

Tabelle 31.

$$\vartheta = 54\frac{3}{4}^{\circ}.$$

Ring-Nr.	$\frac{p_n}{p_{25}}$	$\frac{\sqrt{n}}{\sqrt{25}}$	Differenz	Ring-Nr.	$\frac{p_n}{p_{25}}$	$\frac{\sqrt{n}}{\sqrt{25}}$	Differenz
1	0,197	0,200	-0,003	35	1,181	1,183	-0,002
2	0,281	0,283		40	1,262	1,265	3
3	0,343	0,346		45	1,338	1,342	4
4	0,396	0,400		50	1,411	1,414	3
5	0,445	0,447		55	1,480	1,483	3
10	0,634	0,632	+	60	1,546	1,549	3
15	0,775	0,775	0	65	1,607	1,612	5
20	0,895	0,894	1	70	1,669	1,673	4
25	1,000	1,000	0	75	1,728	1,732	4
30	1,093	1,095	-				

Für jeden der beiden Einfallswinkel stimmen die beiden fraglichen Zahlenreihen so gut überein, dass der auf p. 38 ausgesprochene Satz dadurch seine volle Bestätigung findet.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

II. Ueber Dampfspannung homologer Ester; von Otto Schumann.

Gelegentlich der von Prof. Lothar Meyer und mir ausgeführten Beobachtungen über die Transpiration homologer Ester habe ich letztere zu Tensionsbestimmungen benutzt. Die Ester sind sämtlich aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und durch das freundliche Entgegenkommen der Herren Dr. Bannow und Dr. Kraemer zum grössten Theil in einer allen Ansprüchen genügenden Qualität geliefert worden. Zur weitem Reinigung wurden dieselben zunächst auf ihre Neutralität geprüft und zu denjenigen, welche eine saure Reaction ergaben, eine höchst concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali zugesetzt und öfter durchgeschüttelt. Nach einigen Tagen war die saure Reaction verschwunden; die Ester wurden filtrirt und nun mit den anderen gleich behandelt. Nachdem die Ester 2—3 Tage unter häufigem Umschütteln mit vollkommen entwässertem kohlensauren Kali in Berührung gewesen, wurden sie filtrirt und mit entwässertem Kupfervitriol versetzt, mit welchem sie unter oft wiederholtem Schütteln 8—14 Tage

stehen blieben. Diese Behandlung mit entwässertem Kupfervitriol und nachheriges Filtriren wurde so oft wiederholt, bis der Vitriol vollkommen farblos blieb. Die so entwässerten Ester wurden dann mit Benutzung des Linnemann'schen Destilliraufsatzes¹⁾ mit Rücklaufrohr der fractionirten Destillation unterworfen. Durchschnittlich bedurfte es einer 5—6-maligen Fractionirung, um ein genügend reines Product zu erhalten. Die von Kahlbaum bezogenen Mengen betrugen entweder 300 oder 500 g. Im Durchschnitt erhielt ich davon etwa $\frac{1}{2}$ als nahezu constant siedendes Product.

Zur Bestimmung des Siedepunktes wurde von den erhaltenen reinen Fractionen stets noch erst etwa $\frac{1}{2}$ abdestillirt und der Rest dann in einem später noch näher zu beschreibenden Apparate mit Thermometer ganz im Dampf destillirt bei Drucken etwas über und unter 760 mm und durch Interpolation der Siedepunkt für 760 mm berechnet. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Ester		Quantität reinen Esters in cem.	Temperatur- Steigerung während des Ueberganges	Siedepunkt bei 760 mm
Ameisensäure-	Methyl . . .	150	0,0	32,3
	Aethyl . . .	60	0,2	54,4
	Propyl . . .	150	0,3	81,0
	Isobutyl . . .	60	0,4	97,9
	Amyl . . .	150	0,2	123,3
Essigsäure-	Methyl . . .	60	0,5	57,5
	Aethyl . . .	200	0,2	77,1 (77,0)
	Propyl . . .	150	0,4	100,8 (101,9)
	Isobutyl . . .	150	0,2	116,3
Propionsäure-	Methyl . . .	80	0,5	79,9
	Aethyl . . .	150	0,6	98,3 (98,8)
	Propyl . . .	100	0,5	122,2 (122,4)
	Isobutyl . . .	60	0,3	136,8
Normal Buttersäure-	Amyl . . .	60	0,5	160,2
	Methyl . . .	150	0,5	102,3
	Aethyl . . .	70	0,5	119,9 (121,1)
	Propyl . . .	70	0,5	142,7 (143,4)
	Isobutyl . . .	200	0,7	156,9
	Amyl . . .	100	0,5	178,6

1) Linnemann, Lieb. Ann. 160. p. 195. 1869.

Ester		Quantität reinen Esters in ccm.	Temperatur- Steigerung während des Ueberganges	Siedepunkt bei 760 mm
Isobuttersäure-	Methyl . . .	100	0,2	92,3
	Aethyl . . .	150	0,3	110,1
	Propyl . . .	80	0,5	133,9
	Isobutyl . . .	100	0,1	146,6
	Amyl . . .	150	0,5	168,8
Valeriansäure-	Methyl . . .	70	0,2	116,7
	Aethyl . . .	70	0,2	134,3
	Propyl . . .	70	0,5	155,9
	Isobutyl . . .	200	0,4	168,7

In Parenthese habe ich neben meinen Siedepunktsbeobachtungen die von Linnemann¹⁾ gefundenen Werthe angegeben. Er findet fast durchgängig höhere Siedepunkte, als ich, was in der Reinigungsmethode seinen Grund haben könnte. Da er ein viel schärfer Wasser entziehendes Mittel, Phosphorpentoxyd, anwendet, so werden seine Ester vielleicht wasserfreier gewesen sein, als die meinigen. Ich habe aber trotzdem dies Mittel nicht angewendet, weil ich fand, dass dasselbe auch zersetzend auf die Ester einwirkt, da ein schon gut siedender Ester nach der Behandlung damit in weiteren Grenzen siedete als vorher. Es kann mithin auch der von Linnemann höher gefundene Siedepunkt eine Folge dieser zersetzenden Wirkung des Phosphorpentoxydes gewesen sein.²⁾ Ich arbeitete überdies mit so grossen, die Linnemann'schen weit übersteigenden Quantitäten, dass die darin möglicherweise noch enthaltenen Spuren von Wasser sicherlich mit den ersten Fractionen herüber gegangen sind, die jedesmal vollständig entfernt und zu weiteren Fractionirungen nicht mehr benutzt wurden. Ich gebe hier eine Zusammenstellung der Siedepunkte der normalen Fettsäureester mit Benutzung der von Linnemann für normale Butylester gefundenen Zahlen:

1) Linnemann, Lieb. Ann. 160. p. 195. 1869; 161. p. 30. 1870.

2) Später ist auch von Schoop, Dissertation über die Aenderung der Dampfdichten bei variablem Druck und variabler Temperatur, Tübingen 1880, p. 46. eine starke Bräunung des Esters bei Behandlung mit P_2O_5 beobachtet worden.

	Ameisens.		Essigs.		Propions.		Butters.
Methyl	32,3	25,2	57,5	22,4	79,9	22,4	102,3
	22,1	+3,1	19,6	+2,8	18,4	+4,0	17,6
Aethyl	54,4	22,7	77,1	21,2	98,3	21,6	119,9
	26,6	-3,9	23,7	-2,5	23,9	-2,3	22,8
Propyl	81,0	19,8	100,8	21,4	122,2	20,5	142,7
	—	—	23,5	-2,1	23,8	-3,3	23,1
Butyl	—	—	124,3	21,7	146,0	18,8	164,8

Die einem Unterschiede des Moleculargewichtes von CH_2 entsprechenden Siedepunktsdifferenzen sind nicht unerheblich verschieden. Besonders auffallend ist, dass bald die Vergrösserung des Alkohols und bald die des Säureradicals einen grösseren Einfluss auf den Siedepunkt ausübt. Es hängt dies zusammen mit der schon von Linnemann nachgewiesenen Verschiedenheit der Siedepunkte isomerer Ester. Ihre Siedepunktsdifferenzen sind in vorstehender Tabelle in Cursivschrift angegeben und zeigen, dass in jeder Reihe der isomeren Ester die Siedepunkte von beiden Seiten gegen den Aethylester hin fallen, sodass unter allen Isomeren stets der Aethylester den niedrigsten Siedepunkt hat und der jedes andern ihm isomeren Esters um so höher liegt, je mehr er in seiner Zusammensetzung vom Aethylester abweicht. Die Differenz CH_2 bewirkt eine um so grössere Steigerung des Siedepunktes, je weiter durch sie die Zusammensetzung des Esters sich von der des Aethylesters entfernt.

Bei gleichem Kohlenstoffgehalt liegt also vom Aethylester ab der Siedepunkt um so höher, je grösser das Alkoholradical ist. Die Methylester haben dagegen ungefähr den gleichen Siedepunkt, wie die Propylester.

Die Ester der Isobuttersäure mit normalen Alkoholen zeigen für eine Zunahme des Alkoholradicals um CH_2 eine etwas grössere Siedepunktsdifferenz, als die der normalen Säure, sodass mit steigendem Kohlenstoffgehalte der Unterschied zwischen den Siedepunkten der isomeren Ester abnimmt:

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Normale Buttersäure	102,3	119,9	142,7	156,9	178,6
	10,0	9,8	8,8	10,3	9,8
Isobuttersäure	92,3	110,1	133,9	146,6	168,8

Derselbe wächst aber wieder, wenn ein Isoalkoholradical eintritt, um dann ebenfalls mit steigendem Kohlenstoffgehalte wieder abzunehmen.

Der zur Bestimmung der Dampfspannungen bei veränderlichem Drucke benutzte Apparat ist in seinen wesentlichen Theilen schon von W. Städel und E. Hahn¹⁾ beschrieben worden. Ich beschränke mich daher hier auf die Angabe einiger Verbesserungen, welche dieser im hiesigen Laboratorium vielfach benutzte Apparat seither erfahren hat. Das als Regulator dienende, zum grössten Theile mit Quecksilber gefüllte Rohr *R* (Fig. 13, Taf. I)²⁾ ist nicht mehr durch einen Kautschukschlauch (a. a. O. Taf. I, Fig. 1, *A*) sondern durch zwei hahnartig ineinander geschliffene Messingkegel *A* und *B* (Fig. 13, Taf. I) mit den übrigen Theilen des Apparates verbunden. Von diesen ist *B* in das Brett *F* fest eingelegt. In den innern Kegel *A* ist das Messingrohr *b* eingeschraubt und in dieses das mit *R* durch einen dickwandigen kurzen Gummischlauch *G* verbundene Glasrohr *a* eingekittet. Dieses Rohr mündet in eine Bohrung des innern Kegels *A*, die sich etwa in der Mitte desselben nach aussen öffnet; an dieser Stelle ist innerhalb des äussern Hohlkegels *B* ein Hohlring *c* eingeschnitten, der mittelst einer seitlichen Bohrung die Verbindung mit dem Manometer *M* und den anderen Theilen des Apparates herstellt. Die beiden Kegel können mittelst einer Schraube *D* beliebig fest ineinander gepresst und durch eine Klemme *C* in jeder beliebigen Stellung festgestellt werden. Der Regulator ist auf einem Brette *E* befestigt, welches an den innern Kegel angeschraubt ist. Da es öfter vorkam, dass beim Wechseln von Unterdruck in Ueberdruck das in den Röhren *f* und *g* enthaltene Quecksilber herausgeschleudert wurde, so sind an beide Enden des Regulators Erweiterungen angesetzt worden. In diese hinein ragt dann hakenförmig nach oben umgebogen einerseits die in die äussere Luft, andererseits die in den innern Kegel führende Verbindungsröhre *h h*. So gelangt das etwa aus *f*

1) Städel u. Hahn, Lieb. Ann. 195. p. 218. Abbild. Taf. I. 1878.

2) Der auf Taf. I liegend gezeichnete Apparat sollte entsprechend der Schrift aufrecht stehen. Die Red.

und *g* ausgeworfene Quecksilber nur in die Ansätze *HH*, aus denen es bei dem nächsten Wenden wieder in den mittleren Quecksilberbehälter zurückgedrückt wird.

Der Unterdruck wurde durch eine *Arzberger-Zulkowski'sche* Luftpumpe erzeugt, zwischen welche und dem Apparat eine leere Sicherheitsflache eingeschaltet war. Der Ueberdruck wurde hergestellt durch einen Kohlensäureentwicklungsapparat. Derselbe bestand aus einem mit verdünnter Salzsäure gefüllten Tropftrichter, der in eine mit Kalkspathstücken gefüllte *Woulff'sche* Flasche luftdicht eingesetzt war. Der zweite Hals der Flasche war mit dem obern Theile des Tropftrichters verbunden, aus dem noch ein zweiter, zum Eingiessen der Säure bestimmter, mit einem Hahne versehener Trichter ragte. Aus dem dritten Halse gingen zwei Röhren, eine zum Abführen der gebildeten Kohlensäure, der zweite diente zum Ablassen der Chlorkalciumlösung. Es lässt sich mit diesem Apparate eine sehr constante und gleichmässige Entwicklung erzielen.

Der Destillationsapparat (Taf. I, Fig. 14) selbst bestand aus einem kleinen Destillationskölbchen *A* und einer auf dieses mittelst eines Korkes aufgesetzten weiten Glasröhre *B*, deren oberes Ende durch ein seitliches Ansatzrohr *e* mit einem Rückflusskühler *D* verbunden war, der zum Druckregulator führte. In dem weitem Rohre befand sich noch ein zweites engeres *E*, welches in das erstere lose eingesetzt war und auf einer Verjüngung des äussern aufstand. An der Stelle, an welcher sich das Ansatzrohr *e* am weitem befand, war in das engere ein Loch *F* geblasen. Beide Röhren waren an ihrem oberen Ende luftdicht mit Kork und Kautschukschlauch verbunden. In das engere Rohr wurde nun das Thermometer *G* eingesetzt. Durch diese ganze Einrichtung wurde erreicht, dass das Thermometer vor Abkühlung sowohl durch die äussere Luft, als die zurückfliessende kalte Flüssigkeit vollkommen geschützt war. Ausserdem befand sich das Thermometer ganz im Dampf, es brauchte also nicht die höchst unsichere Correction für den nicht erwärmten Quecksilberfaden angebracht zu werden. Damit auch der schwere Dampf der hoch siedenden Ester das Ther-

mometer ohne Condensation vollständig umspülen konnte, war der ganze Apparat zur Seite geneigt und in gleiche Richtung mit dem Kühler gebracht.

Für niedere Temperaturen wurde ein anderer Apparat angewendet, bestehend aus zwei Barometerröhren, die von einer weitem mit warmem und kaltem Wasser zu füllenden und mit einem Rührer versehenen Röhre umgeben waren. Beide Röhren sind in ganz gleichmässiger Weise gereinigt und mit Quecksilber gefüllt worden, dann umgedreht und unter Quecksilber geöffnet. In die eine der beiden Röhren liess ich dann etwas Ester aufsteigen und mass bei verschiedenen Temperaturen den Druckunterschied in beiden Röhren mittelst eines Kathetometers.

Für noch tiefere Temperaturen, bei denen ich mit Kältemischungen operiren musste, wendete ich ein oben ausgezogenes, zweimal rechtwinklig umgebogenes und am Ende wieder sich stark erweiterndes Barometerrohr an. Das Rohr wurde gut gereinigt und getrocknet in trockenes Quecksilber gestellt und durch ein am obern Ende befindliches Ansatzstück mit der Hüfner'schen Quecksilberluftpumpe ausgepumpt und abgeschmolzen. Nach dem Einfüllen des Esters kühlte ich den umgebogenen erweiterten Theil mittelst Kältemischung ab und mass mit Berücksichtigung der Aenderungen des Barometerstandes den Druckunterschied zwischen dem anfänglichen Stande des Quecksilbers und dem nach dem Einfüllen des Esters.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Beobachtungen zusammengestellt. *E* bezeichnet die Spannung in mm Quecksilber von 0° C, *T* die Temperatur in C°. des Quecksilberthermometers.

Nr. 23. Ameisensäure-Methylester

<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>
54	-23,9	192	0,0	437	18,4	730	31,0	1236	45,6
58	23,3	197	+0,4	474	20,2	837	34,7	1327	47,9
91	15,6	244	5,1	501	21,4	950	38,2	1414	49,8
143	6,5	289	8,9	548	23,6	1043	40,9		
169	2,3	352	13,1	592	25,7	1133	43,2		

Nr. 22. Ameisensäure - Aethylester.

<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>
40	— 9,5	256	26,2	477	41,5	814	56,4	1243	69,0
81	+ 1,2	291	29,6	541	44,9	961	61,2	1408	73,0
121	9,5	342	33,2	638	49,4	1124	65,9		
206	20,9	419	38,2	730	53,1				

Nr. 20. Ameisensäure - Propylester.

38	9,0	121	33,4	282	53,9	730	79,9	1192	95,3
41	11,9	148	37,8	312	56,7	796	82,5	1298	98,2
61	20,0	175	41,6	437	64,9	905	86,3	1412	101,1
78	24,7	201	45,1	580	72,9	1027	90,4		
101	29,2	240	49,5	652	76,2	1097	92,5		

Nr. 17. Ameisensäure - Isobutylester.

51	29,8	138	50,6	336	73,0	594	89,9	1067	109,0
64	33,5	169	55,3	392	77,2	654	93,1	1178	112,3
76	37,8	203	59,6	448	80,9	733	96,3	1279	115,1
88	40,4	236	63,5	491	83,9	863	102,1	1396	118,5
104	44,3	286	68,5	548	87,2	958	105,8		

Nr. 1. Ameisensäure - Amylester.

12	21,0	178	80,1	397	102,3	664	118,8	885	128,7
22	31,3	221	85,9	426	104,5	685	119,8	923	130,1
39	41,8	238	87,9	445	105,8	697	120,2	960	131,7
50	49,0	256	89,8	482	108,2	726	121,8	986	132,8
63	54,9	286	93,0	506	109,7	748	122,8	1025	134,1
102	66,0	318	95,8	523	110,9	764	123,5	1067	135,5
127	71,8	321	96,2	569	113,8	794	124,9	1105	136,9
140	74,0	350	98,7	589	114,9	818	125,9	1209	140,5
160	77,6	368	100,0	627	117,0	851	127,2		

Nr. 21. Essigsäure - Methylester.

27	— 9,5	183	21,7	364	37,4	532	48,7	946	63,3
57	0,0	204	24,2	407	40,2	630	51,8	1088	67,7
95	+ 8,8	280	31,2	465	43,6	730	56,2	1237	71,4
159	18,9	323	34,7	503	45,7	847	60,1	1404	75,4

Nr. 19. Essigsäure - Aethylester.

53	13,0	158	36,2	318	52,9	665	72,9	1117	89,2
73	20,1	177	38,9	371	56,7	729	75,7	1208	91,8
81	22,0	202	42,1	422	60,3	772	77,7	1292	94,0
123	30,6	233	45,2	545	67,3	849	80,2	1347	95,5
139	33,3	266	48,3	605	70,3	1051	87,2	1403	97,0

Nr. 16. Essigsäure - Propylester.

31	21,0	104	47,6	277	71,4	552	90,8	1069	112,3
47	28,8	126	52,0	322	75,4	649	95,7	1138	114,3
65	37,1	175	59,9	372	79,3	733	99,7	1230	117,3
74	39,8	215	64,7	436	83,8	851	104,6	1317	119,8
87	43,7	240	67,8	493	87,3	956	108,3	1391	121,9

Nr. 2. Essigsäure-Isobutylester.

<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>
17	21,8	114	62,9	349	92,1	630	110,2	1036	127,2
33	36,8	125	64,8	406	96,6	737	115,1	1108	129,4
67	50,6	150	69,3	433	98,3	780	117,1	1167	131,5
78	54,2	196	75,9	477	101,2	842	119,9	1275	134,6
87	56,7	221	79,2	513	103,3	905	122,1	1313	135,9
102	60,2	275	85,3	570	106,6	975	125,0	1364	137,4

Nr. 18. Propionsäure-Methylester.

54	4,5	141	35,5	318	55,0	550	70,0	1052	89,9
58	17,1	161	38,5	377	59,4	633	74,3	1159	93,1
77	23,4	182	41,2	439	63,7	733	78,4	1275	96,3
82	24,9	216	45,6	496	67,1	824	82,0	1398	99,7
125	33,2	260	50,0						

Nr. 15. Propionsäure-Aethylester.

39	26,0	117	47,7	283	70,0	522	86,7	954	105,7
52	31,5	138	51,2	323	73,2	597	90,6	1066	109,6
66	35,4	158	54,7	361	76,2	668	94,2	1178	113,1
77	38,8	183	58,3	402	79,0	734	97,2	1250	115,3
89	41,9	207	61,8	461	83,0	812	100,5	1331	117,9
97	43,5	243	65,9						

Nr. 3. Propionsäure-Propylester.

57	52,9	149	74,2	327	95,5	676	118,2	1049	133,4
74	58,1	174	78,5	372	99,3	730	120,9	1131	136,2
85	61,3	202	82,2	411	102,3	792	123,5	1247	140,1
98	64,7	231	86,0	460	105,7	858	126,4	1357	143,3
114	67,7	262	89,0	529	110,1	935	129,3	1401	144,9
129	70,7	294	92,1	588	113,5				

Nr. 6. Propionsäure-Isobutylester.

52	65,8	170	90,7	383	113,9	732	135,3	1159	152,5
60	68,2	198	94,4	441	118,0	810	139,0	1255	155,7
70	71,8	229	98,7	589	128,0	900	142,9	1341	158,2
96	76,8	271	103,6	656	131,5	1059	149,0	1401	160,0
109	80,0	317	108,2						

Nr. 8. Propionsäure-Amylester.

4	21,8	72	89,3	158	109,6	399	137,5	819	163,2
6	36,8	85	93,3	184	113,9	456	142,4	1062	173,2
12	50,4	89	93,7	219	119,2	512	146,3	1208	178,4
29	69,5	96	96,5	262	124,8	582	150,5	1310	181,6
47	79,2	106	99,1	301	128,8	648	154,5		
60	85,2	128	103,8	344	133,0	732	158,9		

Nr. 13. Buttersäure-Methylester.

81,6	43,0	258	70,3	423	84,2	732	100,8	1140	116,1
105	47,3	281	73,0	467	87,3	743	101,6	1256	119,7
127	52,1	327	77,0	509	89,6	807	104,4	1350	122,3
141	55,4	347	78,4	543	91,7	913	108,5	1390	123,4
192	63,0	376	81,0	590	94,2	944	109,6		
225	66,9	398	82,3	673	98,3	1044	113,1		

Nr. 4. Buttersäure-Aethylester.

<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>
39	42,0	99	62,4	234	83,8	485	105,2	894	125,4
46	45,3	125	67,6	267	87,2	540	108,8	961	127,9
50	46,4	161	73,7	290	89,8	612	112,4	1098	132,8
59	49,8	173	75,4	316	92,1	676	115,5	1202	136,2
69	53,3	193	78,2	346	95,1	729	118,2	1361	140,9
82	58,0	216	81,2	430	101,3	806	121,7	1406	142,3

Nr. 9. Buttersäure-Propylester.

34	57,0	144	91,5	363	117,8	577	133,1	1086	156,1
51	66,0	180	97,9	414	122,2	643	136,6	1185	159,6
61	71,0	205	101,9	464	125,7	729	141,0	1208	160,2
75	76,1	243	106,9	514	129,1	827	145,7		
89	79,9	299	112,4	524	129,6	909	149,3		
115	85,4	330	115,2	535	130,4	996	152,8		

Nr. 7. Buttersäure-Isobutylester.

46	74,3	150	103,4	435	137,6	730	155,5	1172	173,5
65	83,6	233	117,3	492	141,3	842	160,7	1222	175,4
90	92,6	284	123,8	556	145,9	931	164,7	1292	177,4
116	98,2	356	130,5	626	149,8	1058	169,7		

Nr. 12. Buttersäure-Amylester.

47	92,6	117	117,0	317	147,8	562	167,2	1033	190,9
57	97,5	142	123,2	357	151,4	617	170,4	1216	198,1
65	102,0	202	133,2	390	154,5	732	177,0	1394	204,3
78	107,2	241	138,7	447	159,2	820	181,7		
95	111,9	277	143,4	499	163,0	924	186,5		

Nr. 24. Isobuttersäure-Methylester.

48	23,0	130	44,6	306	65,6	592	84,4	1137	105,9
56	26,0	150	47,5	348	69,3	658	87,6	1242	108,7
75	32,3	172	51,1	387	72,3	784	91,0	1316	111,1
94	37,5	221	57,3	445	76,1	946	99,7	1370	112,7
113	41,6	264	61,9	520	80,6	1035	102,5		

Nr. 25. Isobuttersäure-Aethylester.

34	30,1	172	67,2	366	87,2	732	108,7	1180	126,0
61	43,8	209	72,1	412	90,8	823	112,9	1277	128,8
76	48,2	243	76,3	474	95,2	923	116,9	1374	131,6
121	58,9	284	80,3	542	99,1	1015	120,3		
148	63,6	322	83,5	628	103,7	1098	123,1		

Nr. 26. Isobuttersäure-Propylester.

32	49,5	114	77,6	326	106,0	633	127,5	1243	151,3
43	56,1	134	81,9	369	110,0	731	132,4	1335	154,3
54	61,0	164	86,8	427	114,6	832	136,8		
70	66,0	188	90,3	485	118,8	1020	144,6		
83	70,2	233	96,5	560	123,4	1142	148,9		

Nr. 27. Isobuttersäure-Isobutylester.

43	65,3	100	85,8	214	105,8	441	128,0	923	154,3
50	69,1	122	90,6	243	109,4	572	136,4	1067	159,8
60	74,7	140	94,0	315	117,3	662	141,6	1217	165,0
70	77,3	161	97,8	347	120,3	730	144,7	1310	168,1
82	81,2	178	100,4	398	124,8	843	150,7		

Nr. 28. Isobuttersäure - Amylester.

<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>
48	82,9	106	107,0	213	126,8	416	147,6	838	172,8
54	90,0	128	112,8	252	131,5	492	153,9	958	178,1
66	94,0	154	117,1	280	134,9	551	157,6	1085	183,2
81	100,0	187	122,4	370	143,7	730	167,5	1312	192,1

Nr. 5. Valeriansäure - Methylester.

50	45,4	116	63,0	275	86,0	594	108,9	1146	131,5
58	48,5	137	67,8	309	89,3	650	111,2	1227	133,9
67	51,9	187	75,3	352	92,7	731	115,4	1286	135,7
79	54,6	207	78,0	382	94,9	757	116,4	1366	138,0
91	58,1	230	81,2	453	100,0	860	121,3		
103	60,7	251	83,6	496	102,6	1063	128,7		

Nr. 10. Valeriansäure - Aethylester.

31	55,1	107	76,2	300	104,1	574	124,4	1056	146,3
45	60,2	130	81,4	355	108,8	646	128,6	1166	150,4
60	64,2	162	87,2	399	112,6	729	132,7	1246	152,8
73	68,1	206	93,2	455	116,9	875	139,4	1321	155,1
89	72,0	250	98,6	508	120,5	975	143,2	1407	157,5

Nr. 11. Valeriansäure - Propylester.

43	77,2	143	103,8	346	129,1	612	148,0	1155	172,1
62	83,0	175	108,5	397	133,4	658	150,7	1165	172,8
73	87,0	215	114,5	449	137,4	728	154,5	1349	179,1
81	89,5	259	120,2	504	141,4	949	164,2		
95	92,7	299	124,4	555	144,6	1052	168,2		

Nr. 14. Valeriansäure - Isobutylester.

41	80,5	119	103,4	269	133,4	543	156,7	982	178,8
55	89,4	144	114,7	308	137,0	599	160,1	1053	181,6
67	94,6	159	117,9	342	140,7	668	164,0	1093	183,2
74	96,9	176	120,6	386	144,8	734	167,5	1185	186,8
84	100,1	199	123,9	435	148,8	858	173,6	1292	190,9
99	104,6	231	128,9	491	152,9	905	175,4		

Schon p. 43 wurde gezeigt, dass die Kopp'sche Siedepunktsregelmässigkeit für homologe Ester beim Drucke einer Atmosphäre nicht genau zutrifft. Ganz dieselben Verhältnisse ergeben sich auch für andere correspondirende Temperaturen. Die beiden folgenden Tabellen geben dieselben für einen Druck von 130 und 20 cm. Die Zahlen sind durch curvische Interpolation gefunden.

Tabelle für T_{130} .

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure	Valeriansäure
Methyl	47,1	35,9	73,0	120,9	110,6	136,0
	23,1	- 2,8	21,3	18,3	18,7	18,6
Aethyl	70,2	34,1	94,3	139,1	129,3	154,6
	28,1	+ 4,0	34,9	24,6	32,9	32,6
Propyl	98,3	30,9	119,2	163,7	153,2	177,2
	17,5	- 3,4	16,3	14,3	14,6	13,9
Isobutyl	115,8	19,7	135,5	178,0	167,8	191,1
	27,9	+ 8,2	25,3	23,0	23,6	+ 0,3
Amyl	148,7		181,2	201,0	191,4	

Tabelle für t_{30} .

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure	Valeriansäure
Methyl	0,7	22,8	43,7	63,9	55,0	77,2
	18,4	- 3,4	17,0	15,3	16,1	15,1
Aethyl	20,1	31,3	60,7	79,2	71,1	92,5
	24,9	+ 3,6	21,7	22,0	26,9	20,3
+ Propyl	45,0	18,1	82,0	101,2	92,0	112,6
	14,4	- 3,7	13,0	11,8	11,8	11,6
Isobutyl	59,4	17,3	95,0	118,0	103,8	124,2
	22,6	+ 6,6	21,9	19,6	20,5	+ 0,1
Amyl	83,2		116,9	132,6	124,3	

Eine mit der Erfahrung besser übereinstimmende Verallgemeinerung des Kopp'schen Gesetzes ist von Winkelmann¹⁾ gegeben worden. Entspricht T dem Druck P und t dem Drucke p , so ist nach Kopp für homologe Substanzen:

$$T_2 - T_1 = T_3 - T_2 = \dots = T_n - T_{n-1} = A$$

$$t_2 - t_1 = t_3 - t_2 = \dots = t_n - t_{n-1} = a.$$

Daraus entsteht durch Verbindung beider Gleichungen:

$$(T_n - t_n) - (T_1 - t_1) = (n-1)(A - a).$$

Durch Subtraction der beiden obigen Tabellen erhält man die Werthe von $T - t$, deren Differenzen das $A - a$ angeben. Dieselben sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle für $T_{130} - t_{20}$.

	Ameisen- säure		Essig- säure		Propion- säure		Butter- säure		Isobutter- säure		Valerian- säure	
Methyl . .	46,4	3,1	49,5	3,8	53,3	3,7	57,0	1,4	55,6	3,2	58,8	
	3,7	+0,6	3,4	-0,4	2,9	-0,6	2,9		2,6	-0,6	3,5	
Aethyl . .	50,1	2,8	52,9	3,3	56,2	3,7	59,9	1,7	58,2	4,1	62,3	
	3,2	+0,4	3,2	-0,1	3,5	-0,2	2,6		3,0	-1,1	2,6	
Propyl . .	53,3	2,8	56,1	3,6	59,7	2,8	62,5	1,3	61,2	3,7	64,9	
	3,1	+0,3	2,8	-0,8	2,2	-0,6	2,5		2,8	-0,9	2,0	
Isobutyl. .	56,4	2,6	58,9	3,0	61,9	3,1	65,0	1,0	64,0	2,9	66,9	
	4,1	+1,6			2,4	-0,7	2,4		3,1	+0,2		
Amyl . . .	60,5				64,3	4,1	68,4	1,3	67,1			

Die Zahlen zeigen eine sehr genäherte Uebereinstimmung. Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt für normale homologe Ester $\pm 0,5^\circ$. Wie man aber leicht aus den Differenzen ersieht, gilt dies Gesetz mit solcher Näherung nur für chemisch homologe Ester, denn beim Uebergange von den normalen zu den Isoverbindungen entsteht ein anderes $A - a$. Nimmt man aus den obigen Differenzen die Mittel, so erhält man für homologe normale Ester $A - a = 3,2$. Tritt statt der normalen Säure eine ihr isomere Isosäure in den Ester ein, so fällt $A - a$ auf 1,3. Bei der Vertauschung von Propyl und Isobutyl wird $A - a = 2,2$. Es folgt daraus für die Umwandlung von Butyl in Isobutyl $A - a = 3,2 - 2,2 = 1,0$. Es hat mithin die Umwandlung der Säure in die Isoverbindung grössern Einfluss als die Umwandlung des Alkohols. Die Differenz der Isoverbindungen unter-

1) Winkelmann, Wied. Ann. 1. p. 430. 1877. Lieb. Ann. 204. p. 251. 1880.

einander gibt wie bei den normalen Estern im Mittel 3,2. Die geringe Abweichung der verschiedenen Differenzen spricht für die Richtigkeit des Kopp-Winkelmann'schen Gesetzes. Wäre diese eine absolute, so würde sich für isomere Ester $A - a = 0$ ergeben. Dies ist aber, wie die obigen Zahlen zeigen, nicht der Fall. Man sieht in ihnen einen regelmässigen Uebergang von plus in minus, und als Mittel ergibt sich $0,6^0$. Es darf mithin dem Kopp-Winkelmann'schen Gesetze nur eine sehr angenäherte Gültigkeit zugesprochen werden.

Eine bessere Uebersicht über die Abhängigkeit der Tension von der Temperatur erhält man durch eine graphische Darstellung, indem man die Temperaturen als Abscissen und die zugehörigen Tensionen als Ordinaten aufträgt. Wäre $A - a = 0$, also die Dalton'sche Regel gültig, so würde die parallel der Abscissenaxe gemessene Entfernung zweier Curven stets gleich sein. Dass $A - a > 0$ zeigt sich darin, dass diese Entfernung um so grösser ist, je weiter von der Abscissenaxe sie gemessen wird. Je weiter wir in der Reihe der Homologen aufwärts gehen, also je grösser das Moleculargewicht ist, desto langsamer steigt die Curve mit steigender Temperatur. Je kleiner die in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Werthe von $T - t$, desto steiler steigt die Curve, sodass die Reciproken dieser Zahlen ein unmittelbares Maass für die Steilheit der Curven liefern. Dieselben zeigen, dass auch bei gleichem Moleculargewichte, also bei isomeren Estern, ziemlich grosse Unterschiede in der Steilheit der Curve vorkommen.¹⁾ Das Maximum der Steilheit liegt bei den Estern der Essigsäure, von welchen ab sie nach beiden Seiten hin abnimmt.

Um weitere, möglicherweise genauere Beziehungen zwischen dem Verlaufe der einzelnen Curven zu finden, habe ich versucht, Curvengleichungen aufzustellen, um deren Constanten vergleichen zu können. Ich benutzte zunächst die von Biot gegebene und von Regnault²⁾ benutzte Formel

1) Zu dem gleichen Resultate gelangt auch Dittmar, Liebigs Ann. Suppl. 6. p. 313. 1868.

2) Regnault, Mém. de l'Acad. 21. 593. 1847. 26. 361. 1862.

$\log E = a + b\alpha^t = y$. Die Constanten ergeben sich hier aus drei in gleichen Temperaturabständen genommenen Druckwerthen. Es folgt:

$$\alpha = \sqrt[t_2 - t_1]{\frac{y_2 - y_1}{y_3 - y_1}}, \quad b = \frac{y_2 - y_1}{\frac{y_2 - y_1}{y_3 - y_1} - 1} \cdot \frac{1}{\alpha^{t_1}}$$

und:

$$a = y_1 - \frac{y_2 - y_1}{\frac{y_2 - y_1}{y_3 - y_1} - 1}$$

Die Constanten α und a sind dieselben, wie Regnault sie angiebt, b unterscheidet sich durch den Factor $\frac{1}{\alpha^{t_1}}$, der bei Regnault fortgelassen ist, weil er $t_1 = 0$ setzt. Seine Constanten b sind mithin nicht direct vergleichbar, sondern sind erst mit diesem Factor zu multipliciren. Es ist mir jedoch nur bei wenigen Estern gelungen, nach dieser Formel solche Constanten zu bestimmen, welche die Tensionscurven der Ester mit genügender Genauigkeit auszudrücken im Stande sind. Es ist dies aus folgendem Beispiele für propionsaures Isobutyl zu sehen. Die erste bis dritte Columne gibt die zur Berechnung benutzten, gleich weit voneinander entfernten Temperaturen. Die nächsten drei geben die daraus folgenden Constanten a , b und α . Die siebente Columne gibt eine beliebige Temperatur, für welche der in der achten enthaltene, ihr entsprechende Druck aus den Constanten a , b und α berechnet ist. Die letzte Columne gibt die für dieselbe Temperatur beobachteten Druckwerthe in cm:

t_1	t_2	t_3	a	b	α	t	ber. P^t	beob.
66	111,8	159,6	3,4132	-4,5717	0,9920	90°	13,9	16,5
70	114,8	159,6	3,5356	-4,5663	0,9924	90°	15,9	16,5
75	117,8	159,6	3,3310	-4,4285	0,9925	100°	21,9	23,9
80	119,8	159,6	3,6906	-4,5150	0,9934	100°	23,3	23,9
						140°	81,3	83,0

Man sieht aus diesen Zahlen, dass der untere Theil der Curve einer Gleichung mit ganz anderen Constanten gehorcht, als der obere; ausserdem sind die Unterschiede zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen so gross, dass man sie nicht einmal als angenäherte bezeichnen darf. Noch auffallender zeigt dies das propionsaure Amyl:

t_1	t_2	t_3	a	b	α	t	P_t	
							ber.	beob.
21,8	101,4	181,0	0,2518	+0,2786	1,0106	50	5,3	5,2
						150	39,7	38,0
90	135,5	181,0	4,0152	-5,2652	0,9943	110	16,2	15,9
						150	48,3	58,0

Die Biot'sche Interpolationsformel mit nur drei Constanten ist mithin unfähig, die Tensionscurven aller Ester auszudrücken. Bei einigen Estern ist es mir jedoch gelungen, mit hinreichender Genauigkeit die Constanten zu bestimmen. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Ester	a	b	α
Ameisensaures Methyl	4,28076	-2,9920	0,9932
„ Propyl	4,36878	-3,7890	0,9936
Essigsaures Aethyl	3,9018	-3,4906	0,9929
Propionsaures Methyl	3,7785	-3,4258	0,9926
„ Aethyl	3,7404	-3,7670	0,9928
Essigsaures Isobutyl	3,8873	-4,2128	0,9936
Propionsaures Propyl	3,6936	-4,2494	0,99305

Die Constanten a und b nehmen mit dem Moleculargewicht ab, α scheint von ihm unabhängig zu sein, dagegen fällt es mit a , wenn bei isomeren Estern die Säure an Moleculargewicht zunimmt, b wächst in diesem Falle. Diese Aenderung gibt uns aber noch kein Bild von dem wirklichen Verlauf der Curven. Es lässt sich jedoch aus den obigen Constanten der Curven die Richtung derselben für verschiedene Druckwerthe berechnen. Es ist dies möglich durch Berechnung der Tangenten. Man findet die Tangenten durch Differentiation der Curvengleichung zu $E \cdot b \cdot \alpha^t \cdot \log_N \alpha \cdot \log_N 10$. Nach dieser Formel ergeben sich folgende Werthe für die Tangenten:

Tangenten für	$E=20\text{ cm}$	$E=130\text{ cm}$	$E_{130} - E_{20}$	Differenz
Ameisensaures Methyl . .	0,9871	4,436	3,499	
„ Propyl . .	0,8364	3,867	3,031	0,468
Essigsaures Aethyl . . .	0,8496	3,796	2,947	0,084
Propionsaures Methyl . .	0,8476	3,707	2,860	0,087
„ Aethyl . .	0,8056	3,496	2,690	0,170
Essigsaures Isobutyl . .	0,7608	3,390	2,629	0,158
Propionsaures Propyl . .	0,7705	3,302	2,532	0,098

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die Tangenten mit steigendem Moleculargewicht für gleiche Drucke abnehmen, sowohl bei niederem als bei höherem Druck, d. h. die Curven werden flacher. Für die isomeren Ester erscheinen die Tangenten nicht gleich untereinander. Es ist mithin für sie das Dalton'sche Gesetz ungültig, ebenso das $A-a$ Winkelmann's nicht gleich Null. Die Columnne $E_{130}-E_{20}$ gibt den Zuwachs der Tangenten jeder einzelnen Curve; die letzte Columnne den Unterschied dieser Zuwächse zwischen zwei aufeinander folgenden Curven homologer Ester gleicher Säuren. Es folgt aus den Zahlen, dass die Grösse der Richtungsänderung ebenfalls mit dem Moleculargewichte abnimmt, und zwar für ein constantes Steigen des Moleculargewichtes nicht um eine constante Grösse, ebenso auch nicht proportional demselben, da dies vorausgesetzt aus der ersten Differenz 0,468 für die beiden folgenden die Zahlen 0,157 und 0,137 sich ergeben müssten. Es findet vielmehr eine stärkere Abnahme statt, als dies aus dem Moleculargewicht allein sich ergeben würde. Für die isomeren homologen Ester scheinen die Differenzen constant zu sein. Die grössere Verflachung findet für sie mit steigender Säure statt. Es wirkt also eine Vergrösserung des Moleculargewichtes der Säure, bei gleichzeitiger Erniedrigung des Alkohols um dieselbe Grösse, in der gleichen Richtung, wie eine Vergrösserung des Moleculargewichtes der ganzen Verbindung. Die Curven der Isoverbindungen erscheinen übereinstimmend mit Tab. $T_{130}-t_{20}$ p. 52 steiler als die der ihnen isomeren normalen Ester.

Da aus allen bis jetzt gebrachten Zahlen hervorgeht, dass die Säuren einen grösseren Einfluss auf den Verlauf der Tensionscurven der Ester haben als die Alkohole, muss es von Interesse sein, auch diese selbst in ihren Verhältnissen zu einander zu untersuchen. Ich benutze dazu die von Landolt¹⁾ ausgeführten Beobachtungen. Für die von ihm nicht in die Untersuchung mit eingeschlossene Isobuttersäure habe ich die Tensionen bestimmt und erhielt folgende Zahlen:

1) Landolt, Lieb. Ann. 4. Suppl. 192. 1877.

Isobuttersäure.

<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>
56	83,1	139	104,6	334	127,7	625	145,6	1157	165,1
63	86,3	171	109,6	386	131,6	733	150,9	1267	168,1
76	90,4	199	113,7	445	135,6	820	154,4	1416	171,9
95	95,8	235	117,9	511	139,5	934	158,6		
108	98,7	282	123,1	568	142,6	1043	161,9		

Aus den Beobachtungen ergeben sich nun folgende Werthe:

	$T_{130} - t_{20}$	tg für $E = 20$	tg für $E = 130$	tg $E_{130} - E_{20}$
Ameisensäure . . .	—	0,7821	—	—
Essigsäure	57,3	0,7176	3,850	3,133
Propionsäure	55,3	0,7192	4,159	3,440
Buttersäure	59,7	0,6413	3,993	3,352
Isobuttersäure . . .	55,1	—	—	—
Valeriansäure . . .	69,9	0,6099	3,843	3,233

Im allgemeinen gelten, wie aus diesen Zahlen hervorgeht, dieselben Regeln wie bei den Estern. Die Curve der Isoverbindung ist steiler als die der isomeren normalen Verbindung. Die Steilheit nimmt zu mit dem Moleculargewicht. Eine Ausnahmestellung nimmt jedoch wiederum die Essigsäure ein, hier aber in einem viel stärkern Maasse als bei den Estern. Eigenthümlicher Weise jedoch ist die Curve der Essigsäure nach der entgegengesetzten Richtung abweichend, wie die der Essigsäureester von ihren Isomeren; während sie bei letzteren ein Maximum der Steilheit unter den Isomeren bewirkte, wird hier ihre Steilheit sogar kleiner als die der Propionsäure und Isobuttersäure. Die Tangenten der Tensionscurve der Essigsäure ergeben dieselbe Unregelmässigkeit. Für $E = 20$ ist die Tangente sehr nahe der der Propionsäurecurve, für $E = 130$ ist dieselbe schon unter die der Buttersäure gesunken, und die Gesammttrichtungsänderung ergibt sich für sie sogar als die kleinste. Sämmtliche Curven zeigen sich flacher als die Tensionscurven der ihnen isomeren Ester.

Eine andere Gleichung als Ausdruck für die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur des gesättigten Dampfes

ist vor kurzem von Winkelmann¹⁾ gegeben worden. Er drückt diese Beziehung durch folgende Formel aus:

$$t_n = (a + b)n^{\frac{A}{d}} - a,$$

wo a und b von der Natur des Stoffes abhängige Constanten darstellen, und A eine allen Stoffen gemeinsame Constante 0,13507 ist. Die Constanten a und b definiren sich aus der Formel durch Einsetzen der Werthe 0 und 1 für n . Im ersten Falle wird $t = -a$, im zweiten $t = b$. Es ist mithin b der Siedepunkt der Flüssigkeit bei der gewählten Druckeinheit und $-a$ derjenige bei einem Druck gleich Null. Letzterer liesse sich also wohl als der absolute Nullpunkt des Esterdampfes bezeichnen. Da nun aus den von Winkelmann berechneten Dichten der gesättigten Dämpfe hervorgeht, dass dieselben bei geringen unter $\frac{1}{2}$ Atmosphäre bleibenden Druckwerthen gleich der normalen sind, so ist es möglich, auch ohne Kenntniss der Dichte die absoluten Nullpunkte der Ester zu berechnen. Ich stelle die erhaltenen Zahlen in folgender Tabelle zusammen:

Tabelle für $t_0 = a$.

	Ameisens.		Essigs.		Propions.		Butters.
Methyl	158,4	12,9	145,5	8,6	136,9	6,8	130,1
	8,9	-4,0	9,8	+1,2	9,6	+2,8	9,8
Aethyl	149,5	13,8	135,7	8,4	127,3	7,0	120,3
	13,8	0,0	8,8	+0,4	9,6	+2,8	11,6
Propyl	135,7	8,8	126,9	9,2	117,7	9,0	108,7

Die Zahlen sind die Mittelwerthe der aus allen beobachteten kleinen Druckwerthen berechneten a . Auch in dieser Tabelle ist dieselbe Gesetzmässigkeit der Differenzen, wie sie die Siedepunktstabelle p. 43 angibt, unverkennbar. Wenn sie hier auch nicht so klar hervortritt, so liegt das an der geringern Genauigkeit der Zahlen. Bei der Berechnung derselben wird ein Temperaturfehler durch die Division mit dem echten Bruch $n^4 - 1$ etwa verfünffacht. Da ausserdem die Bestimmung der Temperatur bei niederen Drucken viel unsicherer ist als bei hohen, auch $\frac{d^n}{d}$ nicht genau gleich Eins zu setzen ist, so kann schon trotz guter Beobachtung ein

1) Winkelmann, Wied. Ann. 9. p. 208 und 358. 1880.

Fehler von einigen Graden entstehen. Die Abweichung vom Mittel übersteigt jedoch, wie aus den Berechnungen hervorgeht, bei keinem Ester 3°, und die Mittel selbst sind sicher mit weit grösserer Annäherung richtig. Zur Beurtheilung dieser Verhältnisse führe ich als Beispiel die Berechnung für den Ameisensäure-Methylester hier an:

<i>E</i>	<i>t</i>	<i>a</i>	<i>E</i>	<i>t</i>	<i>a</i>
54	−23,9	−156,6	192	0,0	−158,1
58	−23,3	−158,9	197	+0,4	−159,1
91	−15,6	−159,9	244	+5,1	−158,8
143	−6,5	−159,8	289	+8,9	−158,9
169	−2,3	−155,9	Mittel:		−158,4

In ähnlicher Weise gestalten sich die Zahlen auch für die übrigen Ester; wenn auch bei einigen die Abweichungen etwas grösser werden, so findet doch stets ein Wechsel des Vorzeichens für sie statt, sodass hierdurch die Gültigkeit der Winkelmann'schen Formel für niedere Drucke auch für meine Esterbeobachtungen bewiesen ist.

Um nun zu untersuchen, ob diese Uebereinstimmung auch bei hohen Temperaturen und Drucken stattfindet, habe ich die Dichte des gesättigten Esterdampfes berechnet durch Extrapolation der von Schoop¹⁾ bestimmten Dichten des ungesättigten Esterdampfes. Wenn auch diese Dichten durchweg etwas zu klein ausgefallen sind, so halte ich dennoch die relativen Werthe derselben für angenähert richtig, sodass sie zur Berechnung von $\frac{d_n}{d}$ wohl geeignet sein dürften. Aus ihnen und den obigen Werthen für *a* sind dann die in der vierten Columnne der folgenden Tabelle enthaltenen Temperaturen berechnet:

	$\frac{d_n}{d}$	<i>E</i>	<i>t</i> beob.	<i>t</i> berechn.
Ameisensaures Methyl	1,0335	810	34,0	34,0
„ Aethyl	1,0229	368	35,0	34,9
„ „	1,0306	571	46,3	46,4
„ „	1,0456	1116	65,7	65,8
Essigsäures Methyl	1,0291	328	34,8	35,1
„ „	1,0480	523	46,6	46,6

	$\frac{d_n}{d}$	E	t beob.	t berechn.
Propriensaures Methyl	1,0357	461	64,9	65,2
Essigsäures Aethyl	1,0100	151	35,0	35,1
" "	1,0387	503	65,1	65,1
" "	1,0529	826	79,6	79,6
Ameisensaures Propyl	1,0338	444	65,3	65,3
" "	1,0345	738	80,15	80,1

Man sieht eine Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe der Temperatur, wie sie nicht besser erwartet werden kann. Man kann somit die von Winkelmann aufgestellte Formel als eine mit meinen Beobachtungen vollständig übereinstimmende bezeichnen.

Das Gesetz lässt sich in einer allgemeineren Form, als der von Winkelmann angegebenen, auch folgendermassen aussprechen: „Die absoluten Temperaturen der gesättigten Dämpfe verhalten sich wie die mit $A \cdot \frac{d_n}{d}$ potenzierten, ihnen entsprechenden Drucke,“ oder in Form einer Gleichung:

$$p^{A \frac{d_n}{d}} = RT,$$

wo R eine nur von der Natur des Stoffes abhängige Constante ist. Die Gleichung erscheint so in derselben Gestalt, wie die für Gase gültige:

$$pv = RT.$$

Die Constante R erscheint in beiden Gleichungen von derselben Dimension. Sie ist in beiden der reciproke Werth einer absoluten Temperatur.

Nachdem so die Uebereinstimmung des Winkelmann'schen Gesetzes mit meinen Beobachtungen bestätigt wurde, wird es auch erlaubt sein, aus den Constanten a weitere Folgerungen über den Verlauf der Curven zu ziehen. Es ist schon früher nachgewiesen worden, dass die Entfernung der Curven längs der Abscissenaxe für homologe Ester mit fallendem Drucke abnimmt. Die Minima dieser Entfernungen sind nun in der Tabelle $t_0 = a$, p. 58, durch die in derselben enthaltenen Differenzen angegeben. Bildet man nach

dem von Winkelmann modificirten Kopp'schen Gesetze die Differenzen $A - a$, so zeigen sich dieselben in Tabelle $T_{130} - t_{20}$, p. 52, also zwischen den Druckwerthen $p = 130$ cm und $p = 20$ cm, als nahezu gleich. Bildet man jedoch die Differenzen zwischen den Drucken $p = 20$ cm und $p = 0$, so findet dies nicht mehr statt. Es ergeben sich dann nämlich folgende Zahlen:

	Ameisens.		Essigs.	Propions.		Butters.
Methyl	10,5	10,9	8,1	11,6	13,4	7,5
Aethyl	11,1	7,5	12,9	10,9	11,5	10,4
Propyl		9,3		9,7	10,2	

Man sieht hier deutlich ein Wachsthum der Differenzen mit dem Moleculargewicht, sowohl in der Reihe gleicher Säuren als in der gleicher Alkohole. Es zeigen die Säuren, übereinstimmend mit den auf p. 56 angegebenen Resultaten, auch hier eine weit stärkere Einwirkung auf den Verlauf der Curven als die Alkohole. Es ergibt sich mithin auch aus diesen Zahlen, und zwar mit noch grösserer Deutlichkeit, die nur angenäherte Gültigkeit des durch Winkelmann modificirten Kopp'schen Gesetzes.

Es wäre jetzt noch die Frage zu beantworten, ob die hier gefundenen Regelmässigkeiten auch auf chemisch nicht zusammengehörige Stoffe anzuwenden sind. Ich benutze zur Beantwortung dieser Frage die von Winkelmann¹⁾ gefundenen Zahlen für:

	<i>b</i>	<i>a</i>
Aether	34,96	166,14
	+ 11,39	+ 1,87
Schwefelkohlenstoff . .	46,25	168,03
	+ 10,07	- 17,14
Aceton	56,32	150,89
	+ 3,86	+ 19,33
Chloroform	60,18	170,22
	+ 16,34	- 16,77
Chlorkohlenstoff . . .	76,52	153,45

1) l. c.

Sie zeigen deutlich, dass diese Regelmässigkeit nicht stattfindet. Die Differenzen gehen nicht allein von positiv in negativ über, was einem sich Schneiden der Curven entspricht, sondern sie werden zwischen Aceton und Chloroform sogar grösser. Es findet also hier eine Divergenz mit fallendem Drucke statt.

Ein dem Winkelmann'schen sehr ähnliches Gesetz ist schon zwei Jahre früher von Dühning¹⁾ gegeben worden. Er drückt es durch folgende Formel aus:

$$\left(\frac{s'}{s}\right)^y = \frac{p'}{p},$$

wo s und s' die von der Verdampfungsgrenze, dem absoluten Nullpunkte des Esters, aus gezählten Temperaturen vorstellen, p und p' sind die ihnen entsprechenden Druckwerthe. Führt man in diese Gleichung die Winkelmann'schen Bezeichnungen ein, setzt also:

$$s' = a + t, \quad s = a + b, \quad p = 1, \quad p' = n,$$

so wird daraus:

$$\frac{t+a}{a+b} = n^{\frac{1}{y}}, \quad \text{oder:} \quad t = (a+b) n^{\frac{1}{y}} - a.$$

Diese Formel unterscheidet sich von der Winkelmann'schen nur durch den Exponenten $\frac{1}{y}$. Nach Dühning soll dieser zwar mit dem Drucke veränderlich sein, aber unabhängig von der Natur des Stoffes, d. h. für alle Stoffe bei einem bestimmten Drucke gleich gross. Winkelmann dagegen setzt $\frac{1}{y} = A \cdot \frac{d_n}{d}$, mithin nimmt er eine Abhängigkeit des Exponenten von der Natur des Stoffes an. Ob nun die Einführung der Dichte in den Exponenten richtig ist, muss die Erfahrung lehren. Jedenfalls ist aber durch die Annahme der Abhängigkeit des Exponenten von der Natur des Stoffes eine ungleich bessere Uebereinstimmung erzielt worden, als ohne diese. Ich will versuchen, dies in Folgendem nachzuweisen.

Die Dühning'sche Annahme dieser Unabhängigkeit ist die Folgerung aus einem andern von ihm aufgestellten

1) Dühning, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik u. Chemie. p. 92. 1878.

Geetze, dem Gesetze der specifischen Factoren.¹⁾ Nach diesem ist:

$$t = \vartheta' - 100 q + qt,$$

worin ϑ' den Siedepunkt einer Flüssigkeit beim Drucke einer Atmosphäre und t denselben bei irgend einem andern Drucke vorstellt, t ist die diesem Drucke entsprechende Temperatur des gesättigten Wasserdampfes, und q ist eine nur von der Natur des Stoffes abhängige Constante. Nach dieser Formel habe ich nun mit Benutzung der von Dühring (l. c.) selbst gegebenen specifischen Factoren die Siedetemperaturen der gesättigten Säuredämpfe für gegebene Druckwerthe berechnet und mit den von Landolt wirklich gefundenen verglichen. Die folgende Tabelle gibt die benutzten und erhaltenen Zahlen:

	Ameisens.		Essigs.		Propions.		Butters.		Valerians.	
E	18,4	399,8	18,9	1431,3	15,6	1248,6	17,2	1342,0	16,4	1203,0
t (H_2O)	20,9	83,0	21,4	118,3	18,3	114,25	19,8	116,7	19,1	113,5
t (Säure) ber.	8,2	80,3	22,2	135,0	45,6	156,2	63,1	182,1	71,8	191,6
„ beob.	10,0	80,0	20,0	140,0	35,0	155,0	45,0	180,0	50,0	190,0
Differenz	1,8	0,3	2,2	5,0	10,6	1,2	18,1	2,1	21,8	1,6

Die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen der Siedetemperaturen sind so gross, dass sie Dühring wohl nicht als Beobachtungsfehler wird erklären können.

Noch auffallender treten diese Unterschiede bei den specifischen Factoren selbst zu Tage. Ich habe dieselben sowohl aus Landolt's, als aus meinen Beobachtungen berechnet und aus den erhaltenen Zahlen einmal unter dem Siedepunkt, das anderemal über dem Siedepunkt bei einer Atmosphäre das Mittel genommen. Es ergab dies folgende Resultate:

Ameisens. Methyl	0,9468	0,9757	Ameisens. Isobutyl	1,131	1,182
„ Aethyl	1,0072	1,047	Essigsaures Propyl	1,129	1,225
Essigsaures Methyl	0,9864	1,020	Propions. Aethyl	1,112	1,232
Ameisens. Propyl	1,063	1,149	Isobutters. Methyl	1,110	1,214
Essigsaures Aethyl	1,057	1,129	Ameisensaures Amyl	1,204	1,366
Propions. Methyl	1,074	1,122	Essigsaures Isobutyl	1,170	1,276

1) l. c. p. 78.

Propions. Propyl	1,205	1,287	Isobutters. Amyl	1,321	1,501
Isobutters. Aethyl	1,154	1,272	Valerians. Isobutyl	1,325	1,481
Valerians. Methyl	1,173	1,278	Ameisensäure	1,150	—
Propions. Isobutyl	1,212	1,322	Essigsäure	1,229	1,160
Isobutters. Propyl	1,226	1,310	Propionsäure	1,226	1,094
Valerians. Aethyl	1,212	1,331	Buttersäure	1,369	1,149
Propionsaures Amyl	1,293	1,395	Isobuttersäure	1,143	1,115
Isobutters. Isobutyl	1,268	1,397	Valeriansäure	1,461	1,240
Valerians. Propyl	1,274	1,422			

Man bemerkt bei sämmtlichen Estern ein Steigen des specifischen Factors mit dem Drucke. Die Differenzen nehmen mit dem Molekulargewichte zu und erreichen beim Valeriansäure-Isobutylester 12⁰/₀, eine Höhe, die weit über die Beobachtungsfehler hinausgeht. Bei den Säuren findet das Umgekehrte statt, bei ihnen fallen die specifischen Factoren mit steigendem Drucke. Es geht dies sowohl aus den Landolt'schen, als auch aus meinen Beobachtungen hervor. Die Abweichungen werden hier bei der Buttersäure und Valeriansäure noch bedeutender, bis 16⁰/₀. Man wird mithin wohl zu dem Schlusse berechtigt sein, dass Landolt's sowohl, wie meine Beobachtungen mit dem Dühring'schen Gesetze der specifischen Factoren nicht in Einklang zu bringen sind. Mit diesem Gesetze fällt aber auch die Folgerung aus demselben, dass der Exponent γ von der Natur des Stoffes unabhängig ist.

Was nun die Einführung der Dichte in den Exponenten angeht, so bringt dieselbe zwar eine sehr hübsche Uebereinstimmung mit den Beobachtungen hervor, aber ich halte trotzdem die Richtigkeit derselben noch nicht für sicher nachgewiesen, da die Anzahl der nach dieser Richtung untersuchten Stoffe eine viel zu geringe ist, um jede Zufälligkeit ausschliessen zu können. Einigen Aufschluss hierüber könnte die Bestimmung der Dichte beim absoluten Siedepunkte geben. Es ergeben sich hier nämlich zwischen dem Winkelmann'schen Gesetze und der kinetischen Theorie der Gase bedeutende Differenzen. Nach der van der Waals'schen Formel für die Abweichungen der Gase vom Boyle'schen Gesetze berechnet Roth ¹⁾ die Dichte der gesättigten Dämpfe

1) Roth, Wied. Ann. 11. p. 35. 1860.

beim absoluten Siedepunkt zu etwa $\frac{1}{3}$ der normalen. Aus dem Winkelmann'schen Gesetze folgt mit Benutzung der von Sajatschewsky¹⁾ für Aether gefundenen kritischen Temperatur und des zugehörigen Druckes $\frac{d_n}{d} = 1,138$, also bedeutend kleiner, als es die van der Waals'sche Formel verlangt. Es würde mithin eine Bestimmung dieser Dichte für beide Theorien von grossem Interesse sein.

Chem. Haupt-Laboratorium der Universität Tübingen.

III. Ueber die Elasticität und das electriche Leitungsvermögen der Kohle; von W. Beetz.

1. Elasticität.

Die Kohlenstäbe, welche gegenwärtig für die Zwecke der electricen Beleuchtung gebraucht werden, zeigen ein so gleichmässiges Gefüge, dass es möglich ist, ihren Elasticitätsmodul auf akustischem Wege zu bestimmen. Ich wandte hierzu cylindrische Stäbe von E. Carré in Paris an. Die Stäbe wurden in ihrer Mitte zwischen zwei Fingern gehalten und dann ihrer Länge nach zwischen zwei mit Colophonium eingeriebenen Fingern gestrichen. Der helle, reine Longitudinalton, welcher dadurch entstand, wurde durch Vergleichung mit einer König'schen halbtönigen Stimmgabelserie bestimmt und zwar dadurch, dass der Stab so lange verkürzt wurde, bis sein Ton mit einer der höheren Octaven eines der Stimmgabeltöne übereinstimmte.

Das specifische Gewicht der Stäbe war nicht in der ganzen Länge derselben das gleiche; es wurde deshalb von jedem Ende eines jeden Stabes ein ungefähr 6 cm langes Stück abgeschnitten, dessen specifisches Gewicht bestimmt und das Mittel aus beiden Bestimmungen als die mittlere Dichtigkeit in Rechnung gebracht.

Es wurden acht Stäbe untersucht, drei derselben, VI,

1) Sajatschewsky, Beibl. 3. p. 741. 1879.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XII