

amidirte das Nitroprodukt und erhielt aus der Amidosäure durch Einwirkung von Salpetersäure und Stickoxyd die Oxycuminsäure, $C_6H_3 \cdot OH \cdot C_3H_7 \cdot COOH$. Diese muss nach dem Vorstehenden von der meinigen verschieden sein; doch reichen Cahours' Angaben über die Eigenschaften seiner Säure und ihrer Salze nicht hin, um diese Frage sicher zu beurtheilen. Ich werde sie nach Cahours' Angaben bereiten und beide Säuren einer vergleichenden Untersuchung unterwerfen.

Eine andere Säure von der gleichen Zusammensetzung scheint Czumpelik¹⁾ vorübergehend erhalten zu haben durch Einführung von Brom in das Propyl der Cuminsäure und Behandlung der Bromverbindung mit alkoholischem Kali. Hierbei ging aber die Säure in eine Aethylverbindung über. Czumpelik's Angaben sind nicht der Art, dass sie die Natur der von ihm erhaltenen Säure sicher beurtheilen lassen.

Naquet und Louguinine²⁾ stellten durch Einwirkung von Brom auf cuminsaures Silber reine Bromcuminsäure dar, konnten aus dieser aber keine Oxycuminsäure erhalten.

Endlich stellte O. Jacobsen ganz kürzlich³⁾ durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Carvacrol eine Isooxycuminsäure dar. Dieselbe ist zweifellos von meiner Säure verschieden, da sie bei 93° schmilzt und mit Eisenchlorid eine intensive, rothviolette Färbung giebt.

Ich beabsichtige, die mitgetheilte Reaction auch auf andere aromatische Verbindungen auszudehnen, insbesondere auf solche, welche aus mehreren Kohlenstoffatomen bestehende Seitenketten enthalten, und habe bereits festgestellt, dass die Sulfosäuren der betreffenden Kohlenwasserstoffe auf übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung mit grosser Leichtigkeit einwirken. Von besonderem Interesse wird es sein, die beiden isomeren Propylbenzole in dieser Richtung zu prüfen; die Derivate des Benzols selbst werden voraussichtlich keine entsprechende Oxyverbindung geben.

Chur, 9 Juni 1878.

331. A. Horstmann: Ueber die Constitution des Dampfes der Essigsäure.

(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Essigsäure zeigt bekanntlich unter gewöhnlichem Druck in der Nähe ihres Siedepunktes abnorme Dampfdichte. Bei 125—130° um die Hälfte zu gross, kommt dieselbe erst gegen 250° etwa dem normalen Werthe gleich. Um die Ursache dieses Verhaltens, das

¹⁾ Diese Berichte III, 476; Jahresber. d. Chemie 1870, 699.

²⁾ Jahresber. d. Chemie 1866, 371.

³⁾ Diese Berichte XI, 1058.

mich schon in meiner Habilitationsschrift ¹⁾ beschäftigt hatte, aufzustellen, habe ich etwas später versucht ²⁾, die Dampfdichte jener Säure bei niedrigen Temperaturen unter kleinem Druck nach einem eigenthümlichen Verfahren zu ermitteln. Ich erinnerte mich an die Bemerkungen von Wanklyn und von Berthelot, auf welche H. Kopp kürzlich in diesen Berichten (dieser Jahrgang S. 689) wieder aufmerksam gemacht hat, nach welchen bei der fractionirten Destillation die Dampfdichten und Dampfspannungen der destillirenden Körper das Verhältniss derselben im Destillat bestimmen. Es erhebt sich nämlich aus der Flüssigkeit ein Dampfmenge, welches mit jedem seiner Bestandtheile für die herrschende Temperatur gesättigt ist, d. h. in welchem jeder Bestandtheil denselben Druck ausübt, den er bei derselben Temperatur in Berührung mit dem Flüssigkeitgemisch für sich allein, wenn andere Dämpfe nicht vorhanden wären, ausüben würde. Daraus ist aber ersichtlich, dass man nicht nur bei der fractionirten Destillation das Verhältniss der Bestandtheile im Destillat vorhersagen kann, sondern bei jeder Destillation die absolute Menge der flüchtigen Körper in der Volumeinheit der übergehenden Dämpfe, sobald man deren Dampfdichte und Dampfspannung unter den obwaltenden Umständen kennt, dass man umgekehrt die unbekanntere Dampfdichte oder Spannung eines flüchtigen Körpers berechnen kann, sobald man im Stande ist, neben einer jener Grössen, die Gewichtsmenge desselben in der Volumeinheit der übergehenden Dämpfe anderweitig zu ermitteln. Dieser Gedankengang veranlasste mich die Essigsäure bei niedrigen Temperaturen im Luftstrom zu destilliren und die Gewichtsmenge aufzusuchen, die von der Volumeinheit Luft mitgeführt wird, um daraus die Dampfdichte unter den betreffenden Umständen kennen zu lernen.

Dieser Weg ist ähnlich dem von Playfair und Wanklyn ³⁾ eingeschlagenen, sofern diese zu ähnlichem Zweck die Dichte mit Gasen gemischter Dämpfe unterhalb des Siedepunktes bestimmten. Meine Methode hatte aber den Vortheil, dass sich viel niedrigere Temperaturen und kleinere Drucke anwenden liessen, weil man das Luftvolum und damit zugleich das Gewicht des Dampfes, auch bei kleinem Partialdruck, beliebig gross wählen, und den kleinen Partialdruck aus der Temperatur und den Spannkraftstabellen genauer erfahren konnte, als es direct möglich wäre.

Die Methode schien mir indess doch nicht durchsichtig und zuverlässig genug, um für deren Resultate allzugrosses Vertrauen beanspruchen zu dürfen. Daher konnte ich nichts dagegen sagen als Hr. Naumann, der sich kurz darauf ebenfalls mit der Dampfdichte der Essigsäure beschäftigte ⁴⁾, meine Folgerungen unberücksichtigt liess.

¹⁾ Heidelberg 1867.

²⁾ Diese Berichte III, 78.

³⁾ Jahresber. 1861, S. 22.

⁴⁾ Ann. Chem. Ph. 155, 825.

Neuerdings hat nun Hr. Naumann bekanntlich eine Methode begründet zur Bestimmung der normalen Dampfdichte (Molekulargewicht), die ebenfalls mit den von Wanklyn und Berthelot entwickelten Beziehungen bei der fractionirten Destillation im engsten Zusammenhange steht und obgleich es mir in Bezug auf diese Methode niemals in den Sinn kam einen Prioritätsanspruch, für mich selbst wenigstens, erheben zu wollen, so glaube ich doch an meine erwähnte Arbeit erinnern zu sollen, als ich in Hrn. Naumann's Mittheilungen die Bemerkung fand, es würden sich „voraussichtlich im Gasstrom betreffende Bestimmungen ausführen lassen“ und er beabsichtige, „die Brauchbarkeit des Verfahrens für Ermittlung der Abhängigkeit der molecularen Constitution der Dämpfe von der Temperatur zu prüfen, z. B. für . . . Essigsäure . . .“ Mit Rücksicht auf die Natur des Naumann'schen Verfahrens konnte und kann ich noch nicht anders glauben, als dass Hr. Naumann dabei an Versuche dachte, die den von mir 7 Jahre früher ausgeführten ganz ähnlich sein sollten.

Das einzige Thatsächliche, was Hr. Naumann auf meine Reklamation zu entgegnen ¹⁾ wusste, ist die Bemerkung, dass die Reinheit der von mir gebrauchten Essigsäure fraglich sei, weil bei meinen ersten drei Jahre älteren Versuchen der Schmelzpunkt 14° statt 16.7° angegeben ist. Nun habe ich meine Essigsäure in derselben Weise gereinigt, wie Hr. Naumann bei seinen Versuchen auch, durch öfteres Krystallisiren und Abgiessen des flüssigen Theiles. Den angeführten Schmelzpunkt habe ich bestimmt durch Eintauchen des Thermometers in den ganzen Vorrath der theilweise geschmolzenen Säure. Die angegebene Zahl ist daher nach Rüdorff's damals noch nicht publicirter Untersuchung ²⁾, eigentlich der Schmelzpunkt des flüssigen, wässrigeren Theiles, und sie giebt keinen Anhalt zur genauen Beurtheilung der Reinheit des Präparates. Zu den in Rede stehenden späteren Versuchen diente dieselbe Essigsäure nach wiederholter Reinigung und dass ihr Schmelzpunkt dem richtigen nahe kam, beweist die Bemerkung in meiner Mittheilung, dass „unter 17° die Versuche meist durch Festwerden der Säure vereitelt“ wurden. Mit der Sicherheit, welche jetzt die Bestimmung des Schmelzpunktes gewährt, kann ich freilich über den Grad der Reinheit meiner Essigsäure nichts aussagen und es bleibt mir daher, um die Zweifel des Hrn. Naumann zu beseitigen, nichts anderes übrig als eine Wiederholung meiner Versuche mit möglichst reiner Säure. Diese Wiederholung habe ich durchgeführt, indem ich dabei die frühere Methode soweit abänderte, dass ich auch über die Reinheit der Essigsäure in

¹⁾ Diese Berichte XI, 430.

²⁾ Ebendasselbst III, 390.

dem Apparat selbst möglichst sicher sein konnte. Die jetzige Anordnung ist im Folgenden beschrieben.

Eine umgestülpte tubulirte Glasglocke diente als Wasserbad für eine ziemlich enge und lange, gläserne Kühlschlange, deren unteres, gerade nach abwärts gebogenes Ende sich kugelförmig erweiterte, und dann durch einen in dem Tubulus steckenden Kautschuckstopfen hindurch in ein kleines Glaskölbchen geführt war. Das Kölbchen war mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossen und durch die zweite Durchbohrung führte eine Glasröhre bis nahe an den Boden die zuströmende Luft ein, die aus einem kleinen Gasometer kam, und zuvor in einem Röhrensystem über Chlorcalcium, durch Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure getrocknet wurde. Das Kölbchen war bis über die Hälfte mit Essigsäure gefüllt, die stets nahe am Sieden erhalten wurde, so dass die Luft mit Essigsäuredämpfen übersättigt in die Kühlschlange eintrat. Dort verdichtete sich der Ueberschuss und tropfte fortwährend in das Kölbchen zurück, während die Luft, gesättigt für die Temperatur des Wasserbades, weiter strömte nach einem Liebig'schen Kugelapparat mit Kalilauge, welcher die Essigsäure in wägbarer Form zurückhielt. Das zuführende Ende des Kugelapparates war verlängert, nach abwärts gebogen und reichte in dem oberen erweiterten Theile der Kühlschlange, durch einen dicht schliessenden Kork festgehalten, bis etwa 4 Cm. unter den Wasserspiegel des Bades. Dort war das Röhrenende zugeschmolzen, so dass die Luft durch eine 2 Cm. höher liegende, kleine, seitliche Oeffnung einströmen musste. Mit dieser Einrichtung war bezweckt, dass die mit Essigsäure beladene Luft noch mit der Temperatur des Wasserbades und stets in Berührung mit Glas in den Absorptionsapparat gelangte, und dass die in den oberen kälteren Theilen dieses Apparates verdichtete Säure nicht mehr heraustropfen konnte. In der That sammelte sich in dem verschlossenen Ende stets etwas Feuchtigkeit an.

Am anderen Ende des Kaliapparates war, wie es bei der Elementaranalyse üblich, ein kleines Röhrchen mit festem Kalihydrat angesetzt. Die austretende Luft wurde in einen zweiten Gasometer gesaugt, dessen Wasser mit Lackmus gefärbt war und dadurch angezeigt hätte, wenn merkliche Säuremengen der Absorption entgangen wären. Das aus dem Gasometer verdrängte Wasser wurde gemessen, um daraus mit Rücksicht auf Druck und Temperatur die Luftmenge, die den Apparat durchströmte, kennen zu lernen. Bei den unten mitgetheilten Versuchen, deren Dauer zwischen $1\frac{1}{2}$ und 3 Stunden betrug, gingen per Minute durchschnittlich 50 — 80 Cc. Luft hindurch, was der bei der Elementaranalyse gebräuchlichen Geschwindigkeit gleich kommen wird. Um den Gasstrom, der mehrmals Flüssigkeiten zu passiren hatte, stetig zu machen, waren zwei Capillarröhrchen eingeschaltet, die zugleich, passend gebogen, die Zusammenstellung des Apparates wesentlich erleichterten.

Der Druck in dem ersten Gasometer reichte ungefähr hin, um den Gasstrom mit der gewohnten Geschwindigkeit durch die verschiedenen Theile des Apparates bis in die Kühlschlange hinein zu bewegen, während die saugende Kraft des zweiten Gasometers nur die weiteren Widerstände zu überwinden hatte. In der Kühlschlange selbst herrschte daher sehr nahe derselbe Druck, wie in der umgebenden Atmosphäre, so dass es genügte an Stelle desselben den Barometerstand der Berechnung zu Grunde zu legen. Ausserdem war durch diese Einrichtung den vielen Verbindungen des Apparates eine möglichst geringe Druckdifferenz zugemuthet.

Die Temperatur des Bades wurde durch zufließendes heisses oder kaltes Wasser möglichst constant gehalten und alle 10 bis 20 Minuten, nach gehörigem Umrühren, an einem in $\frac{1}{3}^{\circ}$ getheilten Thermometer abgelesen. Das Mittel der beobachteten Temperaturen, genommen mit Rücksicht auf die Zeit, ist in der unten folgenden Tabelle aufgeführt.

Die Essigsäure, aus käuflichem Eisessig gewonnen, zeigte, nach Rüdorff's Verfahren geprüft, stets genau den Schmelzpunkt 16.7° , als sie in das Kölbchen eingefüllt wurde. Nach 2 bis 3 Versuchen hatte sie sich schwach gelblich gefärbt und ihr Schmelzpunkt war auf 16.4 bis 16.5° gesunken, worauf sie durch frische Säure ersetzt wurde.

Die folgende Tabelle enthält, nächst der Nummer des Versuchs, das Volum der Luft, reducirt auf die Bedingungen in der Kühlschlange, wobei, wie schon angedeutet, als Partialdruck der augenblickliche Barometerstand weniger der Spannkraft des Essigsäuredampfes für die Versuchstemperatur gesetzt wurde. Dasselbe Volum wurde von dem mitgeführten Essigsäuredampf eingenommen, dessen Gewicht die folgende Spalte angiebt. Die dritte Spalte giebt das Gewicht auf je 1000 ccm berechnet. Schliesslich ist noch als Geschwindigkeit des Luftstroms angegeben, wieviel ccm in der Minute den Apparat passirten.

No.	Volum der Luft	Gewicht der Essigsäure		Geschwindigkeit des Luftstroms
		im Ganzen	in 1000 ccm	
1	1274 ccm	0.0795 g	0.0637 g	86 ccmpr.Min.
2	1131	0.1190	0.1052	75
3	1006	0.0906	0.0901	68
4	962	0.1485	0.1544	70
5	1240	0.0771	0.0622	80
6	1224	0.1281	0.1047	69
7	663	0.1751	0.2641	64
8	1283	0.0585	0.0456	65
9	867	0.0418	0.0482	52
10	591	0.1067	0.1805	48
11	660	0.0513	0.0777	50

Zur Berechnung der Dampfdichte sind die aufgeführten Gewichte von 1000 ccm Essigsäuredampf durch das Gewicht eines gleichen Volums Luft unter gleichen Bedingungen zu dividiren, wobei der Druck jeweils der Spannung des Essigsäuredampfes für die betreffende Temperatur gleich zu setzen ist. Die Werthe der Dampfspannung habe ich wie früher der Arbeit von Landolt¹⁾ entnommen. Zwar fehlt bei Landolt, dessen Untersuchungen ebenfalls vor Rüdorff's Mittheilung ausgeführt sind, eine Angabe über den Schmelzpunkt und damit eine Garantie für die völlige Reinheit der verwendeten Essigsäure, die durch den angeführten Siedepunkt 119.0⁰ nicht ersetzt werden kann. Doch glaubte ich mich begnügen zu dürfen, da sich die Landolt'schen Bestimmungen schwerlich weit von der Wahrheit entfernen. Die folgende Tabelle enthält neben der Temperatur und der entsprechenden Spannung die gefundenen Dampfdichten. Die einzelnen Versuche sind mit derselben Nummer bezeichnet wie bei der ersten Tabelle, sie sind aber eingereiht zwischen die meiner früheren Mittheilung entnommenen Werthe.

No.	Temp.	Spannung	Dichte	No.	Temp.	Spannung	Dichte
—	12.4 ⁰	13.5 mm	1.89	—	27.6 ⁰	26.5 mm	2.46
—	12.7	13.7	1.96	2	29.0	27.9	2.45
—	14.7	15.1	1.78	6	30.4	29.6	2.32
8	15.3	15.3	1.85	—	33.3	33.4	2.58
9	15.3	15.3	1.95	4	36.6	38.5	2.67
—	15.6	15.6	1.98	—	38.5	41.5	2.72
—	17.4	16.8	2.09	—	38.5	41.5	2.79
1	20.0	18.9	2.13	10	41.4	46.6	2.62
—	20.2	19.0	2.28	—	44.6	53.1	2.75
5	20.4	19.2	2.05	—	48.7	63.0	2.98
—	21.5	20.4	2.24	7	49.0	63.4	2.89
—	22.6	21.6	2.29	—	51.1	69.0	3.16
11	23.8	22.4	2.23	—	59.9	97.0	3.12
—	25.0	23.5	2.42	—	62.9	109.2	3.11
3	26.4	25.1	2.31	—	63.1	110.0	3.19
—	26.5	25.1	2.32				

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass die beiden Versuchsreihen einen wesentlichen Unterschied nicht zeigen. Die neuen Werthe sind durchschnittlich etwas kleiner als die alten. Doch erreicht die Differenz im einzelnen Falle kaum die Fehlergrenzen. Die Dampfdichte nimmt in beiden Reihen in derselben Weise mit sinkender Temperatur ab und kommt schliesslich dem normalen Werthe (2.08) nahezu gleich. Dass sie sogar ein Weniges kleiner sich findet, als der normale Werth, ist jedenfalls nur Folge der Fehlerquellen der Methode. Man muss bedenken, dass bei den nie-

¹⁾ Ann. Chem. Ph. Suppl. VI, 129.

drigeren der angewendeten Temperaturen ein Fehler in der Dampfdichte von 0.1 etwa hervorgebracht wird durch einen Fehler von 2.5 mg in dem Gewicht oder von 0.8 mm in der Spannung der Essigsäure. Leider kann man mit der Temperatur nicht tief genug herabgehen um sicher festzustellen, dass schliesslich ein bestimmter Werth der Dampfdichte constant bleibt. Man muss sich in dieser Beziehung mit der vorhandenen Andeutung begnügen.

Der Zweck meiner Versuche war zu entscheiden, ob die Ansicht von Playfair und Wanklyn ¹⁾ richtig sei, dass der Essigsäure bei niedrigeren Temperaturen eine constant höhere Dichte, etwa doppelt so gross als die normale, zukomme, ob, mit andern Worten, die abnorme veränderliche Dampfdichte derselben durch Dissociation einer polymeren Verbindung der Essigsäure erklärt werden könne. Das Resultat meiner Versuche bildet keinen Anhalt für diese Erklärung, sie spricht, wie ich glaube, entschieden dagegen. Von einer solchen polymeren Essigsäure mit doppeltem Molekulargewicht, wären bei 130° nach der beobachteten Dampfdichte nur noch ca. 25 pCt. unzersetzt. Da nun 100° höher schon die normale Dichte erreicht ist, so dürfte man doch, nach allen Analogien, erwarten, dass 100° tiefer die Dampfdichte des Moleküls, falls es überhaupt existirt, wirklich gefunden würde. Dass dem nicht so ist, beweisen meine Versuche mit Sicherheit, wenigstens für die dabei obwaltenden Umstände ²⁾. Dass aber durch den verminderten Druck und die beige-mischte Luft die Wirkung der Temperaturerniedrigung vollständig aufgehoben werden, dass dadurch bei 15° die völlige Zersetzung der polymeren Verbindung bewirkt sein könne, während dieselbe für sich allein unter gewöhnlichem Druck noch bei 130° und nach Naumann's Beobachtungen noch unter 66 mm Druck bei 78° zu $\frac{3}{4}$ unzersetzt wäre, dies scheint mir sehr unwahrscheinlich, wenn ich auch zugeben muss, dass unsere Kenntniss in dieser Richtung noch mangelhaft ist.

Die Eigenthümlichkeiten, die man an dem Essigsäuredampf wirklich beobachtet hat, sind keine andern, als sie bei andern Dämpfen auch beobachtet werden können. Es ist bekannt, dass in der Nähe des Siedepunktes die Dampfdichte meistens zu gross gefunden wird, wenn auch nicht häufig so viel zu gross wie bei der Essigsäure. Dies ist jedoch, wie ich schon früher bemerkt habe, ein mehr zufälliger Unterschied. Denn unter höherem Drucke zeigen viele andere Dämpfe und selbst Gase, wie die Kohlensäure, noch sehr viel stärkere Abweichungen von der normalen Dampfdichte und von dem

¹⁾ A. a. O.

²⁾ L. Troost theilt neuerdings (Compt. rend. 86, 331) aus einer Arbeit über Dampfdichten mit, dass die Essigsäure auch nahe bei 120° unter geringem Druck normale Dampfdichte zeige.

Gay-Lussac'schen und Mariotte'schen Gesetze, wie aus den Untersuchungen über den absoluten Siedepunkt (die sog. kritische Temperatur) hervorgeht. Durch die klassischen Untersuchungen von Andrew's sind aber die grössten wie die kleinsten Abweichungen von jenen Gesetzen in den innigsten Zusammenhang gebracht, und es ist doch wohl nicht zulässig alle diese Abweichungen durch die Bildung polymerer Verbindungen zu erklären, zumal die andere Erklärung, welche die kinetische Gastheorie bietet, vollständig ausreicht. Nach dieser Theorie lässt sich bekanntlich eine strenge Gültigkeit jener Gesetze nur erwarten, wenn die Wegstrecken, welche die Gasmolekeln ohne gegenseitige Einwirkung geradlinig zurücklegen, sehr gross sind gegen die gekrümmten Bahnstrecken während der Zusammenstösse. Sobald sich die Krümmung weiter über die Bahn erstreckt, müssen sich Abweichungen von den Gasgesetzen bemerklich machen. Wird die Dichtigkeit des Gases grösser, die mittlere Entfernung der Moleküle kleiner, so werden die geradlinigen Bahnstrecken nothwendig kürzer und damit die Abweichungen deutlicher und stärker. Schliesslich muss die ganze Bahn krummlinig sein und dann wird sich der gasförmige von dem flüssigen Zustand nur noch durch die lebendige Kraft der Molekularbewegung unterscheiden. Von dieser lebendigen Kraft, d. h. von der Temperatur, muss aber bei geringerer Dichte auch die Krümmung der Bahn abhängen. Daher kann bei gleicher absoluter Dichtigkeit unter verschiedenem Druck und verschiedener Temperatur die Abweichung eines Gases von dem Gay-Lussac'schen und Mariotte'schen Gesetze verschieden gross und folglich die auf Luft unter gleichen Bedingungen bezogene Dampfdichte ungleich sein. So erklärt sich diese auffallende Thatsache, die von Naumann für die Essigsäure besonders hervorgehoben worden ist, die aber schon von Blaserna¹⁾ und von Amagat²⁾ für mehrere Gase signalisirt war, die aus Andrew's Versuchen mit der Kohlensäure deutlich hervorgeht und die sich wahrscheinlich bei allen unvollkommenen Gasen zeigen wird. Diese Thatsache beweist daher keineswegs wie Naumann zu glauben scheint, dass die abnorme veränderliche Dampfdichte der Essigsäure nur allein durch Dissociation einer polymeren Verbindung erklärt werden könne.

Zur Erklärung der abnormen Dampfdichte der Essigsäure scheint mir nach dem Vorstehenden die angedeutete Vorstellung der kinetischen Gastheorie, wie auch bei andern Dämpfen, völlig ausreichend, und die Annahme einer dissociationsfähigen, polymeren Verbindung weder nothwendig noch zweckentsprechend zu sein. Um Missverständniss zu vermeiden, muss ich jedoch ausdrücklich hinzufügen, dass

¹⁾ Jahresber. 1865, S. 41.

²⁾ Jahresber. 1869, S. 68.

das bisher Gesagte sich nicht auf eine dritte Annahme, an die man, von der Dissociationshypothese nicht immer deutlich getrennt, öfter gedacht zu haben scheint. Ich glaube, dass man streng unterscheiden muss zwischen der Bildung einer polymeren Verbindung, die nach festem Verhältniss zusammengesetzt ist, deren Moleküle, so oft sie entstehen, immer dieselbe beschränkte Zahl von Einzelmolekülen enthalten, und zwischen Molekülgruppen, die sich zufällig bilden und, zusammengehalten durch die Cohäsionskräfte, die auch den flüssigen Zustand bedingen, sich vielleicht kurze Zeit gemeinschaftlich bewegen, gleichsam ein Zusammenstoss von zufällig längerer Dauer. Solche Molekülgruppen werden in dem verdünntesten Gase zuweilen vorkommen und häufiger in einem dichteren. Aber grössere Abweichungen von den Gasgesetzen können dieselben für sich allein nach meiner Ansicht nicht erklären. Denn ihre Anzahl und ihre Dauer werden gewisse Grenzen nicht überschreiten dürfen, ohne dass sie sich vereinigen und als sichtbare Flüssigkeit niederschlagen. Die Cohäsionskräfte haben nicht die Eigenschaft der chemischen Affinität, dass sie bei dem Zusammenhalten einer Atomgruppe zugleich die einzelnen Atome zu weiterer Verbindung unfähig machen. Darum müssen dieselben Bedingungen, welche den Cohäsionskräften gestatten eine grössere Zahl von Gruppen aus zwei oder drei Molekülen zu bilden, ebensogut auch die Bildung einer kleineren Anzahl beliebig grosser Molekülgruppen, d. h. Flüssigkeitströpfchen erlauben. Damit stimmt es, dass Dämpfe von geringer Spannung und normaler Dampfdichte aus dem vollkommenen Gaszustand unmittelbar in Flüssigkeit übergehen können. Und wenn darum dieselben Dämpfe bei höherer Temperatur und grösserer Dichtigkeit zwischen beiden Zuständen Abweichungen von den Gasgesetzen zeigen, so kann daran die Bildung von Molekülgruppen durch Cohäsion keinen wesentlichen Antheil haben. Man müsste sonst auch annehmen, dass unter sehr hohen Drucken in der Nähe der kritischen Temperatur, wo jene Abweichungen den höchsten Grad erreichen, und wo die Dichtigkeiten des Dampfes und der Flüssigkeit gleich wird, dass dort fast alle Moleküle zu solchen Molekülgruppen vereinigt seien, d. h. dass der Dampf zum grössten Theil aus Flüssigkeit bestände! Es bleibt hiernach zur Erklärung der Abweichungen von den Gasgesetzen, wo Dissociation nicht im Spiele ist, nur die schon erwähnte kinetische Gastheorie übrig.

Heidelberg, im Juni 1878.