**III. Ueber die Diffusion homologer Ester in Luft,
Wasserstoff und Kohlensture;
von A. Winkelmann.**

Hr. Lothar Meyer¹⁾ hat die Transpiration des Benzoldampfes untersucht und hierbei eine sehr starke Aenderung des Reibungscoefficienten mit der Temperatur gefunden. Zwar erstreckten sich die Meyer'schen Versuche nur auf ein Temperaturintervall von 15°; die Vergleichung des Meyer'schen Werthes bei 85° mit dem Puluj'schen²⁾ bei 17° lässt aber gleichfalls eine starke Zunahme des Reibungscoefficienten mit der Temperatur wenigstens wahrscheinlich erscheinen. Setzt man voraus, dass der Reibungscoefficient proportional einer Potenz der absoluten Temperatur zunimmt, so findet man aus dieser Vergleichung für die Grösse des Exponenten 3,3, während der Maximalwerth bei den Gasen nur 1 ist. Die Puluj'schen Versuche über die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur, welche sich auf Aetherdampf beziehen, stehen mit dem Meyer'schen Resultate nicht im Einklang, da bei den ersteren der Exponent der absoluten Temperatur gleich 1 gefunden wurde. Die Versuche des Hrn. Puluj beziehen sich allerdings auf ein niedriger gelegenes Temperaturintervall (7,2° bis 36,5°) als jene des Hrn. Meyer; es ist aber nach den Analogien anderer Beobachtungen, namentlich derjenigen des Hrn. E. Wiedemann³⁾, nicht wahrscheinlich, dass der Exponent der absoluten Temperatur mit wachsender Temperatur zunimmt. Die neueren Versuche des Hrn. G. Koch⁴⁾ über die Reibungscoefficienten des Quecksilbers sind dagegen mit dem Meyer'schen Resultate nicht in Widerspruch; Hr. Koch fand in dem Intervall von 270° bis 380° den Exponenten der absoluten Temperatur gleich 1,6.

Nimmt man das Meyer'sche Resultat als richtig an,

1) Lothar Meyer, Wied. Ann. 7. p. 497. 1879.

2) Puluj, Wien. Ber. 78. p. 279. 1878.

3) E. Wiedemann, Arch. des sc. phys. et nat. 56. p. 273. 1876.

4) S. Koch, Wied. Ann. 19. p. 857. 1883.

so ergibt sich daraus, dass für die Dämpfe die moleculare Weglänge bei constant bleibender Dichtigkeit mit wachsender Temperatur ausserordentlich stark wächst.

Es schien mir nun von Interesse, dieses Ergebniss von einer anderen Seite her zu prüfen, und zwar durch die Bestimmung des Diffusionscoëfficienten. Hr. Meyer hat in einer zweiten Arbeit in Verbindung mit Hrn. Schumann¹⁾ die Transpiration einer grossen Anzahl homologer Ester bestimmt und aus diesen Beobachtungen die moleculare Weglänge der Dämpfe abgeleitet. Ich hatte deshalb den Wunsch, die gleichen Körper in Bezug auf ihre Diffusion zu untersuchen, und wurde hierbei durch Hrn. Meyer, welcher mir den grössten Theil der früher untersuchten Ester zur Verfügung stellte, in der freundlichsten Weise unterstützt.

Schon die Arbeiten von Hrn. Stefan und mir hatten gezeigt, dass die Diffusionscoëfficienten einer Anzahl Dämpfe für die moleculare Weglänge Werthe ergeben, welche in genügender Uebereinstimmung mit den Resultaten waren, welche Hr. Puluj aus den Reibungscoëfficienten abgeleitet. Hierdurch erschien die Brauchbarkeit der Methode insofern begründet, als sie die moleculare Weglänge annähernd abzuleiten gestattet. Auch in der folgenden Arbeit werde ich hierauf nochmals zurückkommen. Dieselbe enthält in

§ 1 die Beobachtungsergebnisse der untersuchten Ester.

§ 2 die Vergleichung der Versuchsergebnisse mit den Beobachtungen der Herren Meyer und Schumann und eine weitere Vergleichung der Diffusionsversuche mit den Schwingungsversuchen des Hrn. Puluj. Es zeigt sich, dass die aus den Transpirationsbeobachtungen abgeleiteten Weglängen der Dämpfe beträchtlich grösser sind, als die aus den Diffusionscoëfficienten bestimmten. Hierdurch ist es sehr wahrscheinlich, dass die Transpiration der Dämpfe zu grosse Werthe des Reibungscoëfficienten liefert, und dass daher der grosse Unterschied zwischen den Werthen des Reibungscoëfficienten des Benzols, welcher von Hrn. Meyer

---

1) L. Meyer u. O. Schumann, Wied. Ann. **13.** p. 1. 1881.

einerseits und Hrn. Puluĵ andererseits gefunden wurde, vorzugsweise in der Verschiedenheit der Methode begründet ist.

§ 3 die Berechnung der Diffusionscoefficienten und der molecularen Weglänge der Dämpfe bei 0°. Die letztere Grösse zeigt für isomere Substanzen nur geringe Unterschiede und nimmt mit wachsendem Moleculargewicht beträchtlich ab. Die reciproken Werthe der Weglängen bilden für die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 nahezu eine arithmetische Reihe, und daraus ergibt sich, dass die Atome nicht kugel-, sondern wahrscheinlich plattenförmig in dem zusammengesetzten Molecül angeordnet sind.

§ 1. Beobachtungsergebnisse.

Die Verdampfung der Ester in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure wurde in der gleichen Weise wie früher¹⁾ bestimmt. Um die Beobachtung und die Berechnung zu zeigen, gebe ich dieselben, soweit sie sich auf Luft beziehen, im Folgenden für eine Flüssigkeit (die erste, welche in den Tabellen vorkommt) vollständig wieder.

Der Diffusionscoefficient K , bezogen auf 76 cm Druck, und die Temperatur τ des Versuches wird nach der Formel²⁾:

$$(I) \quad K = \frac{(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}{2} \cdot \frac{s}{d_1} \cdot \frac{273 + \tau}{273} \cdot \frac{1}{(t_1 - t_0) \{ \log_n P - \log_n (P - p) \}}$$

berechnet. Die Grösse $(t_1 - t_0) / \frac{1}{2}(h_1 + h_0)$ ergibt sich aus den Verdampfungsbeobachtungen.

Ameisensäureäthyl; Luft.

Abstand der Flüssigkeits- oberfläche v. Ende in mm h	Zeit	Differenz der Zeiten in Sec. $(t_1 - t_0)$	$t_1 \dots t_0$ $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)$
15	9 ^h 16 ^m 40 ^s	1525	98,4
16	— 42 5	1645	99,7
17	10 9 30	2.1805	100,3
19	11 9 40		
Mittel			99,5

Barometer = 740,7 mm.
Temp. des Bades = 20,4°.

1) Winkelmann, Wied. Ann. 22. p. 7. 1884.

2) l. c. p. 20.

Abstand der Flüssigkeits- oberfläche v. Ende in mm h	Zeit	Differenz der Zeiten in Sec. $t_1 - t_0$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$
18	4 ^h 7 ^m 50 ^s		
19	— 13 58	368	19,89
20	— 20 25	387	19,84
22	— 34 22	2.419	19,95
23	— 41 50	448	19,91
24	— 49 35	465	19,79
Mittel			19,87
Neue Füllung.			
50	5 ^h 52 ^m 10 ^s		
51	6 8 55	1005	19,90
52	— 25 45	1010	19,69
53	— 43 15	1050	20,00
54	7 1 5	1070	20,00
Mittel			19,90

Barometer = 741,6 mm.
Temp. des Bades = 46,2°.

Legt man 1 cm als Längeneinheit und 1 Secunde als Zeiteinheit zu Grunde, so ist für $\tau = 20,4$:

$$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 - h_0)} = 995,0; \quad h_1 - h_0 = 0,1.$$

Die Grösse s bezeichnet in der Formel (I) die Dichtigkeit der Flüssigkeit bei τ^0 , bezogen auf Luft von 0° und 760 mm Druck als Einheit. Zur Bestimmung von s wurde zunächst die Dichtigkeit der Flüssigkeit bei 20° bestimmt. Hierzu diente ein Sprengel'sches Pyknometer, welches nach den Angaben von Hrn. Brühl²⁾ modificirt war. Bezeichnet F das Gewicht der Flüssigkeit, W dasjenige des Wassers, wenn beide Füllungen bei 20° vorgenommen sind, so ist die Dichtigkeit der Flüssigkeit bei 20°, bezogen auf Wasser von 4° als Einheit:

$$s_4^{20} = \frac{F}{W} \cdot 0,9971 + 0,0012.$$

Aus dem so bestimmten Werth wurde die Dichtigkeit der Flüssigkeit bei τ^0 mit Hülfe der von Hrn. Kopp ermittelten Ausdehnungscoefficienten berechnet. Da indess nicht für alle untersuchten Flüssigkeiten die Ausdehnung bekannt ist, war das angegebene Verfahren nicht allgemein durch-

1) Brühl, Lieb. Ann. 203. p. 4. 1880.

föhrbar. Man erhält aber mit einer für den vorliegenden Zweck genügenden Genauigkeit die Dichtigkeit in folgender Weise. Es lässt sich zeigen, dass das Volumen isomerer Verbindungen für die gleiche Temperaturerhöhung annähernd um den gleichen Bruchtheil zunimmt. Setzt man das Volumen bei 0° in jedem Falle gleich Eins, so findet man nach den Kopp'schen Beobachtungen

das Volumen von			
	Ameisensäureäthyl	Essigsuremethyl	Differenz
bei 46,2°	1,067	1,068	0,001
	Buttersuremethyl	Propionsäureäthyl	
bei 66,8°	1,091	1,093	0,002
„ 92,1°	1,133	1,136	0,003
	Valeriansuremethyl	Buttersurethyl	
bei 66,8°	1,084	1,087	0,003
„ 96,5°	1,129	1,134	0,005

Diese Zahlen beweisen, dass die Differenz 0,5 Proc. nicht übersteigt. Bei jenen Flüssigkeiten, deren Ausdehnungscoefficienten nicht beobachtet sind, wurde daher die Ausdehnung einer isomeren Flüssigkeit in die Rechnung eingeführt.

Für Ameisensäureäthyl ist $s_4^{20} = 0,9194$.

d_1 (Formel I) bezeichnet die normale Dichte des Dampfes; dieselbe ist für Ameisensäureäthyl gleich 2,563. Daher ist für diese Flüssigkeit bei $\tau = 20,4^\circ$ der Quotient:

$$\frac{s}{d_1} = \frac{0,9194}{0,001\,293 \cdot 2,563} = 277,5,$$

P stellt den äusseren Druck der Luft dar; in dem obigen Beispiel ist $P = 74,07$ cm.

p bezeichnet den Druck des gesättigten Dampfes bei der Temperatur τ des Versuches. Hr. O. Schumann¹⁾ hat diese Drucke für die Ester experimentell bestimmt. Unter der Voraussetzung, dass die von mir benutzten Ester mit denen von Hrn. Schumann untersuchten identisch seien, hätte man den Druck aus den Schumann'schen Beobachtungen direct ableiten können. Ich habe indess vorgezogen, den Siedepunkt der Ester unter dem jeweiligen Barometer-

1) O. Schumann, Wied. Ann. 12. p. 40. 1881.

stand zu bestimmen und hieraus den Druck bei der Versuchstemperatur in folgender Weise berechnet.

Angenommen, die beobachtete Siedetemperatur des Ester unter dem Drucke P mm sei T^0 . Aus den Schumann'schen Beobachtungen findet man durch Interpolation für die gleiche Temperatur T den Druck P_1 mm. Alsdann wurde ebenfalls aus den Schumann'schen Zahlen der Druck p_1 mm für die Temperatur τ^0 berechnet und daraus der Druck p , den der von mir benutzte Ester bei τ^0 zeigt, nach der Formel:

$$P = p_1 \cdot \frac{P}{P_1}$$

abgeleitet. Es ist also angenommen, dass die Drucke, welche die beiden nicht ganz identischen Ester für die gleiche Temperatur zeigen, ein von der Temperatur unabhängiges Verhältniss haben. Wenn auch diese Annahme nicht vollständig der Wirklichkeit entspricht, so wird sie doch nur wenig davon abweichende Resultate ergeben.

Für Ameisensäureäthyl war bei $T=53,3^0$ $P = 72,25$ cm,
 $P_1 = 73,52$ „

bei $t = 20,4$ ist $p_1 = 20,15$ cm, daher $p = 19,80$ cm.

Setzt man die angegebenen Werthe in die Formel (I) ein, so findet man:

$$K = 0,0997$$

als Diffusionscoefficient für Ameisensäureäthyl in Luft, bezogen auf $20,4^0$ und 76 cm Druck.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Resultate der einzelnen Flüssigkeiten angegeben. Hierbei ist noch Folgendes zu bemerken. Für eine Reihe von Dämpfen wurde die Beobachtung bei zwei Temperaturen durchgeführt; bei allen Dämpfen wurde für eine Temperatur die Verdampfung bei verschiedenen Abständen der Flüssigkeitsoberfläche vom Ende der Röhre beobachtet. Es zeigte sich fast durchgehend, dass bei dem grösseren Abstände die Verdampfung schneller erfolgt, als bei einem kleineren. Die Unterschiede sind aber gering, sodass der Einfluss des Abstandes unbedeutend ist. Am stärksten zeigte er sich, entsprechend den früheren Beobachtungen, bei der Verdampfung im Wasser-

stoff; er betrug aber auch hier nicht mehr als 2 bis 4 Proc. In dem angeführten Beispiel, Ameisensäureäthyl-Luft, sind die beiden Werthe 19,87 für 21 mm und 19,90 für 52 mm übereinstimmend. Bei der Verdampfung in Wasserstoff wurden die Werthe 5,30 für 33 mm und 5,08 für 60 mm erhalten. In den folgenden Tabellen ist jedesmal jener Werth, welchen der grössere Abstand lieferte, angegeben.

Die Beobachtung wurde in der Art ausgeführt, dass die Verdampfung in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure gleichzeitig beobachtet wurde, indem drei Röhren in das Wasserbad eingesetzt waren. Ferner wurde für eine Reihe von Flüssigkeiten noch folgende Controle gemacht. Von zwei Flüssigkeiten wurde gleichzeitig die Verdampfung in Wasserstoff beobachtet; die hierbei erhaltenen Werthe, welche sich auf die gleiche Temperatur beziehen, sind in die folgenden Tabellen aufgenommen. Die entsprechenden Werthe für Luft und Kohlensäure konnten aus den früheren Beobachtungen bei der nahezu gleichen Temperatur, da das Verhältniss der Verdampfungsgeschwindigkeiten bekannt war, direct abgeleitet werden.

Ausser den in der folgenden Zusammenstellung angeführten Flüssigkeiten wurde auch noch Valeriansäuremethyl untersucht. Die Resultate dieser Beobachtung lassen sich aber nicht verwerthen, wie die folgenden Zahlen zeigen. Bei der Verdampfung in Wasserstoff unter einer Temperatur von 97° wurden folgende Werthe erhalten:

Abstand der Flüssigkeits- oberfläche vom Ende des Rohres in mm h	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)} = a$
21	6,15
24	6,29
27	6,57
29	6,59
33	6,82
38	6,80

Die Flüssigkeit entfernt bis $h = 49$ mm.

50	6,97
51	7,05
53	7,29
55	7,38
58	7,74

Die Werthe a wachsen von 6,15 bis 7,74, und darin liegt der Beweis, dass die Verdampfung um so langsamer erfolgt, je länger die Verdampfung gedauert hat. Eine zweite Versuchsreihe gab ganz ähnliche Resultate. Auch bei der Verdampfung in Luft oder Kohlensäure trat eine beträchtliche Zunahme von a ein; bei Luft von 22,6 bis 25,3 und bei Kohlensäure von 28,2 bis 34,0. Durch diese Versuche wird es wahrscheinlich, dass das zur Verwendung gelangte Präparat aus zwei oder mehreren Bestandtheilen besteht, deren Siedepunkt verschieden ist. Es verdampft dann zuerst vorherrschend der flüchtigere Bestandtheil, und je weiter diese Verdampfung vorgeschritten ist, um so langsamer erfolgt die Verdampfung des Restes.

Ameisensäureäthyl.

$$s_4^{20} = 0,9194; \quad T = 53,3^0; \quad B = 72,25.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	20,4	19,80	74,07	277,5	995,0	0,0997
Wasserstoff .	"	"	"	"	256,4	0,3868
Kohlensäure .	"	"	"	"	1518,0	0,0653
Luft	46,2	55,93	74,16	267,2	198,9	0,1108
Wasserstoff .	"	"	"	"	50,8	0,4383
Kohlensäure .	"	"	"	"	269,4	0,0751

Ameisensäurepropyl.

$$s_4^{20} = 0,9125; \quad T = 78,6; \quad B = 72,07.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	46,1	21,46	73,22	223,3	745,0	0,1010
Wasserstoff .	"	"	"	"	190,6	0,3946
Kohlensäure .	"	"	"	"	1094,0	0,0688
Luft	66,8	48,15	73,19	216,4	235,7	0,1065
Wasserstoff .	"	"	"	"	59,3	0,4234
Kohlensäure .	"	"	"	"	340,0	0,0738

Essigsäuremethyl.

$$s_4^{20} = 0,9424; \quad T = 55,9; \quad B = 72,25.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	20,35	17,12	73,90	284,4	1144,0	0,1013
Wasserstoff .	"	"	"	"	295,1	0,3928
Kohlensäure .	"	"	"	"	1707,0	0,0679
Luft	46,2	51,25	73,58	273,5	238,0	0,1126
Wasserstoff .	"	"	"	"	59,2	0,4531
Kohlensäure .	"	"	"	"	353,0	0,0760

Essigsäureäthyl.

$$s_4^{20} = 0,9047; \quad T = 75,3; \quad B = 72,10.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	46,1	24,25	72,14	221,3	651,0	0,0970
Wasserstoff .	"	"	"	"	169,4	0,3729
Kohlensäure .	"	"	"	"	949,0	0,0666

Essigsäureisobutyl.

$$s_4^{20} = 0,8718; \quad T = 115,0; \quad B = 72,07.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	66,7	13,29	71,95	158,1	1124,0	0,0857
Wasserstoff .	"	"	"	"	279,6	0,3446
Kohlensäure .	"	"	"	"	1566,0	0,0615
Luft	97,9	41,84	72,86	151,5	228,5	0,1055
Wasserstoff .	"	"	"	"	58,0	0,4155
Kohlensäure .	"	"	"	"	326,5	0,0745

Propionsäuremethyl.

$$s_4^{20} = 0,9578^1); \quad T = 79,3; \quad B = 72,07.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	46,2	21,18	72,78	228,8	753,0	0,1026
Wasserstoff .	"	"	"	"	191,4	0,4036
Kohlensäure .	"	"	"	"	1071,0	0,0721
Luft	66,8	46,85	72,89	222,3	234,3	0,1146
Wasserstoff .	"	"	"	"	58,9	0,4564
Kohlensäure .	"	"	"	"	327,9	0,0820

1) Dieser Werth ist aus Beilstein's „Handbuch der organischen Chemie“, 1883, p. 96, entnommen; aus Mangel an Substanz konnte die Dichtigkeit meines Präparates nicht bestimmt werden.

Propionsäureäthyl.

$$s_4^{20} = 0,8922; \quad T = 97,6; \quad B = 72,07.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	66,8	24,42	73,49	183,3	566,0	0,0998
Wasserstoff .	"	"	"	"	148,2	0,3811
Kohlensäure .	"	"	"	"	819,0	0,0690
Luft	90,3	57,28	73,36	176,9	142,0	0,1092
Wasserstoff .	"	"	"	"	38,5	0,4049
Kohlensäure .	"	"	"	"	192,5	0,0806

Propionsäurepropyl.

$$s_4^{20} = 0,8824; \quad T = 120,2; \quad B = 72,20.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	96,5	34,18	72,12	153,3	319,0	0,1010
Wasserstoff .	"	"	"	"	83,4	0,3864
Kohlensäure .	"	"	"	"	447,0	0,0721

Propionsäureisobutyl.

$$s_4^{20} = 0,8690; \quad T = 134,6; \quad B = 72,20.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	97,9	22,35	72,86	135,7	539,0	0,0933
Wasserstoff .	"	"	"	"	136,4	0,3688
Kohlensäure .	"	"	"	"	747,0	0,0673

Propionsäureamyl.

$$s_4^{20} = 0,8700; \quad T = 157,8; \quad B = 72,20.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	97,9	10,32	72,28	123,1	1333,0	0,0815
Wasserstoff .	"	"	"	"	327,6	0,3314
Kohlensäure .	"	"	"	"	1844,0	0,0589

Buttersäuremethyl.

$$s_4^{20} = 0,8991; \quad T = 101,2; \quad B = 72,07.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	66,8	21,91	72,64	184,9	645,2	0,0994
Wasserstoff .	„	„	„	„	170,7	0,3764
Kohlensäure .	„	„	„	„	979,0	0,0673
Luft	92,1	53,85	72,83	178,0	155,4	0,1139
Wasserstoff .	„	„	„	„	41,1	0,4308
Kohlensäure .	„	„	„	„	218,9	0,0869

Buttersäureäthyl.

$$s_4^{20} = 0,8799; \quad T = 118,5; \quad B = 72,07.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	66,65	11,76	71,95	159,5	1268,0	0,0878
Wasserstoff .	„	„	„	„	321,8	0,3458
Kohlensäure .	„	„	„	„	1794,0	0,0620
Luft	96,5	35,75	72,12	152,9	284,0	0,1064
Wasserstoff .	„	„	„	„	73,5	0,4112
Kohlensäure .	„	„	„	„	399,8	0,0756

Buttersäurepropyl.

$$s_4^{20} = 0,8746; \quad T = 142,1; \quad B = 72,20.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	97,9	17,28	72,86	136,5	710,4	0,0965
Wasserstoff .	„	„	„	„	180,3	0,3801
Kohlensäure .	„	„	„	„	1018,7	0,0673

Buttersäureisobutyl.

$$s_4^{20} = 0,8646; \quad T = 154,9; \quad B = 72,20.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	97,9	11,50	72,86	122,4	1105,0	0,0876
Wasserstoff .	„	„	„	„	283,4	0,3415
Kohlensäure .	„	„	„	„	1581,0	0,0612

IsobuttersäuremethyI.

$$s_4^{20} = 0,8909; \quad T = 90,6; \quad B = 72,07;$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	49,40	16,01	72,97	188,0	997,5	0,0898
Wasserstoff .	"	"	"	"	246,2	0,3640
Kohlensäure .	"	"	"	"	1423,0	0,0630
Luft	66,65	31,55	71,95	183,2	398,9	0,0991
Wasserstoff .	"	"	"	"	101,0	0,3913
Kohlensäure .	"	"	"	"	576,6	0,0696

Isobuttersäureäthyl.

$$s_4^{20} = 0,8721; \quad T = 108,4; \quad B = 72,07.$$

	τ	p	P	$\frac{s_1}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	66,65	16,66	71,95	158,1	847,9	0,0881
Wasserstoff .	"	"	"	"	210,4	0,3552
Kohlensäure .	"	"	"	"	1180,3	0,0633
Luft	96,1	48,63	72,12	151,5	163,0	0,1121
Wasserstoff .	"	"	"	"	42,8	0,4267
Kohlensäure .	"	"	"	"	233,0	0,0784

Isobuttersäurepropyl.

$$s_4^{20} = 0,8651; \quad T = 132,0; \quad B = 72,20.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	97,1	23,90	72,12	135,0	486,6	0,0991
Wasserstoff .	"	"	"	"	123,8	0,3897
Kohlensäure .	"	"	"	"	675,9	0,0714

Isobuttersäureisobutyl.

$$s_4^{20} = 0,8570; \quad T = 145,5; \quad B = 72,20.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	97,6	15,39	71,99	121,2	793,4	0,0863
Wasserstoff .	"	"	"	"	196,1	0,3488
Kohlensäure .	"	"	"	"	1106,0	0,0619

Isobuttersäureamyl.

$$s_4^{20} = 0,8589; \quad T = 167,5; \quad B = 72,20.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	97,7	7,43	71,99	111,3	1766,0	0,0786
Wasserstoff .	„	„	„	„	436,2	0,3182
Kohlensäure .	„	„	„	„	2463,0	0,0564

Valeriansäureäthyl.

$$s_4^{20} = 0,8664; \quad T = 132,7; \quad B = 72,20.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	97,6	23,96	71,99	135,2	487,2	0,0932
Wasserstoff .	„	„	„	„	120,0	0,3784
Kohlensäure .	„	„	„	„	672,0	0,0676

Valeriansäurepropyl.

$$s_4^{20} = 0,8629; \quad T = 154,1; \quad B = 72,20.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	97,6	11,63	71,99	122,1	1096,0	0,0859
Wasserstoff .	„	„	„	„	269,8	0,3490
Kohlensäure .	„	„	„	„	1496,0	0,0629

Valeriansäureisobutyl.

$$s_4^{20} = 0,8552; \quad T = 166,4; \quad B = 72,20.$$

	τ	p	P	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	K
Luft	97,8	7,79	72,50	110,8	1694,0	0,0782
Wasserstoff .	„	„	„	„	423,4	0,3177
Kohlensäure .	„	„	„	„	2329,0	0,0568

§ 2. Vergleichung der Versuchsergebnisse mit den Beobachtungen der Herren Meyer und Schumann.

Die Stefan'sche Formel für den Diffusionscoefficienten lautet:

$$(II) \quad k = \frac{3\pi}{8} \cdot \sqrt{\frac{2}{\omega}} \cdot \sqrt{m} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{\sqrt{l_1}} + \frac{1}{\sqrt{l_2}}\right)^2}.$$

Um nach dieser Formel aus den im vorigen Paragraph angegebenen Diffusionscoëfficienten, welche sich auf die Temperatur τ des Versuches und den Druck von 760 mm beziehen, die mittlere Weglänge der Dampfmoleculë zu berechnen, sollen die Werthe benutzt werden, welche Hr. v. Obermayer angegeben hat, da diese am nächsten mit jenen übereinstimmen, welche Hr. Stefan aus den Lohschmidt'schen Diffusionscoëfficienten berechnet hat, und deshalb durch Verwendung dieser Werthe richtige Resultate der Weglängen für die Dämpfe am ersten erwartet werden dürfen. Die von Hrn. v. Obermayer berechneten Weglängen bei 0° und 76 cm Druck sind¹⁾:

für Luft	0,000 007 4 cm
„ Wasserstoff . . .	144 „
„ Kohlensäure . . .	49 „

Mit Hülfe der Temperaturcoëfficienten der Reibung lassen sich die Weglängen dieser drei Gase bei den verschiedenen Temperaturen der Versuche bestimmen, und mit diesen Werthen erhält man dann aus den Diffusionscoëfficienten unmittelbar die mittleren Weglängen der Dämpfe, ebenfalls bezogen auf die Temperatur des Versuches. Ist der Reibungscoëfficient eines Gases proportional T^n , wo T die absolute Temperatur bezeichnet, so ist die moleculare Weglänge des Gases bei constantem Druck (also abnehmender Dichte) proportional $T^{n+0.5}$. Nach den Beobachtungen des Hrn. v. Obermayer über die Temperaturcoëfficienten der Reibung ist n :

für Luft 0,760; für Wasserstoff 0,699; für Kohlensäure 0,941.

Unter Berücksichtigung, dass ω proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur wächst, erhält man nach der Formel (II) die moleculare Weglänge von Ameisensäureäthyl bei 46,2° und 76 cm Druck, berechnet aus dem Diffusionscoëfficienten:

für Luft	für Wasserstoff	für Kohlensäure
287. 10^{-8}	277. 10^{-8}	246. 10^{-8}

---

1) v. Obermayer, Wien. Ber. 73. 2. Abth. 1876.

Aus der Transpiration des Dampfes leiten die Herren Meyer und Schumann¹⁾ bei der Temperatur $54,4^{\circ}$ und 76 cm Druck den Werth $583 \cdot 10^{-8}$ für die Weglänge ab; dieser Werth ist also doppelt so gross, als der eben bestimmte. Dass die Temperaturdifferenz von 8° den grossen Unterschied dieser Resultate nicht erklären kann, liegt auf der Hand.

Von ähnlicher Grösse werden die Unterschiede bei den übrigen Dämpfen; ich führe als Beispiel noch Propionsäureäthyl an, da hier die Temperaturdifferenz ebenfalls gering ist. Nach der Formel (II) erhält man als mittlere Weglänge bei $90,3^{\circ}$ und 76 cm Druck aus dem Diffusionscoefficienten:

für Luft	für Wasserstoff	für Kohlensäure
$273 \cdot 10^{-8}$	268	264

während die Transpirationsversuche bei $98,3^{\circ}$ und 76 cm Druck $520 \cdot 10^{-8}$ ergeben haben.

Die grossen Unterschiede, welche sich hier zeigen, sind jedenfalls in der Verschiedenheit der Methoden, resp. in der Berechnung der Versuche begründet.

Es erschien deshalb von Interesse, jene Dämpfe, deren Reibung von Hrn. Puluj durch Schwingungsbeobachtungen bestimmt wurde, zu untersuchen und die Resultate ebenfalls mit den v. Obermayer'schen Werthen zu berechnen. Von ersteren wurde die Diffusion von Aether, Wasser und Alkohol schon früher²⁾ ermittelt, ferner wurde noch Schwefelkohlenstoff und Benzol angeschlossen. Die Resultate waren folgende:

Tabelle I.

Dämpfe	Temp.	Diffusionscoefficient d. Dampfes u.		
		Luft	Kohlen- säure	Wasser- stoff
Aether	$19,9^{\circ}$	0,0893	0,341	0,0636
	$10,4$	0,0835	0,320	0,0596

1) Meyer u. Schumann, Wied. Ann. **13**. p. 15. 1881. In der Tabelle VIII l. c. ist durch einen Druckfehler $L \cdot 10^{10}$ statt $L \cdot 10^9$ gesetzt.

2) Winkelmann. Wied. Ann. **22**. p. 1 u. 152. 1884.

Dämpfe	Temp.	Diffusionscoefficient d. Dampfes u.		
		Luft	Kohlen- säure	Wasser- stoff
Wasser . . . . . {	92,4	0,3451	1,1794	0,2384
	49,5	0,2827	1,0000	0,1811
Alkohol . . . . . {	66,9	0,1475	0,543	0,1026
	40,4	0,1372	0,503	0,0898
Schwefelkohlenstoff . . {	32,8	0,1120	0,4626	0,0789
	19,9	0,1015	0,4255	0,0726
Benzol . . . . . {	45,0	0,1011	0,3993	0,0715
	19,9	0,0877	0,3406	0,0609

Mit diesen Werthen sind folgende Resultate des Hrn. Stefan¹⁾ erreichbar:

Aether-Luft bei	Aether-Wasserstoff bei
0,0827 19°	0,3054 19,2°
Schwefelkohlenstoff-Luft bei	
0,0995 16°	

Mit Berücksichtigung der verschiedenen Temperatur ergibt sich, dass die beiden Werthe für Aether etwas kleiner, als die von mir gefundenen sind; der Werth für Schwefelkohlenstoff-Luft ist dagegen etwas grösser.

Da Hr. Puluj die Weglängen für 0° angibt, wurden die in Tabelle (I) mitgetheilten Diffusionscoefficienten auf 0° reducirt, indem man voraussetzte, dass dieselben proportional dem Quadrate der absoluten Temperatur wachsen. Wie die folgende Tabelle zeigt, stimmen die so erhaltenen Werthe genügend überein.

Tabelle II.

Dämpfe	Diffusionscoefficient (bei 0°) des		
	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
Aether . . . . . {	0,0776	0,296	0,0552
	0,0775	0,297	0,0553
Wasser . . . . . {	0,193	0,658	0,133
	0,203	0,716	0,130

1) Stefan, Wien. Ber. 68. p. 385. 1875.

Dämpfe	Diffusionscoefficient (bei 0°) des Dampfes und		
	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
Alkohol	0,0986 ¹⁾	0,374	0,0684
	0,1046	0,382	0,0687
Schwefelkohlenstoff . . .	0,0893	0,369	0,0629
	0,0873	0,369	0,0630
Benzol	0,0745	0,294	0,0527
	0,0757	0,294	0,0527

Aus den vorstehenden Werthen wurde das Mittel gebildet und dieses benutzt, um die mittlere Weglänge nach der Formel (II) zu berechnen, indem für die Weglängen von Luft, Wasserstoff und Kohlensäure die v. Obermayer'schen Werthe zu Grunde gelegt wurden. Man erhält:

Tabelle III.

Dämpfe	Molecular Weglänge $\times 10^8$ (bei 0° u. 76 cm Druck) aus dem Diffusionscoefficienten des Dampfes und				
	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure	Mittel	nach Puluj ²⁾
Aether	207	193	192	197	220
Wasser	592	640	454	562	580
Alkohol	279	268	271	273	330
Schwefelkohlenstoff .	259	262	244	255	290
Benzol	200	191	180	190	220

Was zunächst die Werthe angeht, welche derselbe Dampf bei der Diffusion in verschiedene Gase geliefert hat, so sieht man, dass die Unterschiede nicht bedeutend sind, mit

1) Beim Alkohol wurden die direct beobachteten Werthe auf $h = 77$ mm reducirt. Vgl. Wied. Ann. 22. p. 30. 1884.

2) Die angegebenen Werthe der Weglänge wurden von Hr. Puluj für 0° berechnet; in welcher Weise, ist nicht angegeben. Geht man aber von dem Werth $82 \cdot 10^{-7}$ aus, welchen Hr. Puluj für Luft angibt, und berechnet man nach der Formel:

$$l_2 = l_1 \cdot \sqrt{\frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\eta_2}{\eta_1}},$$

wo η den Reibungscoefficienten und m das Moleculargewicht bezeichnet, die Weglänge der Dämpfe, so erhält man folgende Werthe: Luft 82; Aether 20; Wasser 54; Alkohol 31; Schwefelkohlenstoff 27; Benzol 20. Diese Zahlen sind durchweg kleiner, als die oben angeführten.

Ausnahme des Wassers, wo die Kohlensäure einen beträchtlich kleineren Werth ergibt, ein Umstand, auf den früher schon hingewiesen wurde. Eine Vergleichung der Mittelwerthe mit den Puluj'schen Resultaten zeigt, dass die letzteren überall grösser sind; die Differenz geht beim Alkohol bis zu 18 Proc. Die Ursache hierfür lässt sich nicht mit Sicherheit angeben, vielleicht ist aber folgender Umstand von Einfluss. Nach den Beobachtungen Regnault's ist die Spannkraft der gesättigten Dämpfe in mit Gasen erfüllten Räumen kleiner, als im Vacuum. Beim Wasser und sonstigen nicht sehr flüchtigen Substanzen ist dieser Unterschied nur gering, dagegen zeigt sich beim Aether eine Differenz von 36 mm, wenn die Temperatur $29,3^{\circ}$, der Druck etwa 600 mm war.¹⁾ Ist aber für den Druck des Dampfes an der Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit ein grösserer Werth in die Berechnung eingeführt, als wirklich vorhanden ist, so wird der Diffusionscoefficient und damit die moleculare Weglänge zu klein.

Trotz der vorhandenen Unterschiede in den Werthen der Weglänge, wie sie sich in der obigen Tabelle darstellen, wird man schliessen dürfen, dass die Diffusionsversuche brauchbare Werthe für die Weglänge liefern, welche mit den durch die Reibung erhaltenen vergleichbar sind.

Durch dieses Resultat wird es sehr wahrscheinlich, dass der grosse Unterschied, welchen die Versuche des Hrn. Lothar Meyer und des Hrn. Puluj für den Reibungscoefficienten des Benzols ergeben, nicht allein in der Temperaturdifferenz, sondern vorzugsweise in der Verschiedenheit der angewandten Methode begründet ist, und dass der Meyer'sche Werth zu gross ist. Letzterer ermittelte nämlich bei $85,5^{\circ}$ aus Transpirationsversuchen für $\eta \cdot 10^6$ die Grösse 156, während Hr. Puluj bei $16,8^{\circ}$ aus Schwingungsbeobachtungen nur 76, also nahezu einen halb so grossen Werth, fand.

§ 3. Berechnung der Diffusionscoefficienten und der molecularen Weglängen.

Um untereinander vergleichbare Werthe der Diffusionscoefficienten und der molecularen Weglängen zu erhalten,

1) Wüllner, Experimentalphysik. 3. p. 624. 1875.

wurden die erstere auf 0° reducirt. Da für viele Dämpfe Beobachtungen bei zwei Temperaturen vorliegen, erhält man durch eine solche Reduction auch einen Einblick in den Grad der Uebereinstimmung verschiedener Resultate. Die Reduction wurde unter der Voraussetzung vorgenommen, dass der Diffusionscoefficient proportional dem Quadrate der absoluten Temperatur zunimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die Zahlen derselben Horizontalreihe beziehen sich auf das gleiche Gas und geben die reducirten Werthe von den verschiedenen Temperaturen aus. So stellt z. B. 0,0863 den Diffusionscoefficienten von Ameisensäureäthyl-Luft bei 0° dar, erhalten aus 0,0997 bei $20,4^{\circ}$; die Zahl 0,0818 stellt dieselbe Grösse dar, erhalten aus 0,1108 bei $46,2^{\circ}$.

Die erste Horizontalreihe eines jeden Dampfes bezieht sich auf Luft, die zweite auf Wasserstoff, die dritte auf Kohlensäure.

Tabelle IV.

Diffusionscoefficienten bezogen auf 0° und 76 cm Druck.

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisensäure {	— —	0,0863; 0,0818 0,3349; 0,3206 0,0566; 0,0549	0,0739; 0,0688 0,2888; 0,2733 0,0503; 0,0477	— — — — — —	— — —
Essigsäure {	0,0877; 0,0827 0,3401; 0,3314 0,0588; 0,0556	0,0709 — 0,2727 — 0,0487 —	— — — — — —	0,0533; 0,0571 0,2224; 0,2251 0,0397; 0,0404	— — —
Propionsäure {	0,0750; 0,0740 0,2952; 0,2946 0,0528; 0,0529	0,0644; 0,0617 0,2460; 0,2286 0,0445; 0,0455	0,0554 — 0,2121 — 0,0396 —	0,0506 — 0,1998 — 0,0365 —	0,0442 0,1796 0,0319
Buttersäure {	0,0644; 0,0637 0,2435; 0,2409 0,0425; 0,0452	0,0566; 0,0581 0,2232; 0,2245 0,0400; 0,0413	0,0523 — 0,2059 — 0,0364 —	0,0474 — 0,1850 — 0,0332 —	— — —
Isobuttersäure {	0,0644; 0,0639 0,2610; 0,2525 0,0452; 0,0449	0,0569; 0,0613 0,2293; 0,2331 0,0409; 0,0429	0,0539 — 0,2120 — 0,0388 —	0,0468 — 0,1889 — 0,0336 —	0,0426 0,1724 0,0305
Valeriansäure {	— — — — — —	0,0505 — 0,2050 — 0,0366 —	0,0466 — 0,1891 — 0,0341 —	0,0423 — 0,1694 — 0,0308 —	— — —

Betrachtet man die beiden Werthe der vorstehenden Tabelle, welche sich auf den gleichen Dampf und das gleiche Gas beziehen, so findet man in den Differenzen keine Regelmässigkeit. Während in den Zahlen, welche sich auf Dämpfe mit kleinerem Moleculargewicht beziehen, die erste grösser ist, als die zweite, ist bei Dämpfen mit grösserem Moleculargewicht mehrfach das Umgekehrte der Fall. Man wird daher schliessen dürfen, dass die Annahme, nach welcher der Diffusionscoefficient proportional dem Quadrate der absoluten Temperatur wächst, für die vorliegenden Versuche nahe zutrifft, und dass die Differenzen, welche sich zeigen, grösstentheils auf Beobachtungsfehlern beruhen. Die Temperaturdifferenzen sind übrigens zu klein, und die Beobachtungen nicht hinreichend genau, um den Temperaturcoefficienten aus denselben berechnen zu können.

Die Zahlen zeigen ferner, dass die Diffusionscoefficienten isomerer Verbindungen nur geringe Unterschiede zeigen. Stellt man z. B. die Werthe (die ersten Zahlen) für Luft zusammen, so erhält man:

$C_3H_6O_2$	0,0863; 0,0877
$C_4H_8O_2$	0,0739; 0,0709; 0,0750
$C_6H_{10}O_2$	0,0644; 0,0644; 0,0644
$C_6H_{12}O_2$	0,0533; 0,0554; 0,0566; 0,0569
$C_7H_{14}O_2$	0,0506; 0,0523; 0,0539; 0,0505
$C_8H_{16}O_2$	0,0442; 0,0474; 0,0468; 0,0466
$C_9H_{18}O_2$	0,0426; 0,0423.

Die Diffusionscoefficienten nehmen, wie die vorstehenden Werthe für Luft zeigen, mit wachsendem Moleculargewicht ab. Bildet man das Product aus Diffusionscoefficient und Dampfdichte, so erhält man folgende Resultate:

Tabelle V.

Product aus Diffusionscoefficient (für Luft) und Dampfdichte.

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisen- säure	— — —	0,221; 0,210 0,216	0,225; 0,210 0,217	— — —	—
Essigsäure	0,225; 0,212 0,219	— — 0,216	— —	0,222; 0,230 0,226	—

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Propion- säure	0,228; 0,226 0,227	0,228; 0,218 0,223	— — 0,223	— — 0,228	— 0,221
Butter- säure	0,228; 0,225 0,227	0,228; 0,233 0,231	— — 0,235	— — 0,237	— —
Isobutter- säure	0,228; 0,226 0,227	0,229; 0,246 0,237	— — 0,243	— — 0,233	— 0,233
Valerian- säure	—	0,227	0,232	0,232	—

Für jene Dämpfe, deren Diffusion bei zwei Temperaturen beobachtet wurde, und welche deshalb zwei auf 0° reducirte Werthe geliefert haben (vgl. Tab. IV), sind zwei Producte und deren Mittel angegeben. Die Grösse der Producte liegt zwischen 0,216 und 0,243, sodass dieselben mit einer gewissen Annäherung constant sind. Indessen macht sich doch im ganzen eine kleine Zunahme mit wachsendem Moleculargewicht bemerkbar. Wäre das Product vollständig constant, so hätte man für die untersuchten 22 Ester folgendes Resultat: „Es diffundirt unter gleichen Umständen (gleiche Temperatur und gleiches Druckgefälle) in der gleichen Zeit die gleiche Gewichtsmenge der verschiedenen Dämpfe.“

Da die Diffusionsgeschwindigkeit nicht bloß von der Dampfdichte, sondern auch von anderen Grössen abhängt, so lässt sich von vornherein erwarten, dass die eben erwähnte Beziehung für andere Dämpfe, deren Eigenschaften von denen der Ester sehr verschieden sind, auch ihre annähernde Gültigkeit verliert. Eine Berechnung des fraglichen Productes liefert für:

Wasserdampf;	Alkoholdampf;	Aetherdampf
0,120	0,164	0,199

also Zahlen, deren Nichtübereinstimmung unmittelbar hervortritt.

Aus den auf 0° reducirten Diffusionscoefficienten (Tabelle IV) erhält man nach der Formel (II) die mittlere moleculare Weglänge. Bei dieser Berechnung sind wiederum die Werthe zu Grunde gelegt, welche Hr. v. Obermayer

für die Weglänge von Luft, Wasserstoff und Kohlenstoff angegeben hat.

Für jene Dämpfe, welche zwei Werthe (Tab. IV) geliefert haben, wurde die moleculare Weglänge aus jedem Werthe berechnet und dann das Mittel gebildet. Die erste Zahl eines jeden Dampfes ist aus der Beobachtung mit Luft, die zweite mit Wasserstoff und die dritte mit Kohlensäure abgeleitet.

Tabelle VI.

Weglänge $\times 10^5$ in Centimetern bei 0° und 76 cm Druck.

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisensäure . . . {	— — —	235 222 195	189 181 166	— — —	— — —
Essigsäure . . . {	239 229 203	183 173 164	— — —	135 133 129	— — —
Propionsäure . . {	201 192 180	162 144 150	136 125 128	122 112 115	102 101 96,5
Buttersäure . . . {	165 148 146	143 134 133	130 120 115	112 105 103	— — —
Isobuttersäure . . {	165 159 153	150 141 140	133 125 127	110 108 104	98,1 95,8 91,8
Valeriansäure . . {	— — —	122 119 115	110 108 106	97,1 93,8 93,4	— — —

Aus den obigen Zahlen ersieht man, dass die Werthe der molecularen Weglängen, welche aus den Beobachtungen mit Kohlensäure abgeleitet sind, fast überall kleiner sind, als die beiden anderen Werthe. Auch bei den Dämpfen, welche in Tab. III mitgetheilt sind, tritt das gleiche Verhältniss mehrfach hervor. Mit Rücksicht auf die dort gegebene Vergleichung mit den Puluj'schen Werthen sind auch die eben mitgetheilten Zahlen für die Weglänge wahrscheinlich etwas zu klein. Man wird aber dieselben als unter sich vergleichbar betrachten können.

Bildet man das Mittel aus den drei Werthen eines jeden Dampfes, und schreibt man die Werthe der isomeren Verbindungen nebeneinander, so erhält man folgende Resultate, bei denen die Isobuttersäure zunächst unberücksichtigt geblieben ist.

	Weglänge $\times 10^8$			Mittel
$C_3H_6O_2$	217;	224		220,5
$C_4H_8O_2$	179;	173;	191	181,0
$C_5H_{10}O_2$	152;	153		152,5
$C_6H_{12}O_2$	132;	130;	137	133,0
$C_7H_{14}O_2$	116;	122;	119	119,0
$C_8H_{16}O_2$	100;	107;	108	105,0
$C_9H_{18}O_2$	94,8			94,8

Die Werthe der verschiedenen isomeren Verbindungen zeigen manche Differenzen; einmal (bei $C_4H_8O_2$) erreicht diese Differenz 10 Proc. Wie die letzte Verticalreihe deutlich erkennen lässt, nehmen die Weglängen mit wachsendem Moleculargewicht bedeutend ab.

Hr. O. E. Meyer hat die chemische Structur der Molecüle in Beziehung zu den über die Reibung der Gase angestellten Beobachtungen gebracht.¹⁾ Da sich aus dem Reibungscoefficienten relative Werthe der Volumina der Molecularsphären ableiten lassen, so konnte man der Frage näher treten, ob das Volumen eines zusammengesetzten Molecüls gleich sei der Summe der Volumina der Atome. Trifft dieses für ein Molecül zu, so wird man für ein solches eine nahezu kugelförmige Anordnung der Atome annehmen dürfen, d. h. die lineare Ausdehnung des Molecüls ist nach allen Seiten nahezu gleich gross.

Ferner lässt sich aus den Reibungscoefficienten der Querschnitt der Molecularsphäre in relativem Maasse bestimmen, und wenn der Querschnitt eines Molecüls gleich der Summe der Querschnitte der Bestandtheile ist, so ist eine ebene Anordnung der Atome wahrscheinlich, sodass der Atomcomplex plattenförmig vorzustellen ist.

Eine Uebertragung dieser Betrachtungen auf die untersuchten Ester lässt die gefundenen Zahlen in folgender Art verwerthen. Da die verschiedenen Verbindungen sich um

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. 1877. p. 213 ff.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXIII.

eine constante Differenz CH_2 unterscheiden, so kann man sich die Frage vorlegen, ob die Molecularvolumina oder die Molecularquerschnitte eine einfache Beziehung zu einander zeigen.

Der Querschnitt der Molecularsphäre ist umgekehrt proportional der Weglänge; das Volumen ist umgekehrt proportional der dritten Potenz der Quadratwurzel aus der Weglänge. Es sind daher die Werthe $(1/l)$ und $(1/l)^{3/2}$ aus den Zahlen berechnet, die oben als Mittel angegeben sind.

	$\frac{1}{l} \cdot 10^{-4}$	$\left(\frac{1}{l}\right)^{3/2} \cdot 10^{-7}$		$\frac{1}{l} \cdot 10^{-4}$	$\left(\frac{1}{l}\right)^{3/2} \cdot 10^{-7}$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	45,3	30,5	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	84,0	77,0
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	55,3	41,0	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	95,2	92,9
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	65,6	53,1	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	105,5	108,8
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	75,2	65,2			

Berechnet man aus dem ersten und letzten Werthe einer jeden Reihe die übrigen Werthe, indem man voraussetzt, dass die Zunahme constant sei, so erhält man:

	$\frac{1}{l} \cdot 10^{-4}$	Diff.	$\left(\frac{1}{l}\right)^{3/2} \cdot 10^{-7}$	Diff.
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	45,3	—	30,5	—
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	55,3	0,0	43,5	-2,5
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	65,4	+0,2	56,4	-3,4
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	75,4	-0,2	69,4	-4,2
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	85,4	-1,4	82,3	-5,3
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	95,4	-0,2	95,3	-2,4
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	105,5	—	108,3	—

Die Differenzen der ersten Reihe sind viel kleiner, als die der zweiten, sodass man im Sinne der früheren Betrachtungen das Resultat erhält: Durch jeden Zuwachs von CH_2 nimmt der Querschnitt der Molecularsphäre sehr nahe um eine constante Grösse zu.¹⁾

Aber auch die Differenzen der zweiten Reihe sind nicht so gross, um nicht durch Beobachtungsfehler eine Erklärung

1) Nach den Beobachtungen der Herren L. Meyer und O. Schumann, welche ebenfalls die Querschnitte der Molecularsphären berechnet haben, zeigen die letzteren eine viel geringere Uebereinstimmung in den Differenzen. Dabei ist aber zu bemerken, dass die dort berechneten Querschnitte, wie die Autoren selbst hervorheben, kein unmittelbares Maass für die gesuchten Grössen darstellen, weil die Beobachtungen sich auf verschiedene Temperaturen beziehen, und deshalb in gleichen Räumen eine verschiedene Anzahl von Molecülen vorhanden war.

finden zu können, und deshalb könnte das angegebene Resultat unsicher erscheinen. Es kommt indess noch ein weiterer Umstand hinzu. Würde die Differenz der Volumina constant sein, so würde diese, in den obigen Einheiten ausgedrückt, nahezu 13,0 sein; man würde daher durch die Fortsetzung der Reihe für das Volumen von CH_2O_2 den Werth $30,5 - 2 \cdot 13 = 4,5$ erhalten, ein Resultat, welches mit dem Werthe 13 für CH_2 in Widerspruch steht. Liefert dagegen die erste Reihe constante Differenzen, so entspricht der Differenz CH_2 nahezu die Grösse 10, und man erhält dann für CH_2O_2 den Werth $45,3 - 2 \cdot 10 = 25,3$, also eine Zahl, die zu keinem Widerspruche führt.

Wenn nun die Querschnitte der Molecularsphären nach den Versuchen um eine constante Grösse zunehmen, so ist damit nicht ausgeschlossen, dass auch das Volumen derselben einen constanten Zuwachs erhält. Man hat aber zu beachten, dass das Volumen nur dann der Grösse $(1/l)^{1/2}$ proportional ist, wenn die Anordnung der Atome eine derartige ist, dass das Molecül nach allen Richtungen nahezu die gleiche lineare Ausdehnung besitzt. Der Widerspruch, welcher sich bei der oben durchgeführten Berechnung der Volumina ergibt, beweist, dass die Grundlage dieser Rechnung, oder die Annahme einer kugelförmigen Gestalt nicht richtig ist, und dass somit die angegebenen Zahlen auch nicht die relativen Werthe der Volumina darstellen. Dagegen führt die Annahme einer plattenförmigen Anordnung der Atome zu keinem Widerspruche, und desshalb ist diese nach den obigen Betrachtungen wahrscheinlich.

Die Werthe, welche die Isobuttersäureester für die moleculare Weglänge ergeben haben, sind durchgängig etwas grösser, als die Mittelwerthe der isomeren Verbindungen; nämlich für:

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$
159	144	128	107	95,2

Es lässt sich aus diesen wenigen Zahlen noch nicht mit Sicherheit bestimmen, ob man es hier mit einer durchgreifenden Eigenschaft oder mit einer zufälligen Differenz zu thun hat.

Hohenheim, Juli 1884.