

sehen Thätigkeit anderer Drüsen beobachtet werden: dass nämlich nicht sämmtliche Bestandtheile der Milch in der Milchdrüse stetig und gleichmässig gebildet und secernirt werden, sondern dass die Produktion oder die Ausscheidung einzelner Stoffe, speciell des Fettes, aus dem Drüsengewebe unter der Wirkung nervöser Apparate erfolgt, die durch verschiedene Reize, z. B. das Saugen, in wechselnde Erregung versetzt werden können.

In bedeutungsvoller Weise werden die analytischen Resultate illustriert durch die histologischen Befunde in der thätigen Brustdrüse und am thierischen Ei <sup>1)</sup>, sowie an der sog. Uterin-Milch <sup>2)</sup>, die zur Ernährung der ungeborenen Frucht dient, Verhältnisse, die an diesem Platze nicht besprochen werden können.

Unter solchen Umständen, die meist unbeachtet gelassen wurden, sind die anscheinenden Widersprüche leicht begreiflich, die in den Angaben verschiedener Analytiker über die Zusammensetzung der Frauenmilch bestehen.

Die Untersuchungsmethoden, die weiteren Resultate und die Beziehungen, welche sich daraus für die Frage der künstlichen Ernährung der Säuglinge ergeben, sowie einige Studien über gewisse Bestandtheile der Frauenmilch wird Hr. Mendes in einiger Zeit ausführlicher in seiner Inaugural-Dissertation darlegen.

Amsterdam, hygienisches Laborat. der Universität, 4. März 1881.

### III. Lothar Meyer und Otto Schumann: Ueber Transpiration von Dämpfen.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaborat. in Tübingen.]

(Eingegangen am 7. März; verlesen von H. Pinner.)

In der früher beschriebenen<sup>3)</sup> Weise haben wir die Transpiration der Dämpfe der einbasischen Säuren der Ameisensäurereihe und der ihnen isomeren Ester untersucht, im Ganzen 34 Stoffe. Das Material zu dieser Untersuchung konnten wir, Dank dem Entgegenkommen der Herren Dr. Bannow und Dr. Krämer, schon nahezu rein aus der Kahlbaum'schen Fabrik beziehen. Ueber die weitere Reinigung desselben hat einer von uns an einem anderen Orte<sup>4)</sup> bereits Mittheilung gemacht.

<sup>1)</sup> Rauber, Ueber den Ursprung der Milch. Leipzig, 1879.

<sup>2)</sup> Bonnet, Zur Kenntniss der Uterinmilch, deutsche Zeitschr. für Thiermedizin, 6. Bd., S. 480, 1880.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 206; Wiedemann's Ann. 1879, VII, 497.

<sup>4)</sup> Otto Schumann: Ueber Dampfspannung homologer Ester, Wiedemann's Ann. 1881, XII, 40.

Wir haben über hundert Bestimmungen ausgeführt, deren jede mindestens einen ganzen Tag in Anspruch nahm. Die ausführliche Beschreibung derselben werden wir in den Ann. der Physik und Chemie demnächst veröffentlichen. Hier beschränken wir uns auf die Mittheilung einiger allgemeiner Ergebnisse unserer Versuche.

Die Reibung aller untersuchten Stoffe ist mit der Temperatur sehr stark veränderlich. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, haben wir alle Dämpfe bei ihren Siedepunkten unter möglichst genau 76 cm Druck transpiriren lassen. Es zeigte sich dann, dass von allen Dämpfen in gleichen Zeiten sehr nahe gleiche Volumina, gemessen beim Siedepunkte unter 76 cm Druck, transpirirten, die Reibungsconstanten unter diesen Umständen nahezu gleich sind. Die Werthe der letzteren schwanken nur zwischen 0.000150 und 0.000174, Centimeter und Secunde als Einheiten genommen. Nachstehende Tafel enthält die mit  $10^6$  oder 1 Million multiplicirten Werthe der Reibungsconstante  $\eta$  der Ester.

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisensäure	173	156	159	172	160
Essigsäure	152	152	160	155	—
Propionsäure	150	158	153	164	158
N.-Buttersäure	159	160	164	167	155
Isobuttersäure	152	151	153	158	155
Valeriansäure	163	165	167	154	—

Bei der Berechnung dieser Zahlen wurde angenommen, dass die Dichte der Dämpfe  $20^{\circ}$  C über dem Siedepunkte normal sei, und der Ausdehnungscoefficient unterhalb dieser Temperatur 0.004, was nach im hiesigen Laboratorium von Dr. P. Schoop<sup>1)</sup> ausgeführten Bestimmungen für die Ester sehr nahe zutrifft. Da die Säuren abnorme Dichten zeigen; diese aber nur für Essigsäure und Buttersäure bestimmt sind, so liessen sich nur für diese aus unseren Beobachtungen die Reibungsconstanten mit einiger Sicherheit berechnen, und zwar für

$$\text{Essigsäure} \quad \eta = 0.000163,$$

$$\text{Buttersäure} \quad \eta = 0.000150,$$

also nahe gleich denen der ihnen isomeren Ester. Diese Werthe sind zwar nicht ganz zuverlässig, da die zu ihrer Berechnung benutzten Formeln, streng genommen, nur für Gase und solche Dämpfe gelten,

<sup>1)</sup> Die Aenderung der Dampfdichten mit Druck und Temperatur. Tübinger Inauguraldissertation. Zürich 1880; auch Wiedemann's Ann. 1881, XII.

welche dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze folgen; sie können aber nicht sehr weit von den richtigen abweichen.

Aus den mitgetheilten Zahlen geht hervor, dass die untersuchten Stoffe bei der Transpiration ihrer Dämpfe ein sehr viel gleichartigeres Verhalten zeigen, als bei der Transpiration im tropfbaren Zustande, welche L. Reilstab<sup>1)</sup> in Landolt's Laboratorium untersuchte.

Mit Hilfe der Reibungsconstanten haben wir auch die Molekularvolumina der Ester nach derselben Methode berechnet, welche einer von uns früher auf Th. Graham's Beobachtungen anwandte<sup>2)</sup>. Bekanntlich giebt dieselbe nur relative und nicht absolute Werthe des Molekularvolumens oder vielmehr der Wirkungspähre der Molekeln. Nehmen wir das kleinste dieser Volumina, das des Ameisensäuremethylesters zur Einheit und drücken die übrigen durch dieses aus, so erhalten wir nachstehende Werthe.

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisensäure	1	1.507	1.775	1.822	2.352
Essigsäure	1.537	1.878	2.040	2.450	—
Propionsäure	1.867	2.146	2.499	2.563	3.043
N.-Buttersäure	2.019	2.269	2.503	2.682	3.338
Isobuttersäure	2.166	2.520	2.824	2.798	3.378
Valeriansäure	2.258	2.520	2.788	3.524	—

Diese Zahlen gehen zum Theil ziemlich weit aus einander. Nehmen wir aber das Mittel aus den für sämmtliche Verbindungen gleichen Molekulargewichtes erhaltenen Werthen und vergleichen diese mit den relativen Werthen der Molekularvolumina, wie sie sich nach der Kopp'schen Regel für den tropfbaren Zustand beim Siedepunkte aus

$$V(C) = 11, V(H) = 5.5, V(O_e) = 12.2, V(O_i) = 7.8$$

berechnen, wenn wir auch für letztere das Molekularvolumen des Ameisensäuremethylesters (= 64) zur Einheit wählen, so erhalten wir folgende Zahlen:

	für	aus der Reibung	nach Kopp
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		1	1
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		1.522	1.344
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		1.840	1.688
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		2.039	2.031
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		2.391	2.374
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>		2.602	2.718
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>		2.828	3.063
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>		3.413	3.406

<sup>1)</sup> Ueber Transpiration homologer Flüssigkeiten, Bonner Inaug. Diss. 1868.

<sup>2)</sup> Liebig's Ann. 1867, 5 Suppl.-Bd., 129.

Aus diesen Verhältnisszahlen geht hervor, dass die aus der Reibung der Dämpfe hergeleiteten Volumina ihrer Molekeln unter einander in nahezu demselben Grössenverhältnisse stehen, wie ihre Molekularvolumina im tropfbaren Zustande.

Eine Vergleichung unserer Zahlen mit den für Gase aus Graham's Beobachtungen früher berechneten ergab dagegen für sämtliche Ester viel zu kleine Werthe. Dieses auf den ersten Blick vielleicht auffallende Ergebniss erklärt sich sehr einfach aus der grossen Veränderlichkeit der Reibungsconstante mit der Temperatur. Je höher diese, desto grösser die Reibungsconstante, und desto kleiner daher das aus dieser berechnete, der Quadratwurzel aus der dritten Potenz derselben umgekehrt proportionale Molekularvolumen. Es sind daher nicht alle beliebigen, sondern nur die für entsprechende Temperaturen aus der Reibungsconstante berechneten Werthe der Molekularvolumina vergleichbar. Solche einander entsprechende Temperaturen sind nun, wie unsere Beobachtungen zeigen, die Siedepunkte bei gleichem Drucke, bei welchen auch im tropfbaren Zustande die Molekularvolumina einander vergleichbar sind.

Es erklärt sich hieraus wohl auch, warum nicht alle aus Graham's Beobachtungen hergeleiteten Werthe der Molekularvolumina mit den nach der Regel berechneten übereinstimmen; denn die mittlere Temperatur, bei welcher Graham beobachtete, entfernt sich sehr verschieden weit von den Siedepunkten der untersuchten Stoffe. Bevor nicht die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur noch näher erforscht ist, wird es nicht möglich sein, die bei beliebigen gleichen oder ungleichen Wärmegraden bestimmten Molekularvolumina vergleichbar zu machen: und insbesondere werden wir es so lange kaum wagen dürfen, aus so bestimmten Werthen Schlüsse auf die Gestalt der Molekeln zu ziehen.

In dieser Erwägung halten wir zunächst weitere theoretische Folgerungen aus unseren Beobachtungen zurück und beschränken uns auf die Besprechung der naheliegenden Frage, wie es zu verstehen sei, dass das Molekularvolumen sich aus der Reibung um so kleiner ergibt, je höher die Temperatur ist, während doch sonst Erwärmung eine Ausdehnung zu bewirken pflegt. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich sehr einfach auf, wenn wir erwägen, dass die von uns als Molekularvolumen bezeichnete Grösse nicht eigentlich der Raum ist, welchen das Theilchen mit seiner Masse ganz erfüllt, sondern der, in welchen bei den Zusammenstössen ein zweites Theilchen nicht einzudringen vermag. Da nun aber mit der Temperatur die lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung erheblich zunimmt, so ist es begreiflich, dass die wärmeren, d. h. rascher sich bewegenden Theilchen beim Zusammenstosse näher aufeinander eindringen, bevor

sie ihre Geschwindigkeit einbüßen und zurückgeschleudert werden. Es ist also durchaus nicht widersinnig, wenn sich z. B. aus unseren beim Siedepunkte des Benzoles angestellten Beobachtungen ein etwa nur halb so grosses Molekularvolumen, oder, genauer gesagt, eine nur halb so grosse Wirkungssphäre dieses Stoffes ergab, wie aus den bei 16.8° C ausgeführten Messungen des Herrn Puluj<sup>1)</sup>.

Da uns aber unsere Beobachtungen gezeigt haben, dass die bei den Siedepunkten ermittelten Werthe der Wirkungssphäre untereinander vergleichbar sind, so lohnt es der Mühe, andere Reihen einander homologer Verbindungen zu untersuchen.

### 112. R. Haas: Zur Frage der Entzündung vegetabilischer Stoffe durch Salpetersäure.

(Eingegangen am 7. März; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Die kürzliche Veröffentlichung von K. Kraut in dieser Zeitschrift<sup>2)</sup> veranlasst mich, über den gleichen Gegenstand einige Erfahrungen mitzutheilen, welche ich im Spätjahr 1879, im Verfolge einer durch die Generaldirektion der Bad. Staatseisenbahnen veranlassten Untersuchung bezüglich eines in Brand gerathenen Güterwagens, im hiesigen Laboratorium zu gewinnen Gelegenheit hatte. —

Da der betreffende Wagenbrand von einer verschiedene Chemikalien, u. A. auch ein Quantum roher Handelssalpetersäure enthaltenden Kiste ausgegangen zu sein scheint, so hatte ich mehrere Versuchsreihen angestellt, welche auf eine von Selbstentzündung begleitete Reaktion dieser Chemikalien theils untereinander, theils mit dem Verpackungsmaterial gerichtet waren. Von diesen mannigfach variirten Versuchen seien als hierhergehörig nur diejenigen besprochen, welche, mit Ausschluss der übrigen Chemikalien, in der alleinigen Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Concentration auf vegetabilische Stoffe, wie sie zur Verpackung zu dienen pflegen, bestanden hatten. Obwohl ursprünglich nicht zur Veröffentlichung bestimmt, scheinen dieselben nun geeignet, die Kraut'schen Mittheilungen nicht nur zu bestätigen, sondern noch etwas zu erweitern. Der Natur der Sache nach waren die Versuche, wie die Kraut'schen ebenfalls in Kisten vorgenommen worden, doch war ich in der näheren Ausführung abweichend verfahren, wodurch auch etwas abweichende Resultate bezüglich der Concentrationsverhältnisse der Säure bedingt wurden.

Als Versuchsmaterial hatten trockene Gemische von Heu, Stroh, Werg und Löschpapier in abgeänderten Verhältnissen gedient, als

<sup>1)</sup> Vergl. Wiedeman's Ann. 1879, VII, 497.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 301.