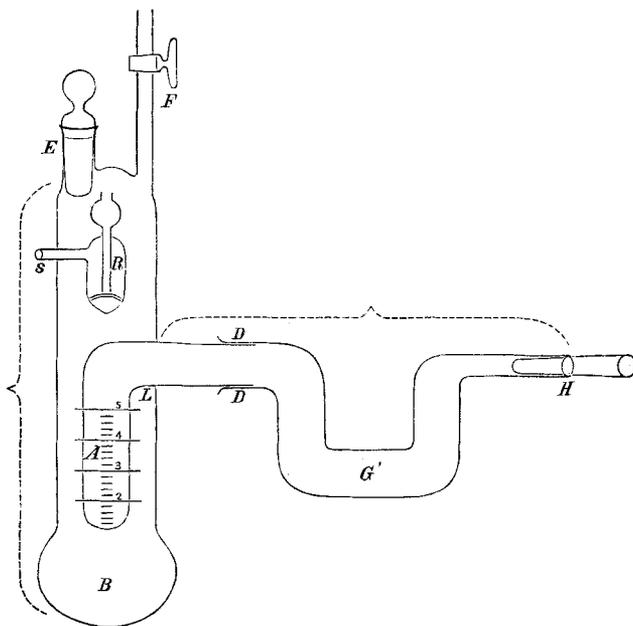


497. C. Schall: Ueber eine Beziehung zwischen Molekulargewicht und Verdampfungsgeschwindigkeit bei Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Apparat und Versuchsmethode.

Der beigezeichnete Apparat ist derselbe, mit welchem ich in der vorläufigen Mittheilung ¹⁾ die Versuche, betreffend Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser ausführte.



Anstatt der Volumzunahme der Dämpfe wird hier die Zeit der Abnahme einer Flüssigkeitsmenge um einen bestimmten Betrag durch Verdampfung gemessen. Zu diesem Zwecke ist das zur Aufnahme der Versuchssubstanz bestimmte innere Röhrchen *A* (1 cm innerer Durchmesser) mit $\frac{1}{5}$ ccm Theilung versehen, welche sich am besten bis möglichst nahe zur Biegung *L* erstreckt. An *A*, welches in das Kolbenrohr *B*, wie Fig. verdeutlicht, eingeschmolzen ist, schliesst sich, durch Einschleifung bei *D* fest anliegend die Vorlage *C*. *R* ist der schon beschriebene Siederegulator. *E* dient zum Einfüllen der Heizflüssigkeit. Der Genauigkeit halber wog ich vor Einschmelzung von *A* in *B* jeden einzelnen Fünftelcubikcentimeter mit Quecksilber aus,

¹⁾ Diese Berichte XVI. 3011.

mir solchergestalt eine genaue Correktionstabelle für die Graduirung schaffend. Ebenso hestimmte ich (aus weiter unten zu ersehenden Gründen) die Höhe der Biegung L bis zum ersten Theilstrich. Um nun stets unter demselben Winkel auf die Theilstriche visiren zu können (was von Wichtigkeit, da man beim Ablesen durch eine Dampfschicht getrennt ist) muss man ein Kathetometer anwenden. Ich ersetzte denselben einfacher durch folgende Anordnung.

Auf dem Dampfmantel B war horizontal gegenüber der Graduirung von A eine zweite, derselben genau gleiche angebracht. Ausserdem sorgte an Stelle des Kathetometerfernrohrs eine passende Linse für die nöthige Deutlichkeit des Gesichtsfeldes. Die Linse konnte einen vierkantigen, mit Theilung versehenen Glasstab entlang vermitteltst eines verstellbaren Lufschlittens und feiner Schraube auf und nieder bewegt werden.

Die Beobachtungen werden wie folgt angestellt. Man beschickt den Kolben B bis zu einer, ein für allemal bestimmten Marke mit der Versuchsflüssigkeit, in welche man, je nach der Natur derselben, etwas Platin oder gebrannte Pfeifenthonstückchen hineinbringt. Die Füllung von A erfolgt dergestalt, dass mit Rücksicht auf die Ausdehnung derselben beim Erwärmen der Flüssigkeitsmeniskus sich nahe über dem zum Ablesen bestimmten Theilstrich der Graduirung befindet, der nicht zu weit von der Biegung ALD gewählt wird. Um den Einfluss der verschiedenen Schwere der sich entwickelnden Dampfsäule möglichst zum Verschwinden zu bringen, wird da, wo die Vorlage C bei DD anschliesst, ein Streifchen Fliesspapier an beiden Schlifftheilchen anliegend hineingelegt, welches verhindert, dass sich Flüssigkeit an der Grenzstelle ansammelt, so die Weite des Rohrs verengt und dadurch modificirend auf die Verdampfungsgeschwindigkeit einwirkt. Bei H wird ein Röllchen Filtrirpapier lose in die Vorlage gesteckt. Die in der Maassanalyse beim Ablesen des Standes des Meniskus geltenden Vorsichtsmaassregeln finden auch hier Anwendung. Zur Berechnung der Resultate ist die Kenntniss des specifischen Gewichts der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte nothwendig, für welche in letzter Zeit verschiedene Methoden ausgearbeitet sind (Kopp, Ramsay, Schiff). Da es mir nur auf das Verhältniss der specifischen Gewichte ankam, so konnte ich mir dieselben nach den dilatometrischen Bestimmungen von Kopp¹⁾ ausrechnen, oder, wo es anging, die von Schiff²⁾ aufgefundenen Werthe benutzen. In manchen Fällen waren indessen keine Bestimmungen vorhanden. Die gewiss ausgezeichnete Methode

¹⁾ Kopp, Pogg. Ann., Bd. I, XXII, Ann. Chem. Pharm. XCIII, XCIV, XCV und XCVIII.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 220, 71—113.

von Schiff erfordert die vorherige, etwas mühsame Darstellung eines genau calibrirten Gefäßes, dessen Zerbrecen oder sonstige Beschädigung betreffs der Wiederherstellung sehr unangenehm ist. Dies brachte mich auf ein Verfahren, welches sein Princip der Ramsay'schen Methode entlehnt, gute Resultate giebt und was wesentlich, schnell ausführbar ist. *A* ist ein kleines Fläschchen, dessen Inhalt beliebig variiren kann, jedoch nicht zu klein sein darf. Dasselbe ist mit einem Glasstopfen *B* versehen. Derselbe ist möglichst fein und luftdicht auf *A* eingeschliffen. Auf absolut dichten Schluss prüft man, indem man ein wenig Alkohol in *A* zum Sieden bringt, den feuchten Stopfen nach Entfernung der Flamme schnell aufsetzt und nun zusieht, ob bei Abkühlung etwa Luftbläschen zwischen Stopfen, Flüssigkeitsschicht und Gefäßwandung durchperlen. Nur wenn dies nicht der Fall, ist das Fläschchen zu gebrauchen. In dem becherartigen Aufsatz von *B* ist der Glasstab *C* eingeschliffen. Der Ausdehnungscoefficient des Glases meines Fläschchens wurde bestimmt, indem ich dasselbe einmal bei 0°, das andere Mal bei 98.8° C. ¹⁾ mit reinem Quecksilber gefüllt wog. Mit Hülfe des specifischen Gewichtes des reinen Quecksilbers bestimmte ich alsdann die entsprechenden Volume V_0 und V_t . Bezeichnet G das Gewicht des Quecksilbers im Fläschchen bei 100° C., G_0 bei 0° C., α den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers, so ist:

$$G_t = 7.9838 \text{ g} \quad t = 98.8^\circ \text{ C.}$$

$$G_0 = 8.1072 \text{ g} \quad \alpha = 0.00018153.$$

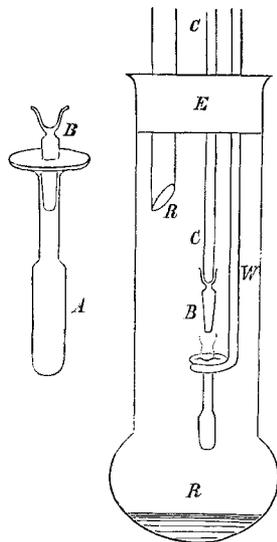
$$V_t = G_t \frac{(1 + \alpha t)^{3/2}}{13.5959} = \frac{V_t - V_0}{V_0 \cdot t}$$

$$V_0 = \frac{G_0}{13.5959} = 0.000026.$$

Für die Berechnung des specifischen Gewichtes bei Siedetemperatur ist:

$$D = \frac{G}{H(1 + \beta t)},$$

wenn H das Gewicht des Fläschcheninhaltes an Wasser von 4° C.



¹⁾ Kochpunkt des Wassers bei 725 mm Barometerstand (in Zürich).

bezeichnet. Dass die solchergestalt erlangten Zahlen etwas höher als die Schiff'schen ausfielen, beruht auf dem weit niedrigeren Barometerstande (durchschnittlich 725 mm), unter dem ich gearbeitet habe¹⁾. Ich erhielt:

		Schiff
für Benzol . . .	D = 0.8137 ¹⁾	D = 0.8111
	D = 0.8138	
für Toluol . . .	D = 0.7801	D = 0.7780.
	D = 0.7802	
für Chlorbenzol	D = 0.9828	D = 0.9817.
	D = 0.9827	

Die Ausführung der Bestimmung geschah, indem man das gefüllte Fläschchen, wie die Zeichnung andeutet, in die Schleife eines Glasstabes *W* einhängt und solchergestalt in den Kolben *R* bringt, auf dessen Boden ein wenig der Versuchsflüssigkeit zum Kochen gebracht wird. *P* ist das Kühlrohr für die Dämpfe. Hat man genügend erhitzt, so setzt man durch Herunterschieben von *C* den Stopfen auf das Fläschchen gut auf, zieht sofort heraus, trocknet mit Fliesspapier, beobachtet, ob guter Schluss stattfindet und wägt nach dem Erkalten. Das erhaltene Gewicht des Inhalts ist in der oben gegebenen Formel mit *G* bezeichnet. Die Glasstäbe *W* und *C* müssen im Kork *E* leicht auf und nieder zu schieben sein.

II. Beschreibung der Versuche selbst.

a) Versuche mit Substanzen von nahezu gleichem Molekulargewicht und Siedepunkt.

Phenol,		Anilin,	
frisch destillirt, Sdp. 179.7 ^o C. ²⁾		ebenfalls vorher destillirt, Sdp. 180.7 ^o C.	
D = 0.9208 (Kopp)		D = 0.8731	
I. t = 3.9 Min.		t = 3.8 Min.	
II. t = 4.95 »		t = 4.8 »	
III. t = 4.95 »		t = 4.8 »	
Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
m = 94	95.57 95.11 95.11	m = 93	91.48 91.91 91.91

¹⁾ Es leuchtet ein, dass bei niedrigem Barometerstand der Siedepunkt niedriger, die Ausdehnung der Flüssigkeiten geringer und damit deren spezifisches Gewicht bei Kochtemperatur höher ausfallen müssen. Die Versuche waren genau genug, wie sich zeigt, wenn man die dilatometrischen Bestimmungen Kopp's zu Hülfe nimmt. Alsdann berechnet sich für den Siedepunkt 79.1^o C. des Benzols bei 725 mm S = 0.8137.

²⁾ Die Siedepunkte gelten für 760 mm Barometerstand.

Die Berechnung erfolgte nach der Formel $m = \frac{m' D t'}{D' t}$, worin t und t' die Verdampfungszeiten bedeuten.

Toluol, Sdp. 109° C.

$D = 0.7780$ (Schiff)

$t = 5.2$ Min.

Berechnet	Gefunden
$m = 92$	93.85

Valeraldehyd, Sdp. 91.95° C.

$D = 0.7266$ (Kopp)

$t = 5.3$ Min.

Berechnet	Gefunden
$m = 86$	84.3

Monochlorbenzol,
Sdp. 130—131° C.

$D = 0.9817$ (Schiff)

$t = 6.8$ Min.

Berechnet	Gefunden
$m = 112.5$	108.2

Essigsäureanhydrid,
Sdp. 135.86° C.

$D = 0.9303$ (Kopp)

$t = 6.8$ Min.

Berechnet	Gefunden
$m = 102$	106

Benzoylchlorid,
Sdp. 196.1 C.

$D = 1.0219$ (Kopp)

I. $t = 4.2$ Min. (0.1882 g)

II. $t = 4.8$ » (0.1979 g)

Berechnet	Gefunden
$m = 140.5$	144.3 144.5

Aethylbenzoat,
Sdp. 210.59° C.

$D = 0.8596$ (Kopp)

$t = 3.4$ Min.

$t = 3.9$ »

Berechnet	Gefunden
$m = 150$	145.7 145.2

b) Versuche mit Substanzen von nahezu gleichem Molekulargewicht und verschiedenem Siedepunkt.

Essigäther,
Sdp. 74.5° C.

$D = 0.8306$ (Schiff)

I. $t = 4.1$ Min.

$t = 4.4$ »

Berechnet	Gefunden
$m = 88$	86.32 87.76

Amylalkohol (Gährungs-),
Sdp. 129—130° C.

$D = 0.7154$ (Schiff)

$t = 3.6$ Min.

$t = 3.8$ »

Berechnet	Gefunden
$m = 88$	89.71 87.76

Benzaldehyd,
Sdp. 175.7° C.

$D = 0.8985$ (Kopp)

I. $t = 6.4$ Min.

II. $t = 7.7$ » (größerer Abstand von L)

Berechnet	Gefunden
$m = 106$	104.7 110
	107.9

Essigsäureanhydrid,
Sdp. 135.8° C.

$D = 0.9303$ (Schiff)

$t = 6.8$ Min.

$t = 8.6$ »

Berechnet	Gefunden
$m = 102$	103.3 98.27
	100.78

Zu diesen zwei Beispielen dürfte noch der Vergleich von Benzol und Schwefelkohlenstoff¹⁾ gehören.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 3011.

Versuche mit Substanzen von ungleichem Molekulargewicht. Nahezu gleiche Siedepunkte.

Chloracetyl, Sdp. 53.5—55° C.		Aceton; Sdp. 56.5° C.	
D = 1.0450 (Kopp)		D = 0.7506 (Schiff)	
t = 15 Min.		t = 14.5 Min.	
Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
m = 78.5	78.06	m = 58	58.33
Alkohol, Sdp. 78.5° C.		Benzol, Sdp. 80.4° C.	
D = 0.7381 (Schiff)		D = 0.8111 (Schiff)	
t = 8.1 Min.		t = 4.7 Min.	
t = 8.1 »		t = 4.7 »	
Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
m = 46	41.2 41.2	m = 78	87.12 87.12

Mit Hilfe der letzten Mittheilung lässt sich ersehen, dass die Abweichungen in den letzten Zahlen durch die so verschiedene Adhäsion von Alkohol und Benzol (so wie ihrer Dämpfe) zum Glase von A bewirkt wird.

Toluol, Sdp. 109° C.		Phosphoroxchlorür, Sdp. 106.7° C.	
D = 0.7801 (gef.)		D = 1.5142 (gef.)	
t = 5.2 Min.		t = 6.2 Min.	
Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
m = 92	94.28	m = 153.5	149.8

e) Verschiedene Siedepunkte. Verschiedenes Molekulargewicht.

Benzol.		Toluol.	
D = 0.8111 (Schiff)		D = 0.7780 (Schiff)	
t = 4.7 Min.		t = 3.7 Min.	
t = 4.7 »		t = 3.7 »	
Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
m = 78	75.5 75.5	m = 92	95.04 95.04
Methylalkohol, Sdp. 64.5° C.		N. Propylalkohol.	
D = 0.7475 (Schiff)		D = 0.7365 (Schiff)	
t = 14.7 Min.		t = 7.4 Min.	
Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
m = 32	30.66	m = 60	62.63

Aethylalkohol, Sdp. 78.5 ^o C.		Isobutylalkohol, Sdp. 106.7 ^o C.	
D = 0.7381 (Schiff)		D = 0.7265 (Schiff)	
t = 8.1 Min.		t = 4.9 Min.	
Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
m = 46	45.48	m = 74	74.84
Isobutylalkohol.		Gährungsamylalkohol, Sdp. 129—130 ^o C.	
D = 0.7265		D = 0.7154 (Schiff)	
t = 4.9 Min.		t = 3.6 Min.	
Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
m = 74	65.65	m = 88	99.19

Ein Beispiel möge noch für die Verflüchtigung unter verschiedenen hohen, aber gleich schweren Dampfsäulen angeführt werden.

Benzol.		Phosphortrichlorid.	
D = 0.8111		D = 1.4724 (Kopp)	
t = 10.6 Min.		t = 9.5 Min.	
(Inh. des Cubikctm. 0.2099 g)		(Inh. des Cubikctm. 0.1882 g)	
Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
m = 78	75.71	m = 137.5	141.6

Aus den gegebenen Beispielen ersieht man, dass der Methylalkohol im Vergleich zum Aethylalkohol eine zu lange Verdampfungszeit aufweist, d. h. sein gefundenes Molekulargewicht (aus den beobachteten Zahlen 14.7 für CH_4O und 8.1 für $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ berechnet sich für ersteren $m = 25$ Cal.) ist viel zu niedrig. Dagegen stimmen auffallenderweise Propyl- und Methyl- ebenso Aethyl- und Isobutylalkohol sehr gut überein. Aus der zuletzt publicirten Mittheilung ¹⁾ ergibt sich aber, dass mit dem daselbst beschriebenen Apparate ²⁾ der Methylalkohol sich ganz normal verhält, der Aethylalkohol dagegen zu langsam verdampft. Ist in diesem Falle die Adhäsion des Alkoholdampfes zur Gefässwandung von einem verlangsamen Einfluss auf den Gang der Verdampfung, so beschleunigt sie im Apparat No. II die Verflüchtigung, indem sie eine schnellere Condensation an den Wänden der Vorlage

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1056.

²⁾ Um Längen zu vermeiden, will ich denselben mit No. I, den zu Anfang dieses Berichtes geschilderten dagegen mit No. II bezeichnen.

hervorrufft. Diese Erklärung scheint wohl die richtige zu sein und auch für die Uebereinstimmung von Aethyl- und Isobutylalkohol zu genügen. Mit steigendem Siedepunkte der Flüssigkeiten habe ich für dieselben kleinere Zahlen als die zu erwartenden erhalten. Der zu schnell verdampfende Alkohol stimmt daher durch Zufall mit dem wegen höheren Siedepunktes gleiche Eigenschaft zeigenden Isobutylalkohol. Der noch höher kochende Amylalkohol liefert wiederum ein zu hohes Molekulargewicht wegen beschleunigter Verflüchtigung.

Aus Allem folgt, dass man mit Apparat II nur für Substanzen von gleichem oder nahezu gleichem Molekulargewicht gleiche Flüchtigkeitszahlen erhält, wie es das mit Apparat I gefundene Gesetz verlangt. Die Erscheinungen der Diffusion, Condensation, Adhäsion zur Gefäßwandung verlaufen in solchem Falle wie man annehmen darf in gleicher Weise oder differiren nur unerheblich ¹⁾.

Bei verschieden schwerem Molekül ist also der Einfluss jener physikalischen Vorgänge ein bedeutender. Ich nehme an, dass er auch bei Bestimmungen der Verdampfungswärmen die gefundenen Werthe mehr oder weniger trübte. Bei fast allen jenen Bestimmungen wurde der Dampf in einem mit Luft gefüllten Calorimeter condensirt. Die Vorgänge bei der daselbst stattfindenden Condensation, besonders betreffs der molekularen Bewegungen bei beginnender Verdichtung, der Möglichkeit der vollständigen Ueberführung einer Bewegungsform in eine andere sind noch dunkle Gebiete. Zum mindesten eigenthümlich ist, dass die Verdampfungswärmen bei niedrig siedenden Verbindungen meist zu klein ausfallen, wenn das für die Verdampfungszeiten gefundene Gesetz auf sie angewandt wird. Für die Verflüchtigungszeiten konnte ich dagegen genau das Umgekehrte beobachten. Ein Blick auf die Versuchsergebnisse belehrt sofort, dass in fast allen Fällen bei dem höher siedenden Körper sich das Molekulargewicht zu gross findet. Der Grund der letzten Beobachtung liegt am wahrscheinlichsten in einer unvollständigen Condensation niedrig kochender Verbindungen und zwar trotz geeigneter Abkühlung. Dadurch wird die Diffusion der Dämpfe in die Luft und damit die Verdampfung selbst verlangsamt. Von dem unvollständig condensirten Dampf kann deshalb auch nicht die volle zu seiner Bildung nothwendig gewesene Wärme abgegeben werden. Daher zu geringe Werthe bei der Bestimmung der Verdampfungswärme niedrig siedender Verbindungen. Die angeführten Thatsachen liegen auch dem Despretz'schen Gesetz zu Grunde. Da in demselben die mit den Verdampfungswärmen verglichenen Dichten auf Luft im Normalzustande bezogen werden, so müssen hochsiedende Substanzen geringere Dichten erhalten als niedrigsiedende, wonach

¹⁾ Dies zeigt besonders die Schiff'sche Arbeit, auf die ich noch näher eingehen werde, a. a. O. (Ann. Chem. Pharm. 223, 46—107).

sich ergibt, dass die Verdampfungswärmen der ersteren grösser ausfallen müssen um mit der Dichte multiplicirt ein constantes Produkt zu liefern. Den Verflüchtigungszeiten proportional im Verhalten zeigen sich neuere Bestimmungen von Verdampfungswärmen, die mit dem Favre und Silbermann'schen Apparat ausgeführt wurden.

In der folgenden Tabelle bezeichnet t die Siedetemperatur, bei der die Verdampfungswärme gefunden wurde, L diese selbst, DL das Produkt aus jener und der theoretischen Dichte, m das berechnete und m' das gefundene Molekulargewicht.

	t	L	DL	m	m'
Wasser . . .	100 ⁰ C.	532.0 Cal.	331.7	—	—
Holzgeist . .	66.5 ⁰ »	261.7 »	290.1	32	36.6
Aethylalkohol .	78 ⁰ »	206.4 »	328.8	46	46.4
Amylalkohol .	131 ⁰ »	120.0 »	365.7	88	89.0
Essigäther . .	74 ⁰ »	105.0 »	320.0	88	91.2
Butters. Methyl	93 ⁰ »	86.0 »	303.8	102	111.2
Citronenöl . .	165 ⁰ »	69.5 »	327.4	136	138.3
Terpentinöl . .	156 ⁰ »	68.5 »	322.7	136	139.8
Buttersäure . .	164 ⁰ »	114.0 »	347.5	88	84.0
Valerianäther .	113.5 ⁰ »	68.4 »	308.0	130	140.0

Aus d. Vergl. mit der
Verdampfungswärme
des Wassers.

Die Verdampfungswärmen sind also proportional den
Verdampfungs-Zeiten.

Weitere Fehler, bei der gewöhnlichen Bestimmungsart der Verdampfungswärmen entstehen durch die verschiedene Temperatur der Dämpfe über den siedenden Flüssigkeiten, falls jene angenähert dem Avogadro'schen Gesetz folgen. Die in hoher Temperatur über einer Flüssigkeit gebildeten Dämpfe enthalten weniger Moleküle auf den gleichen Raum. In Apparat No. I wurden die Dämpfe stets auf einer gleichen, etwas über ihre Entstehungstemperatur gehenden Wärme gehalten ¹⁾ und so Fehler vermieden, die gewiss von störendem Einfluss sind. Folgen nun aber die über einer Flüssigkeit gebildeten Dämpfe dem Avogadro'schen Gesetz, insofern sie bei gleichem Druck und Temperatur gleichviel Moleküle enthalten, so wird auch durchschnittlich jedem derselben eine gleiche lebendige Kraft der Bewegung zukommen. Da die Verdampfungswärme d. h. der Zuwachs an lebendiger Kraft für jedes Molekül gleich gefunden wurde, so muss der Zustand aller Flüssigkeiten beim Sieden unter oben angegebenen Umständen ein

¹⁾ Durch den Dampfmantel C, siehe diese Berichte XVII, 1045.

gleichartiger sein, wenigstens was die lebendige Kraft der Flüssigkeitsmoleküle anbetrifft. Da nun aber die Bewegung der Flüssigkeitstheilchen ihrer Stärke nach beim Siedepunkte differirt, wie jedes hineingehaltene Thermometer zeigt, so muss es eine Ursache geben, welche in verschiedenem Maasse vorhanden durch die grössere oder geringere Schnelligkeit der Bewegung der Moleküle überwunden und auf ein gewisses Minimum reducirt oder vernichtet wird. Diese Ursache ist wohl vor Allem die Cohäsion. Aus all dem Gesagten scheint sich als einzige Folgerung entweder vollständige Ueberwindung oder eine gewisse Gleichheit der Cohäsion zwischen den Molekülen jeder siedenden Flüssigkeit zu ergeben. Nehmen wir diese Moleküle im Inneren an, so können wir Adhäsion und Oberflächenwirkung ausser Acht lassen. Bei Siedetemperatur stellt sich dann ein sogenannter labiler Zustand ein, der kleinste Anstoss genügt, um den Uebergang vom flüssigen zum dampfförmigen Aggregatzustand einzuleiten, wie wir sehen, wenn Dampfblasen vom Boden einer siedenden Flüssigkeit durch diese hindurchgehen. Während sie dies thun, vergrössern sie sich fortwährend. Ich möchte hier kurz anführen, da ich mich möglichst auf Thatsachen beschränke, dass ich den Akt der Verdampfung als den Uebergang von einer Bewegungsform in eine andere unter Beibehaltung der gleichen Bewegungsschnelligkeit ansehe. Diese Aenderung der Bewegungsform wird eingeleitet durch das Aufheben des Gleichgewichts der das Flüssigkeitsmolekül umgebenden Kräfte an irgend einer Stelle so z. B. bei Berührung mit dampfförmigen Molekülen im Innern der Flüssigkeit. Ueberhaupt veranlasst jede Ungleichheit der auf das Flüssigkeitsmolekül geübten Anziehungen, so an den Wänden des Gefässes, an der Oberfläche der Flüssigkeit bei genügender Temperatur Dampfentwicklung. Eine weitere Entwicklung und Ausführung dieser Hypothese soll binnen kurzem gegeben werden. Einstweilen habe ich die Absicht zu versuchen, ob es möglich ist, die Cohäsion von Flüssigkeiten in der Nähe ihres Siedepunktes zu bestimmen, indem dadurch eine eingehendere Fortsetzung der bisher angestellten Versuche ermöglicht würde. Es ist fernerhin klar, dass, wenn die reine Verdampfungswärme für jedes Molekül im flüssigem Zustande beim Siedepunkt die gleiche ist, diese bei Vergleichung derselben Gewichtsmengen von Flüssigkeiten nur von der Anzahl der in denselben befindlichen Moleküle abhängt, welche wiederum durch deren Schwere bedingt wird. Jede Aenderung der Molekulargrösse einer siedenden Flüssigkeit muss sich also sofort in der Verdampfungswärme zu erkennen geben. So fand z. B. Berthelot für wasserfreies Chloral beim Siedepunkt die Verdampfungswärme = 54.2 Cal. für Chloralhydrat = 132.3 Cal. Daraus ergibt sich, dass eine Spaltung des Chloralhydrats schon bei Siedetemperatur im flüssigem Zustand stattgefunden haben muss. Es

hatte sich die Anzahl der Moleküle verdoppelt und damit auch die Verdampfungswärme, während in dem bei gewöhnlicher Temperatur zum Versuch bestimmten Gewicht nur die Hälfte der Moleküle vorhanden war. Durch die Wiedervereinigung bei Condensation des Dampfes im Calorimeter entstand eine weitere Vermehrung der Verdampfungswärme. Ueber die Molekulargrösse von Flüssigkeiten, deren Dampfdichte erst weit über den Siedepunkt normal wird, weiss man genau genommen noch nichts, denn die Annahme, dass die Molekulargrösse des Dampfes einer Flüssigkeit bei niederer Temperatur auch die der Flüssigkeit selbst sei, ist eine bis jetzt durch nichts gestützte Annahme, die allerdings sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat. L. Meyer sagt darüber in seinem Werk ¹⁾: Gewöhnlich pflegt man jetzt für diejenigen Stoffe, deren Molekulargewicht im Gaszustande gemessen wurde, den für diesen gefundenen Werth desselben auch für die beiden anderen Zustände gelten zu lassen. Man schützt sich dadurch wenigstens vor der Annahme eines zu grossen Werthes, in sehr vielen Fällen aber wird der angenommene Werth zu klein sein, also nur einen Bruchtheil des wirklichen Molekulargewichts darstellen.

Aus all den mitgetheilten Versuchen mit Apparat II ergibt sich nun, dass bei gleichen Molekulargewichten die genauesten Resultate erhalten wurden, was die anfangs gehegte Erwartung bestätigte. Auch bei gleichen Siedepunkten war die Uebereinstimmung noch leidlich. Es lag nun nahe, solche Substanzen einmal zu untersuchen, für deren Molekulargewicht im flüssigen Zustande aus der Dampfdichte sich mit völliger Sicherheit keine bestimmte Zahl ableiten lässt. Eine solche Verbindung ist die Essigsäure. Nach den Bestimmungen von Cahours ²⁾, Playfair und J. A. Wanklyn ³⁾, A. Horstmann ⁴⁾ kann das Molekül beim Siedepunkt die relative Schwere 89.8 besitzen oder auch 60, wenn die zu hohe Dichte durch eine anormale Eigenschaft des Essigsäuredampfes bedingt wird. Ich habe nun die bei 116° C. genau siedende Verbindung verglichen mit Toluol (109° C. $m = 92$), Amylalkohol (129° C. $m = 88$), Isobutylalkohol (106.7° C. $m = 74$).

Essigsäure, Sdp. 116° C.	Toluol
D = 0.9476 (Kopp)	D = 0.7780
I. t = 4.8 Min.	t = 3.7 Min.
t = 4.9 »	—
II. t = 5 »	t = 3.7 »
t = 5.1 »	—

¹⁾ Moderne Theorien der Chemie. Fünfte Auflage, 1884, S. 313.

²⁾ Poggendorff's Ann. 1845, 65. 420.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 245.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. Supplementbd. VI, 51—73.

		Gefunden				Berechnet
m = 86.38	84.61	82.92	81.3	Mittel = 83.8		89.8

Essigsäure

I. t = 4.8 Min.
t = 4.9 »
t = 5 »
t = 5.1 »

Amylalkohol (D = 0.7154)

t = 3.5 Min.
t = 3.6 »
t = 3.7 »
t = 3.6 »

		Gefunden				Berechnet
m = 84.99	83.26	90.06	85.64	Mittel = 85.99		89.8

Essigsäure

I. t = 4.8 Min.
II. t = 5 »

Isobutylalkohol (D = 0.7265)

t = 4.9 Min.
—

m = 98.53	94.95	berechnet = 89.8
-----------	-------	------------------

In allen drei Beobachtungsreihen stellt sich das Molekül der Essigsäure zu $\frac{2}{3}$ grösser, als die Zahl es verlangt. Da nun die Ameisensäure eine ähnliche Anomalie zeigt wie die Essigsäure, so habe ich ausserdem beide direkt mit einander verglichen und für die Ameisensäure, wenn die Essigsäure = 60, $m = 42.98$, wenn aber 89.8, $m = 64.3$ gefunden (berechnet = 69). Zum Schluss füge ich noch die Verdampfungswärmen der beiden Säuren nach Favre und Silbermann hinzu, aus denen sich ähnliche Molekulargewichte berechnen, wenn man sie mit der Verdampfungswärme und dem Molekulargewichte des Wassers vergleicht:

	Molekulargewicht				
	Verdampfungs- wärme	aus d. Verdampfungs- wärme	aus der Dampfdichte beim Siedepunkt	aus d. Verdampfungszeiten (Mittel)	Berechnet
Ameisensäure	168 Cal.	57	61.49 (111—118° C.)	64.3	69
Essigsäure	101 »	94.8	95.27 (120° C. n. Horstmann)	88.84	89.8

Das Molekulargewicht der flüssigen Essigsäure muss also einstweilen zu 89.8 angenommen werden. Wie man dies nun mit der Formel vereinbart, ob man annimmt, dass bei niederer Temperatur das Essigsäuremolekül ($C_2H_4O_2$)₂ geschrieben werden muss und in der Nähe des Kochpunktes ein theilweiser Zerfall nämlich der Hälfte der Moleküle eintritt, was am wahrscheinlichsten wäre, oder ob das Essigsäuremolekül verdreifacht, die Moleküle anderer Substanzen verzweifacht werden müssten, dies alles bedarf noch eingehender Untersuchungen. Vorläufig habe ich Essigsäure mit Toluol in Apparat I verglichen und bin zu den nämlichen Resultaten gelangt. Die Röhre mit Graduierung wurde im Essigsäuredampf erhitzt, die Versuchssubstanzen so rein als möglich genommen.

Molekular-Gewicht 90.

No. der ccm	92 Toluol	89.8 Essigsäure	No. der ccm	Benzol
10	Verdampfungszeit in Minuten			
11	0.7	0.6	13	0.6
12	0.6	0.7	14	0.7
13	0.65	0.6	15	0.7
14	0.75	0.7	16	0.6
15	0.7	0.7	17	0.8
16	0.8	0.7	19	0.9
17	0.8	0.75	20	0.8
18	0.8	0.75	21	0.8
19	0.8	1	22	0.8
20	0.7	0.7	23	0.9
21	0.7	0.6	24	0.9
22	0.8	1	25	0.8
23	1.2	0.9	26	0.9
24	1	1	27	0.9
25	1	0.85	28	0.9
26	1	0.95	30	0.9
27	1.2	0.9	31	1
28	0.7	0.9	32	0.9
29	0.9	1.1	33	0.9
30	1	1	34	1
31	1.3	1	35	1
32	1.3	1.3	37	1
33	0.8	1	38	1
34	1.1	1.1	39	1
35	1	1.6	40	1
36	1	1.1	41	1

Arithmetisches Mittel.

No. der ccm	Toluol	Essig- säure.	Benzol im Wasserdampf	Correktion für Essigsäuredampf
11—18	0.725	0.688	0.737	0.694
18—36	0.972	0.999	0.933	0.880
11—36	0.900	0.904	0.872 *)	0.821

*) Die Zahlen für Benzol sind corrigirt nach der Annahme, dass der Benzoldampf bei 100° C. annähernd einem vollkommenen Gase gleiche, und dass die Schnelligkeit der Kolbenbewegung proportional dem Zuwachs der Ausdehnung des in die Wärme des Dampfmantels *C* gelangenden in der Röhre *A* befindlichen Dampfes sei (siehe Apparat auf Seite 1045 dieser Zeitschrift, XVII. Jahrgang). Für die ersten Kubikcentimeter stimmt auch die erhaltene Zahl für Benzol gut zu Essigsäure und Toluol, was die Richtigkeit obiger

Zum Schluss erlaube ich mir nochmals die bisherigen Resultate meiner Arbeit kurz anzuführen:

1. Verdampft eine Flüssigkeit im eigenen Dampfe, so verhalten sich die Verdampfungszeiten gleicher Gewichte den Molekulargewichten umgekehrt proportional.

2. Die Verdampfungswärmen verhalten sich proportional den Verdampfungszeiten, ein Gesetz, dessen theoretische Begründung vor kurzem von J. Sperber¹⁾ unternommen worden ist.

3. Beim Siedepunkte besitzt die Essigsäure im flüssigen Zustande die Molekulargröße 89.8, die Ameisensäure 69.

Die Untersuchung von Körpern mit anormalen Dampfdichten werde ich fortsetzen und zugleich, wie schon erwähnt, eine Arbeit über die Vergleichung der Cohäsion von verschiedenen Substanzen bei ihrem Kochpunkte beginnen. Dadurch werde ich im günstigsten Falle zu einer Bestimmungsmethode des Molekulargewichtes von Flüssigkeiten unterhalb ihres Kochpunktes geführt werden.

Zürich, Universitätslaboratorium, im Juni 1884.

498. Fr. Gantter und Carl Hell: Ueber das Vorkommen einer Pimelinsäure unter den Oxydationsprodukten des Ricinusöls.

(Eingegangen am 18. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich hatten Laurent, Bromeis, Marsh und Wirz bei der Oxydation der Oelsäure sowie verschiedener Fette eine Reihe von Homologen der Bernsteinsäure erhalten, welche sie als Lipinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure bezeichneten. Die Mehrzahl dieser Säuren war, wie später Arppe nachgewiesen hatte, den Obengenannten nur im unreinen Zustande bekannt, und sehr häufig wurde ein Gemenge zweier Säuren für eine einbeitliche Verbindung gehalten. Dies gilt besonders von der Pimelinsäure,

Annahme beweist. Die Zahl für die höheren Kubikcentimeter ist zu klein ausgefallen und liegt hier vielleicht ein ähnlicher Fall wie bei Alkohol und Benzol vor (durch Vaporhaesion verursachte Abweichungen). Doch herrscht nach diesen Versuchen jedenfalls kein Zweifel mehr über das Molekulargewicht der Essigsäure.

¹⁾ Versuch eines allgemeinen Gesetzes über die specifische Wärme von J. Sperber. Zürich, Verlag von Cäsar Schmidt 1884.