

Es ist somit genügend erwiesen, dass wir in diesem von jedem grossen Spiritusdestillateur leicht zu erhaltenden Producte eine reiche Quelle für den bis jetzt immer nur in geringen Quantitäten untersuchten Propylalkohol und noch bei Weitem mehr für die Darstellung des Isobutylalkohols besitzen.

## 22. Aug. Horstmann: Ueber die Dampfdichte der Essigsäure.

(Eingegangen am 21. Januar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer früheren Mittheilung an die Chem. Gesellschaft\*) machte ich darauf aufmerksam, dass bei Körpern mit abnormer Dampfdichte das Verhalten bei geringem Druck und niedriger Temperatur unter Umständen Aufschluss geben könne über die Ursache der Anomalie.

Der Essigsäuredampf ist in dieser Richtung noch nicht genügend untersucht, und es dürften deshalb nachstehende Beobachtungen von Interesse sein.

Ich versuchte die Dichte des gesättigten Essigsäuredampfes zu bestimmen, indem ich das Gewicht der Essigsäure ermittelte, welches von einem gegebenen Volum eines permanenten Gases bei bestimmter Temperatur aufgenommen werden kann. Sei  $V_0$  das Volum des Gases bei  $0^\circ$  und 760<sup>mm</sup> Druck. Bei der Temperatur  $t^\circ$  und dem Barometerstand  $P$  wird dieses Volum, nachdem sich das Gas mit dem Dampfe von der Spannung  $p$  gesättigt hat, nach bekannten Formeln:

$$V = V_0 \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{(P - p)};$$

$V$  ist zugleich das Volum des aufgenommenen Dampfes bei  $t^\circ$  unter dem Partialdruck  $p$ . Das Gewicht dieses Dampfes wird daher, wenn  $d$  seine Dichte bedeutet,

$$G = V \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{p}{760} \cdot 0,001293 \cdot d; \text{ oder}$$

$$G = V_0 \frac{p}{P - p} \cdot 0,001293 \cdot d; \text{ woraus sich}$$

$$d = \frac{G \cdot (P - p)}{V_0 \cdot p \cdot 0,001293} \text{ ergibt.}$$

Es ist dabei freilich, im Widerspruch mit Hrn. Wichelhaus\*\*), vorausgesetzt, dass das Gas die Flüssigkeit nicht als solche auflösen kann. Ich glaube diese Voraussetzung machen zu dürfen, weil die obigen Formeln durch Regnault an mehreren Körpern geprüft und bestätigt worden sind.\*\*\*) Es fand sich  $G$  stets etwas kleiner als der

\*) Diese Berichte II. 299.

\*\*) Diese Berichte II. 302.

\*\*\*) Mém. de l'Acad. XXVI. 700 ff.

berechnete Werth, weil die Spannkraft in den Gasen sich stets etwas kleiner ergibt als im leeren Raum. \*)

Niemals aber deutete ein zu grosser Werth von  $G$  auf eine Auflösung der Flüssigkeit in dem Gase. Ueberhaupt sehe ich bis jetzt nirgends thatsächliche Anhaltspunkte, welche die Annahme einer Auflösung fester oder flüssiger Körper in Gasen und Dämpfen nöthig machten oder auch nur dazu berechtigten, während ich andererseits die theoretischen Bedenken gegen jene Annahme, welche schon *Nau- mann* \*\*) hervorgehoben, sehr beachtenswerth finde.

Ueber die Ausführung meiner Versuche, von welchen detaillirtere Beschreibung an einem andern Orte folgt, sei hier Folgendes bemerkt: Ein gemessenes Volum trockener Luft strich zuerst durch ein Kölbchen mit Essigsäure, deren Temperatur etwas höher gehalten wurde, als die eigentliche Versuchstemperatur, dann durch eine längere Röhre über Glasperlen, die mit Essigsäure benetzt waren. Die Röhre lag in einem grossen Wasserbade mit mehrfachen Wänden, dessen Temperatur leicht geregelt und constant gehalten werden konnte.

Die Temperatur des Gasstromes wurde gemessen an der Stelle, wo derselbe, noch innerhalb des Bades, in den Absorptions-Apparat übertrat. In dem letzteren wurde die Essigsäure durch Kalilauge weggenommen. Wasserdämpfe aus der Kalilauge wurden durch Chlorcalcium zurückgehalten. Ich überzeugte mich durch geeignete Controlversuche, namentlich mit Wasser, dass der Apparat seinem Zweck entsprach, und dass der Gasstrom bei der angewendeten Geschwindigkeit vollständig mit Dampf gesättigt in die Absorptionsgefässe gelangte.

Bei der Berechnung der Versuche sind die Spannkraftbestimmungen von *Landolt* \*\*\*) zu Grunde gelegt. Diéselben beziehen sich streng genommen auf den luftleeren Raum und gelten schwerlich genau für meine Essigsäure in Luft. Einige Versuche für Temperaturen zwischen  $30^0$ — $60^0$ , so genau als meine Mittel erlauben, haben jedoch gezeigt, dass die Abweichungen nicht bedeutend sein können.

Die Tabelle (s. umstehend) enthält die gefundenen Zahlen.

Es zeigt sich somit, dass für einen Druck von  $20^{\text{mm}}$  etwa die Essigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur nahezu die normale Dichte hat ( $= 2,08$ ). Dass sich in einigen Fällen noch niedrigere Werthe ergeben haben, hängt mit der erwähnten Unsicherheit über die Spannkräfte zusammen. Unter  $17^0$  wurden die Versuche meist durch Festwerden der Säure vereitelt, und über  $60^0$  konnte die Temperatur nicht genügend constant gehalten werden. Für den Siedepunkt ( $120^0$ ) habe ich aus früheren Versuchen †) die Dichte des gesättigten Essigsäure-

\*) Mém. de l'Acad. XXVI. 679 ff.

\*\*) Diese Berichte II. 348.

\*\*\*) Ann. Chem. u. Pharm. VI. Suppl. Bd. 157.

†) Ann. Chem. u. Pharm. VI. Suppl. Bd. 66.

dampfes zu 3,3 etwa berechnet. Ueber 60° scheint dieselbe daher nicht mehr beträchtlich zu steigen.

Ich betrachte die mitgetheilten Resultate als ein Argument für die Ansicht, dass die abnorme Dampfdichte der Essigsäure nicht durch die Bildung von Molecülgruppen bedingt ist. Der Dampf gehorcht nicht dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze, weil die Anziehungen zwischen den einzelnen Gasmolecülen nicht klein genug sind.

Dichte des gesättigten Essigsäuredampfes.

Temp.	Spannkraft	Dichte.	Temp.	Spannkraft	Dichte.
12°,4	13,5 <sup>mm</sup>	1,89	27°,6	26,5 <sup>mm</sup>	2,46
12°,7	13,7	1,96	33°,3	33,4	2,58
14°,7	15,1	1,78	38°,5	41,5	2,72
15°,6	15,6	1,98	38°,5	41,5	2,79
17°,4	16,8	2,09	44°,6	53,1	2,75
20°,2	19,0	2,28	48°,7	63,0	2,98
21°,5	20,4	2,24	51°,1	69,0	3,16
22°,6	21,2	2,29	59°,9	97,0	3,12
25°,0	23,5	2,42	62°,9	109,2	3,11
26°,5	25,0	2,32	63°,1	100,0	3,19

Heidelberg, Januar 1870.

### 23. Dr. V. Wartha: Ueber starren Schwefelkohlenstoff.

(Eingegangen am 23. Jan., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Es gelingt bekanntlich nicht, eine bestimmte Menge flüssiger Kohlensäure durch Abkühlung in den starren Zustand überzuführen, während es keine Schwierigkeiten macht, durch möglichst rasche Verdampfung dieser Flüssigkeit einen Theil derselben als erstarrten Dampf, als Schnee, zu erhalten, wobei sich dann die bekannte Anomalie zeigt, dass der Siedepunkt der Kohlensäure bedeutend niedriger liegt, als ihr Schmelzpunkt. Es war zu hoffen, dass der analog constituirte Schwefelkohlenstoff jene Eigenthümlichkeit in noch höherem Maasse zeigen werden als die Kohlensäure, da ja derselbe bei gewöhnlicher Temperatur schon flüssig ist, und erst bei  $+ 47^{\circ}$  C siedet; auch ist derselbe gerade deshalb dem Experiment zugänglicher als die Kohlensäure, deren Flüssigmachung mit grosser Mühe und Zeitverlust verbunden ist. In der That gelingt es auf höchst einfache Art, nachzuweisen, dass der Schwefelkohlenstoff ganz dieselben Aggregationsphänomene zeigt, wie die Kohlensäure, und es ist nur erstaunlich, dass dieselben nicht schon früher von den Physikern und den Chemikern, die sich mit dem Schwefelkohlenstoff beschäftigt haben, beob-