

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche sind fast alle im physikalischen Institut der Universität zu Berlin angestellt worden, und fühle ich mich gedrungen, Hrn. Geheimrath v. Helmholtz hiermit meinen besondersten Dank für seine mir vielfach gewährte Unterstützung auszusprechen.

Berlin, den 23. Juli 1885.

### IX. Ueber die Diffusion der Fettsäuren und Fettalkohole in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure; von A. Winkelmann.

Vor kurzem habe ich die Diffusion der Dämpfe homologer Ester untersucht<sup>1)</sup> und gelangte hierbei zu Resultaten, welche es wünschenswerth erscheinen liessen, die Untersuchung nach einer bestimmten Richtung auszudehnen.

Aus der Beziehung, welche die molecularen Weglängen der untersuchten Dämpfe zu einander zeigten, liess sich ableiten, dass die Gestalt der Molecüle jedenfalls keine kugelförmige sei, dass vielmehr die Atome wahrscheinlich plattenförmig in dem Molecül angeordnet sind. Berechnet man nämlich die reciproken Werthe der Weglängen ( $1/l$ ) und der dritten Potenzen der Quadratwurzeln aus denselben  $(1/l)^{3/2}$ , so ergaben sich für die homologen Ester folgende Werthe:

	$\left(\frac{1}{l}\right) \cdot 10^{-4}$	Diff.	$\left(\frac{1}{l}\right)^{3/2} \cdot 10^{-7}$	Diff.
$C_3H_6O_2$ . . .	45,3		20,5	
$C_4H_8O_2$ . . .	55,3	10,0	41,0	10,5
$C_5H_{10}O_2$ . . .	65,6	10,3	53,2	11,8
$C_6H_{12}O_2$ . . .	75,2	9,6	65,2	12,0
$C_7H_{14}O_2$ . . .	84,0	9,8	77,0	11,8
$C_8H_{16}O_2$ . . .	93,2	11,2	92,9	15,9
$C_9H_{18}O_2$ . . .	105,5	10,3	108,3	15,4

Die erste Reihe für  $(1/l)$  zeigt nahezu constante Differenzen. Da der Querschnitt der Molecularsphäre umgekehrt

1) Winkelmann, Wied. Ann. 23. p. 208. 1884.

proportional der Weglänge ist, so folgt hieraus, dass für jeden Zuwachs von  $\text{CH}_2$  der Querschnitt der Molecularsphäre sehr nahe um eine constante Grösse zunimmt.

Die zweite Reihe zeigt Differenzen, welche mit wachsendem Moleculargewicht zunehmen; indessen sind die Unterschiede nicht so gross, dass sie nicht durch Beobachtungsfehler oder durch eine nicht vollkommene Reinheit der Präparate erklärt werden könnten. Betrachtet man daher die beiden Reihen für sich allein, so würde es zweifelhaft bleiben, welche von beiden bei ganz vollkommener Beobachtung constante Differenzen zeigt. Führt man dagegen die Reihen, unter der Voraussetzung, dass dieselben eine constante Differenz darstellen, für kleinere Moleculargewichte weiter fort, so kommt man bei der zweiten Reihe zu einem Widerspruch. Die mittlere Differenz der Glieder der ersten Reihe ist nahezu 10, der zweiten 13; man erhält daher:

	$\left(\frac{1}{l}\right) \cdot 10^{-4}$	$\left(\frac{1}{l}\right)^{3/2} \cdot 10^{-7}$
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ . . .	45,3	30,5
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . . .	35,3	17,5
$\text{CH}_2\text{O}_2$ . . .	25,3	4,5

Die zweite Reihe liefert die relativen Volumina der Molecüle, wenn letztere eine kugelförmige Gestalt besitzen. Der letzte Werth 4,5 für  $\text{CH}_2\text{O}_2$  steht aber im Widerspruch mit der Zahl 13, welche für die Differenz  $\text{CH}_2$  eingeführt ist. Hieraus geht hervor, dass die Reihe für  $(1/l)^{3/2}$  zu einem unmöglichen Resultat führt, und daraus folgt, dass die Grundlage der Rechnung oder die Annahme einer kugelförmigen Gestalt nicht richtig ist. Die erste Reihe enthält dagegen einen solchen Widerspruch nicht, und deshalb ist es nach den Betrachtungen von O. E. Meyer wahrscheinlich, dass die Atome plattenförmig in dem Molecül angeordnet sind.

Es schien mir nun von Interesse, die Werthe 35,3 und 25,3 für  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  und  $\text{CH}_2\text{O}_2$ , welche aus den höher zusammengesetzten Estern für  $(1/l) \cdot 10^{-4}$  berechnet wurden, direct mit der Erfahrung zu vergleichen. Hierzu war es nothwendig, die Diffusion der Fettsäuren in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure zu untersuchen.

In § 1 sind die Beobachtungen über Ameisensäure und Essigsäure mitgetheilt; dieselben zeigen, dass die reciproken Werthe der molecularen Weglängen nahe mit den aus den Estern berechneten Werthen übereinstimmen.

§ 2 enthält die Resultate der höher siedenden Säuren. Benutzt man zur Berechnung der Diffusionscoëfficienten die Dampfdrucke, welche sich aus den Beobachtungen Landolt's ergeben, so findet man für Buttersäure und Isovaleriansäure stark abweichende Ergebnisse.

In § 3 werden die Spannkkräfte der Dämpfe bei der Versuchstemperatur direct bestimmt; hierbei wird constatirt, dass der Druck des gesättigten Dampfes von der Menge der Flüssigkeit abhängt.

§ 4. Verwendet man die kleinsten der beobachteten Drucke zur Bestimmung der Diffusionscoëfficienten, so werden die Resultate in den Weglängen zwar übereinstimmender mit den berechneten Werthen, zeigen aber für die höher siedenden Säuren doch noch Differenzen. Die reciproken Werthe der Weglängen nehmen daher nur bei den niedriger siedenden Säuren für jeden Zuwachs von  $\text{CH}_2$  um eine constante Grösse zu; bei den höher siedenden Säuren ist der Zuwachs grösser. Es wird näher begründet, weshalb den zuletzt genannten Versuchen keine volle Beweiskraft beizumessen ist..

In § 5 sind die Beobachtungen der Fettalkohole mitgetheilt. Die reciproken Werthe der Weglängen zeigen auch hier für jeden Zuwachs von  $\text{CH}_2$  nahezu eine constante Zunahme mit Ausnahme des letzten Gliedes der Reihe.

§ 6 enthält eine Vergleichung der Versuchsergebnisse mit denen anderer Beobachter. Ein scheinbarer Widerspruch zwischen den Ergebnissen des Hrn. Schumann und des Verfassers findet seine Erklärung.

§ 7 gibt einige Zusätze zu der früheren Arbeit über die Diffusion der Ester.

## Resultate der Säuren.

1) Die Beobachtung wurde in der gleichen Weise, wie früher, angestellt<sup>1)</sup>, indem man die Verdampfung der Flüssigkeiten in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure ermittelte.

Im Folgenden ist die vollständige Beobachtungsreihe für Ameisensäure, soweit sie sich auf Luft bezieht, wiedergegeben. Der Diffusionscoefficient  $K$ , bezogen auf 76 cm Druck und die Temperatur  $\tau$  des Versuches wird nach der Formel<sup>2)</sup>:

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

berechnet. Zur Bestimmung von  $(t_1 - t_0) / \frac{1}{2}(h_1 + h_0)$  dienen die Verdampfungsbeobachtungen.

Ameisensäure<sup>3)</sup>; Luft.

Abstand der Flüssigkeitsoberfläche vom Ende in mm	Zeit	Differenz der Zeiten in Sekunden $t_1 - t_0$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	Temperatur des Bades = 65,4°.  Barometer = 731,3 mm.
18	8 <sup>h</sup> 50 <sup>m</sup> 45 <sup>s</sup>	1740	94,32	
19	9 19 45	1845	94,61	
20	— 50 30			
			Mittel 94,46	
18	10 59 30	615	33,24	Temperatur des Bades = 84,9°.  Barometer = 728,8 mm.
19	11 9 45	670	34,36	
20	„ 20 55	700	34,14	
21	„ 32 35	735	34,18	
22	„ 44 50	755	33,55	
23	„ 57 25			
			Mittel 33,89	

Wird 1 cm als Längeneinheit und 1 Secunde als Zeiteinheit zu Grunde gelegt, so ist für  $\tau = 65,4^\circ$ :

$$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)} = 944,6; \quad (h_1 - h_0) = 0,1.$$

Die Grösse  $s$  (Formel I) stellt die Dichtigkeit der Flüssigkeit bei  $\tau^\circ$ , bezogen auf Luft von  $0^\circ$  und 760 mm Druck als

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

2) l. c. p. 20.

3) Die Präparate wurden von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

Einheit dar. Man ermittelte die Dichtigkeit der Flüssigkeit  $s_4^{20}$  bei  $20^\circ$ , bezogen auf Wasser von  $4^\circ$  als Einheit, mittelst eines Pyknometers und erhielt mit Hülfe des Ausdehnungscoëfficienten von Kopp die Dichtigkeit bei  $\tau^\circ$ . Für Ameisensäure wurde gefunden:

$$s_4^{20} = 1,2191, \text{ daher } s_4^{65,4} = 1,1634.$$

Die Grösse  $d_1$  (Formel I) bezeichnet die normale Dichte des Dampfes; dieselbe ist für Ameisensäure 1,593. Es ist daher der Quotient  $s/d_1$  für diese Flüssigkeit bei  $\tau = 65,4$ :

$$\frac{s}{d_1} = \frac{1,1634}{0,001293 \cdot 1,593} = 564,8.$$

$P$  (Formel I) stellt den Druck der äusseren Luft während des Versuches dar; in dem obigen Beispiel ist  $P = 73,13$  cm.

$p$  (Formel I) bezeichnet den Druck des gesättigten Dampfes bei der Temperatur  $\tau$  des Versuches. Derselbe wurde aus den Beobachtungen Landolt's<sup>1)</sup> in folgender Weise berechnet. Man bestimmte die Siedetemperatur der Säure unter dem jeweiligen Barometerstand; angenommen, dieselbe sei  $T^\circ$  unter dem Drucke  $P$ . Alsdann wurde aus den Beobachtungen Landolt's für die gleiche Temperatur  $T$  der zugehörige Druck  $P_1$  ermittelt, und ebenso für die Versuchstemperatur  $\tau^\circ$  der Druck  $p_1$ . Aus diesen Werthen wurde der Druck  $p$  bei  $\tau^\circ$  der von mir benutzten Säure nach der Formel:

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

berechnet.<sup>2)</sup> Es möge hier vorgreifend bemerkt werden, dass unter gewissen Umständen die Berechnung des Druckes nach dieser Formel zu fehlerhaften Resultaten führen kann, besonders wenn der Unterschied von  $P_1$  und  $p_1$  gross ist. Ich werde hierauf später zurückkommen. Für Ameisensäure erhält man:

$$\begin{array}{ll} \text{bei } T^\circ = 100,4 & P = 72,70 \text{ cm.} \\ \text{,, } & P_1 = 76,85 \text{ ,,} \\ \tau^\circ = 65,4 & p_1 = 23,59 \text{ ,,} \end{array}$$

Daher  $p = 22,32$  cm.

1) Landolt, Lieb. Ann. Suppl. 6. p. 129. 1868.

2) Bei den früheren Versuchen mit den Estern wurde die Druckbestimmung in der gleichen Weise ausgeführt

Mit diesen Werthen wird nach der Formel (I) der Diffusionscoefficient der Ameisensäure:

$$K = 0,2035,$$

bezogen auf 65,4° und 76 cm Druck.

In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen der Ameisensäure und Essigsäure zusammengestellt.  $T$  gibt die Siedetemperatur bei dem Barometerstande  $B$  an. Die Siedetemperatur der Säuren war nicht ganz constant; es sind im Folgenden die höchsten Temperaturen angegeben, welche beim Sieden beobachtet wurden.

Tabelle I.  
Ameisensäure.

$$s_4^{20} = 1,2191; \quad T = 100,4; \quad B = 72,70 \text{ cm.}$$

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{(t_1 - t_0)}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	65,4	22,32	73,13	564,8	944,6	0,2035
Wasserstoff .	"	"	"	"	244,2	0,7873
Kohlensäure .	"	"	"	"	1432,0	0,1343
Luft . . . .	84,9	44,75	72,88	552,7	388,9	0,2244
Wasserstoff .	"	"	"	"	86,2	0,8830
Kohlensäure .	"	"	"	"	501,1	0,1519

Essigsäure.

$$s_4^{20} = 1,0532; \quad T = 116,4; \quad B = 72,70 \text{ cm.}$$

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	65,5	12,51	73,13	373,3	1563,0	0,1578
Wasserstoff .	"	"	"	"	396,2	0,6211
Kohlensäure .	"	"	"	"	2349,0	0,1048
Luft . . . .	93,4	34,10	72,99	361,1	386,7	0,1993
Wasserstoff .	"	"	"	"	96,2	0,8011
Kohlensäure .	"	"	"	"	568,5	0,1356

Aus den Werthen  $K$  der letzten Verticalreihe, welche die Diffusionscoefficienten bei  $\tau^0$  und 76 cm Druck darstellen, wurden die Diffusionscoefficienten bei 0° und für den gleichen Druck unter der Voraussetzung berechnet, dass der Diffu-

sionscoefficient proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur zunimmt.<sup>1)</sup> Man erhält so:

Diffusionscoefficient bezogen auf 0° und 76 cm Druck.

	Ameisensäure.				Essigsäure.		
			Mittel				Mittel
Luft . . .	0,1325;	0,1306	0,1315		0,1027;	0,1104	0,1065
Wasserstoff	0,5124;	0,5138	0,5131		0,4051;	0,4438	0,4244
Kohlensäure	0,0874;	0,0884	0,0879		0,0683;	0,0751	0,0717

Während bei der Ameisensäure die beiden Werthe der Diffusionscoefficienten, welche aus Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen abgeleitet wurden, nur geringe Unterschiede zeigen, gehen die Werthe der Essigsäure bis zu 10 Proc. auseinander. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese grosse Differenz in der Druckbestimmung des Dampfes begründet ist.

Die oben angegebenen Mittelzahlen wurden benutzt, um nach der Stefan'schen Formel die moleculare Weglänge der Dämpfe zu berechnen. In dieser Formel:

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

bezeichnet  $m$  und  $\omega$  das Moleculargewicht und die Moleculargeschwindigkeit eines Normalgases. Es wurde  $m = 2$  und  $\omega = 169\,800$  cm gesetzt.  $m_1$  und  $m_2$  bedeuten die Moleculargewichte der diffundirenden Gase, resp. Dämpfe,  $l_1$  und  $l_2$  ihre molecularen Weglängen. Für die verwendeten Gase wurden, wie früher, bei der Untersuchung der Ester die Weglängen eingeführt, welche Hr. von Obermayer ermittelt hat:

Luft . . . . .	0,000 007 4 cm
Wasserstoff . .	14 4 „
Kohlensäure . .	49 „

Hiermit erhält man folgendes Resultat:

1) Vgl. Winkelmann, Wied. Ann. 23. p. 221. 1884.

Weglänge ( $l \cdot 10^8$ ) in cm bei 0° und 76 cm Druck.

Ameisensäure.				Essigsäure.			
Aus der Beobachtung mit:				Aus der Beobachtung mit:			
Luft	Wasser- stoff	Kohlen- säure	Mittel	Luft	Wasser- stoff	Kohlen- säure	Mittel
431	421	358	403	326	418	273	307

Die reciproken Werthe der Weglängen sind daher:

$\frac{1}{l} \cdot 10^{-4}$			$\frac{1}{l} \cdot 10^{-4}$		
beobachtet		berechnet	beobachtet		berechnet
Ameisensäure	24,8	25,3	Essigsäure	32,5	35,3

Die als berechnet angegebenen Zahlen sind die in der Einleitung mitgetheilten, welche aus den früheren Beobachtungen der Ester abgeleitet waren. Die Differenz zwischen der Beobachtung und Berechnung liegt vollständig innerhalb der Grenzen der möglichen Fehler, insbesondere mit Rücksicht auf die Druckbestimmung der Dämpfe. Die Beobachtungen bestätigen somit das berechnete Resultat: Setzt man die arithmetische Reihe, welche von den reciproken Werthen der molecularen Weglängen homologer Ester gebildet wird, für kleinere Moleculargewichte fort, so findet man für  $C_2H_4O_2$  und  $CH_2O_2$  Werthe, welche mit den Beobachtungen für Essigsäure und Ameisensäure genügend übereinstimmen.

2) Die Resultate, welche die Diffusion der höher zusammengesetzten Säuren ergab, sind in der folgenden Tabelle enthalten, deren Einrichtung mit Tabelle I übereinstimmt.

Tabelle II.

Propionsäure.

$$s_4^{20} = 0,9939; \quad T = 139,5^\circ; \quad B = 72,70 \text{ cm.}$$

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{(t_1 - t_0)}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	92,8	14,32	72,81	276,3	1151,0	0,1469
Wasserstoff .	"	"	"	"	238,7	0,5856
Kohlensäure .	"	"	"	"	1634,0	0,1035



## Buttersäure.

$$s_1^{20} = 0,9603; \quad T = 160,3^\circ; \quad B = 72,71 \text{ cm.}$$

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{(t_1 - t_0)}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	99,2	10,41	73,02	232,2	2017,0	0,0981
Wasserstoff .	"	"	"	"	529,0	0,3740
Kohlensäure .	"	"	"	"	2863,0	0,0691

## Isovaleriansäure.

$$s_1^{20} = 0,9297; \quad T = 173,4^\circ; \quad B = 72,71 \text{ cm.}$$

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{(t_1 - t_0)}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	99,0	7,56	72,88	186,6	3416,0	0,0680
Wasserstoff .	"	"	"	"	892,2	0,2602
Kohlensäure .	"	"	"	"	5039,0	0,0461

Die folgende Zusammenstellung gibt eine Vergleichung der specifischen Gewichte der Säuren und der Siedetemperaturen bei 760 mm nach den Beobachtungen Landolt's. Die von mir bestimmten Siedetemperaturen wurden auf den Druck von 760 mm reducirt.

	$s_1^{20}$		Siedetemperatur bei 760 mm	
	Winkelmann	Landolt <sup>1)</sup>	Winkelmann	Landolt <sup>2)</sup>
Ameisensäure .	1,2191	1,2165; 1,2211	101,9°	100,0; 100,3; 101,7; 105,0
Essigsäure . .	1,0532	1,0514; 1,0518	117,9	117,9; 118,6; 119,2
Propionsäure .	0,9989	0,9963; 0,9978	140,9	139,6; 140,3; 141,0
Buttersäure . .	0,9603	0,9609; 0,9610	161,7	162,0; 162,1; 162,8
Isovaleriansäure	0,9297	0,9313; 0,9325	174,9	174,3; 175,4; 175,6

Die Reduction der Coëfficienten  $K$  (Tabelle II) auf 0° führt zu folgenden Werthen:

Diffusionscoëfficienten bezogen auf 0° und 76 cm Druck.

	Propionsäure	Buttersäure	Isovaleriansäure
Luft . . . .	0,0818	0,0328	0,0366
Wasserstoff .	0,3261	0,2012	0,1402
Kohlensäure .	0,0376	0,0372	0,0248

1) Landolt, Pogg. Ann. 117. p. 353. 1862. Es ist oben der kleinste und grösste Werth der Beobachtungen mitgetheilt.

2) Landolt, Lieb. Ann. Suppl. 6. p. 175. 1868. Eine ausführlichere  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXVI.

Nach der Formel (II) erhält man aus obigen Zahlen die mittlere

Weglänge ( $l \cdot 18^\circ$ ) in cm bei  $0^\circ$  und 76 cm Druck.

Aus der Beobachtung mit	Propionsäure	Buttersäure	Isovaleriansäure
Luft . . . . .	224	122	73,5
Wasserstoff . .	220	116	73,8
Kohlensäure . .	205	109	63,7
	Mittel 216	Mittel 116	Mittel 70,3

Aus den Mittelwerthen ergeben sich die reciproken Werthe der Weglängen:

	$1/l \cdot 10^{-4}$		
	Propionsäure	Buttersäure	Isovaleriansäure
beobachtet	46,3	86,2	142,2
berechnet	45,3	55,3	65,4

Die als berechnet angegebenen Werthe sind jene, die aus den Beobachtungen der Ester für  $C_3H_6O_2$ ,  $C_4H_8O_2$  und  $C_5H_{10}O_2$  ermittelt sind.<sup>1)</sup>

Eine Vergleichung der vorstehenden Resultate zeigt, dass bei der Propionsäure noch eine genügende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung stattfindet, dass dagegen bei der Buttersäure und Isovaleriansäure die Differenzen sehr beträchtlich werden. Wenn man bedenkt, dass die Untersuchung der Ester für isomere Verbindungen im Maximum bloß einen Unterschied von 10 Proc. lieferte, so ist es nicht wahrscheinlich, dass die grosse Differenz der Säuren (in einem Fall über 100 Proc.) in der Natur derselben begründet ist. Es lassen sich zwei Ursachen angeben, welche die fragliche Differenz bewirkt haben können; erstens kann der Druck, welcher für die Versuchstemperatur in der Nähe von  $100^\circ$  aus den Beobachtungen Landolt's für die Dampfspannung berechnet und in die Bestimmung des Diffusionscoefficienten eingeführt wurde, grösser sein, als der wirklich vorhandene Druck; zweitens können die Präparate nicht genügend rein sein.

Schon Hr. Landolt hat bei Gelegenheit seiner Unter-  
Vergleichung der specifischen Gewichte und Siedepunkte der Säuren findet sich bei Lossen, Lieb. Ann. 214. p. 81. 1882 und Zander, Lieb. Ann. 224. p. 56. 1884.

1) Cf. Winkelmann, Wied. Ann. 23. p. 226. 1884.

suchung über die Dampfspannung der Säuren gezeigt, dass die verschiedenen Präparate derselben Säure beträchtliche Unterschiede in der Dampfspannung besitzen können, und dass das Verhältniss der Dampfspannungen zweier Präparate auch mit der Temperatur sich stark ändern kann. So liefern z. B. zwei Präparate der

Buttersäure <sup>1)</sup>			
bei der Temperatur	die Spannkraft in mm		Verhältniss der Spannkraft
	I.	II.	
30,10°	11,8	10,4	1,135
50,95	23,9	21,1	1,133
154,0	610,6	601,4	1,015
161,8	791,3	762,4	1,038

  

Isovaleriansäure <sup>2)</sup>			
	I.	II.	
20,03°	9,7	6,3	1,540
39,97	18,9	12,0	1,575
167,1	627,1	609,2	1,029
180,4	969,0	905,9	1,070

3) Um zu entscheiden, ob bei den von mir verwendeten Säuren ähnliche Differenzen vorlagen, musste die Spannkraft der Dämpfe selbst bestimmt werden. Gleichzeitig war es wünschenswerth, die Präparate einer erneuten Fractionirung zu unterwerfen; Hr. Prof. Hell hatte die Güte, diese auszuführen, und erhielt für den später benutzten Theil der Präparate folgende Siedepunkte.

	Propionsäure	Buttersäure	Isovaleriansäure
Siedetemperatur <sup>3)</sup>	140—141°	162—163°	173—175°.

Da die Versuche über die Verdampfung in der Nähe von 100° durchgeführt wurden, so genügte es, die Spannkraft der Dämpfe bei derselben Temperatur zu bestimmen. Ich wandte hierzu folgendes Verfahren an.

Ein mit Quecksilber gefülltes Barometerrohr wurde mit einem Glasmantel, wie er zur Hofmann'schen Methode der

1) Landolt, l. c. p. 165.

2) Landolt, l. c. p. 168.

3) Der Barometerstand ist nicht gleichzeitig ermittelt; nach einer späteren Bestimmung war derselbe etwa 735 mm.

Dampfbestimmung verwandt wird, umgeben. Um einen dichten Verschluss zu erzielen, war über das Barometerrohr ein eng anliegender Kautschukpfropfen gestreift, welcher in der Quecksilberwanne aufliegend das Rohr trug. Der Glasmantel war in einen kleinen Eisencylinder gesteckt und durch herumgelegten Bindfaden darin festgehalten. Der Eisencylinder, welcher ein seitliches Ansatzrohr zum Abzug der Dämpfe besass, passte wasserdicht über den Kautschukpfropfen des Barometerrohres. Auf diese Weise erreicht man, dass das Quecksilber der Wanne auch während des Durchleitens der Dämpfe durch den Mantel vollständig trocken blieb.

Es wurden nun bei Beginn des Versuches Wasserdämpfe durch den Mantel geleitet und der Stand der Quecksilberkuppe an einem Kathetometer abgelesen, gleichzeitig wurde die Barometerhöhe an einem besonders aufgestellten Barometer notirt. Dann liess man den Apparat sich abkühlen und brachte darauf eine kleine Menge der ausgekochten Flüssigkeit mittelst eines feinen Glasrohrs in den Apparat. Eine nochmalige Erwärmung auf die Temperatur der Wasserdämpfe lieferte alsdann den Druck der Dämpfe in folgender Weise. Ist die direct abgelesene Höhendifferenz der Quecksilberkuppen ohne und mit Flüssigkeit gleich  $(a - b)$ , so ist der Dampfdruck:

$$\frac{a - b}{1 + 0,000181 \cdot t},$$

wenn  $t$  die Temperatur der Dämpfe ist und der Barometerstand sich während des Versuches nicht geändert hat.

Die Erwärmung auf die Temperatur  $t^0$  vor dem Einfüllen der Flüssigkeit bietet den Vortheil<sup>1)</sup>, dass die Temperaturcorrection der druckmessenden Quecksilbersäule sich mit grösserer Sicherheit ausführen lässt. Denn diese Säule, welche sich vollständig in dem Dampfraume befindet, hat überall die Temperatur der Dämpfe; die Reduction der ganzen Säule bis zur Oberfläche des Bades, welche bei der obigen Anordnung vermieden wird, führt dagegen eine Unsicherheit mit sich, weil die Temperatur des unteren Theiles nicht überall die gleiche ist.

1) Cf. Brühl, Chem. Ber. 9, p. 1368. 1876.

Die Beobachtungen der Spannkraften zeigten keine ganz constanten Resultate, vielmehr nahm bei den meisten der untersuchten Flüssigkeiten die Spannkraft zu, wenn die Flüssigkeitsmenge in dem Apparat vermehrt wurde. Ich wurde durch eine zufällige Beobachtung auf diesen Umstand aufmerksam. Als nämlich bei einem Versuche die in den Apparat eingeführte Flüssigkeitsmenge sehr gering ausgefallen war, wurde durch eine weitere Zufuhr derselben in das gleiche Rohr eine Controle der eben ausgeführten Messungen vorgenommen. Hierbei ergab sich eine nicht unbedeutende Druckzunahme. Mehrere vorhergehende Versuche hatten nahe übereinstimmende Drucke geliefert; diese Uebereinstimmung war offenbar darin begründet, dass bei jedem Versuche nahezu die gleiche Menge Flüssigkeit zur Verwendung gelangte.

Um die Grösse der Druckvermehrung erkennen zu lassen, sind im Folgenden einige Resultate mitgetheilt.

#### Propionsäure.

Temperatur der Dämpfe	Druck in mm	Differenz	Höhe d. Flüssigkeitssäule über d. Quecksilber in mm
98,85	176,9		3,4
"	181,2	4,3	9,8

#### Isovaleriansäure.

98,97	52,9		2,0
"	58,3	5,4	5,5

Dass nicht Luft, welche bei der zweiten Zufuhr der Flüssigkeit etwa in den Apparat mitgenommen war, die Ursache der Druckvermehrung sei, konnte leicht dadurch constatirt werden, dass man durch Neigung des Apparates nach Beendigung des Versuches die Grösse der Luftblase ermittelte.

Die Ursache der genannten Erscheinung liegt nach meinem Dafürhalten in der nicht vollkommenen Reinheit der Präparate. Wenn bei constantem äusseren Druck die Destillationstemperatur der Flüssigkeit nicht vollkommen constant ist, — wie es bei den von mir benutzten Flüssigkeiten der Fall war, indem dort diese Temperatur um einen ganzen Grad sich änderte — enthält das Präparat Bestandtheile

verschiedener Flüchtigkeit. Zur Erklärung der Druckvermehrung braucht man dann nur anzunehmen, dass in dem Dampfvolumen ausser dem Hauptbestandtheil sich noch ein nicht gesättigter Dampf eines Nebenbestandtheiles vorfindet. Wird dann eine neue Menge Flüssigkeit in das Dampfvolumen eingeführt, so verdampft der Nebenbestandtheil wiederum, vermehrt so die Dichtigkeit desselben und infolge davon auch den Gesamtdruck. Diese Erklärung wird durch einen Versuch unterstützt, den ich bei einem Alkohol angestellt habe, und auf den ich später zurückkommen werde. Je länger man nämlich die Flüssigkeit vor dem Versuche auskocht, umsomehr wird sie von dem flüchtigeren Bestandtheil verlieren, und um so geringer wird der Druck des Dampfes bei einer bestimmten Temperatur sich herausstellen.

Uebrigens ist zu bemerken, dass schon die Herren Wüllner und Grotrian<sup>1)</sup> für mehrere Flüssigkeiten die gleiche Erscheinung in viel ausgedehnterem Maasse constatirt haben. Die genannten Autoren zeigten, dass sowohl bei Verkleinerung des Dampfolumens der Druck der gesättigten Dämpfe wächst, als auch, dass, wenn in gleiche Volumina verschiedene Mengen der Flüssigkeit gebracht werden, die grössere Menge den grösseren Druck besitzt. Zur Vergleichung mit den obigen Resultaten möge eine Beobachtung mit Schwefeläther angeführt werden.<sup>2)</sup>

Temperatur	Druck in mm.		Diff.
	Ballon A	Ballon II	
24,0°	529,46	520,51	8,95

Der Ballon A, welcher etwa die dreifache Menge Schwefeläther enthielt, wie der Ballon II, zeigt einen um 8,95 mm höheren Druck. Ob die oben angegebene Erklärung der Erscheinung, welche von den Herren Wüllner und Grotrian ebenfalls discutirt wird, auch für die von ihnen benutzten Flüssigkeiten zulässig ist, können die mitgetheilten Versuche nicht entscheiden.

1) Wüllner u. Grotrian, Wied. Ann. 11. p. 545. 1880.

2) l. c. p. 601.

4) Um völlig vergleichbare Resultate zu erhalten, war es notwendig, die Druckbestimmung der Dämpfe und die Diffusion derselben möglichst an derselben Flüssigkeitsmenge auszuführen. Zu dem Zwecke wurden, nachdem die Flüssigkeit in einem Reagenzcyylinder ausgekocht war, unmittelbar hintereinander die Verdampfungsröhrchen gefüllt und die Flüssigkeit in das Barometerrohr zur Druckbestimmung eingeführt. Für die Berechnung der Diffusion ist jener Druck benutzt, welcher bei der kleinsten Flüssigkeitsmenge sich zeigte. Ich ging hierbei von der Erwägung aus, dass die Dämpfe des Nebenbestandtheils, welche den Druck bei grösserer Zufuhr vermehren, für die Diffusionsgeschwindigkeit von geringer Bedeutung sind. Denn wenn diese Dämpfe in so geringer Menge vorhanden sind, dass sie das Dampfvolumen bei der Druckbestimmung nicht zu sättigen vermögen, so werden sie bei den Diffusionsbestimmungen schon zu Anfang des Versuches grossentheils entweichen und auf die späteren Beobachtungen, welche allein für die Berechnung massgebend sind, keinen oder nur mehr einen sehr unbedeutenden Einfluss ausüben.

Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, wurden die Drucke sämmtlicher Säuren, mit Ausnahme der Ameisensäure, in der Nähe von  $100^{\circ}$  bestimmt; die letztere Säure wurde ausgeschlossen, weil der Dampfdruck derselben bei  $100^{\circ}$  so gross ist, dass eine Diffusionsbestimmung unter dem gewöhnlichen Luftdruck hier nicht mehr ausführbar ist. Ausser den früher angegebenen Säuren ist auch noch die Isobuttersäure untersucht.

Tabelle III.

## Essigsäure.

	$r$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	98,5	42,55	71,79	359,0	276,8	0,1965
Wasserstoff . .	"	"	"	"	72,7	0,7481
Kohlensäure . .	"	"	"	"	411,4	0,1321

Propionsäure.<sup>1)</sup>

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	98,85	17,69	72,17	274,3	846,0	0,1570
Wasserstoff .	"	"	"	"	214,9	0,6182
Kohlensäure .	"	"	"	"	1203,5	0,1104
Luft . . . .	98,85	17,74	71,96	274,3	825,0	0,1600
Wasserstoff .	"	"	"	"	215,8	0,6116
Kohlensäure .	"	"	"	"	1203,5	0,1097

Normale Buttersäure<sup>1)</sup>

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	98,6	7,57	72,05	223,3	2171,0	0,1263
Wasserstoff .	"	"	"	"	559,2	0,4905
Kohlensäure .	"	"	"	"	3103,0	0,0884

## Isobuttersäure.

$$s_4^{20} = 0,9508; \quad T = 152,4; \quad B = 72,71 \text{ cm.}$$

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	98,15	10,97	70,84	221,3	1374,0	0,1301
Wasserstoff .	"	"	"	"	356,6	0,5015
Kohlensäure .	"	"	"	"	2050,0	0,0872

## Isovaleriansäure.

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	98,85	5,16	72,14	186,6	3325,0	0,1031
Wasserstoff .	"	"	"	"	871,0	0,3934
Kohlensäure .	"	"	"	"	4919,0	0,0696

1) Die specifischen Gewichte der rectificirten Säuren waren folgende:

	$s_4^{20}$	früher gefunden
Propionsäure . . .	0,9939	0,9939
Normale Buttersäure	0,9594	0,9603.

Die Differenzen sind also sehr gering. Bei der Isovaleriansäure reichte die rectificirte Menge nicht aus, um eine Bestimmung des specifischen Gewichtes zuzulassen.



Die in der vorstehenden Tabelle angegebenen Dampfdrucke der Buttersäure und Isovaleriansäure sind bedeutend kleiner, als jene, welche aus den Beobachtungen Landolt's abgeleitet sind (Tabelle II). Die Werthe, welche für  $(t_1 - t_0)/\frac{1}{2}(h_1 + h_0)$  in den beiden Tabellen II und III angegeben sind, sind nicht vollständig miteinander vergleichbar, weil der äussere Druck  $P$  und die Temperatur  $\tau$  in beiden Versuchsreihen etwas variiren. Trotzdem lässt sich erkennen, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit der Buttersäure ab- und die der Isovaleriansäure durch die Rectification etwas zugenommen hat. Bei der Propionsäure ist der Temperaturunterschied schon zu gross, um hierüber einen Anhalt zu geben.

Reducirt man die Coëfficienten der Tabelle III auf  $0^\circ$ , so erhält man:

Diffusionscoëfficienten, bezogen auf  $0^\circ$  und 76 cm Druck.

	Essig- säure	Propionsäure	Butter- säure	Isobutter- säure	Isovalerian- säure
Luft . . .	0,1061	0,0847	0,0862	0,0680	0,0704
Wasserstoff .	0,4040	0,3333	0,3297	0,2639	0,2713
Kohlensäure	0,0713	0,0595	0,0591	0,0476	0,0472

Hieraus erhält man folgendes Resultat (Formel II) für die mittlere

Weglänge ( $l \cdot 10^8$ ) in cm bei  $0^\circ$  und 76 cm Druck.

Aus der Beob- achtung mit	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Isobutter- säure	Isovale- riansäure
Luft . . . .	323	240	175	185	134
Wasserstoff .	295	225	165	171	124
Kohlensäure .	274	215	158	157	114
Mittel	297	227	166	171	124

Bei Benutzung der vorstehenden Mittelwerthe erhält man für die reciproken Werthe der Weglängen, denen der Vollständigkeit halber die Ameisensäure noch beigelegt ist, folgende Grössen:

		$\frac{1}{l} \cdot 10^{-4}$				$\frac{1}{l} \cdot 10^{-4}$	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
Amcisensäure	. .	24,8	25,3	Buttersäure	. . .	60,2	} 55,3
Essigsäure	. . .	33,7	35,3	Isobuttersäure	. .	58,5	
Propionsäure	. .	44,1	45,3	Isovaleriansäure	. .	80,6	

Die beobachteten Werthe der Buttersäure und Isovaleriansäure, 60,2 und 80,6, sind bedeutend kleiner, als die früher angegebenen, 86,2 und 142,2. Die Ursache liegt wesentlich in dem kleineren Dampfdrucke, der in die Berechnung eingeführt wurde. Die Differenz gegenüber den berechneten Werthen ist aber auch hier nicht gering und dem Sinne nach die gleiche, wie früher; bei der Isovaleriansäure beträgt dieselbe etwa 24 Proc. Die Resultate für Propionsäure und Essigsäure stimmen nahe mit den früher ermittelten Werthen (§ 1 und 2) überein.

Es lässt sich aus den vorliegenden Versuchen nicht entscheiden, ob die beobachteten Unterschiede der höher zusammengesetzten Säuren gegenüber den Estern wirklich vorhanden sind oder nicht. Der Druck des gesättigten Dampfes der Isovaleriansäure ist bei 100° schon so klein, dass ein geringer Fehler einen relativ grossen Einfluss auf den Diffusionscoefficienten ausübt. Dazu kommt, dass die Präparate, wie früher angegeben, keinen constanten Druck zeigen, sondern dass letzterer von der Flüssigkeitsmenge abhängt. Um zu zeigen, welchen Einfluss der Dampfdruck auf das Resultat ausübt, werde eine Berechnung mitgetheilt, welche sich auf Isovaleriansäure bezieht. Es wurde der Druck des Dampfes bei der Temperatur 98,76° gleich 4,74 cm bestimmt, ohne gleichzeitig Versuche über die Verdampfung anzuschliessen. Verwendet man aber die in der Tabelle (III) angegebenen Beobachtungen der Isovaleriansäure für  $(t_1 - t_0) / \frac{1}{2}(h_1 + h_0)$ , und berechnet man zunächst den Druck des Dampfes für die Versuchstemperatur 98,95°, für welchen man 4,79 cm findet, so erhält man für  $(1/l) \cdot 10^{-4}$  die Grösse 73,0, welche gegenüber 65,4 nur noch die Hälfte des Unterschiedes zeigt.

Zur Erlangung genauerer Resultate bei hochsiedenden

Flüssigkeiten wird es am zweckmässigsten sein, die Diffusion bei höheren Temperaturen als  $100^{\circ}$  zu untersuchen. Man erhält dann einen grösseren Dampfdruck, dessen Bestimmung geringeren Ungenauigkeiten unterliegt; einige Schwierigkeit dürfte es dagegen machen, so lange eine hinreichend constante Temperatur in einem zur Beobachtung geeigneten Apparat zu erhalten, als zur Ausführung der Diffusionsversuche nothwendig ist.

Das Gesamtergebniss der Versuche lässt sich dahin aussprechen, dass die niedriger zusammengesetzten Säuren (bis incl. der Propionsäure) für die mittlere Weglänge der Dampfmoecüle Werthe liefern, welche mit den Beobachtungen der Ester übereinstimmen, sodass die reciproken Werthe der Weglängen nahezu eine constante Differenz bilden. Die beiden höher zusammengesetzten Säuren (Buttersäure und Isovaleriansäure) ergeben kleinere Werthe für die Weglängen, als die entsprechenden Ester; indessen ist es zweifelhaft, ob die für die ersteren gewonnenen Werthe eine hinreichende Genauigkeit besitzen.

#### Resultate der Fettalkohole.

5) Die im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen beziehen sich auf die Diffusion der Fettalkohole. Die niedriger siedenden Alkohole wurden von Kahlbaum bezogen, die höher siedenden normalen Alkohole, nämlich Butyl-, Amyl- und Hexylalkohol verdanke ich der Güte des Herrn W. Lossen. Bei den ersteren wurde das specifische Gewicht und die Siedetemperatur von mir bestimmt. Um das specifische Gewicht bei der Versuchstemperatur zu erhalten, wurden die Kopp'schen Ausdehnungscoëfficienten benutzt. Der Druck der gesättigten Dämpfe wurde aus den Beobachtungen des Hrn. Konowalow<sup>1)</sup> abgeleitet. Eine Vergleichung der Siedetemperaturen dieses Autors und mir zeigte nur geringe Unterschiede; da ferner die Beobachtung der Diffusion sich jedesmal auf zwei verschiedene Temperaturen erstreckte, so liegt hierin eine Controle für die Richtigkeit der von mir benutzten Dampf-

1) Konowalow, Wied. Ann. 14. p. 34. 1881.

drucke. Die Untersuchungen Konowalow's beziehen sich auf Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Isobutylalkohol. Die Dampfspannung der beiden zuerst genannten Alkohole wurde auch von Regnault bestimmt; derselbe fand beim Methylalkohol bedeutend kleinere Drucke, als Konowalow.

Bei den höheren Alkoholen habe ich die specifischen Gewichte benutzt, welche Hr. Zander<sup>1)</sup> für diese Präparate in dem Lossen'schen Laboratorium ermittelt hat. Die Dampfspannungen bei der Versuchstemperatur wurden von mir selbst bestimmt. Auch hier zeigte sich die bereits erwähnte Erscheinung, dass der Druck der gesättigten Dämpfe zunahm, wenn die Flüssigkeitsmenge in dem gleichen Dampf-volumen vermehrt wurde. Als Beispiel führe ich Butylalkohol an.

Temperatur	Druck der Dämpfe in mm	Diff.	Höhe der Flüssigkeit über der Quecksilberkuppe
99,05°	398,7	—	Die Mitte der Kuppe ist nicht von Flüssigkeit bedeckt.
„	411,7	13,0	
		—	2,3 mm

Beim Amylalkohol wurden zwei Versuche ausgeführt, um den Einfluss zu zeigen, den das stärkere Auskochen auf den Druck ausübt.

Temperatur	Druck der Dämpfe in mm	Bemerkung
99,1°	207,9	Ausgekocht.
„	182,7	Stark ausgekocht.

In beiden Fällen wurden die Diffusionsbeobachtungen ausgeführt, deren Mittheilung später folgt.

Im Folgenden sind die Beobachtungen zusammengestellt; die Bedeutung der Grössen ist die gleiche, wie in Tabelle I.

Tabelle IV.  
Methylalkohol.

$$s_4^{20} = 0,7923; \quad T = 64,1; \quad B = 72,70 \text{ cm.}$$

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	25,6	12,87	72,41	550,1	1896,0	0,1620
Wasserstoff .	„	„	„	„	510,3	0,6015
Kohlensäure .	„	„	„	„	2936,0	0,1046

1) Zander, Lieb. Ann. 224. p. 56. 1884.

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	49,6	40,70	72,60	534,2	425,0	0,1809
Wasserstoff .	"	"	"	"	114,1	0,6738
Kohlensäure .	"	"	"	"	623,0	0,1234

## Aethylalkohol.

$$s_4^{20} = 0,7906; \quad T = 77,5; \quad B = 72,70 \text{ cm.}$$

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	49,4	21,25	73,06	371,6	903,5	0,1413
Wasserstoff .	"	"	"	"	236,0	0,5410
Kohlensäure .	"	"	"	"	1295,0	0,0986
Luft . . . .	63,6	40,74	73,06	365,0	370,0	0,1490
Wasserstoff .	"	"	"	"	97,1	0,5676
Kohlensäure .	"	"	"	"	533,7	0,1034

## Propylalkohol.

$$s_4^{20} = 0,8049; \quad T = 96,2; \quad B = 72,71 \text{ cm.}$$

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	66,9	21,12	72,70	284,7	835,0	0,1237
Wasserstoff .	"	"	"	"	213,7	0,4832
Kohlensäure .	"	"	"	"	1146,0	0,0901
Luft . . . .	83,5	43,51	73,02	279,0	291,6	0,1379
Wasserstoff .	"	"	"	"	74,0	0,5434
Kohlensäure .	"	"	"	"	412,0	0,0976

## Isobutylalkohol.

$$s_4^{20} = 0,8031; \quad T = 106,4; \quad B = 72,71 \text{ cm.}$$

	$\tau$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	66,9	13,88	72,80	230,8	1283,5	0,1058
Wasserstoff .	"	"	"	"	320,5	0,4239
Kohlensäure .	"	"	"	"	1832,5	0,0741
Luft . . . .	83,6	29,98	73,02	226,3	473,3	0,1181
Wasserstoff .	"	"	"	"	116,7	0,4790
Kohlensäure .	"	"	"	"	671,5	0,0833

## Normal-Butylalkohol.

 $s_0^0 = 0,8233^1$ ;  $T = 117,5$ ;  $B = 76,00$  cm.

	$t$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	99,05	39,87	72,69	223,7	303,0	0,1265
Wasserstoff .	"	"	"	"	76,0	0,5045
Kohlensäure .	"	"	"	"	433,9	0,0884

## Gährungs-Amylalkohol.

 $s_1^{20} = 0,8114$ ;  $T = 130,2$ ;  $B = 72,71$  cm.

	$t$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	98,8	23,50	72,18	186,9	596,0	0,1084
Wasserstoff .	"	"	"	"	148,9	0,2340
Kohlensäure .	"	"	"	"	831,0	0,0419

Normal-Amylalkohol.<sup>2)</sup> $s_0^0 = 0,8282^1$ ;  $T = 137,8$ ;  $B = 76,00$  cm.

	$t$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	99,1	18,27	72,82	190,4	821,4	0,1094
Wasserstoff .	"	"	"	"	205,7	0,4362
Kohlensäure .	"	"	"	"	1146,0	0,0784

## Normal-Hexylalkohol.

 $s_0^0 = 0,8327^3$ ;  $T = 156,6$ ;  $B = 76,00$  cm.

	$t$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
Luft . . . .	99,0	10,64	72,74	165,4	1538,0	0,0927
Wasserstoff .	"	"	"	"	384,1	0,3712
Kohlensäure .	"	"	"	"	2190,0	0,0651

1) Zander, l. c. p. 79. 81.

2) Die Diffusion des Amylalkohols, dessen Druck bei  $99,1^\circ$  gleich  $20,79$  cm bestimmt wurde, ergab folgende Werthe bei der Beobachtung in Wasserstoff:

$t$	$p$	$P$	$\frac{s}{d_1}$	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$	$K$
99,1	20,79	72,85	190,4	194,9	0,3963

Wie man sieht, ist hier  $(t_1 - t_0) / \frac{1}{2}(h_1 + h_0) = 194,9$  um etwa 5 Proc. kleiner, als der obige Werth 205,7; die Verdampfungsgeschwindigkeit ist daher dem grösseren Druck entsprechend grösser. Trotzdem ist der Diffusionscoefficient bedeutend (nahezu 10 Proc.) kleiner.

3) Zander, l. c. p. 82.

Die vorstehenden Werthe  $K$  wurden auf  $0^\circ$  reducirt und aus den so bestimmten Werthen die mittleren Weglängen berechnet.

Tabelle V.

Alkohole		Diffusionscoefficient bezogen auf $0^\circ$ und 76 cm Druck			Mittlere Weglänge ( $l \cdot 10^3$ ) in cm bei $0^\circ$ und 76 cm Druck	
				Mittel		Mittel
Methyl-	Luft . . .	0,1354	0,1296	0,1325	381	361
	Wasserstoff	0,5028	0,4826	0,5001	400	
	Kohlensäure	0,0875	0,0884	0,0880	301	
Aethyl-	Luft . . .	0,1013	0,0975	0,0994	269	259
	Wasserstoff	0,3879	0,3734	0,3806	271	
	Kohlensäure	0,0707	0,0679	0,0693	236	
Propyl-	Luft . . .	0,0798	0,0809	0,0803	208	203
	Wasserstoff	0,3118	0,3187	0,3153	209	
	Kohlensäure	0,0581	0,0572	0,0577	192	
Isobutyl-	Luft . . .	0,0683	0,0693	0,0688	173	168
	Wasserstoff	0,2734	0,2809	0,2771	176	
	Kohlensäure	0,0478	0,0488	0,0483	155	
Normal-Ethyl-	Luft . . .	—	—	0,0681	170	164
	Wasserstoff	—	—	0,2716	171	
	Kohlensäure	—	—	0,0476	151	
Gährungs-Amyl-	Luft . . .	—	—	0,0585	141	137
	Wasserstoff	—	—	0,2340	141	
	Kohlensäure	—	—	0,0419	130	
Normal-Amyl-	Luft . . .	—	—	0,0589	142	139
	Wasserstoff	—	—	0,2351	142	
	Kohlensäure	—	—	0,0422	132	
Normal-Hexyl-	Luft . . .	—	—	0,0499	115	111
	Wasserstoff	—	—	0,1998	115	
	Kohlensäure	—	—	0,0351	104	

Die Beobachtungen des Aethylalkohols lassen eine Vergleichung mit den früheren Beobachtungen zu, welche an einem anderen Präparat angestellt wurden.<sup>1)</sup> Die Resultate waren:

<sup>1)</sup> Winkelmann, Wied. Ann. 22. p. 31. 1884.

Diffusionscoëfficient des Aethylalkohols bei 0°  
und 76 cm Druck.

	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
	0,1046	0,382	0,0687
	0,0986	0,374	0,0693
Mittel	0,1016	0,378	0,0685

Wie man sieht, sind die Unterschiede gegenüber den Zahlen der obigen Tabelle gering und betragen bei Luft 2 Proc., bei Wasserstoff und Kohlensäure etwa 1 Proc.

Die mittleren Weglängen, welche aus der Diffusion mit den verschiedenen Gasen abgeleitet sind, zeigen theilweise grössere Differenzen; am besten stimmen die Resultate überein, welche aus den Beobachtungen mit Luft und Wasserstoff sich ergeben, während die Werthe, welche der Kohlensäure entsprechen, durchweg die kleinsten sind. Bei den Säuren (§ 4) zeigt sich das gleiche Resultat; auch bei den Estern konnten schon diese Unterschiede constatirt werden.<sup>1)</sup> Wie damals hervorgehoben wurde, sind die aus den Diffusionsversuchen ermittelten Weglängen wahrscheinlich etwas zu klein, können aber als unter sich vergleichbar betrachtet werden.

Berechnet man aus den angegebenen Mittelwerthen die reciproken Werthe der Weglängen, so findet man:

	$\frac{1}{l} \cdot 10^{-4}$	Differenz
Methylalkohol . . . . .	27,7	
Aethyl- „ . . . . .	35,6	10,9
Propyl- „ . . . . .	49,3	10,7
Isobutyl „ . . . . .	59,5	60,2
Norm. - Butylalkohol . . . . .	60,9	
Gährungs-Amyl- „ . . . . .	73,0	72,3
Norm.-Amyl- „ . . . . .	71,6	
Norm.-Hexyl- „ . . . . .	90,1	17,5

Bildet man aus den Zahlen der isomeren Alkohole die Mittelwerthe und berechnet dann die Differenzen der aufeinander folgenden Zahlen, so erhält man die Resultate der zweiten Verticalreihe. Wie man sieht, sind auch hier, ebenso

1) Winkelmann, Wied. Ann. 23. p. 224. 1881.



wie bei den Säuren die Differenzen für die niedriger siedenden Alkohole nur wenig verschieden. Es wird also auch hier das für die Ester gefundene Resultat bestätigt: „Durch jeden Zuwachs von  $\text{CH}_2$  nimmt der Querschnitt der Molecularsphäre sehr nahe um eine constante Grösse zu.“

Die letzte Differenz 17,8 ist beträchtlich grösser, als die übrigen. Da aber der Druck der gesättigten Dämpfe des Hexylalkohols in der Nähe von  $100^0$  so klein ist, dass ein geringer Fehler in dessen Bestimmung einen grossen Einfluss auf das Endresultat ausübt, so gilt auch hier das von den höher siedenden Säuren Gesagte, und deshalb bleibt es zweifelhaft, ob die Versuche die genügende Genauigkeit besitzen, um den durch dieselben sich ergebenden Unterschied als erwiesen zu betrachten.<sup>1)</sup>

Vergleichung der Diffusionsversuche mit Reibungsversuchen.

6) In der früheren Arbeit über die Diffusion der Ester wurden die mittleren Weglängen der Dampfmoleculé, welche sich aus den Diffusionsversuchen ergaben, mit den Werthen verglichen, die von den Herren Lothar Meyer und Schumann aus der Transpiration der Dämpfe abgeleitet waren. Es ergab sich hierbei, dass die Transpiration fast doppelt so grosse Werthe lieferte, wie die Diffusion.<sup>2)</sup> Durch eine weitere Vergleichung anderer Dämpfe mit den Resultaten, welche Hr. Puluj aus Schwingungsbeobachtungen ermittelt hatte, wurde gezeigt, dass zwar auch hier die moleculare Weglänge, welche die Diffusion lieferte, kleiner war, als jene aus den Schwingungsversuchen ermittelte, dass aber der Unterschied bedeutend kleiner sei. Aus diesem Ergebniss wurde gefolgert<sup>3)</sup>, dass die Diffusionsversuche brauchbare, unter sich vergleichbare Werthe für die Weglängen liefern,

---

1) Bei der Untersuchung der Ester konnten auch für die höher siedenden Substanzen die Drucke benutzt werden, welche Hr. Schumann für die betreffenden Präparate mit grosser Sorgfalt bestimmt hatte. Dies ist vielleicht der Grund, weshalb die Ester eine weitergehende Uebereinstimmung zeigen, als die Säuren und Alkohole.

2) Winkelmann, Wied. Ann. 23. p. 217. 1884.

3) Winkelmann, l. c. p. 219.

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

dass dagegen die nach der Transpirationsmethode ermittelten Werthe sehr wahrscheinlich zu gross sind.

Das letztere Resultat ist durch eine ausgedehnte Arbeit des Hrn. Schumann<sup>1)</sup>, welcher die Reibungsconstante einiger Ester nach der Schwingungsmethode bestimmt, bewiesen worden. Hr. Schumann zeigte bei allen untersuchten Dämpfen, dass die Reibungsconstante, welche die Schwingungsmethode ergab, bedeutend kleiner ist, als jene, welche aus der Transpiration gefunden war.<sup>2)</sup> Die Unterschiede sind um so grösser, je kleiner das Moleculargewicht des betrachteten Dampfes ist; und da die moleculare Weglänge dem Reibungscoëfficienten proportional ist, so gilt für erstere das gleiche Resultat. Die neuen Werthe Schumann's sind aber, wie nach den früheren Bemerkungen zu erwarten stand, doch noch grösser, als die aus der Diffusion abgeleiteten, worauf ich später zurückkommen werde. Zunächst möchte ich auf einen Umstand hinweisen, welcher einen scheinbaren Widerspruch in unseren beiderseitigen Ergebnissen zu erklären geeignet ist.

Hr. Schumann hat die moleculare Weglänge  $l$  und den Gesamtquerschnitt  $Q$  aller in 1 ccm enthaltenen Molecüle berechnet.<sup>3)</sup> Diese Grössen sind auf den Druck von 760 mm Quecksilber und die normale Siedetemperatur bezogen. Dieselben zeigen, wie auch Hr. Schumann bemerkt, nur unbedeutende Unterschiede mit dem Moleculargewicht. Denn während das Moleculargewicht von Ameisensäure-Methyl bis Essigsäure-Isobutyl fast auf das Doppelte wächst (von 60 bis 116) beträgt der Unterschied von  $l$ , resp.  $Q$ , noch nicht 3 Proc. (vgl.  $l$  in der folgenden Tabelle). Nach meinen Beobachtungen nimmt dagegen der Querschnitt oder der reciproke Werth von  $l$  für jeden Zuwachs von  $\text{CH}_2$  nahe um eine constante Grösse zu.

Die Werthe Schumann's haben aber eine andere Bedeutung, als die von mir bestimmten, und hierdurch wird die

---

1) Schumann, Wied. Ann. 23. p. 353. 1884.

2) Schumann, l. c. p. 399.

3) Schumann, l. c. p. 400.

Nichtübereinstimmung unserer Schlussfolgerungen erklärt. Da  $Q$  den Gesamtquerschnitt aller in 1 ccm enthaltenen Molecüle angibt, so wird  $Q$  nur dann ein relatives Maass für den Querschnitt eines Molecüls darstellen, wenn  $Q$  sich in jedem Falle auf die gleiche Anzahl Molecüle bezieht. Dies ist aber bei der Berechnung Schumann's nicht der Fall, weil die Siedetemperatur beträchtliche Unterschiede (von 32,3 bis 116,3°) zeigt.

Um eine Vergleichbarkeit unter sich und mit meinen früher gewonnenen Resultaten zu erzielen, habe ich die Schumann'schen Werthe von  $l$  bei gleichbleibendem Drucke auf 0° reducirt. Selbstverständlich können die Dämpfe unter dem Druck von 760 mm bei 0° nicht in Form von Dämpfen existiren, und deshalb können auch die so berechneten Weglängen bei 0° nicht vorkommen. Indessen ist, dieser Umstand von keiner Bedeutung; denn da die Weglängen bei constanter Temperatur umgekehrt proportional dem Drucke sind, so braucht man die gewonnenen Werthe nur mit einem constanten grösseren Factor zu multipliciren, um dieselben bei einem thatsächlich möglichen Druck zu erhalten.

Die Reduction der Weglängen geschah in folgender Weise. Ist der Reibungscoefficient eines Gases proportional  $T^n$ , wo  $T$  die absolute Temperatur bezeichnet, so ist die moleculare Weglänge des Gases bei constantem Druck, also bei abnehmender Dichtigkeit, proportional  $T^{(n+0,5)}$ . Nun hat Hr. Schumann gezeigt, dass für die von ihm untersuchten Ester der Reibungscoefficient sich in folgender Form darstellen lässt:

$$\eta_t = \eta_0 \cdot \sqrt{1 + 0,004 \cdot t} \cdot (1 + 0,00164 t)^2.$$

Ist  $l_t$  die Weglänge bei 760 mm und  $t^\circ$ , so ist die Weglänge  $l_0$  bei 0° und dem gleichen Druck nach den obigen Angaben aus der Gleichung:

$$l_t = l_0 \sqrt{1 + 0,004 \cdot t} \cdot (1 + 0,00164 \cdot t)^2 \cdot \sqrt{\frac{273 + t}{273}}$$

zu berechnen. Statt des letzten Factors kann man bei den Dämpfen auch den Schumann'schen Factor  $\sqrt{1 + 0,004 t}$  setzen und erhält dann einfacher:

$$l_t = l_0 (1 + 0,004 \cdot t) (1 + 0,00164 t)^2.$$

Nach dieser Formel wurden in der folgenden Tabelle die unter  $l_0$  angegebenen Werthe aus  $l_t$  berechnet.

Tabelle VI.

		$t$	$l_t \cdot 10^8$	$l_0 \cdot 10^8$	$\frac{1}{l_0} \cdot 10^{-4}$
Ameisensäure-Methyl . .	$C_2H_4O_2$	32,3°	391	312	32,1
Ameisensäure-Isobutyl . .	$C_5H_{10}O_2$	97,9	383	204	49,0
Essigsäure-Propyl . . .	"	100,9	372	195	51,2
Propionsäure-Aethyl . . .	"	98,3	379	202	49,6
Isobuttersäure-Methyl . .	"	92,0	363	200	49,9
Essigsäure-Isobutyl . . .	$C_6H_{12}O_2$	116,3	381	184	54,4

In obiger Tabelle gibt  $t$  die normalen Siedepunkte (bei 76 cm Druck) an, auf welche sich  $l_t$  bezieht.

Während die Schumann'schen Werthe  $l_t$  nur geringe Unterschiede zeigen, nimmt  $l_0$  mit wachsendem Moleculargewicht beträchtlich ab. Um die von mir aufgestellte Beziehung der Querschnitte zu prüfen, wurden in der letzten Verticalreihe die reciproken Werthe  $1/l_0$ , welche den Querschnitten proportional sind, berechnet. Setzt man voraus, dass  $1/l$  für jeden Zuwachs von  $CH_2$  um eine constante Grösse zunimmt, und betrachtet man die Endglieder 32,1 und 54,4 als gegeben, so findet man für  $C_6H_{10}O_2$  die Zahl 48,8, während als Mittelwerth der Beobachtungen sich 49,9 ergeben hat. Die Resultate Schumann's stehen also, wenn sie auf die gleiche Temperatur bezogen werden, nicht im Widerspruch mit den von mir gefundenen.

Eine Vergleichung der Schumann'schen Werthe  $l_0$  mit den früher von mir bestimmten zeigt, dass die ersteren grösser als die meinigen sind. Von den oben angeführten sechs Estern wurden drei von mir untersucht; diese lieferten für  $l_0 \cdot 10^8$  folgende Werthe: Propionsäureäthyl 152; Isobuttersäuremethyl 153; Essigsäureisobutyl 132. Dieses Ergebniss der Vergleichung war nach den bereits angeführten Resultaten von Puluj zu erwarten, und es ist, wie schon in meiner früheren Arbeit erwähnt wurde, wahrscheinlich, dass die aus der Reibung nach der Schwingungsmethode ab-

geleiteten Werthe der Weglängen der Wahrheit näher stehen, als jene, welche die Diffusionsversuche ergeben.

7) Wie mir nach Vollendung der Arbeit über die Diffusion der Ester bekannt geworden ist, hat Hr. Elsässer<sup>1)</sup> die Dichtigkeit und die Ausdehnung der Ester untersucht. Eine Vergleichung dieser Resultate mit den von mir bestimmten specifischen Gewichten bei 20° zeigt im ganzen nur kleinere Unterschiede. Bei vier Flüssigkeiten, welche eine grössere Differenz ergeben, habe ich durch die gütige Vermittelung des Hrn. Lothar Meyer nochmals eine Untersuchung ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Elsässer	$s_4^{20}$ Winkelmann	
		Altes Präparat	Neues
Ameisensäure-Aethyl . .	0,9127	0,9194	0,9152
Ameisensäure-Propyl . .	0,8962	0,9125	0,9023
Essigsäure-Methyl . . .	0,9320	0,9424	0,9424
Essigsäure-Aethyl . . .	0,9004	0,9047	0,9007

Wie man sieht, sind die Zahlen des Hrn. Elsässer durchweg kleiner, als die meinigen. Um zu erfahren, ob die neuen Präparate andere Resultate lieferten, als die früher benutzten, wurde auch die Diffusion untersucht. Die Differenz war aber sehr gering, sodass das Endresultat nicht wesentlich beeinflusst wird (der Unterschied geht bis 2 Proc.); daher verzichte ich darauf, dasselbe mitzutheilen.

Durch ein Versehen in der Berechnung der Versuche von Ameisensäureäthyl wurden die Diffusionscoefficienten bei der Temperatur 20,4° um etwa 3,5 Proc. zu gross angegeben<sup>2)</sup>; dementsprechend sind dann auch die daraus abgeleiteten Werthe fehlerhaft geworden. Die richtigen Werthe, wie sie sich aus den früher angegebenen Beobachtungen berechnen, sind folgende:

1) Elsässer, Lieb. Ann. 218. p. 302. 1883.

2) Winkelmann, Wied. Ann. 23. p. 210. 1884.

## Ameisensäure-Aethyl.

	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
K bei 20,4°	0,0064;	0,3740;	0,0632
K bei 0°	0,0834:	0,3238;	0,0547

Man erhält hieraus in Verbindung mit den Beobachtungen bei 46,2° für die Weglänge  $l \cdot 10^8$  die Zahlen 228, 217; 190 statt der früheren Werthe<sup>1)</sup> 235; 222; 195.

Hohenheim, Juni 1885.

# X. Ueber das Verhalten der flüssigen atmosphärischen Luft; von Sigmund von Wroblewski.

(Hierzu Taf. I Fig. 2 a.)

§ 1. Bei sehr vielen Erscheinungen tritt die atmosphärische Luft als ein einfaches Gas auf. Verflüssigt man sie, so scheint sie bei einer ganz oberflächlichen Betrachtung auch in diesem Zustande sich wie ein einfaches Gas zu verhalten. Es lässt sich dann von der Spannkraftcurve der flüssigen Luft, von dem kritischen Druck und der kritischen Temperatur dieses Körpers reden. Wie ich es aber bereits in meiner Abhandlung „über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel“<sup>2)</sup> hervorgehoben habe, treten hier viel complicirtere Erscheinungen auf, die das Verhalten der Luft auf dasjenige eines Gemisches von zwei Gasen, von denen ein jedes einem anderen Verflüssigungsgesetze folgt, zurückführen. Alle Erscheinungen, welche man beim Comprimiren eines Gasgemisches — z. B. eines Gemisches von fünf Volumentheilen Kohlensäure und einem Volumentheile der Luft — beobachtet, lassen sich auch hier hervorbringen, und wenn sie nicht so scharf wie bei diesem Gemische auftreten und

1) l. c. p. 224.

2) v. Wroblewski, Wien. Ber. 91. p. 703. 1883, auch Wied. Ann. 25. p. 402. 1885.