DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XVI.

*I. Ueber Transpiration von Dämpfen;
von Victor Steudel.*III. Abhandlung.¹⁾

Vorliegende Abhandlung entstand auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Lothar Meyer und bildet eine Fortsetzung seiner, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. O. Schumann angestellten Versuche, welche in den Jahren 1879 und 1881 in Wied. Ann. erschienen sind.

Mit demselben Apparate, dessen sich Hr. Prof. Dr. Meyer bediente, habe ich mehrere homologe Reihen organischer Verbindungen untersucht, nämlich: Alkohole bis zu vier Kohlenstoffatomen in der Molekel und deren Halogenderivate, nebst einigen Substitutionsproducten des Aethans und Methans.

Eine ausführliche Beschreibung des Apparates und der Art und Weise, wie die Versuche ausgeführt werden, ist in der ersten der oben erwähnten Abhandlungen gegeben, es mag daher an einigen kurzen Bemerkungen hier genügen.

Der Haupttheil des Apparates besteht aus einer 1404 mm langen und 0,333 mm lichten Durchmesser haltenden Capillarröhre (II in der früheren Abhandlung), die zu einer Spirale aufgewunden ist. Dieselbe ist von einer weiteren Glassröhre umgeben, deren unteres Ende sie durchbricht, um in ein Kühlrohr zu münden, das den condensirten Dampf dann in eine Bürette führt. Die Bürette ist von einem weiten Glasrohre umgeben, durch welches kaltes Wasser fließt. Unterhalb der Spirale ist an dem weiteren Glasrohre mittelst eines Korkes das Siedegefäß angebracht, in welchem der zu untersuchende Dampf entwickelt wird. Am oberen Ende ist die Röhre durch ein leichtes Ventil gesperrt, um den Zutritt

1) I. u. II. s. Wied. Ann. 7. p. 497. 1879 u. 13. p. 1. 1881.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

der Luft fernzuhalten. Ueber dem Ventil befindet sich ein zweites Kühlrohr, um den überschüssigen, durch das Ventil entwichenen Dampf zu condensiren. Durch ein seitlich angebrachtes Rohr fliesst die dort verdichtete Flüssigkeit wieder in den Siedekolben zurück.

Um die Beobachtungen von den Schwankungen des Luftdruckes unabhängig zu machen, steht der zweiterwähnte Kühler mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate in Verbindung, welcher einen beliebigen Druck hervorzubringen gestattet, der an einem kleinen Manometer abgelesen werden kann. Um den Druck in der Bürette messen zu können, steht auch diese mit einem Manometer in Verbindung.

Der Versuch wird nun so ausgeführt, dass man die Flüssigkeit im Siedekolben zum lebhaften Kochen erhitzt, und wenn alle Luft aus dem Theil des Apparates verdrängt ist, in welchem sich die Capillare befindet, die Bürette luftleer pumpt. Wenn nun durch die Capillare Dampf in die Bürette kommt, fällt das mit dieser verbundene Manometer, bis sein Stand dem Unterschiede des Luftdruckes und der Spannung des Dampfes bei der Temperatur des Kühlwassers gleich kommt, um von diesem Punkte an, wenn der Apparat vollständig schliesst, constant zu bleiben, solange sich die Temperatur des Kühlwassers nicht ändert. Nachdem man sich durch mehrmaliges Messen des transpirirten Volumens Flüssigkeit überzeugt hat, dass der Dampf regelmässig transpirirt, liest man die zur Berechnung nöthigen Daten in bestimmten Zwischenräumen, etwa alle halbe Stunden ab. Man beobachtet:

1) Das in einer bestimmten Zeit transpirirte Volumen Flüssigkeit und deren Temperatur an einem in das Kühlwasser eingesenkten Thermometer.

2) Den Barometerstand p_b .

3) Den Druck, den der Kohlensäureapparat liefert, p_k .

4) Den Stand des Manometers, welches mit der Bürette communicirt, p_m .

Es ist dann: $p_o = p_b + p_k$,
der Druck im Siedegefass;

$p_u = p_b - p_m$,
die Tension des Dampfes in der Bürette.

Man hat dann nach dem Poisseuille'schen Gesetze für den Reibungscoefficienten η die Relation:

$$\eta = \frac{r^4(p_o^2 - p_u^2)\pi \cdot t}{\lambda \cdot p \cdot 16 \cdot V}.$$

wobei r den Halbmesser der Capillare und λ ihre Länge bedeutet, V/t das in der Zeiteinheit transpirirte Volumen Dampf, und p_o und p_u den Druck am oberen und am unteren Ende der Capillare. Da man in der Bürette das Flüssigkeitsvolumen und nicht das Dampfvolumen abliest, so muss man ersteres in letzteres umwandeln, und zwar auf den Druck p_o und die Siedetemperatur θ . Dies lässt sich zur Zeit mit vollkommener Genauigkeit nicht ausführen, da die Dämpfe in der Nähe des Siedepunktes von dem Gay-Lussac'schen Gesetz abweichen. Es hat aber Hr. Prof. L. Meyer gezeigt¹⁾, dass die Annahme, 20° über dem Siedepunkte sei die Ausdehnung normal, unterhalb dieses Temperaturgrades der Werth des Ausdehnungscoefficienten etwa $= 0,004$, sich von der Wahrheit nicht allzuweit entfernen kann. Unter dieser Voraussetzung nimmt die Formel die Gestalt an:

$$\eta = \frac{r^4(p_o^2 - p_u^2) \cdot d \cdot g \cdot \pi \cdot t \cdot \mathfrak{M} \cdot [1 + \alpha_1(\theta + 20)] \cdot 0,001293}{\lambda \cdot 16 \cdot 28,87(1 + \alpha_1\theta)[1 + \alpha(\theta + 20)] \cdot 76 \cdot G},$$

wo d die Dichte des Quecksilbers bei 0° ist, g die Beschleunigung der Schwere in Centimetern, α_1 der hypothetische Ausdehnungscoefficient $\alpha_1 = 0,004$ und $\alpha = 0,003665$. G ist das in der nach Secunden gezählten Zeit t transpirirte Gewicht, und $\mathfrak{M}$ das Moleculargewicht.

Die Angaben über Druck in sämmtlichen folgenden Tabellen sind auf 0° reducirt. Die Werthe für die Transpirationszeit des Moleculargewichtes habe ich nicht, wie sonst üblich, auf Secunden, sondern auf Minuten als Zeiteinheit bezogen, da die Werthe sonst zu gross ausfallen und nicht übersichtlich sind. Bei der Berechnung von η sind diese Werthe von T mit 60 zu multipliciren.

Die zur Berechnung des Moleculargewichtes benutzten Atomgewichte sind:

1) L. Meyer, Wied. Ann. **13**. p. 7. 1881.

H = 1	Br = 79,75
C = 11,96	J = 126,53
Cl = 35,37	O = 15,96.

Methanderivate.

1) Methylalkohol.

Ich habe mir denselben durch Verseifen des reinen Oxalsäureesters dargestellt. Der mit Pottasche entwässerte Alkohol wurde längere Zeit mit gebranntem Kalk stehen gelassen und dann fractionirt. Dabei zeigte er das merkwürdige Verhalten, dass der Siedepunkt wie gewöhnlich stieg. Als derselbe 71° betrug, fiel das Thermometer plötzlich auf 67°, um von da an constant zu bleiben. Vor der Transpiration wurde er nochmals über Natrium destillirt. Siedep. = 66,9—67,0°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,96	8,42	8,44	8,46	12,8	22,05	420	0,0528	608

p_o und p_u sind die Drucke am oberen und unteren Ende der Capillare in Centimetern Quecksilber, Q das in der Zeit t (Minuten) transpirirte Gewicht, G das in einer Minute übergegangene in Grammen und T die Transpirationszeit des Moleculargewichtes wie schon oben angegeben in Minuten, d' die Temperatur des Kühlwassers.

2) Jodmethyl. Das bei diesen Versuchen zur Verwendung kommende Jodmethyl habe ich mir selbst nach dem Hofmann'schen Verfahren aus Alkohol, Jod und weissem Phosphor bereitet. Das Rohproduct wurde mehrere mal mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und fractionirt. Es ging vollständig innerhalb eines Grades über. Es wurde die Hauptfraction vom Siedepunkte 41,6—41,8° benutzt.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,95	25,36	25,57	25,76	13,0	45,47	330	0,0378	1026
76,01	15,05	15,42	16,63	1,6	24,27	180	0,1349	1048

3) Chloroform. Es stammte dieses Präparat aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin. Es wurde gewaschen, getrocknet und fractionirt. Siedep. = 60,1—60,3° bei 744 mm Barometerstand.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,79	7,77	8,04	8,27	4,4	34,13	240	0,1421	837

4) Das Bromoform war ebenfalls ein Kahlbaum'sches Präparat. Beim Versuch, es zu fractioniren, erstarrte das Destillat im Kühlrohre, und der Rückstand im Gefässe zeigte geringe Zersetzung. Es wurde deshalb mit Wasserdampf destillirt, mit dem es constant bei 93° C.¹⁾ siedete, getrocknet und durch oft wiederholtes Krystallisiren und Abgiessen des flüssig gebliebenen Theiles gereinigt; dabei stieg der Schmelzpunkt bis auf 7,6° corr. Gewöhnlich wird er zu — 9° angegeben. Thorpe²⁾ fand ihn zu 2,4°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,56	2,42	2,64	3,57	11,0	128,16	600	0,178	1417

Nach der Transpiration war der Rückstand ganz schwarz geworden. Die transpirirte Flüssigkeit war etwas gelb gefärbt und schwach rauchend. Die Beobachtung kann daher auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen.

5) Tetrachlorkohlenstoff aus der Sammlung des hiesigen Laboratoriums ging vollständig bei 76,0° über. Bar. 744 mm.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			d'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,85	4,49	5,12	5,62	4,9	61,76	360	0,1715	895

1) Es ist dies ein recht auffallendes Beispiel der Regel, dass Flüssigkeiten, die sich nicht mischen, zusammen niedriger sieden als jede für sich.

2) Thorpe, Beilstein, Handb. der org. Chemie. p. 110.

Aethanderivate.

1) Aethylalkohol. Er wurde aus einer grösseren Quantität käuflichen absoluten Alkoholes ausfractionirt und mit Kalk entwässert; die letzten Spuren Feuchtigkeit mit Natrium entfernt. Siedep. = 77,0—77,1° bei 743 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,00	3,26	3,47	4,05	12,8	27,40	390	0,07026	653

2) Jodäthyl. Ich stellte mir dasselbe in der bekannten Weise aus Alkohol, Jod und weissem Phosphor dar. Das gewaschene und getrocknete Product wurde fractionirt. Siedep. = 71,5—71,6° bei 741 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,81	5,49	5,90	6,51	4,9	85,51	540	0,1584	981

3) Bromäthyl war ein Kahlbaum'sches Präparat. Da zwischen 37 und 38° die grösste Portion überging und nicht weiter zerlegt werden konnte, habe ich die Fractionen 37,0—37,5° und 37,5—38,0° untersucht.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
		Min.	Mittel	Max.					
a.	75,81	21,01	21,23	21,49	3,9	48,25	360	0,1340	811
b.	75,56	19,88	19,99	20,17	3,9	31,00	240	0,1296	839

a = Fraction 37,0—37,5°,

b = Fraction 37,5—38,0°.

4) Aethylenchlorid von Kahlbaum siedete nach der Reinigung bei 81,9—82,0° bei 730 mm Barometerstand.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,70	3,64	4,24	4,96	5,6	52,41	420	0,1248	791

5) Aethylidenchlorid. Das von mir verwendete Chlorid war dasselbe, welches Hr. E. Hahn zu seinen Siedepunktsbestimmungen¹⁾ benutzt hat, es ging innerhalb zweier Zehntelgrade über.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,88	9,49	9,91	9,94	5,6	52,54	390	0,1347	737
75,85	8,68	9,53	10,72	5,1	48,25	360	0,1340	740

6) Trichloräthan und

7) Monochloräthylenchlorid stammen ebenfalls von den Beobachtungen des Hrn. E. Hahn her.

Trichloräthan Siedep. = 73—74.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,00	5,04	5,36	5,85	5,4	36,87	240	0,1536	866

Monochloräthylenchlorid. Siedep. = 112,8—113,3 bei 730 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,81	3,72	4,71	5,92	4,9	51,89	360	0,1438	922

8) Aethylenbromid. Dasselbe wurde aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen und durch häufiges Umkrystallisiren gereinigt.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,87	2,80	4,80	8,48	12,1	57,44	360	0,1596	1174

9) Aethylenchlorobromid und

10) Dibrommonochloräthan erhielt ich aus der Sammlung des hiesigen Laboratoriums.²⁾ Da deren Quantitäten

1) Ueber Siedepunktsgesetzmäßigkeiten bei den gechlorten Aethanen. Inaug. Diss. Tübingen 1879.

2) W. Stadel, Lieb. Ann. 195. p. 180; u. J. Denzel, ibid. p. 202. 1879.

zu gering waren, um sie noch fractioniren zu können, begnügte ich mich damit, sie mit Sodalösung zu waschen und mit Chlorcalcium zu trocknen. Die Siedepunkte waren angegeben für Dibrommonochloräthan zu 158—160° bei 744 mm Bar. und 103—104° bei 730 mm für Aethylenchlorobromid.

Aethylenchlorobromid.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,71	3,86	3,93	4,26	5,1	32,44	225	0,1401	992

Dibrommonochloräthan.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,93	38,7	43,0	44,0	8,2	51,04	300	0,1701	1303

Die transpirirte Flüssigkeit war schwach rauchend, und die Substanz im Kolben schwarz geworden.

Propylverbindungen.

Die beiden Propylalkohole waren aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen. Sie wurden mit Kalk getrocknet, fractionirt und dann noch einige mal über Natrium destillirt.

1) Normalpropylalkohol. Siedep. = 96,0—96,1°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,94	3,44	3,78	4,53	13,8	31,31	360	0,08698	688

2) Isopropylalkohol. Siedep. = 79,6—79,9°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,90	4,59	5,01	5,11	13,1	23,92	300	0,07975	751

3) Normales Propyljodid aus Jod, Alkohol und Phosphor dargestellt, zeigte, nachdem es gewaschen und getrocknet war, den Siedepunkt: 101,0—101,2°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,75	2,42	2,52	2,71	8,2	71,97	420	0,1713	987

4) Isopropyljodid bereitete ich mir aus Glycerin Jod und Phosphor. Das Rohproduct wurde mehrere mal mit Wasser gewaschen und dann mit Chlorcalcium und zuletzt mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Siedep. = $88,0^\circ$ bei 724 mm Bar. Da sich später bei der Berechnung ein abnormer Werth für T ergab, habe ich dasselbe Präparat nochmals transpirirt. Es war während der langen Zeit des Stehens über Phosphorsäureanhydrid etwas braun geworden.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,01	4,22	4,55	4,65	7,4	65,42	360	0,1817	932
76,08	5,65	5,82	6,05	8,9	15,63	90	0,1736	978

5) Normales Propylbromid. Ein Versuch, dasselbe durch Einwirkung von Quecksilberbromid auf Jodpropyl zu erhalten, misslang, da die Einwirkung zu langsam vor sich geht. Ich habe es mir deshalb durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf den Alkohol im geschlossenen Rohre bei 100° bereitet. Nach ungefähr fünf bis sechs Stunden ist die Einwirkung beendet. Das Rohproduct wurde mit Wasser gewaschen, zuerst mit Chlorcalcium getrocknet und die letzten Spuren Wasser mittelst Phosphorsäureanhydrid entfernt. Siedep. = $70,8$ — $71,3^\circ$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,07	7,34	7,38	7,43	4,9	26,39	180	0,1466	837
76,12	7,54	8,59	9,53	4,7	26,58	180	0,1477	831

6) Isopropylbromid, stammte aus der Fabrik von Kahlbaum. Es zeigte, nachdem es gereinigt und getrocknet war, den Siedepunkt $59,0$ — $59,5^\circ$ bei 738 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,98	13,88	14,18	14,85	7,4	45,07	300	0,1502	816
76,05	22,21	22,25	22,35	7,2	40,83	270	0,1512	811

7) Normales Propylchlorid aus Propylalkohol. und Salzsäure erhalten, zeigte, nachdem es getrocknet und fractionirt war, den Siedepunkt: 46,0—46,5° bei 739 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,92	17,48	17,26	16,97	8,2	21,28	180	0,1182	662
76,01	23,83	24,11	25,60	7,5	18,13	150	0,1209	646

8) Isopropylchlorid, aus Isopropyljodid und Quecksilberchlorid erhalten, siedete innerhalb eines Grades. Ich benutzte die Fraction 35,7—36,0° bei 751 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,03	21,79	22,34	23,49	3,8	21,30	180	0,1183	662
75,94	21,24	21,77	22,23	3,5	25,45	210	0,1212	646

Butylverbindungen.

1) Normaler Butylalkohol. Ich erhielt denselben durch die Güte des Hrn. Dr. A. Fitz in Strassburg. Nachdem er fractionirt war, wurde er noch zweimal über Natrium destillirt. Siedep. = 115—115,5°.

Den Theil, welchen ich zur Darstellung des Chlorides und Jodides benutzte, stellte ich mir selbst durch Gährung aus Glycerin dar. Es wurden je 200 g Glycerin mit 30 g gefälltem kohlensauren Kalk, etwas schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und phosphorsaurem Kali und der Pilzaussaat, welche ich ebenfalls Hrn. Dr. Fitz verdankte, acht Tage bei einer Temperatur von 38° stehen gelassen. Die Ausbeute betrug ungefähr 8% des angewandten Glycerins. Als Temperaturregulator benutzte ich den von Andreae¹⁾ angegebenen, je-

1) Andreae, Wied. Ann. 4. p. 614. 1878.

doch in einer etwas abgeänderten, bequemer Form. Zur Füllung diene Aether. Dieser Regulator bewährte sich ganz ausgezeichnet.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,71	2,87	3,37	5,42	12,9	21,13	210	1006	733

2) Normales Butyljodid, wurde aus dem Alkohol nach derselben Methode wie Jodäthyl dargestellt. Es wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und dann mit Phosphorsäureanhydrid entwässert. Siedep. = 128,5—128,8° bei 740 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,91	5,09	6,87	8,64	5,7	40,88	240	0,1703	1077
75,98	4,78	4,86	4,98	5,5	41,42	240	0,1726	1063

3) Normales Butylchlorid, aus Alkohol und Salzsäure dargestellt, siedete innerhalb 5°. Es wurde die Fraction 77,0—77,6° bei 742 mm Bar. benutzt.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,05	7,24	10,56	14,67	5,5	31,89	240	0,1329	694
76,00	7,01	7,36	8,11	5,2	32,07	240	0,1336	691

4) Isobutylalkohol, aus der Kahlbaum'schen Fabrik, wurde wie die übrigen gereinigt. Es wurde die Fraction 107,0—107,2° bei 748 mm Bar. transpirirt.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,00	5,21	5,67	6,33	4,3	24,32	240	0,1013	728
76,11	4,86	5,51	7,20	4,3	27,73	270	0,1027	719

5) Isobutyljodid. Ich stellte es mir auf die gleiche Weise, wie Jodäthyl dar; um es vollständig von Alkohol und Wasser zu trennen, muss es mit Phosphorsäureanhydrid behandelt werden. Siedep. = 117,9—118,3°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,11	3,38	3,49	3,60	10,7	63,73	360	0,1757	1044
75,91	4,84	5,43	6,31	5,2	52,29	300	0,1736	1056
76,00	5,36	5,53	5,59	6,0	52,17	300	0,1739	1055

6) Isobutylbromid, aus der Fabrik von Kahlbaum, wurde fractionirt und getrocknet. Siedep. = 90,4—90,7° bei 739 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,03	5,51	9,05	11,04	7,6	37,98	240	0,1583	863
75,91	5,20	6,05	6,84	6,9	19,00	120	0,1583	863

7) Isobutylchlorid habe ich von Kahlbaum bezogen. Es wurde fractionirt und getrocknet. Siedep. = 68,6—68,9° bei 745 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,86	6,92	7,30	8,29	4,9	40,83	300	0,1361	678
76,02	9,13	10,07	11,49	4,5	40,73	300	0,1358	678

8) Tertiärer Butylalkohol. Ich stellte mir diesen Alkohol nach der Methode von Linnemann¹⁾ durch Einwirkung eines Gemenges von Eisessig und Isobutyljodid auf Silberoxyd dar. Die Ausbeute an rohem Alkohol betrug etwa 80%. Die Fraction bis 82° liess ich mehrere Wochen über Bariumoxyd stehen und reinigte sie vom Isobutylalkohol durch Umkrystallisiren. Leider gelang es mir nicht, den Schmelzpunkt höher als 20° zu bringen.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,98	6,29	9,99	14,29	21,0	14,60	150	0,0974	758

1) Linnemann, Lieb. Ann. 162. p. 14. 1872.

9) Tertiäres Butylchlorid von Kahlbaum wurde fractionirt und getrocknet. Siedep. = 51,0—51,3°.

I	II	III	IV ¹	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,04	13,15	13,90	14,75	4,1	47,18	210	0,1411	654
76,01	11,79	11,81	11,87	3,7	12,80	90	0,1422	649

In folgender Tabelle habe ich die Resultate übersichtlich zusammengestellt. Wo mehrere Beobachtungen vorlagen, habe ich das Mittel genommen. Ueber der in grösserer Schrift angegebenen Transpirationszeit T ist der zugehörige Werth von p_o und unter derselben der Mittelwerth von p_u angegeben.

Tabelle I.

T in Minuten	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid	
Methyl . . .	76,0	—	—	75,9	p_o
	608			1037	T
	8,4			20,2	p_u
Aethyl . . .	76,0	—	75,8	75,8	p_o
	653		811 (838)	981	T
	3,5		20	4,7	p_u
Normal. Propyl	75,9	76,0	76,1	75,7	p_o
	688	655	831	987	T
	3,78	20,0	8,6	2,3	p_u
Isopropyl . .	75,9	75,0	76,0	76,0	p_o
	751	646	813	955	T
	50	2,5	18,2	4,5	p_u
Normal. Butyl	75,8	76,0	—	76,0	p_o
	733	692		1070	T
	3,4	9,0		5,9	p_u
Isobutyl . .	76,0	76,0	76,0	76,0	p_o
	724	679	863	1056	T
	5,6	8,7	7,8	5,2	p_u
Tertiär. Butyl	75,98	76,0	—	—	p_o
	758	642			T
	9,99	18,0			p_u

Tabelle II.

$\text{CH}_2\text{Cl} \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,8 \\ 922 \\ 5,7 \end{array} \right.$	$\text{CH}_3 \dots \left\{ \begin{array}{l} 76,0 \\ 866 \\ 5,4 \end{array} \right.$	p_o
CHCl_2	CCl_3	T
	p_u	
$\text{CH}_2\text{Cl} \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,7 \\ 791 \\ 4,2 \end{array} \right.$	$\text{CHCl}_2 \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,9 \\ 737 \\ 9,7 \end{array} \right.$	p_o
CH_2Cl	CH_3	T
	p_u	
$\text{CH}_2\text{Cl} \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,7 \\ 922 \\ 3,9 \end{array} \right.$	$\text{CHCl}_3 \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,8 \\ 837 \\ 8,0 \end{array} \right.$	p_o
CH_2Br		T
	p_u	
$\text{CH}_2\text{Br} \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,9 \\ 1175 \\ 4,8 \end{array} \right.$	$\text{CH}_2\text{Br} \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,9 \\ 1304 \\ 4,3 \end{array} \right.$	p_o
CH_2Br	CHClBr	T
	p_u	
$\text{CCl}_4 \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,9 \\ 985 \\ 5,1 \end{array} \right.$	$\text{CHBr}_3 \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,8 \\ 1417 \\ 8,0 \end{array} \right.$	p_o
		T
	p_u	

Aus der Tabelle I ersieht man, dass mit dem steigenden Moleculargewicht die Transpirationszeit desselben zunimmt, dass von den isomeren Körpern bei den Siedepunkttemperaturen die normalen, also die am höchsten siedenden, am langsamsten transpiriren und die tertiären am schnellsten, mit Ausnahme des Isopropylalkohols, der merklich langsamer transpirirt als der normale. Leider habe ich versäumt, ihn vor der weiteren Verwendung nochmals transpiriren zu lassen, um zu entscheiden, ob die Abweichung nicht vielleicht von einem Beobachtungsfehler herrühren könnte. Ganz das gleiche Verhalten zeigen die Transpirationszeiten der Tabelle II, die unsymmetrischen, leichter siedenden Verbindungen haben eine kleinere Transpirationszeit, als die symmetrischen.

Die einzige Ausnahme von der Regel, dass die Transpirationszeit mit dem Moleculargewicht wächst, macht das Jodmethyl mit der Transpirationszeit $T = 1037$, das ungefähr mit derselben Schnelligkeit, wie Isobutyljodid mit $T = 1056$ transpirirt.

Das Trimethylcarbinol dürfte wohl einen zu grossen Werth haben. Es ist nicht unmöglich, dass es während des häufigen Umkrystallisirens wieder etwas Wasser angezogen

hat, und dass dadurch der zu hohe Werth für die Transpirationszeit bedingt ist.

In der folgenden Tabelle habe ich die nach der oben angegebenen Formel für η berechneten Werthe des Reibungscoëfficienten aufgeführt. In der ersten Columnne findet sich die Formel der Verbindung, die zweite enthält den Druck am oberen Ende der Capillare, die dritte die Differenz $p_o^2 - p_u^2$ der Quadrate der Drucke am oberen und unteren Ende der Capillare. Ich habe diese Differenz statt des Unterdruckes p_u angeführt, da der Reibungscoëfficient η durch Einführung dieses Werthes in die Rechnung sehr stark alterirt wird, ohne dass die Transpirationszeit eine Veränderung erleidet. Die vierte Spalte enthält unter θ die Siedepunkte. Wo es anging, habe dieselben den sehr genauen Siedepunktsbestimmungen von Linnemann entnommen. Wenn die Angaben sehr auseinander gingen, habe ich selbst bestimmt. Die fünfte Reihe endlich enthält die Reibungsconstanten.

Tabelle III.

I F	II p_o	III $p_o^2 - p_u^2$	IV θ	V η
CH_3OH	75,96	5697	66,8	0,000 135
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	76,00	5764	78,4	0,000 142
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}$	75,94	5752	97,4	0,000 142
$\text{CH}_3\text{CHCH}_3\text{OH}$	75,90	5736	82,8	0,000 162
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	75,78	5731	116,9	0,000 143
CH_2CH_3				
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHCH}_2\text{OH}$	76,11	5762	108,4	0,000 144
	76,00	5744		0,000 145
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{COH}$	75,98	5673	82,9	0,000 160
CH_3J	75,95	5116	44	0,000 220
	76,18	5566		0,000 245
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	75,81	5712	72,3	0,000 216
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$	75,75	5732	102	0,000 210
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHJ}$	76,01	5757	89,3	0,000 197
	76,08	5754		0,000 206
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$	75,91	5715	130	0,000 203
CH_2CH_3	75,98	5752		0,000 201

I <i>F</i>	II <i>p</i> _o	III <i>p</i> _o ² - <i>p</i> _u ²	IV <i>Θ</i>	V <i>η</i>
$\text{CH}_3 \text{>CH CH}_2 \text{J}$	76,11 75,91 76,00	5780 5733 5745	120	0,000 204 0,000 205 0,000 205
$\text{C}_2\text{H}_5 \text{Br}$	75,51 75,56	5296 5310	38,4	0,000 183 0,000 190
$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{Br}$	76,07 76,12	5732 5720	70,8	0,000 185 0,000 184
$\text{CH}_3 \text{>CH Br}$	75,98 76,05	5572 5288	60	0,000 180 0,000 172
$\text{CH}_3 \text{>CH CH}_2 \text{Br}$	75,91 76,03	5727 5699	92,3	0,000 180 0,000 179
$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{Cl}$	75,92 76,01	5499 5196	46,4	0,000 151 0,000 140
$\text{CH}_3 \text{>CH Cl}$	76,03 75,94	5281 5294	37	0,000 150 0,000 147
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{Cl}$ $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$	76,05 76,00	5672 5722	78,0	0,000 149 0,000 150
$\text{CH}_3 \text{>CH CH}_2 \text{Cl}$	75,86 76,00	5701 5674	68,5	0,000 150 0,000 150
$\text{CH}_3 \text{>C Cl}$	76,04 76,01	5589 5633	52	0,000 149 0,000 150
$\text{CH}_2 \text{Cl}$ $\text{CH}_2 \text{Cl}$	75,70	5712	83,5	0,000 168
$\text{CH}_2 \text{Cl}_2$ CH_3	75,88 75,85	5659 5662	59,9	0,000 166 0,000 167
$\text{CH}_2 \text{Br}$ $\text{CH}_2 \text{Cl}$	75,71	5716	104,5	0,000 200
$\text{CH}_2 \text{Br}$ $\text{CH}_2 \text{Br}$	75,87	5733	131,6	0,000 221
$\text{CH}_2 \text{Cl}$ CH Cl_2	75,81	5714	113,6	0,000 181
CH_3 CCl_3	76,00	5747	74,2	0,000 190
CH Cl_3	75,79	5679	61,2	0,000 189
C Cl_4	75,85	5727	76,7	0,000 195
CHBr_3	75,56	5702	151,2	0,000 253

In Tabelle IV sind die Mittelwerthe der drei ersten Stücke der Tabelle III nochmals übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle IV.

 $\eta \cdot 10^6$

Radical	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	135	116 ¹⁾	—	245
Aethyl	142	105 ¹⁾	183	216
Normales Propyl .	142	146	184	210
Isopropyl	162	148	176	201
Normales Butyl . .	143	149	—	202
Isobutyl	144	150	179	204
Tertiäres Butyl . .	160	150	—	—

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass die Reibungscoefficienten jeder Reihe homologer Körper beinahe gleich oder doch nur sehr wenig verschieden sind. Die Werthe für die primären Alkohole schwanken z. B. nur zwischen 0,000 135 und 0,000 145; für drei derselben, Aethyl-, Propyl- und beide Butylalkohole, fallen sie so gut wie völlig zusammen; die Reibung des Methylalkoholes ist wenig kleiner (0,000 135). Für den secundären Isopropylalkohol ergab sich dagegen eine grössere Zahl (0,000 161), die aber, wie oben schon bemerkt wurde, noch nicht hinreichend festgestellt erscheint, als dass man auf sie weitere Schlussfolgerungen gründen dürfte. Der Werth 0,000 160 für den tertiären Butylalkohol dürfte wohl auch zu gross sein. Die grössten Differenzen weist die Reihe der Jodide auf, nämlich 0,000 245 für Jodmethyl und 0,000 197 für Isopropyljodid. Beim Bromäthyl möchte ich den kleinen Werth 0,000 183 bevorzugen, da Bromäthyl als Verunreinigung nicht wohl noch niedriger siedende Stoffe enthalten kann. Es würden dann die Werthe von η für die Bromide zwischen den Grenzen 0,000 179 und 0,000 185 liegen, das ist ein Unterschied von ca. 3 Procenten.

Die Chloride haben alle den gleichen Reibungscoefficienten $\eta = 0,000 149$.

1) Nach Graham's mit meinen nicht ohne weiteres vergleichbaren Beobachtungen berechnet; s. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. p. 142.

Was am meisten beim Durchsehen der Tabellen auffällt, ist die grosse Veränderlichkeit von η mit $p_o^2 - p_u^2$. Für Jodmethyl z. B. ist die Transpirationszeit bei $p_o^2 - p_u^2 = 5116$. $T = 1026$ Minuten, für $p_o^2 - p_u^2 = 5566$ aber $T = 1048$. Es möchte also für η eine Differenz von ungefähr 2% zu erwarten sein, in Wirklichkeit erhält man eine solche von über 10%. Es scheint also für einen Unterdruck, der grösser als 10–15 cm ist, die zur Berechnung benutzte Formel ihre Anwendbarkeit auf Dämpfe verlieren, wie es auch schon die Beobachtungen am Benzol ergeben hatten.¹⁾

Da die Reibung von der molecularen Weglänge und diese wieder von dem Querschnitte und somit auch vom Volumen der Molekeln abhängig ist, so lassen sich bekanntlich diese Grössen aus der Reibungsconstante berechnen, mittelst der in der Abhandlung II²⁾ von L. Meyer und O. Schumann benutzten Formeln.

Für die Summe aller Querschnitte der in 1 ccm Dampf bei der Temperatur ϑ , dem Siedepunkte und dem Drucke p_o enthaltenen Molekeln haben wir:

$$Q = N \cdot q = \frac{1}{4 \cdot \sqrt{2} \cdot L},$$

wo N die Anzahl der in 1 ccm Dampf enthaltenen Molekeln, q den Querschnitt einer Molekel und L die mittlere Weglänge bezeichnet. Diese ist:

$$L = \frac{\pi \cdot \eta}{N \cdot m \cdot \Omega} \text{ und } \Omega = \sqrt{\frac{8 \cdot p}{\pi N \cdot m}},$$

wenn m das absolute Moleculargewicht, $N \cdot m$ also das Gewicht von 1 ccm Dampf, p den Druck in absolutem Maasse, also $p = p_o \cdot 13,596 \cdot 980,8$ cm und Ω den Mittelwerth der fortschreitenden Geschwindigkeit bezeichnet. Hieraus folgt:

$$L = \eta \cdot \sqrt{\frac{\pi^3}{8 \cdot N \cdot m \cdot p}} \text{ und } Q = \frac{1}{\eta} \sqrt{\frac{N m p}{\pi^3}}.$$

Stellt $\mathfrak{M}$ das relative, auf $H_2 = 2$ bezogene Moleculargewicht dar, so ist, unter der oben, p. 376 gemachten Voraussetzung, in Grammen:

1) L. Meyer, Wied. Ann. **7**. p. 531. 1879.

2) L. Meyer u. O. Schumann, Wied. Ann. **13**, p. 14. 1881.

$$Nm = \frac{0,001\,293 \cdot \mathfrak{M} \cdot p_o (1 + \alpha' (\vartheta + 20))}{28,87 \cdot 76 (1 + \alpha' \vartheta) (1 + \alpha (\vartheta + 20))}.$$

Die mit Hülfe dieser Formeln berechneten Werthe der Geschwindigkeit, der Weglänge und des Querschnittes sind in nachstehenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle V.

Moleculargeschwindigkeit für die Temperatur ϑ des Siedepunktes unter dem Drucke von 76 cm:

$$\Omega = \left[\frac{8}{\pi} \frac{980,9 \cdot 13,596 \cdot 28,87 \cdot 76 \cdot (1 + \alpha' \vartheta) (1 + \alpha (\vartheta + 20))}{\mathfrak{M} \cdot 0,001\,293 (1 + \alpha' (\vartheta + 20))} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Ω in cm	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	47300	—	—	21700
Aethyl	40130	—	24530	21600
Norm. Propyl . .	36080	29280	24280	21580
Isopropyl	35350	28840	23890	21210
Norm. Butyl . . .	33970	28290	—	21510
Isobutyl	32970	27900	23720	21240
Tert. Butyl	31840	27210	—	—

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	27570	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	26630	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	23560	$\begin{array}{c} \text{CHClBr} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	20280
$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	24730	$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	25530	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	21320	CHCl_3	24290
				CCl_4	21890	CHBr_3	18820

Ein merkwürdiges Verhalten zeigen hier die Moleculargeschwindigkeiten der Jodide, die nahezu gleich sind. Es rührt dies daher, dass in ihrer Reihe das Moleculargewicht von Glied zu Glied in ungefähr dem gleichen Verhältniss wie der Coëfficient $\sqrt{1 + \alpha \vartheta}$ wächst.

Tabelle VI.

Mittlere Weglänge für Θ und p_o .

$$L = \frac{\eta \cdot 28,87 \cdot 76 (1 + \alpha' \vartheta) [1 + \alpha (\vartheta + 20)]}{0,318 \cdot \Omega \cdot m \cdot 0,000\,293 p \cdot [1 + \alpha' (\vartheta + 20)]}.$$

25*

$L \cdot 10^{10}$ in cm	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	7809	—	—	5826 5457
Aethyl	6962	—	5513 5720	5698
Norm. Propyl . .	6248	5384 4994	5487 5427	5534
Isopropyl	6938	5273 5161	5202 5016	5087 5318
Norm. Butyl . . .	5835	5136 5157	—	5322 5282
Isobutyl	5785 5855	5125 5110	5197 5170	5271 5300 5300
Tert. Butyl . . .	6235	4956 4903	—	—

CH_2Cl CH_2Cl	5679	CHCl_2 CH_3	5413 5440	CH_2Cl CH_2Br	5459	CHClBr CH_2Br	5678
CHCl_2 CH_2Cl	5470	CHCl_2 CH_3	5459	CH_2Br CH_2Br	5870	CHCl_2	5616
				CCl_4	5204	CHBr_3	5967

Da die Weglänge p proportional der Reibung η ist, so gilt alles das, was in Bezug auf die Reibung gesagt ist, auch hier, namentlich in Betreff der Druckdifferenz $p_o^2 - p_u^2$.

Tabelle VII.

Gesamtquerschnitt aller bei ϑ und p_o in 1 ccm enthaltenen Molekeln in Quadratcentimetern.

$$Q = \frac{p_o}{2\eta} \left[\frac{0,001\,293 \cdot \pi \cdot 13,596 \cdot 980,8 \cdot (1 + \alpha'(\vartheta + 20))}{\pi^3 \cdot 28,87 \cdot 76 \cdot (1 + \alpha'\vartheta)(1 + \alpha(\vartheta + 20))} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Q in qcm	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	22600	38500 ¹⁾	—	[26500] (30300) (27400)

1) Nach Graham's bei etwa 20° C. angestellten Beobachtungen; s. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. p. 207.

Q in qem	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Aethyl	25300	47400 ¹⁾	(32100) (32600)	31000
Propyl	28300	[30200] (32800) (35400)	32300 32600	31900
Isopropyl	25500	(35500) (34200)	[32800] (33600) (35200)	34700 33200
Butyl	30300	34400 34300	—	33200 33400
Isobutyl	30600 30200	34500 34600	34000 34200	33500 33300 33300
Tert. Butyl	28300	35600 35600	—	—

$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$	31100	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl}_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 32660 \\ 32000 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{matrix}$	32400	$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{ClBr} \end{matrix}$	31000
$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Cl}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$	32320	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_3 \end{matrix}$	32380	$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{matrix}$	30120	CHCl_3	31500
				CHBr_2	30300	CCl_4	34000

In vorstehender Tabelle habe ich diejenigen, ohne Zweifel zu grossen, Werthe, bei welchen der Unterdruck zu gross war, in Klammern () gesetzt, da sie mit den anderen nicht zu vergleichen sind. Daneben habe ich in eckigen Klammern [] als jedenfalls zu kleine Grenzwerthe Zahlen gesetzt, welche unter der Voraussetzung berechnet wurden, dass bei einem dem Mittelwerthe der anderen Beobachtungen sich nähernden Unterdrucke die Transpirationszeit des Moleculargewichtes sich gleich geblieben sein würde. Bei Bromäthyl und Isopropylchlorid habe ich indessen diese Grenzwerthe weggelassen, weil sie viel zu klein ausfielen.

Die Zahlen der Tabelle VII geben die Summen der Querschnitte sämmtlicher in 1 ccm Dampf bei der Temperatur der Siedepunkte enthaltenen Molekeln. Da nun die Anzahl der letzteren bei gleich bleibendem Drucke der absoluten

1) Nach Graham's Beobachtungen.

Temperatur umgekehrt proportional ist¹⁾, so erhalten wir aus den angegebenen Werthen durch Multiplication mit $(1 + \alpha \vartheta)$ die in Tabelle VIII zusammengestellten Summen der Querschnitte einer für alle Stoffe gleichen Anzahl von Molekeln.

Tabelle VIII.

Querschnitte einer gleichen Anzahl Molekeln.

Q_o in gem	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	28180	41320 ²⁾	—	35240 32010
Aethyl	32690	50880 ²⁾	36660 35240	39240
Norm. Propyl . .	36080	38420 41420	40620 41020	43880
Isopropyl	33210	38090 38890	41040 43000	46100 44110
Norm. Butyl . . .	43260	44260 44080	—	49040 49410
Isobutyl	42700 42180	43150 43280	45520 45760	48280 48020 48020
Tert. Butyl . . .	36880	42480 42410	—	—

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ \text{CH}_2 \text{ Cl} \end{array}$	40650	$\begin{array}{c} \text{CH Cl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 39830 \\ 39630 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ \text{CH}_2 \text{ Br} \end{array}$	44790	$\begin{array}{c} \text{CH ClBr} \\ \text{CH}_2 \text{ Br} \end{array}$	49410
$\begin{array}{c} \text{CH Cl}_2 \\ \text{CH}_2 \text{ Cl} \end{array}$	45780	$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	41190	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Br} \\ \text{CH}_2 \text{ Br} \end{array}$	44640	CHCl_3	38540
				CCl_4	43520	CHBr_3	47110

Nach der Tabelle VIII erscheinen die Querschnitte der Molekeln für isomere Körper nicht gleich. Für die Butylverbindungen sind die Querschnitte für die normalen Körper am grössten, die tertiären am kleinsten. Die Isoverbindungen halten die Mitte. Propyl- und Isopropylalkohol, sowie die

1) Wir sehen hier von der Abweichung vom Boyle'schen Gesetze ab, weil diese bei allen untersuchten Stoffen ungefähr die gleiche sein dürfte.

2) Nach Graham's Beobachtungen.

beiden Chloride zeigen das gleiche Verhältniss. Dagegen hat Isopropylbromid einen grösseren Querschnitt als die normale Verbindung. Da aber bei Isopropylbromid die Bruchdifferenz $p_o^2 - p_u^2$ (s. p. 384) erheblich kleiner ist (5570 u. 5290) als für die norm. Verbindung (5720), so fällt der Reibungscoëfficient η in der Rechnung zu klein aus, und es wird daher der Querschnitt zu gross. Es würden sich also diese Verbindungen der oben angeführten Regel fügen. Für die zwei Propyljodide sind aber diese Druckdifferenzen gleich, eine solche Correctur ist daher hier ausgeschlossen. Doch ist der zweite Werth von 46550 nicht sehr verschieden von dem des normalen 46220. Bei den Substitutionsproducten des Aethans haben die symmetrischen Glieder einen grösseren Querschnitt als die unsymmetrischen.

Endlich habe ich in der von Prof. Lothar Meyer¹⁾ angegebenen Weise die relativen Volumina der Molekeln aller untersuchten Stoffe berechnet, das der schwefligen Säure, der Kopp'schen Regel entsprechend, = 43,9 gesetzt. Um mit den früheren vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurden die bisher benutzten Constanten beibehalten, obschon sie wahrscheinlich, wie a. a. O. angegeben, einer Berichtigung bedürfen. Die nach der Kopp'schen Regel berechneten Volumina sind wieder in Klammern beigelegt.

Tabelle IX.

Relatives Molecularvolumen:

$$V = 0,000\ 003 \cdot \left(\frac{M(1 + \alpha \vartheta)}{\eta^2} \right)^{\frac{2}{3}}$$

V	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	(40,8) 28,1	(50,3) 48,2 ²⁾	—	(65,0) 39,3 33,5

1) L. Meyer, Lieb. Ann. Suppl. 5. p. 134. 1867; Wied. Ann. 7. p. 531. 1879 und 13. p. 17. 1881.

2) Nach Graham's bei etwa 20° C. angestellten, mit den meinen nicht unmittelbar vergleichbaren Beobachtungen (s. Lieb. Ann. Suppl. 5. p. 138. 1867). Da Graham's Beobachtungen oberhalb des Siedepunktes ausgeführt wurden, so sollte man kleinere Werthe von V erwarten.

<i>V</i>	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Aethyl	(62,8) 35,1	(72,3) 66,0 ¹⁾	(77,3) 41,8 39,7	(87,0) 46,4
Norm. Propyl . .	(84,8) 44,8	(94,3) 44,8 50,0	(99,3) 48,6 49,2	(109,0) 54,9
Isopropyl	(84,8) 36,0	(94,3) 44,1 45,6	(99,3) 49,4 52,9	(109,0) 58,9 54,8
Norm. Butyl . . .	(106,8) 53,8	(116,3) 55,3 55,1	—	(131,0) 64,7 65,3
Isobutyl	(106,8) 52,3 52,1	(116,3) 53,4 53,6	(121,3) 57,8 58,1	(131,0) 66,7 66,4 66,4
Tert. Butyl . . .	(106,8) 42,2	(116,3) 51,9 51,9	—	—

CH ₂ Cl	(89,6)	CHCl ₂	(89,6)	CH ₂ Cl	(94,6)	CHClBr	(116,9)
CH ₂ Cl	49,0	CH ₃	47,8 46,9	CH ₂ Br	56,7	CH ₂ Br	65,4
CHCl ₂	(106,9)	CH ₃	(106,9)	CH ₂ Br	(99,6)	CCl ₃	(84,9)
CH ₂ Cl	58,4	CCl ₃	50,0	CH ₂ Br	58,0	H	43,6
				CCl ₄	(102,2) 54,3	CHBr ₃	(99,9) 61,3

Die aus der Reibung berechneten Volumina sind ungefähr halb so gross, als die nach der Kopp'schen Regel abgeleiteten. Zur besseren Uebersicht habe ich in Tabelle X noch die Quotienten V_R/V_K des aus der Reibung und des nach der Kopp'schen Regel hergestellten Volumens zusammengestellt.

1) Nach Graham's bei etwa 20° C. angestellten, mit den meinen nicht unmittelbar vergleichbaren Beobachtungen (s. Lieb. Ann. Suppl. 5. p. 138. 1867). Da Graham's Beobachtungen oberhalb des Siedepunktes ausgeführt wurden, so sollte man kleinere Werthe von *V* erwarten.

Tabelle X.

$\frac{V_R}{V_K}$	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	0,69	—	—	0,60 0,52
Aethyl	0,56	—	0,54 0,51	0,53
Propyl	0,54	0,48 0,53	0,49 0,50	0,55
Isopropyl	0,43	0,47 0,48	0,50 0,53	0,58 0,55
Norm. Butyl	0,53	0,48 0,48	—	0,50 0,50
Isobutyl	0,52 0,52	0,46 0,46	0,48 0,48	0,51 0,51
Tert. Butyl	0,39	0,45 0,45	—	—

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	0,55	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,53 0,53	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	0,60	$\begin{array}{c} \text{CHClBr} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	0,56
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$	0,58	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	0,50	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	0,58	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_3 \\ \text{CHCl}_3 \end{array}$	0,51
				CCl_4	0,54	CHBr_3	0,62

Für die Alkoholderivate ergibt sich das merkwürdige Resultat, dass mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Quotient V_R/V_K kleiner wird, bei den Alkoholen nimmt er von 0,69 bis 0,39 ab, wenn man den Werth für Dimethylcarbinol 0,43 nicht berücksichtigt.¹⁾ Für einige Stoffe ist die Differenz nicht gross, aber immer noch auffallend genug. Für die Substitutionsproducte des Aethans ergibt sich keine einfache Beziehung. Das Mittel dieser sämtlichen Quotienten ist = 0,50; es ist dieser Werth etwas grösser als der für die Ester gefundene 0,47, aber kleiner als der für Benzol = 0,56. Da aber für die niedrig siedenden Stoffe, wie z. B. Jodmethyl durch den zu grossen Unterdruck η zu klein, folglich V_R zu gross gefunden wurde, so sind die entsprechenden, ebenfalls zu gross gefundenen Werthe des Quotienten von der Berechnung des

1) Vergl. p. 385.

Mittels auszuschliessen, wodurch dieses sich noch etwas mehr der für die Ester berechneten Zahl nähert.

Meine Beobachtungen bestätigen also die bisherige Erfahrung, dass die aus der Reibung berechneten Molecularvolumina der Dämpfe unter einander nahezu in demselben Verhältnisse stehen wie die nach Kopp's Regel berechneten Volumina der tropfbaren Flüssigkeiten.

Zum Schlusse möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Lothar Meyer für die freundliche Beihülfe und für das grosse Interesse, mit welchem er stets dieser Arbeit gefolgt ist, meinen Dank sagen.

Tübingen, März 1882.

II. *Ueber Transpiration von Dämpfen;* *von Lothar Meyer.*

(IV. Abhandlung.)

Die Ergebnisse der vorstehenden Abhandlung erlauben, unsere bisherigen Schlussfolgerungen etwas weiter auszudehnen.

Sie bestätigen zunächst die in der zweiten Abhandlung¹⁾ gemachte Wahrnehmung, dass homologe Verbindungen auch bei sehr verschiedenem Moleculargewichte meist nahezu die gleiche Reibungsconstante besitzen. Sehen wir von den Verbindungen, welche nur 1 C im Moleculargewichte enthalten, und von einigen anderen Abweichungen ab, von denen bisher noch nicht festgestellt wurde, ob sie von Zufälligkeiten herühren, so haben wir als ungefähre Mittelwerthe:

für Alkohole	$C_nH_{2n+2}O$	$\eta = 0,000\ 142$
„ Chloride	$C_nH_{2n+1}Cl$	$\eta = 0,000\ 150$
„ Ester	$C_nH_{2n}O_2$	$\eta = 0,000\ 155$
„ Bromide	$C_nH_{2n+1}Br$	$\eta = 0,000\ 182$
„ Jodide	$C_nH_{2n+1}J$	$\eta = 0,000\ 210$

Doch dürfen wir nicht übersehen, dass die für einzelne Verbindungen gefundenen Werthe der Constante zum Theil

1) L. Meyer u. O. Schumann, Wied. Ann. **13**, p. 11. 1881.