

154. G. W. Jutz: Ueber Monchlorzimmtsäuren.

(Eingegangen am 27. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei geeigneter Behandlung der in diesen Berichten XIV, 1867 beschriebenen Phenylchlorpropionsäure mit weingeistigem Kali bilden sich neben Chlorkalium zwei Kaliumchlorcinnamate, welche durch Alkohol, in welchem sie verschieden löslich sind, von einander getrennt werden können.

Aus dem schwerer löslichen Salz, das in überwiegender Menge entstanden war, wurde eine in langen, dünnen Nadeln krystallisierende, bei 142 bis 143° schmelzende Monchlorzimmtsäure gewonnen. Das leichter lösliche Salz lieferte eine in länglichen Blättchen anschliessende, bei 114° schmelzende Chlorzimmtsäure. Mit der Untersuchung dieser beiden Säuren und ihren Abkömmlingen bin ich noch beschäftigt.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

155. J. D. R. Scheffer: Untersuchungen über die Diffusion einiger organischen und anorganischen Verbindungen.

(Eingegangen am 15. März.)

Die Diffusionsconstante ist nach der Fick'schen Formel:

$$dS = k \cdot q \cdot \frac{du}{dx} dt^1)$$

die Quantität Salz, welche im stationären Zustande in der Einheit der Zeit durch die Einheit des Querschnitts fliesst, wenn die Höhe des ganzen Diffusionscylinders der Längenheit und die Differenz in Concentration an beiden Enden des Cylinders der Einheit der Concentration gleich ist. Weil Merkmale fehlen für den stationären Zustand, haben Simmler und Wild²⁾ einige Methoden entwickelt, welche es erlauben den Werth der Diffusionsconstante zu bestimmen, unabhängig vom stationären Zustande, wenn nur der Anfangszustand bekannt ist. Ihre Berechnungen lehren, dass die Quantität Salz, welche aus einem oben offenen, unten geschlossenen Cylinder, der vertical in einer grossen Menge Wasser steht, so dass die Concentration am Oberlande des Cylinders stets = 0 betrachtet werden kann, diffundirt, ausgedrückt wird durch die Formel:

$$Q = \frac{8 u_0 q h}{\pi^2} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{\cos \frac{2p+1}{2h} \pi h'}{(2p+1)^2} \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{2p+1}{2h} \pi\right)^2 k T} \right\} \dots 1.$$

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 94, S. 59.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 100, S. 217.

wo Q vorstellt die Quantität Salz, welche in der Zeit T gerechnet vom Anfange des Versuches aus dem Cylinder diffundirt, u_0 die Concentration der gebrauchten Salzlösung, h die Höhe des Diffusionscylinders, h_1 den Abstand vom Oberlande des Cylinders zur Trennungsfäche des Wassers und der Salzlösung und q den Querschnitt des Cylinders.

Wird der Diffusionscylinder zu $\frac{2}{3}$ mit Salzlösung gefüllt, so ist $h_1 = \frac{1}{3} h$ und die Formel 1 wird dann:

$$q = \frac{2u_0qh}{3} - \frac{4\sqrt{3} \cdot u_0qh}{\pi^2} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{25} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{49} e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 kT} + \text{u. s. w.} \right\} \dots 2.$$

Die Quantität der in den Cylinder gebrachten Salzlösung ist dann $q_0 = \frac{2u_0qh}{3}$; somit bleibt in dem Diffusionscylinder zurück:

$$q_0 - q = \frac{4\sqrt{3} \cdot u_0qh}{\pi^2} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{25} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 kT} - \text{u. s. w.} \right\} 3.$$

oder ausgedrückt in Theilen der gebrauchten Quantität Salz:

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = \frac{6\sqrt{3}}{\pi^2} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{25} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 kT} - \text{u. s. w.} \right\} 4.$$

Dr. Korteweg hatte die Güte die correspondirenden Werthe von $\frac{q_0 - q}{q_0}$ und $\frac{kT}{h^2}$ so weit nöthig aus der Reihe zu berechnen. Tabelle I, S. 790, enthält die erhaltenen Zahlen; in der ersten Kolumne den Theil des gebrauchten Salzes, der, nach der Diffusion im Cylinder zurückgeblieben ist; in der zweiten den correspondirenden Werth $\frac{kT}{h^2}$, in der dritten die Differenz zwischen zwei folgenden Termen. Zwischenliegende Werthe wurden durch rechtlinige Interpolation berechnet.

Als Bedingungen für die Richtigkeit der Versuche setzt also die Formel voraus: erstens dass aus dem verticalen Cylinder unten kein Salz austreten kann; zweitens dass an seinem Oberlande die Concentration fortwährend = 0 bleibt. Um dies zu erreichen, modificiren Simmler und Wild die von Graham ¹⁾ und später auch von Maignac ²⁾ befolgte Methode dahin, dass die Diffusionscylinder nicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 77, S. 56, 129; Bd. 80, S. 197.

²⁾ Ann. chim. phys. [5] T. 2, p. 546; Compt. rend. T. 78, p. 123.

T a b e l l e I.

$\frac{q_0 - q}{q_0}$	$\frac{kT}{h^2}$	D	$\frac{q_0 - q}{q_0}$	$\frac{kT}{h^2}$	D
1.00	0.00000		0.68	0.17722	
0.99	0.01865		0.67	0.18323	— 601
0.98	0.02495	— 630	0.66	0.18932	— 609
0.97	0.03033	— 538	0.65	0.19550	— 618
0.96	0.03533	— 500	0.64	0.20178	— 628
0.95	0.04012	— 479	0.63	0.20817	— 639
0.94	0.04480	— 468	0.62	0.21466	— 649
0.93	0.04943	— 463	0.61	0.22125	— 659
0.92	0.05402	— 459	0.60	0.22795	— 670
0.91	0.05862	— 460	0.59	0.23476	— 681
0.90	0.06323	— 461	0.58	0.24168	— 692
0.89	0.06784	— 461	0.57	0.24873	— 705
0.88	0.07249	— 465	0.56	0.25590	— 717
0.87	0.07718	— 469	0.55	0.26320	— 730
0.86	0.08191	— 473	0.54	0.27064	— 744
0.85	0.08668	— 477	0.53	0.27821	— 757
0.84	0.09150	— 482	0.52	0.28595	— 774
0.83	0.09637	— 487	0.51	0.29382	— 787
0.82	0.10130	— 493	0.50	0.30184	— 802
0.81	0.10628	— 498	0.49	0.31002	— 818
0.80	0.11132	— 504	0.48	0.31838	— 836
0.79	0.11643	— 511	0.47	0.32692	— 854
0.78	0.12161	— 518	0.46	0.33563	— 871
0.77	0.12684	— 523	0.45	0.34454	— 891
0.76	0.13214	— 530	0.44	0.35365	— 911
0.75	0.13751	— 537	0.43	0.36296	— 931
0.74	0.14295	— 544	0.42	0.37250	— 954
0.73	0.14846	— 551	0.41	0.38227	— 977
0.72	0.15405	— 559	0.40	0.39228	— 1001
0.71	0.15972	— 567	0.39	0.40254	— 1026
0.70	0.16547	— 575	0.38	0.41306	— 1052
0.69	0.17130	— 583			
		— 592			

auf den Boden des umringenden Wassergefässes gestellt werden, sondern darin so hoch wie möglich.

Der Gang der Versuche war also folgender. Aus einigen Cylindern mit flachem Boden und flach abgeschliffenem Rande wurden die besseren ausgesucht und ihr Volum und ihre Höhe bestimmt. Der mit Wasser gefüllte, durch eine Glasplatte geschlossene Cylinder wurde gewogen, dann entleert, getrocknet, wieder auf die Waage gesetzt und nun aus einer Bürette, die auch später immer zum Füllen der Cylinder für die Diffusionsversuche benutzt wurde, so lange Wasser zugefügt, bis die Waage wieder ins Gleichgewicht gekommen war. Dann bestimmte ich die Grösse der längsten Linie, welche im Cylinder gezogen werden kann, indem ich eine gerade Stricknadel am Cylinderende hin und her bewegte und den Abstand vom Ende der Nadel bis an die äusserste Marke mit Hilfe eines Nonius maass. Aus $V = h\pi R^2$ und $S = \sqrt{h^2 + 4R^2}$ wurde dann h berechnet. In nachstehender Tabelle giebt die erste Reihe das Zeichen des Cylinders, die zweite sein Volum in ccm, die dritte S in cm, die vierte h in cm, die fünfte und sechste das Quadrat der Höhe und des Strahls.

	$h R^2 \pi$	$\sqrt{h^2 + 4R^2}$	h	h^2	R^2
A	88.95	10.21	9.61	92.4	2.96
B	96.8	10.095	9.42	88.7	3.29
D	93.3	10.15	9.51	90.4	3.14
F	94.15	10.15	9.51	90.4	3.14
G	97.8	10.22	9.56	91.4	3.25
H	93.3	10.02	9.37	87.8	3.155
K	91.5	10.08	9.45	89.3	3.08
N	96.95	10.31	9.67	93.5	3.20
O	94.2	10.10	9.45	89.3	3.175.

Zuerst untersuchte ich die Brauchbarkeit der Methode. Dies schien mir um so nothwendiger, als ausser experimentellen Beschwerden auch eine theoretische möglich war. Es ist von vorn herein doch zweifelhaft, ob die Formel $dS = k \cdot q \cdot \frac{du}{dx} \cdot dt$, welche richtig sein mag wenn einmal durch die Diffusion ein stufenweiser Uebergang in Concentration zwischen Salzlösung und Wasser sich hergestellt hat, auch richtig ist am Anfange des Versuches, wenn an der spiegelnden Trennungsfläche der Flüssigkeit ein plötzlicher Uebergang in Concentration stattfindet und $\frac{du}{dx}$ also grössere Werthe bekommt.

In den Versuchen mit Salzsäure, wo die Dauer der Versuche von 1 — 18 Tagen, die zurückgebliebene Quantität Salz von 97 — 39 pCt. abwechselte, wurden übereinstimmende Werthe von k erhalten,

Die zu $\frac{2}{3}$ gefüllten Diffusionscyliner wurden in grosse Cylindergläser gestellt, worin in einer Distanz von ungefähr 12 cm vom Oberande 2 Glasstäbe, welche an ihren Enden durch Pfropfen verbunden waren, horizontal gestellt waren. Die Pfropfen drücken kräftig gegen die Glaswand und bilden mit den Stäben eine feste Brücke für die Cylinder. Obendrein konnten sie leicht verschoben und vor dem Versuch jedesmal so gestellt werden, dass die Cylinder immer vertical standen. Das Volum der gebrauchten Cylindergläser war ungefähr $3\frac{1}{2}$ Liter; die gebrauchte Salzlösung diffundirte also in ungefähr die 40fache Wassermenge. Die Cylindergläser standen in grossen hölzernen Kisten, welche an der Innenseite, um ihren Raum so viel wie möglich gegen Temperaturänderungen zu schützen, mit einer dicken Schicht Heu und Stroh bekleidet waren, in einem Keller wo die Temperatur sich nur wenig änderte. Auch bei den längsten Versuchen waren die grössten Temperaturänderungen, welche an dem über der Kiste aufgestellten Thermometer beobachtet wurden, 2 — 3°.

Als der Diffusionscyliner auf die Brücke gestellt war, wurde der Cylinder bis nahe an den Oberrand des Diffusionscyliners mit Wasser gefüllt. Nach etwa zwei Stunden, als ich annehmen konnte, dass der Inhalt des Diffusionscyliners die Temperatur des Kellers erreicht hatte, wurde dieser gefüllt. Ich liess dazu auf der Oberfläche der Salzlösung ein feuchtes Korkscheibchen treiben, worin vertical ein dünnes Glasstäbchen angebracht war und liess dann aus einem zu einer Capillare ausgezogenen Probirröhrchen, das in einem Stativ festgeklemmt war, nachdem das Ende der Capillare das Glasstäbchen berührte, Wasser an dem Stäbchen langsam hinuntertropfen. War nun nach etwa einer halben Stunde der Diffusionscyliner ganz gefüllt, so wurde mit Hülfe einer Pipette dem grossen Cylinder Wasser zugeführt, bis das Niveau ungefähr $\frac{1}{2}$ cm über den Rand des Cylinders reichte. Wenn der Versuch aufhören sollte, wurde rasch der Cylinder mit einer Glasplatte geschlossen, aussen mit destillirtem Wasser abgespült, der Inhalt in eine Porcellanschale gegossen und auf 250 ccm verdünnt. In der Regel wurden ebenfalls von der gebrauchten Salzlösung 50 ccm auf 250 ccm verdünnt; alsdann kommen die Flüssigkeiten vor und nach der Diffusion in Zusammensetzung ziemlich nahe einander überein. Für die Titration von Säuren wurde Phenolphthalein als Indicator benutzt.

Salzsäure.

In den ersten 6 Cylindern und in 16 und 17 hatte die gebrauchte Salzsäurelösung ungefähr 1.04 specifisches Gewicht, in 7, 8, 9, 11, 12 und 13 war sie etwas stärker; in 10 ungefähr 1.10 specifisches Gewicht und in 14 und 15 ungefähr 1.05.

Cylinder	gefüllt mit	50 ccm Säure		Inhalt des		Zeit der Diffusion	Im Diffusions- cylinder zurück- gebliebener Antheil	Temp.	Diff.- const.
		zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure ==	2.1 ccm KOH	Diffusionscylinders zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure ==	2.64 ccm KOH				
N	64.6 ccm HCl	2.1 ccm KOH	2.64 ccm KOH	1 Tag	1 Stunde	0.9730	7 ¹ / ₂ °	2.57	
H	62.2 » »	2.1 » »	2.42 » »	1 »	23 ¹ / ₄ »	0.9263	7 ¹ / ₂ °	2.28	
D	62.2 » »	2.1 » »	2.33 » »	3 »	1 ¹ / ₄ »	0.8919	7 ¹ / ₂ °	2.01	
D	62.2 » »	2.1 » »	2.22 » »	3 »	23 ¹ / ₄ »	0.8498	7 ¹ / ₂ °	1.98	
F	62.8 » »	2.1 » »	2.07 » »	5 »	5 ¹ / ₆ »	0.7848	7 ¹ / ₂ °	2.14	
K	61.0 » »	2.1 » »	1.91 » »	6 »	2 ¹¹ / ₁₂ »	0.7455	7 ¹ / ₂ °	2.04	
A	59.3 » »	2.11 » »	1.71 » »	8 »	2 ² / ₃ »	0.6833	8°	2.00	
K	61.0 » »	2.11 » »	1.55 » »	10 »	2 ¹¹ / ₁₂ »	0.6021	8°	2.00	
D	62.2 » »	2.11 » »	1.45 » »	12 »	3 ¹ / ₁₀ »	0.5524	8°	1.97	
O	62.8 » »	2.65 ¹⁾ »	2.85 ¹⁾ »	3 »	1 ¹ / ₁₂ »	0.8563	8 ¹ / ₂ °	2.45	
H	62.2 » »	2.11 » »	1.18 » »	14 »	1 ¹ / ₂ »	0.4495	8 ¹ / ₂ °	2.16	
F	62.8 » »	2.11 » »	1.15 » »	16 »	1 ⁷ / ₁₀ »	0.4339	8 ¹ / ₂ °	2.03	
G	65.2 » »	2.11 » »	1.07 » »	17 »	19 ⁵ / ₆ »	0.3889	8 ¹ / ₂ °	2.07	
K	61.0 » »	2.575 » »	3.074 » »	1 »	2 ⁵ / ₆ »	0.9785	9°	2.06	
A	59.3 » »	2.575 » »	2.878 » »	1 »	19 ⁵ / ₆ »	0.9424	9°	2.21	
D	62.2 » »	1.275 » NaOH	1.104 » NaOH	6 »	1 ³ / ₂₀ »	0.6960	15 ¹ / ₂ °	2.51	
H	62.2 » »	1.32 » »	1.0363 » »	6 »	23 »	0.6313	15 ¹ / ₂ °	2.62	

¹⁾ Wurden zu 500 ccm verdünnt.

Ueerblicken wir die erhaltenen Resultate, so scheint es mir gerathen, die Versuche so lange fortzusetzen, bis wenigstens ungefähr 10 pCt. diffundirt ist. Bei demselben Fehler in der quantitativen Bestimmung wird dann auch dessen Einfluss auf den Werth der Constante kleiner, je mehr diffundirt ist.

Um den Einfluss der über dem Diffusionscylinder vorhandenen Quantität Wasser zu untersuchen, wurden noch auf die im Vorigen beschriebene Weise die drei folgenden Versuche mit Salzsäure angestellt. Die gebrauchten Cylinder hatten die nebenstehenden Dimensionen.

Cylinder	gefüllt mit	32 cem Salzsäure auf 125 cem verdünnt, ist 1 cem =	Inhalt des Diffusionscylinders auf 125 cem verdünnt, ist 1 cem Säure =	Tiefe des Cylinders unter dem Wasserniveau	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
	$h \pi R^2$		$\sqrt{h^2 + 4R^2}$	h	h^2	R		
1.	55.41 cem	6.08 cem	4.65	21.62	1.94			
6.	48.95 »	5.86 »	4.54	20.61	1.85			
7.	53.12 »	6.03 »	4.68	21.90	1.90			
1.	36.9 cem	1.222 cem NaOH	0.650 cem NaOH	21 ¹ / ₂ mm	3 T. 22 ¹ / ₄ St.	0.4613	6 ¹ / ₂ ^o	1.842
6.	32.6 »	1.222 »	0.549 »	5 ¹ / ₂ »	3 » 21 ¹ / ₂ »	0.4410	6 ¹ / ₂ ^o	1.866
7.	35.4 »	1.222 »	0.618 »	12 »	3 » 22 ¹ / ₅ »	0.4572	6 ¹ / ₂ ^o	1.887.

Es scheint also die Höhe des Wassers über dem Diffusionscylinder keinen Einfluss auf die Diffusion zu üben.

Oxalsäure.

Die öfter aus heissem Wasser umkrystallisirte Säure liess beim Erhitzen auf Platinblech nichts zurück. Die Lösung in A enthielt ungefähr 6 pCt., in G und O ungefähr 4 pCt. Säure.

Cylinder	gefüllt mit	50 cem Säure zu 250 cem verdünnt, ist 1 cem Säure =	Inhalt des Diffusionscyinders zu 250 cem verdünnt, ist 1 cem Säure =	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscyinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
G	65.2 cem	0.616 cem KOH	0.658 cem KOH	12 T. 21 $\frac{1}{4}$ St.	0.8191	7 $\frac{1}{2}$ °	0.72
A	59.3 »	0.956 » »	0.976 » »	10 » 23 $\frac{2}{3}$ »	0.8608	7 $\frac{1}{2}$ °	0.686
O	62.8 »	0.642 » »	0.713 » »	8 » 23 »	0.8842	7 $\frac{1}{2}$ °	0.70

Essigsäure.

Aus einer grossen Quantität Eisessig wurde reiner Essig herausfraktionirt, dieser mit Wasser zu einer ungefähr 8 procentigen Lösung gemischt.

Cylinder	gefüllt mit	50 cem Säure zu 250 cem verdünnt, ist 1 cem Säure =	Inhalt des Diffusionscyinders zu 250 cem verdünnt, ist 1 cem Säure =	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscyinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
K	61 cem	1.77 cem KOH	1.87 cem KOH	11 T. —	0.8659	8°	0.64
F	62.8 »	2.05 » »	2.22 » »	11 » —	0.8622	8°	0.66
D	62.2 »	1.97 » »	2.1 » »	11 » —	0.8569	8°	0.68
F	62.8 »	0.5 ¹⁾ » NaOH	0.835 » NaOH	12 » 21 $\frac{1}{2}$ Std.	0.7978	14 $\frac{1}{2}$ °	0.79
G	65.2 »	0.5 ¹⁾ » »	0.847 » »	12 » 21 $\frac{1}{2}$ »	0.7794	14 $\frac{1}{2}$ °	0.86
N	64.6 »	0.5 ¹⁾ » »	0.873 » »	12 » 21 $\frac{1}{4}$ »	0.8109	14 $\frac{1}{2}$ °	0.77

¹⁾ 30 cem der gebrauchten Essigsäurelösung wurden auf 250 cem verdünnt.

Weinsäure

Weinsäure wurde öfters aus Wasser umkrystallisirt, dann zwischen Filtrirpapier getrocknet und Lösungen von 4 und 7 pCt. dargestellt.

Cylinder	gefüllt mit	50 ccm Säure zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Inhalt des Diffusionscylinders zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Zeit der Diffusion	Im Diffusions- cylinder zurück- gebliebener Antheil	Temp.	Diff.- const.
D	62.2 ccm	0.845 ccm KOH	0.806 ccm KOH	26 T. 23 ³ / ₄ Std.	0.7668	9 ^o	0.43
H	62.2 »	8.845 »	0.776 »	26 » 3 ⁷ / ₁₂ »	0.7382	9 ^o	0.48
O	62.8 »	0.498 »	0.4965 »	22 » 23 ⁷ / ₁₂ »	0.7938	9 ^o	0.45
K	61.0 »	0.498 »	0.482 »	22 » 3 ⁷ / ₁₂ »	0.7934	9 ^o	0.46

Bernsteinsäure.

Die aus der umkrystallisirten Säure dargestellte Lösung enthielt 5 pCt. Säure.

Cylinder	gefüllt mit	50 ccm Säure zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Inhalt des Diffusionscylinders zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Zeit der Diffusion	Im Diffusions- cylinder zurück- gebliebener Antheil	Temp.	Diff.- const.
K	61.0 ccm	0.393 ccm KOH	0.382 ¹⁾ ccm KOH	18 T. 5 ¹ / ₁₂ Std.	0.7999	15 ^o	0.55
D	62.2 »	0.393 »	0.395 »	17 » 23 ³ / ₂ »	0.8080	15 ^o	0.54
A	59.3 »	0.393 »	0.377 »	18 » 1 ¹ / ₄ »	0.8089	15 ^o	0.55

¹⁾ Verdünnt auf 251 ccm.

Citronensäure.

Von der öfters umkrystallisirten Säure wurden Lösungen von 5 und 9 pCt. dargestellt.

Cylinder	gefüllt mit	50 ccm Säure zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure ==	Inhalt des Diffusionscylinders zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure ==	Zeit der Diffusion	Im Diffusions- cylinder zurück- gebliebener Antheil	Temp.	Diff.- const.
G	65.2 ccm	0.629 ccm KOH	0.74 ccm KOH	12 T. 22 ² / ₁₅ Std.	0.9022	9°	0.44
A	59.3 »	»	0.68 »	12 » 22 ¹¹ / ₁₂ »	0.9115	9°	0.41
F	62.8 »	1.118 ¹) »	1.287 »	12 » 23 ¹ / ₁₂ »	0.9130	9°	0.40

Mannit.

Mannit wurde aus Alkohol umkrystallisirt, dann getrocknet und in Wasser gelöst. Die Quantität aufgelösten Mannits wurde bestimmt durch Eindampfen eines abgemessenen Volums der Lösung in einer Platinschale auf dem Wasserbade und Trocknen bis zu constantem Gewicht bei 100°.

Cylinder	gefüllt mit	50 ccm der gebrauchten Lösung enthielten	die im Diffusionscylinder zurückgebliebene Quantität enthielt	Zeit der Diffusion	Im Diffusions- cylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.- const.
A	59.3 ccm	2.2113 g	2.1840 g	23 T. 2 ² / ₃ Std.	0.8328	10°	0.38
F	62.8 »	2.2113 g	2.2033 g	27 » 3 ⁵ / ₁₂ »	0.7933	10°	0.38
G	65.2 »	2.2113 g	2.4054 g	21 » 23 ¹ / ₁₂ »	0.8342	10°	0.39

1) Verdünnt auf 251 ccm.

Essigsäures Natron.

Von dem wiederholt umkrystallisirten Salze wurden Lösungen von verschiedener Concentration dargestellt. Die Quantität Salz wurde bestimmt durch Eindampfen eines abgemessenen Volums der Lösung mit einem Ueberschuss an Salzsäure, Glühen und Wägen.

100 cem Salzlösung in A und D enthielten 8.68 g $C_2H_3O_2Na$

»	»	F	»	6.63 g	»
»	»	K	»	2.75 g	»
»	»	G	»	5.21 g	»
»	»	N	»	13.01 g	»
»	»	H	»	4.93 g	»

Cylinder	gefüllt mit	Von 50 cem Lösung, welche auf 250cem verdünnt wurden, lieferten	Von dem auf 250 cem verdünnten Inhalt des Diffusionscylinders lieferten	Zeit der Diffusion	In Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
D	62.2 cem	20 cem	0.2480 g	23 T.	21 ⁷ / ₁₀ St.	14°	0.68
A	59.3 »	20 »	0.2480 g	20 »	22 ⁸ / ₁₅ »	14°	0.69
F	62.8 »	50 »	0.4734 g	50 »	24 »	15°	0.71
K	61.0 »	50 »	0.1962 g	50 »	23 »	14°	0.70
G	65.2 »	50 »	0.3725 g	50 »	24 »	15°	0.70
N	64.6 »	50 »	0.9294 g	50 »	24 »	15°	0.63
H	62.2 »	50 »	0.3521 g	50 »	26 »	14°	0.75

Chloralhydrat.

Chloralhydrat wurde einige Male aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, und Lösungen von ungefähr 5 und 8 pCt. dargestellt. Es wurde bestimmt nach der Methode von Victor Meyer¹⁾ durch Zersetzung mit einer bekannten Quantität Normalnatronlauge und Titiren des Ueberschusses der gebrauchten Base mit Oxalsäurelösung. 50 ccm der gebrauchten Lösung wurden wie der Inhalt des Diffusionscylinders auf 250 ccm verdünnt und dann 100 oder 150 ccm dieser Lösungen für die Zersetzung durch Normalnatronlauge benutzt. 60 ccm Natronlauge auf 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm = 1.0218 ccm Oxalsäurelösung.

Cylinder	gefüllt mit	A		B		Die noch vorhandene	
		100 ccm Chloralhydrat- lösung + 60 ccm NaOH auf 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm =	100 ccm diffundirte Lösung + 60 ccm NaOH auf 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm =	A mit	B mit	Quantität NaOH correspondirt in	B mit
H	62.2 ccm	0.8437 ccm Säure	0.827 ccm Säure	210.925 ccm Säure	206.75 ccm Säure		
O	62.8 »	0.8437 ¹⁾ »	0.730 ²⁾ »	210.925 »	182.50 »	»	»
D	62.2 »	0.8634 ²⁾ »	0.903 »	215.85 »	225.75 »	»	»
K	61.0 »	0.8634 ²⁾ »	0.9105 »	215.85 »	227.625 »	»	»

Cylinder	Die total verschwundene		Zeit der Diffusion	Im Diffusions- cylinder		Temperatur	Diff.- const.
	Quantität NaOH correspondirt in der gebrauchten	dem Diffusions- cylinder mit		zurückgebliebener	Antheil		
H	111.31 ccm	121.75 ccm	11 T. 19 ¹ / ₆ Strd.	0.8793	9 ⁰	0.54	
O	111.31 »	121.58 »	13 » 19 »	0.8697	9 ⁰	0.50	
D	66.0 »	74.25 »	9 » 23 »	0.9044	9 ⁰	0.55	
H	66.0 »	69.56 »	12 » 23 ¹¹ / ₁₂ »	0.8639	9 ⁰	0.55	

¹⁾ Diese Berichte VI, 600.

²⁾ 150 ccm Chloralhydratlösung wurden mit 60 ccm Natronlauge auf 250 ccm verdünnt.

Chlorammonium.

Das Salz wurde umkrystallisirt. Die Lösung enthielt 4.66 pCt. NH_4Cl .

Cylinder	gefüllt mit	Von 50 cem Lösung auf 250 cem verdünnt, lassen 50 cem nach Eindampfen und Trocknen bis zu constantem Gewicht bei 100° zurück	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
F	62.8 cem	0.4659 g	22 T. 23 $\frac{5}{6}$ Std.	0.4670	17 $\frac{1}{2}$ °	1.296
G	65.2 »	0.4659 g	18 » 21 $\frac{1}{12}$ »	0.5313	17 $\frac{1}{2}$ °	1.34
N	64.6 »	0.4659 g	23 » — »	0.4764	17 $\frac{1}{2}$ °	1.307

Eine Vergleichung zwischen den von anderen Forschern und mir gefundenen Werthen für die Diffusionsconstanten ist bei dem vorhandenen Material nur möglich für Chlorammonium und Salzsäure.

Schuhmeister¹⁾ fand $k = 1.33$ für eine 12procentige Chlorammoniumlösung bei 20 $\frac{1}{2}$ °
 ich fand $k = 1.32$ » » 4.66 » » » 17 $\frac{1}{2}$ °.

Graham²⁾ bestimmte die Diffusionsconstante der Salzsäure bei 5° auf $k = 1.742$. Als Durchschnitt von 13 Versuchen bei der mittleren Temperatur 8°, von 2 Versuchen bei 15 $\frac{1}{2}$ ° finde ich:

$$k_8 = 2.07 \text{ und } k_{15.5} = 2.57.$$

Nehmen wir an, dass zwischen den Temperaturgrenzen 5 — 15.5° die Diffusionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur, nach der Formel $k = k_0(1 + \alpha t)$, so berechne ich aus meinen Versuchen $2.07 = k_0(1 + \alpha)$ und

¹⁾ Wiener Akad. Ber. Bd. 79, S. 603.

²⁾ Stefan, Wiener Akad. Ber. Bd. 79.

$2.57 = k_0 (1 + 15^{1/2} \alpha)$, $k_0 = 1.35$ und $\alpha = 0.0666$, woraus folgt für $k_5 = 1.77$ was mit dem von Graham gefundenen Werth sehr nahe übereinstimmt.

Die Versuche werden fortgesetzt mit kürzeren Cylindern, um durch kürzere Dauer der Versuche Strömungen zu beseitigen, die zufolge der Temperaturänderungen entstehen. Ich begann die Untersuchung mit dem Zweck einen Versuch zu machen für das Studium des Einflusses von Molekulargewicht und Molekularvolum auf die Diffusionsgeschwindigkeit. Als Material benutze ich desshalb weiter die Natriumsalze einiger Fettsäuren und aromatischen Säuren, einige Phenole und Sulfosäuren. Ebenfalls sollen die verschiedenen Weinsäuren in Bezug auf ihre Diffusionsgeschwindigkeit mit einander verglichen werden.

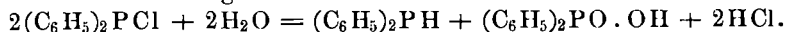
Veendam, März 1882.

156. A. Michaelis und L. Gleichmann: Ueber Di- und Triphenylphosphin.

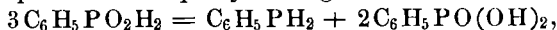
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Von den aromatischen Phosphinen war bis jetzt nur das primäre Phenylphosphin dargestellt, nebst einer Reihe tertiärer Alkylderivate desselben. Es ist uns gelungen, auch das Diphenylphosphin $(C_6H_5)_2PH$ und das Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$ nach sehr glatt verlaufenden Reaktionen zu erhalten. Das Diphenylphosphin entsteht durch Behandeln von Diphenylphosphorchlorid $(C_6H_5)_2PCl$ mit Wasser oder verdünnter Natronlauge, indem zugleich Diphenylphosphinsäure resp. deren Natriumsalz gebildet wird:



Das aus dem Diphenylphosphorchlorid durch Ersetzung des Chloratoms gegen Hydroxyl entstehende Produkt $(C_6H_5)_2P(OH)$ zerfällt also bei seiner Bildung sogleich in derselben Weise, in welcher das Derivat des Phosphenylchlorids, die phosphenylige Säure $C_6H_5PO_2H_2$ erst bei höherer Temperatur zerfällt. Ebenso wie dieses gegen 200^0 Phenylphosphin und Phosphenylsäure giebt:



so entsteht aus der Verbindung $(C_6H_5)_2P(OH)$ schon bei gewöhnlicher Temperatur secundäres Phosphin und Diphenylphosphinsäure:

