscheinlich so viel Feuchtigkeit angezogen, daß die kritische Temperatur um 2° erhöht worden ist.

Frühere Versuche ergaben für die kritische Temperatur des Methylalkohols :

$\vartheta =$	232,76 $\pm$ 0,26	Hannay *)
	239,9 — 240,0	Ramsay u. Young **)
	233,0	Nadejdine ***)
	263,0	de Heen†).

Aether.

Das benutzte Präparat stammte von Kahlbaum. Nach dem Trocknen mittelst Natrium wurde es fractionirt. Siedepunkt 34,9° beim Barometerstand 765,7 mm.

*) Transact. of. Roy. Soc. **32**, 294. 1882.

) Daselbst **178, 321. 1887.

***) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **14**, 510. 1882. Beibl. **7**, 676. 1883.

†) Recherches touchant la physique comparée et la Théorie des liquides. Paris 1888. Part. expér. p. 102.

Von Zeit zu Zeit wurde in das Destillat eine blanke Scheibe Natrium geworfen, um jede Spur Feuchtigkeit, welche der Aether mit grofser Begierde anzieht, zu entfernen.

Röhre I.

$\vartheta =$	192,9	193,9	192,9	194,0	193,5	193,6
	193,2	193,5	192,7	193,4	193,5	194,1
	193,2	193,8	193,2			
				Mittel	193,4°.	

Röhre II.

$\vartheta =$	193,8	193,1	193,7	193,2	193,5	193,5
	193,9	193,4	193,6	194,5	193,5	194,0
	193,7					
				Mittel	193,6°.	

Zu den Mischungen von Methylalkohol und Aether wurde das zweite Destillat des Trommsdorff'schen Präparats benutzt.

I. 22,83 pC. Methylalkohol und 77,17 pC. Aether.

$\vartheta =$	200,2	200,8	199,9	200,7	200,4	
	199,7	200,6	200,1	200,8	200,9	
				Mittel	200,4°.	
				berechnet nach Pawlewski	204,5°.	

II. 54,33 pC. Aether und 45,67 pC. Alkohol.

$\vartheta =$	211,9	212,1	211,7	213,0	211,8	212,7
	211,7	212,1	211,5	212,6	211,9	
				Mittel	212,1°.	
				berechnet nach Pawlewski	215,7°.	

III. 47,03 pC. Aether und 52,97 pC. Alkohol.

$\vartheta =$	218,1	215,7	217,1	215,5	216,7	215,0
	216,1	216,2	216,7	215,3	216,7	215,2
				Mittel	216,2°.	
				berechnet nach Pawlewski	219,1°.	

II. Mischungen von Benzol und Aether.

Benzol, von Kahlbaum bezogen, wurde durch mehrmalige Krystallisation gereinigt und darauf in der Kälte mit

kleinen Mengen von Natrium behandelt *). Siedepunkt 80,1° beim Barometerstand 763,25 mm.

$\vartheta =$	296,8	297,2	296,0	296,5	296,0
	297,0	295,8	296,2	295,8	
	Mittel				296,4°.

Nach Sajotschewski **) ist die kritische Temperatur 280,6°; nach Ramsay ***) 291,5°; nach Young †) 288,5°.

Mischung I.

85,77 pC. Aether und 14,23 pC. Benzol.

$\vartheta =$	210,4	209,5	210,3	209,5	211,3
	209,2	210,0	209,4	210,5	209,4
	210,1	209,4			
	Mittel				209,9°,
	berechnet nach Pawlewski				208,1°.

Mischung II.

28,36 pC. Benzol und 71,64 pC. Aether.

$\vartheta =$	225,1	225,9	224,7	225,8	222,8
	225,5	223,5	224,9	223,4	224,8
	223,3				
	Mittel				224,5°,
	berechnet nach Pawlewski				223,7°.

Mischung III.

36,04 pC. Benzol und 63,96 pC. Aether.

$\vartheta =$	232,2	230,8	232,3	230,7	231,7
	230,5	232,1	231,0	231,7	230,9
	231,9	231,0			
	Mittel				231,4°,
	berechnet nach Pawlewski				230,6°,

*) Nachdem die Versuche mit dem Benzol beendet waren, bemerkte ich, daß Natrium namentlich in der Siedhitze auf Benzol einwirkt. Da die von mir gefundene kritische Temperatur höher liegt, als die von anderen beobachtete, so wird wohl eine geringe Zersetzung stattgefunden haben.

) Beiblätter **3, 741. 1879.

***) Proc. of Roy. Soc. **31**, 194. 1881.

†) Journ. of Chem. Soc. **55**, 507. 1889.

Mischung IV.

52,74 pC. Aether und 47,26 pC. Benzol.

$\vartheta =$	242,4	241,2	242,0	241,1	243,0
	242,2	244,4	242,1	243,2	241,9
	243,1	241,4	243,3	242,1	

Mittel 242,3°,

berechnet nach Pawlewski 242,1°.

III. *Mischungen von Propylalkohol und Aether.*

Das benutzte Präparat von Propylalkohol war von Trommsdorff bezogen. Nach dem Entwässern mittelst Kalk wurde es der fractionirten Destillation unterworfen. Siedepunkt 96,8° beim Barometerstand 759,05 mm.

$\vartheta =$	270,7	270,0	270,7	270,3	271,2	270,2
	270,6	269,7	270,8	270,1	271,2	270,2
	271,4	270,2				

Mittel 270,5°.

Die kritische Temperatur des Propylalkohols ist nach Ramsay und Young *) 263,7°; de Heen **) 261,0°; Nadejdine ***) 254,1 bis 258,0°.

Mischung I.

83,63 pC. Aether und 16,37 pC. Propylalkohol.

$\vartheta =$	203,2	204,9	203,5	204,3	203,5	204,4
	203,7	204,5	203,7	204,1	203,6	

Mittel 203,9°,

berechnet nach Pawlewski 206,1°.

Mischung II.

80,45 pC. Aether und 19,55 pC. Propylalkohol.

$\vartheta =$	212,4	210,7	210,6	212,2	210,6	212,1
	211,8	210,2	211,4	210,4		

Mittel 211,3°,

berechnet nach Pawlewski 208,6°.

*) Transact. of Roy. Soc. **180**, 156. 1889.

**) Recherches touchant la physique comparée, pag. 102.

***) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **14**, 536. 1882. Beibl. **7**, 678.

Mischung III.

66,21 pC. Aether und 33,79 pC. Propylalkohol.

$\vartheta =$	222,2	220,4	221,9	220,7	222,0	220,3
	221,8	220,4	222,0	220,3		

Mittel 221,2°,

berechnet nach Pawlewski 219,6°.

Mischung IV.

64,84 pC. Aether und 35,16 pC. Propylalkohol.

$\vartheta =$	225,4	223,8	225,2	224,2	225,1
	223,8	225,1	223,7	225,0	224,2

Mittel 224,5°,

berechnet nach Pawlewski 220,6°.

IV. *Mischungen von Aethylamin und Benzol.*

Aethylamin, von Kahlbaum bezogen, wurde mittelst Kalk entwässert. Die kritische Temperatur war

$\vartheta =$	185,9	184,9	185,7	184,7
	185,6	184,9	185,7	185,0
	185,7	184,7	185,5	184,7
	Mittel	185,2°.		

Vincent und Chappuis *) haben die kritische Temperatur des Aethylamins zu 177,0° bestimmt.

67,58 pC. Benzol und 32,42 pC. Aethylamin.

$\vartheta =$	258,2	259,2	258,0	257,6
	258,6	257,6	258,6	258,0

Mittel 258,3°,

berechnet nach Pawlewski 260,3°.

V. *Mischungen von Diäthylamin und Benzol.*

Diäthylamin von Trommsdorff bezogen, wurde mittelst Kalk entwässert.

*) Compt. rend. **103**, 379. 1886.

Röhre I.

$\vartheta =$	222,8	224,2	222,7	223,9
	222,6	223,7	222,9	222,4
	222,4	223,9		
	Mittel		223,1.	

Röhre II.

$\vartheta =$	223,0	222,6	223,0	222,4
	224,0	222,4	224,2	223,0
				222,6
	Mittel		223,0°.	

Die kritische Temperatur des Diäthylamins ist demnach 223,0°. Vincent und Chappuis*) fanden $\vartheta = 216,0^\circ$, Sajotschewski**) 220,0°, Kannegiefser 222,8° ***).

Mischung I.

73,19 pC. Diäthylamin und 26,81 pC. Benzol.

$\vartheta =$	240,8	240,1	242,4	241,1	242,6
	241,2	242,4	240,0	244,6	243,1
	Mittel		241,8°,		
	berechnet nach Pawlewski		242,6°.		

Mischung II.

26,26 pC. Diäthylamin und 73,74 pC. Benzol.

$\vartheta =$	277,2	276,2	278,0	277,0	278,2
	277,0	278,5	277,2		
	Mittel		277,4°,		
	berechnet nach Pawlewski		276,4°.		

Die kritische Temperatur der Mischung II stieg fortwährend; nach einer halben Stunde war sie circa 280,5°.

VI. Mischungen von Diäthylamin und Aether.

Zu den folgenden Versuchen wurde Aether, der von Kahlbaum bezogen und mit Phosphorsäureanhydrid und Natrium entwässert worden war, benutzt.

*) Compt. rend. **103**, 379. 1886.

) Beiblätter **3, 741. 1879.

***) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **16**, 304. Beiblätter **9**, 808. 1884.

Röhre I.

$\vartheta =$	194,3	193,7	194,3	193,5	194,7	193,5
	194,2	193,3	194,7	192,7		
				Mittel	193,9°.	

Röhre II.

$\vartheta =$	194,7	192,9	194,7	193,2	194,3	
	193,2					
				Mittel	193,8°.	

Mischung I.

89,97 pC. Aether und 10,03 pC. Aethylamin.

$\vartheta =$	197,9	196,4	197,7	196,2	197,7	
	195,9	197,5	196,2	197,3	196,3	
				Mittel	196,9,	
				berechnet nach Pawlewski	196,7°.	

Mischung II.

83,43 pC. Aether und 16,57 pC. Aethylamin.

$\vartheta =$	200,7	199,3	200,9	199,9	200,8	
	199,5	200,7	199,3	201,1	199,7	
				Mittel	200,2°,	
				berechnet nach Pawlewski	198,6°.	

Mischung III.

69,51 pC. Aether und 30,49 pC. Diäthylamin.

$\vartheta =$	204,5	203,1	204,7	202,2	204,9	202,7
	204,9	203,1	204,8	202,5		
				Mittel	203,7°,	
				berechnet nach Pawlewski	202,7°.	

Mischung IV.

53,56 pC. Aether und 46,44 pC. Aethylamin.

$\vartheta =$	209,9	208,2	209,8	208,2	209,5	208,3
	209,4	208,1	209,7	207,7		
				Mittel	208,9°,	
				berechnet	207,3°.	

VII. *Mischungen von Isopentan und Diäthylamin.*

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Pentan war von Trommsdorff bezogen. Nachdem es mit Phosphorsäureanhydrid entwässert worden war, wurde es der frac-

tionirten Destillation unterworfen und der Theil, welcher zwischen 31 und 33° beim Barometerstand 760,7 mm überging, besonders aufgefangen. Die kritische Temperatur dieses Theils war :

Röhre I.

$\vartheta = 193,7$	191,7	194,2	192,0	193,7
	191,7	193,5	192,1	193,4
			Mittel	192,8°.

Röhre II.

$\vartheta = 194,7$	192,1	194,7	192,5	194,5
	192,2	194,6	191,1	
			Mittel	193,3°.

Trotzdem die von mir bestimmte kritische Temperatur 193,0° des Isopentans gut mit der von Pawlewski*) gefundenen 194,0° übereinstimmt, wird mein Präparat wohl nicht rein gewesen sein, sondern eine beträchtliche Menge von Pentan enthalten haben **).

Mischung I.

35,12 pC. Diäthylamin und 64,88 pC. Pentan.

$\vartheta = 203,9$	205,1	204,1	204,9
		Mittel	204,5°,
		berechnet	203,5°.

Mischung II.

65,99 pC. Diäthylamin und 34,01 pC. Pentan.

$\vartheta = 213,5$	211,7	213,2	211,7	213,1	211,4
	213,5	211,2	213,5	211,8	
			Mittel	212,5°,	
			berechnet	212,7°.	

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2463. 1882.

) Die Kohlenwasserstoffe lassen sich durch fractionirte Destillation nur schwierig von einander trennen. Perkin giebt den Siedepunkt eines von Schorlemmer mit der größten Sorgfalt fractionirten Präparats von Isopentan zu 29 bis 32°, von Pentan zu 36 bis 36,5° an. Journ. f. pr. Chem. [2] **31, 488.

VIII. *Mischungen von Propionsäure und Aether.*

Propionsäure, von Kahlbaum bezogen, siedete nach dem Entwässern mit Phosphorsäureanhydrid constant bei 139,6° beim Barometerstand 762,05 mm.

9 = 338,4	337,2	338,2	336,8	338,6
336,0	338,8	336,5		
Mittel				337,6°.

Pawlewski*) hat die kritische Temperatur der Propionsäure zu 339,9° bestimmt.

24,74 pC. Propionsäure und 75,26 pC. Aether.				
9 = 233,2	231,0	232,8	230,8	233,0
230,5	233,0	230,8	232,6	231,2
Mittel				231,9°.
berechnet				229,4°.

IX. *Mischungen von Essigsäuremethylester und Aether.*

Essigsäuremethylester, von Kahlbaum bezogen, wurde nach dem Trocknen mit Kupfersulfat der fractionirten Destillation unterworfen. Siedepunkt 57,1° beim Barometerstand 756,20°.

Das Präparat wurde mehrmals mit Lackmus geprüft; während der Zeit, in der die nachstehenden Versuche angestellt wurden, trat keine Zersetzung ein.

Röhre I.

9 = 235,4	236,1	235,2	236,0	235,4
236,3	235,4	236,6	235,7	236,2
235,4				
Mittel				235,8°.

Röhre II.

9 = 235,4	236,3	235,2	236,1	236,5
235,6	236,4	235,6	236,6	235,4
Mittel				235,9°.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2403. 1882.

Die kritische Temperatur des Aethers war 193,5°.

Mischung I.

51,19 pC. Essigsäuremethylester und 48,81 pC. Aether.

$\vartheta =$	212,4	211,2	212,3	211,4	212,4	211,3
	212,3	211,3	212,4			

Mittel	211,9°,
berechnet	215,1°.

Mischung II.

58,96 pC. Essigsäuremethylester und 41,04 pC. Aether.

$\vartheta =$	217,5	216,9	217,4	216,3	217,6
	216,7	217,7			

Mittel	217,2°,
berechnet	218,4°.

Mischung III.

13,61 pC. Essigsäuremethylester und 86,39 pC. Aether.

$\vartheta =$	198,6	197,7	198,4	197,9	198,6
	197,8	198,7	199,0	198,0	

Mittel	198,4°,
berechnet	199,3°.

Mischung IV.

21,09 pC. Ester und 78,91 pC. Aether.

$\vartheta =$	203,2	201,2	202,8	201,2	202,2
	201,2	202,3	201,4	202,0	201,2

Mittel	201,9°.
berechnet	202,4°.

X. Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff und Aether.

Tetrachlorkohlenstoff, von Kahlbaum bezogen, wurde nach dem Trocknen der fractionirten Destillation unterworfen. Siedepunkt 76,0° beim Barometerstand 748,85 mm.

Röhre I.

$\vartheta =$	285,0	284,4	284,9	284,4	285,2
	284,3	284,9	284,1	284,9	284,3

Mittel	284,6°.
--------	---------

Röhre II.

$\vartheta =$	285,5	285,2	285,7	284,7	285,5
	284,8	285,5	284,7	285,7	284,8

Mittel	285,2°.
--------	---------

Der Inhalt der Röhre hatte sich etwas zersetzt.

Von den vielen Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff und Aether, Tetrachlorkohlenstoff und Propylalkohol u. s. w., welche ich untersucht habe, theile ich nur zwei Beobachtungsreihen mit. Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen waren in allen Fällen sehr groß; da aber stets nachgewiesen werden konnte, daß eine tiefgreifende Zersetzung stattgefunden, so können selbstverständlich diese Versuche zur Entscheidung der Frage, ob die Pawlewski'sche Formel für Flüssigkeitsgemische zulässig ist, oder nicht, nicht herangezogen werden.

72,79 pC. Tetrachlorkohlenstoff und 27,21 pC. Aether.

Röhre I.

$\vartheta =$	248,6	249,6	247,8	249,8
	248,1	248,8	248,1	
		Mittel	248,8°	
		berechnet	260,5°	

Röhre II.

$\vartheta =$	253,0	252,0	253,3	251,8
	253,6	251,6		
		Mittel	252,5°	
		berechnet	260,5°	

Nach der Untersuchung wurden beide Röhren geöffnet und mit Silbernitrat versetzt. Ein dicker weißer Niederschlag von Chlorsilber zeigte, daß der Inhalt der Röhren zersetzt war.

Ich habe noch einige Mischungen mit Brom und Jodverbindungen untersucht, ebenso mit Schwefelkohlenstoff; in allen Fällen waren die Differenzen zwischen den beobachteten und den nach der Pawlewski'schen Formel berechneten kritischen Temperaturen sehr groß; stets erhielt ich beim Oeffnen der Röhre mit Silbernitrat resp. essigsauerm Blei einen Niederschlag, so daß also sich stets Salzsäure resp. Schwefelwasser-

stoff gebildet hat. Ich theile die erhaltenen Zahlen nicht mit, da die kritischen Temperaturen, soweit ich die Mischungen untersucht, niemals constant, sondern wie in dem oben genauer mitgetheilten Versuch, bei jedem Röhrchen verschieden waren.

In den folgenden Tabellen habe ich die Resultate meiner Experimente zusammengestellt. Mit aufgenommen habe ich noch die Versuche von Straufs *) über Aethylalkohol und Aether, sowie die von B. Galitzine **) über Aceton und Aether.

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Differenz
Methylalkohol	Aethyläther	Beobachtet	Nach Pawl. berechnet	
0	100	193,5	—	—
22,83	77,17	200,4	204,5	— 4,1
45,67	54,33	212,1	215,7	— 3,6
52,97	47,03	216,2	219,1	— 2,9
100	0	241,9	—	—

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Differenz
Aethylalkohol	Aether	Beobachtet	Berechnet	
0	100	195,5	—	—
15,2	84,8	202,8	202,3	+ 0,5
27,8	72,2	208,8	208,0	+ 0,8
52,8	47,2	218,8	219,3	— 0,5
72,7	27,3	227,5	228,3	— 0,8
83,9	16,1	233,9	233,3	+ 0,6
96,5	3,5	239,9	239,0	+ 0,9
100,0	0	240,6	—	—

*) Beibl. 6, 282.

**) Wied. Ann. 41, 624.

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Differenz
Propylalkohol	Aether	Beobachtet	Berechnet	
100	0	270,5	—	—
35,16	64,84	224,5	220,6	+ 3,9
33,79	66,21	221,2	219,6	+ 1,6
19,55	80,45	211,3	208,6	+ 2,7
16,37	83,63	203,9	206,1	— 2,2
0	100,0	193,5	—	—

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Differenz
Benzol	Aether	Beobachtet	Berechnet	
100	0	296,4	—	—
47,26	52,74	242,3	242,1	+ 0,2
36,04	63,96	231,4	230,6	+ 0,8
28,36	71,64	224,5	223,7	+ 0,8
14,23	85,77	209,9	208,1	+ 1,8
0	100,0	193,5	—	—

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Differenz
Aethylamin	Benzol	Beobachtet	Berechnet	
100,0	0	185,2	—	—
32,42	67,58	258,3	260,3	— 2,0
0	100,0	296,4	—	—

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Differenz
Diäthylamin	Benzol	Beobachtet	Berechnet	
100,0	0	223,0	—	—
73,19	26,81	241,8	242,6	— 0,8
26,26	73,74	277,4	276,4	+ 1,0
0	100	296,4	—	—

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Differenz
Diäthylamin	Aether	Beobachtet	Berechnet	
100	0	222,9	—	—
46,44	53,56	208,9	207,3	+ 1,6
30,49	69,51	203,7	202,7	+ 1,0
16,57	83,43	200,2	198,6	+ 1,6
10,03	89,97	196,9	196,7	+ 0,2
0	100,0	193,8	—	—

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Differenz
Diäthylamin	Isopentan	Beobachtet	Berechnet	
100	0	222,9	—	—
65,99	34,01	212,5	212,7	— 0,2
35,12	64,88	204,5	203,5	— 1,0
0	100	193,0	—	—

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Differenz
Propionsäure	Aether	Beobachtet	Berechnet	
100	0	337,6	—	—
24,74	75,26	231,9	229,4	— 2,5
0	100	193,8	—	—

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Differenz
Essigsäure-methylester	Aether	Beobachtet	Berechnet	
100	0	235,8	—	—
58,96	41,04	217,2	218,4	— 1,2
51,19	48,81	211,9	215,1	— 3,2
21,09	78,91	201,9	202,4	— 0,5
13,61	86,39	198,4	199,3	— 0,9
0	100	193,5	—	—

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Differenz
Aethyläther	Aceton	Beobachtet	Berechnet	
0	100	234,4	—	—
6,6	93,4	230,1	231,6	— 1,5
14,1	85,9	227,3	228,4	— 1,1
30,7	69,3	218,7	221,3	— 2,6
100,0	0	191,8	—	—

Die von mir erhaltenen kritischen Temperaturen der Gemische von Tetrachlorkohlenstoff und Aether, sowie B. Galitzine's Versuche über Schwefelkohlenstoff und Aether habe ich wegen der vorhin mitgetheilten Gründe nicht berücksichtigt.

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den nach der Pawlewski'schen Formel berechneten Werthen sind nicht groß, nämlich im Maximum 3,9° C. Die beobachteten kritischen Temperaturen sind theils höher, theils niedriger als die berechneten, rühren also wahrscheinlich von Beobachtungsfehlern her. Bei den meisten Beobachtungsreihen sind allerdings die Differenzen entweder stets positiv oder stets negativ; diese Beständigkeit der Unterschiede scheint dafür zu sprechen, daß die Pawlewski'sche Formel die kritischen Temperaturen von Flüssigkeitsgemischen nicht ganz genau wiedergibt, doch können die Abweichungen auch durch geringe Zersetzungen der angewandten Substanzen erklärt werden. Bei den hohen Temperaturen, denen die Flüssigkeiten ausgesetzt werden müssen, wird wohl stets eine, wenn auch nur geringe Zersetzung eintreten, und da bei jedem Versuch wahrscheinlich dieselben Producte entstehen, so werden auch die beobachteten kritischen Temperaturen entweder stets höher oder stets tiefer liegen als die berechneten.

Bekanntlich zeigt die gemeinsame Dampfspannung von Flüssigkeiten sehr verwickelte Verhältnisse, die von der gegen-

seitigen Einwirkung der Flüssigkeiten auf einander und auf die entstandenen Dämpfe herrühren. Bei Flüssigkeiten, welche in allen Verhältnissen in einander löslich sind (hierzu gehören alle Flüssigkeiten oberhalb der kritischen Lösungstemperatur), erreicht die gemeinsame Dampfspannung niemals die Summe der Einzelspannungen mehr, sie braucht auch nicht zwischen dieser und der höheren oder der niederen zu liegen, sondern sie kann sogar unter den Werth herabsinken, welchen die kleinere Einzelspannung hat. Dafs ähnliche Verhältnisse beim kritischen Druck eintreten würden, war zu erwarten. Da die Dampfspannungen von Flüssigkeitsgemischen besonders eingehend von K o n o w a l o w *) an Gemengen von Wasser mit den Fettalkoholen und Fettsäuren studirt worden sind, so suchte ich die kritischen Temperaturen von diesen Mischungen zu bestimmen. Die Röhren wurden jedoch so stark angegriffen, dafs ich von diesen Experimenten abstehen mußte **).

B. Galitzine ***) hat aus der Clausius'schen Zustandsgleichung für die durch ein indifferentes Gas abgeänderte kritische Temperatur folgende Formel abgeleitet :

$$T_2^{12} = \frac{8(a_2 + a_{21})}{27(b_2 + b_{21} + \beta)R_2}.$$

Eine Prüfung der Gleichung ist leider nicht möglich, weil die Constanten b und β nicht getrennt bekannt sind. Bei passender Combination der in der Formel vorkommenden Gröfsen läfst sich die Möglichkeit solcher Fälle erkennen, in

*) Wied. Ann. **14**, 34 und 219.

) Aus Mischungen von Wasser und Alkohol hat Straufs, Beibl. **7, 676, die kritische Temperatur des Wassers zu 370° C. bestimmt. Mir gelang es ebensowenig wie Pawlewski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 462, die kritische Temperatur von Gemengen von Alkohol und Wasser zu bestimmen, da die Versuchsrohre stets zersetzt wurden.

***) Wied. Ann. **41**, 799.

denen die kritische Temperatur T_2^1 selbst aufserhalb T_1 und T_2 der Bestandtheile liegen kann. Bis jetzt ist jedoch ein sicheres Beispiel hierfür noch nicht bekannt.

Bekanntlich hat Landolt *) nachgewiesen, dafs die Brechungscoëfficienten von Gemengen zu denen der Bestandtheile in der Beziehung stehen

$$p \cdot \frac{n-1}{d} = p_1 \frac{n_1-1}{d_1} + p_2 \frac{n_2-1}{d_2} + p_3 \frac{n_3-1}{d_3} + \dots$$

wo p , n und d Gewicht, Brechungscoëfficient und Dichte des Gemenges p_1 , $p_2 \dots n_1$, $n_2 \dots d_1$, d_2 die entsprechenden Werthe der Bestandtheile bedeuten. Die Formel ist dieselbe wie die von Pawlewski.

Eberswalde. Laboratorium des Herrn Prof. Remelé.
Juli 1891.

Glycocoll und Derivate;

nach Versuchen von *B. Goldberg, Ph. Kunz* und
nach eigenen Versuchen,

mitgetheilt von *K. Kraut*.

(Eingelaufen den 15. August 1891.)

Meine letzte, vor 25 Jahren veröffentlichte Untersuchung über Derivate des Glycocolls **) mußte früher, als ich beabsichtigt hatte, abgebrochen werden, weil das Ausgangsmaterial, über das ich verfügte, verbraucht war. Bei Wiederaufnahme derselben war ich bestrebt, mit Umgehung der schwierig in ausreichender Menge zu beschaffenden Hippursäure, eine aus-

*) Pogg. Ann. **123**, 595. 1864.

) Diese Annalen **182, 172.