

schen Ofen zur Rothgluth erhitzt wurde. Zur Verdichtung der entstehenden Verbindungen wurde ein U-Rohr mit Ansatz, an dem sich ein Kölbchen zur Aufnahme der etwa sich bildenden Flüssigkeit befand, angewandt, und diese Vorlage mit Schnee und Kochsalz gut gekühlt. Nach etwa dreistündiger Einwirkung wurde der Apparat auseinander genommen. Es zeigte sich am kalten Ende des erhitzten Rohrs eine dicke Kruste von geschmolzenem und erstarrtem Schwefel. Auch an den Wandungen der Vorlage hatte sich viel Schwefel abgeschieden. Im Kölbchen befand sich eine klare Flüssigkeit, die sich als Wasser erwies, in dem etwas Schwefelwasserstoff gelöst war. Während der Einwirkung wurde eine Probe der entweichenden Gase, die zuvor durch alkalische Bleilösung geleitet wurden, aufgefangen. Sie brannte beim Entzünden mit bläulichem Licht, und das Verbrennungsprodukt roch schwach nach schwefeliger Säure. Offenbar war das Gas nicht vollständig frei von Schwefelwasserstoff. Es scheint mir sonach das Auftreten von Kohlenoxyd hinlänglich erwiesen zu sein. Demnach ist also die Einwirkung in ganz anderem Sinne verlaufen, als ich anfänglich vermuthete. Die Abscheidung von Schwefel und die Bildung von Wasser zeigen, dass der Schwefelwasserstoff nur reducirend auf das Kohlendioxyd wirkt:



Bekanntlich zerfällt aber das Kohlenoxysulfid in der Hitze in Kohlenoxyd und freien Schwefel. Es lässt sich desshalb nicht endgültig entscheiden, ob nicht die Bildung von Kohlenoxysulfid dennoch stattgefunden hatte.

Tübingen, neues Univ.-Lab., Januar 1878.

#### 42. Lothar Meyer: Ueber Transpiration von Dämpfen.

(Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 21. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich vor zehn Jahren aus den Graham'schen Beobachtungen über Transpiration der Gase die Raumerfüllung ihrer materiellen Theilchen, der Molekeln, berechnete und auf die Beziehung derselben zu den von H. Kopp bestimmten Molekularvolumen im flüssigen Zustande hinwies<sup>1)</sup>, bezeichnete ich es als sehr wünschenswerth, dass den Graham'schen ähnliche Beobachtungen an einer grösseren Anzahl von Stoffen angestellt würden.

Da Graham die meisten der leichter zu erhaltenden Gase bereits untersucht hatte, so konnte eine wesentliche Ausdehnung seiner Arbeit

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 5. Suppl.-Bd., 1867, S. 129; vgl. auch Alex. Naumann, am gl. O. S. 252.

nur erreicht werden, wenn auch die Dämpfe bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüssiger Stoffe in den Bereich der Untersuchung gezogen wurden. Zur Lösung dieser Aufgabe fehlten mir zu jener Zeit, an der Forstakademie zu Eberswalde, die Mittel. Ich habe daher erst mehrere Jahre später im Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe diese Arbeit in Angriff genommen, bin aber auf Schwierigkeiten gestossen, die zu überwinden mir erst nach vielen vergeblichen Versuchen möglich geworden ist.

Um eine möglichst grosse Genauigkeit zu erreichen, schien es mir wünschenswerth, die Dämpfe nicht als solche, sondern nach der Verdichtung als Flüssigkeit zu messen. Da aber die Röhre, durch welche der Dampf strömt, sehr lang und eng sein muss, damit das Poiseuille'sche Gesetz der Transpiration Geltung habe, so ist eine verhältnissmässig lange Zeit zur Gewinnung einer genügend grossen Flüssigkeitsmenge erforderlich. Während dieser ganzen Zeit sind alle äusseren Umstände, besonders Druck und Temperatur constant zu erhalten. Die fast vollständige Erfüllung dieser unerlässlichen Bedingungen ist mir endlich mittelst eines Apparates gelungen, den mir Hr. H. Geissler ganz aus Glas nach meiner Zeichnung sehr kunstvoll hergestellt hat. Ich werde denselben an einem anderen Orte genau beschreiben und abbilden und beschränke mich hier auf Angabe der wesentlichsten Theile desselben und ihrer Bestimmung.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird während der ganzen Dauer des Versuches (in der Regel 6 bis 8 Stunden) in einem Kolben mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es ist durch geeignete Einrichtungen Vorsorge getroffen, dass die Luft aus dem Kolben durch den Dampf vollständig ausgetrieben wird und nicht wieder eindringen kann. Auch lässt sich der Druck, unter welchem der Dampf erzeugt wird, innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiren und auf beliebiger Höhe constant erhalten. Die Abweichung desselben vom Atmosphärendrucke wird durch ein offenes Manometer gemessen.

Im Halse des Kolbens steckt aufrecht die etwa 0.3 Mm. weite und mehr als 1 M. lange, aber zu einer höchst gleichförmigen cylindrischen Spirale von nur 10 Cm. Länge aufgerollte Capillarröhre, durch welche der Dampf strömen soll. Dieselbe mündet mit ihrem oberen Ende frei im Halse des Kolbens, während das untere die Wand desselben eingeschmolzen durchsetzt und in ein System luftleer gepumpter Röhren mündet, in welchen der Dampf durch Abkühlung verdichtet und das Volumen der entstandenen Flüssigkeit in regelmässigen Zeitintervallen gemessen wird. Der Druck im evacuirten Theile des Apparates wird ebenfalls von Zeit zu Zeit an einem Manometer gemessen; ebenso die Temperatur an einem im Strome des Kühlwassers angebrachten Thermometer. Durch Aenderung dieser Temperatur lässt sich auch der Druck im abgekühlten und ausgepumpten Theile des Apparates, d. i. die

Spannung des über der verdichteten Flüssigkeit stehenden Dampfes innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiren.

Die Beobachtung beginnt, sobald beide durch die Capillare verbundenen Theile des Apparates, sowohl der erhitzte wie der abgekühlte vollkommen luftleer sind und nur noch die zu untersuchende Substanz in tropfbarer und gasförmiger Gestalt enthalten. Sie kann so lange fortgesetzt werden, als Flüssigkeit im Kolben bleibt, und bis das Maassgefäss der Vorlage mit transpirirter Flüssigkeit gefüllt ist. Gemessen wird das in der Zeiteinheit transpirirende Volumen, aus dem das Gewicht nach Bestimmung der Dichte berechnet werden kann.

Es war nun zunächst zu untersuchen, ob die Transpiration der Dämpfe in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur denselben Gesetzen gehorche wie die der Gase. Dies musste zweifelhaft erscheinen, weil die Gültigkeit jener Gesetze voraussetzt, dass die untersuchte Substanz dem Boyle'schen (Mariotte'schen) Gesetze folge, was für Dämpfe nicht ohne weiteres anzunehmen ist, und ferner, weil der Druck eines gesättigten Dampfes nicht ohne Aenderung der Temperatur verändert werden kann, mit dieser aber auch der Reibungscoefficient, durch welchen die Transpirationsgeschwindigkeit bestimmt wird, veränderlich ist.

Zur Entscheidung dieser Frage waren zunächst Beobachtungen mit einer möglichst reinen und unveränderlichen Substanz anzustellen, in welchen Druck und Temperatur innerhalb möglichst weiter Grenzen variirt werden konnten.

Ich wählte zu diesem Zwecke das Benzol als leicht zu reinigende, sehr beständige, weder zu schwer noch zu leicht flüchtige Substanz. Dasselbe war in nahezu reinem Zustande von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen und wurde durch wiederholte Krystallisation, Behandeln mit Natrium und fractionirte Destillation weiter gereinigt. Das constant siedende Produkt wurde in zwei Portionen aufgefangen, die bei der Transpiration völlig gleiche Ergebnisse lieferten.

Die bei verschiedenem Drucke angestellten Beobachtungen zeigten bald, dass die für Gase geltenden Gesetze sich nicht ohne weiteres auf gesättigte Dämpfe übertragen liessen. Da ich indessen das für diese geltende Gesetz nicht sogleich aufzufinden vermochte, so wurden die Beobachtungen vielfach wiederholt und variirt, so dass ihrer mehr als dreissig Reihen allein mit Benzol angestellt worden sind. Durch Probiren verschiedener den für Gase geltenden ähnlicher Formeln bin ich zunächst auf rein empirischem Wege zu einem Ausdrucke für die Abhängigkeit der Transpirationsgeschwindigkeit vom Drucke gelangt, welcher mehr zu sein scheint als eine einfache Interpolationsformel, da er nicht nur in sehr einfacher Weise die Beobachtungen sehr getreu wiedergibt, sondern voraussichtlich auch durch die kinetische Theorie des Gaszustandes seine Begründung finden wird.

Für Gase gilt für das in der Zeit  $t$  transpirirende, beim Drucke  $p$  gemessene Volumen  $V$  die Gleichung:

$$V = C \cdot \frac{t}{\eta} \frac{p_0^2 - p_a^2}{p},$$

wo  $C$  eine nur von den Dimensionen der Capillarröhre abhängige Constante,  $p_0$  den Druck am oberen, dem Einströmungsende der Capillare,  $p_a$  den am unteren, dem Ausströmungsende derselben herrschenden Druck und endlich  $\eta$  den Reibungscoefficienten bezeichnet. Da  $V \cdot p$  das Maass der transpirirten Masse  $Q$  ist, so haben wir für diese die Beziehung:

$$Q = C \cdot \frac{t}{\eta} \cdot (p_0^2 - p_a^2),$$

welche aussagt, dass die in gleichen Zeiten transpirirten Quantitäten, caeteris paribus, proportional der Differenz der Quadrate des Druckes am oberen und unteren Ende der Capillare sind, die Transpirationszeiten gleicher Quantitäten sind also jener Differenz umgekehrt proportional.

Versucht man diese Formel auf das unter den angegebenen Verhältnissen transpirirte Benzol anzuwenden, so findet man, dass für gleiche  $Q$  das Produkt  $t(p_0^2 - p_a^2)$  mit wachsendem  $p_0$  zunimmt, und zwar im Verhältnisse der Quadratwurzel aus  $p_0$ , so dass für gleiche transpirirte Quantitäten  $Q$  die Grösse:

$$t \cdot \frac{p_0^2 - p_a^2}{\sqrt{p_0}} = \text{const.}$$

ist, d. h. unabhängig vom Drucke und damit auch von der Temperatur und nur abhängig von den Dimensionen des Capillarrohres und der Natur des transpirirenden Dampfes. Bei Benutzung eines und desselben Apparates ist sie ein Maass für die Vergleichung der Transpirationsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe und damit auch ein Maass für die Dimensionen ihrer Theilchen.

Aus der Constanz obiger Grösse geht ferner hervor, dass der Reibungscoefficient  $\eta$  des gesättigten Benzoldampfes (und voraussichtlich aller gesättigten Dämpfe) der Quadratwurzel aus der Spannung des Dampfes proportional ist.

Bezeichnet man mit  $T$  die Zeit, in welcher das in Grammen gewogene Molekulargewicht  $M$  transpirirt, so hat man für  $Q = M$  und  $t = T$ :

$$M = C \cdot T \cdot \frac{p_0^2 - p_a^2}{\sqrt{p_0}} \quad \text{und} \quad T = \frac{M}{C} \cdot \frac{\sqrt{p_0}}{p_0^2 - p_a^2}.$$

Die nachstehende Tafel gibt eine Uebersicht der Ergebnisse meiner Versuche, aus welchen die angegebenen Schlüsse gezogen wurden.

Die erste Spalte gibt die Nummer der Beobachtung. Die hier fehlenden sechs Nummern bezeichnen solche Versuche, in denen ent-

weder die Dauer der Beobachtung zu kurz oder Druck und Temperatur zu wenig constant waren, um ein zuverlässiges Ergebniss zu liefern. Die zweite Spalte zeigt die nach der Grösse geordneten Werthe von  $T$ , also die Anzahl Minuten, in welchen das in Grammen gewogene Molekulargewicht  $M = C_6H_6 = 77.82$  ( $C = 11.97$ ;  $H = 1$ ) transpirirt. Die dritte Spalte giebt den Druck  $p_o$  oberhalb, die vierte den unterhalb der Capillare herrschenden,  $p_u$ , in Metern Quecksilber von  $0^{\circ}$  C.; die fünfte endlich die für  $T \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}}$  erhaltenen Werthe.

No. der Beob.	$T$ in Min.	$p_o$ in Met.	$p_u$ in Met.	$T \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}}$
23	873	0.760	0.075	573
24	884	760	115	572
19	887	756	71	578
11	905	745	51	579
32	910	742	72	576
33	913	740	89	573
31	918	737	82	574
5	920	737	81	575
20	923	734	57	577
13	924	731	59	574
1	925	734	57	578
12	926	731	61	575
21	927	731	74	574
6	931	736	108	575
30	932	729	58	577
22	932	731	100	572
17	942	721	53	574
29	943	721	56	574
14	951	735	160	571
16	959	720	104	574
15	967	721	126	573
28	969	708	53	574
9	973	742	210	572
27	985	699	51	573
25	989	699	64	573
18	997	724	193	571
26	1022	699	142	573

im Mittel 574

Die grössten Abweichungen vom Mittel, welche die in der fünften Spalte verzeichneten Zahlen zeigen, betragen kaum ein Procent ihres Werthes. Sie entsprechen, da die transpirirten Quantitäten nur zwischen 5 und 50 Cc. Flüssigkeit betragen, höchstens wenigen Zehnteln, in den meisten Beobachtungen nur einigen Hunderttheilen eines Cubikcentimeters, fallen also in die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler.

Es darf also die Grösse  $\frac{T \cdot (p_o^2 - p_u^2)}{\sqrt{p_o}}$  als wirklich constant betrachtet werden.

Diese Grösse hat auch eine einfache physikalische Bedeutung; sie stellt die Zeit in Minuten dar, deren das Molekulargewicht bedarf, um unter dem Drucke  $p_0 = 1$  M. in einen absolut luftleeren Raum (in dem  $p_a = 0$ ) zu transpiriren. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass die nur bis zum Drucke  $p_0 = 0.76$  M. experimentell verfolgte Gesetzmässigkeit auch über diese Grenze hinaus Geltung behalte. —

Bei den mitgetheilten Beobachtungen haben mich die Assistenten am hiesigen Laboratorium, erst Hr. Dr. Ludwig Dorn von hier und später dessen Nachfolger Hr. Dr. Otto Schumann aus Stettin, sehr eifrig und wirksam unterstützt.

Wir haben nach Feststellung der Brauchbarkeit der Methode Reihen homologer organischer Verbindungen in Untersuchung genommen und zwar zunächst die Ester der fünf ersten Glieder der Fettsäurereihe, deren Mehrzahl durch das freundliche Entgegenkommen der HH. Dr. Bannow und Dr. Krämer bereits in unserem Besitze ist. Ich werde später über die Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung berichten.

Tübingen, den 18. Januar 1878.

#### 43. R. Anschütz u. F. R. Japp: Ueber die Oxydation des Phenanthrenchinons mittelst Kaliumpermanganat.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 24. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Reines Phenanthrenchinon wurde mit sehr verdünnter Natronlauge übergossen und mit wenig Kaliumpermanganat bei  $100^{\circ}$  oxydirt. Wir erwarteten als primäres Oxydationsprodukt Diphenensäure zu finden, allein das nach vollendeter Reaction resultirende, farblose Filtrat enthielt neben einer Spur Diphenensäure nur Diphenylenglycolsäure. Umkrystallisirt aus Wasser bildete Letztere weisse, glänzende, bei  $160^{\circ}$  schmelzende Blättchen, die mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  erwärmt die charakteristische blaue Färbung zeigten. Die Extraction des abfiltrirten Mangansuperoxydes mit Alkohol ergab einen bei  $82-83^{\circ}$  schmelzenden, gelben Körper, der alle Eigenschaften des Diphenylketons besass.

2. Derselbe Versuch wurde mit Weglassung des Kaliumpermanganates ausgeführt. Kocht man reines Phenanthrenchinon mit sehr verdünnter, wässriger Natronlauge, so bildet sich trotz der grossen Verdünnung leicht und glatt Diphenylenglycolsäure, was uns einigermaassen überraschte, da Friedländer<sup>1)</sup> bei der Darstellung der Diphenylenglycolsäure mit sehr concentrirter Natronlauge zu arbeiten

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 534.