

Hr. Dr. Paul Krüger hat auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann den Benzenylanilidoximäthyläther durch Einwirkung von Benzenyläthoximchlorid, $C_6H_5 \cdot C(:NO C_2H_5)Cl$, auf Anilin darzustellen versucht. Hr. Dr. Krüger theilt mir mit, dass er bei dem Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren bei $190-200^\circ$ eine Einwirkung der soeben genannten beiden Verbindungen aufeinander constatirt habe. Unter den Reactionsproducten habe sich ein Körper, unzweifelhaft der Benzenylanilidoximäthyläther, befunden, dessen Eigenschaften und chemisches Verhalten genau mit den Eigenschaften und dem chemischen Verhalten der im Vorstehenden beschriebenen Verbindung übereinstimmen; gleichzeitig und in weit grösserer Menge sei aber ein indifferentes, bei 164° schmelzendes, in Wasser und Ligroin unlösliches, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliches Condensationsproduct entstanden, dessen chemische Natur bislang nicht näher erforscht sei.

345. J. Traube: Ueber die Grössen der Maximaltropfen der gewöhnlichen Alkohole und Fettsäuren und ihrer wässrigen Lösungen.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Werden an der Mündung des von mir kürzlich beschriebenen¹⁾ Poiseuille'schen Apparats knieförmig gebogene Capillarröhrenstückchen derart befestigt, dass ihre ebene kreisförmige Endfläche sich in horizontaler Lage befindet, so verhalten sich für verschiedene unter constantem Druck ausfliessende Flüssigkeiten die Volumina der an jener Endfläche sich bildenden Tropfen genau wie die Steighöhen im capillaren Rohre. Dieses Gesetz, dessen Beweis ich in einer demnächst an anderer Stelle erscheinenden Abhandlung erbringen werde, kann jedoch nur gelten für Röhren, deren Radius unterhalb einer bestimmten Grenze liegt.

Wächst nämlich der äussere Radius der horizontalen Endfläche unserer vertical gestellten Capillarröhre mehr und mehr, so muss bei einem bestimmten Werthe desselben der Tropfen sein Maximalgewicht

¹⁾ J. Traube, diese Ber. XIX, 874.

erreichen, es wird sich derjenige **Maximaltropfen** bilden, welcher an einer horizontalen, ebenen Fläche von beliebig grossen Dimensionen entsteht. Da nun aber jener Radius der Röhre, oder besser der grösste Radius des hängenden **Maximaltropfens**, für Flüssigkeiten von verschiedener Cohäsion verschieden sein muss, so kann das Gesetz von der Proportionalität der Tropfenvolumina und Steighöhen oberhalb jener Radiusgrenze nicht mehr gelten. Vielmehr wird dann der Quotient aus der Tropfengrösse von dem Quotienten der Steighöhen bestimmte Unterschiede zeigen müssen, welche sich nur auf die verschiedene Grösse der grössten Durchmesser der hängenden **Maximaltropfen** zurückführen lassen und es ermöglichen, bestimmte Schlüsse über die Grössen dieser Durchmesser zu ziehen.

Es erschien mir aus diesem Grunde die Feststellung der **Maximaltropfengewichte** für eine grössere Anzahl von Flüssigkeiten erwünscht, zumal dieselben gewiss auch als Constanten Interesse beanspruchen dürfen.

Dass dieselben — ausser für Wasser — bisher noch nicht bestimmt worden sind, liegt wohl daran, dass die directe Beobachtung an der Ebene oder an einer unten in eine Scheibe sich ausbreitenden verticalen Röhre — bei einer grösseren Zahl von Versuchen — mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Gleich **Quincke** und **Guthrie** fand ich, dass es nur selten möglich ist, — besonders bei Flüssigkeiten mit grosser Cohäsion —, an grösseren Flächen völlige Benetzung zu erzielen.

Ich suchte daher einen etwas bequemeren Weg einzuschlagen, indem ich fand, dass sich aus den weit genauer zu bestimmenden Gewichten der sich unterhalb einer horizontalen nicht zu weiten Glasröhre bildenden Tropfen mit Hülfe einer (durch einige Beobachtungen an der Ebene vermittelten) Interpolationscurve die Gewichte der **Maximaltropfen** recht genau bestimmen lassen¹⁾.

Diese Tropfenbeobachtungen geschahen sehr zweckmässig direct unterhalb der Mündung jener horizontalen Röhre, welche an die Capillare des **Poiseuille'schen** Apparates angeschmolzen war. Der äussere Durchmesser dieser Röhre war sehr angenähert = 6 mm. Bei guter Reinigung war an dieser Röhre selbst für Wasser eine

¹⁾ Es braucht wohl nach den soeben angestellten Betrachtungen kaum erwähnt zu werden, dass auch für die sich unterhalb einer horizontalen Röhre oder an einer Kugel bildenden Tropfen der Satz von der Proportionalität von Steighöhen und Tropfenvolumina ebensowenig gelten kann, wie für **Maximaltropfen**. Daher die Abweichungen der **Guthrie'schen** Werthe, siehe **Guthrie**, on drops, Proc. Roy. Soc. Vol. XIII und **Quincke** Referat hierüber Fortschr. d. Phys. 1865.

vollkommene Benetzung zu erzielen, doch musste hier sehr sorgfältig auf die Gestalt und Beweglichkeit der Wassertropfen geachtet werden, da hieraus leicht auf den Grad der Benetzung geschlossen werden konnte.

Anstatt die mühsame Wägungsmethode zu wählen, zog ich es vor, die Tropfengewichte zu bestimmen aus der Anzahl der in dem Volum v ($= 7.96$ ccm, Temp. $= 17^{\circ}$ C.) meines Apparates enthaltenen Tropfenzahlen und den specifischen Gewichten der Flüssigkeiten. Die nur um ein sehr Geringes grössere Genauigkeit der Wägungsmethode kann bei diesen Versuchen die Resultate nicht beeinflussen.

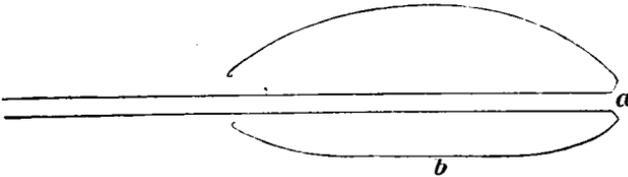
Die Tropfenzahl wurde in allen Fällen zweimal bestimmt; es zeigten sich selten Abweichungen, welche mehr als 1 Tropfen auf 100 betrogen. Da die mittelst Pyknometer bestimmten specifischen Gewichte im Maximum nur Fehler von einigen wenigen Einheiten der vierten Decimale enthalten können, so bestimmt sich hieraus der grösste Fehler im Tropfengewichte auf $\frac{3}{10}$ bis $\frac{5}{10}$ eines Milligr. Doch bleibt zu berücksichtigen, dass der Ausfluss der Flüssigkeiten stets unter dem constanten Drucke von 154 cm Wasser erfolgte, die Ausflusszeiten waren daher direct proportional den Zähigkeiten. Da nun die Tropfen-grösse abhängig ist von der Ausflusszeit ¹⁾ und das Zähigkeitsverhältniss der von mir untersuchten Flüssigkeiten im Maximum bei derselben Temperatur etwa 1 : 4 betrug, so würde sich unter der (vielleicht jedoch ungerechtfertigten) Annahme, dass nur Tropfengrössen bei gleicher Ausflussgeschwindigkeit vergleichbar seien, auf das Tropfengewicht noch ein Fehlerplus von 3 pCt. berechnen. Meist würde aber jener Fehler weitaus geringer sein.

Um aus den so erhaltenen Tropfenzahlen die Gewichte derjenigen grössten Tropfen zu erhalten, welche sich an einer grösseren, ebenen Fläche bilden, war es nöthig von einer Anzahl von Flüssigkeiten mit verschiedener Oberflächenspannung directe Beobachtungen an der Ebene anzustellen. Zu diesem Zwecke wurde stets nacheinander bei derselben Flüssigkeit die in dem Volumen v enthaltene Tropfenzahl bestimmt, wenn das Abtropfen 1) von einer ebenen Fläche, 2) von obiger horizontalen Röhre geschah.

Die auf diesem Wege für eine beliebige organische Flüssigkeit durch Beobachtung an der horizontalen Röhre erhaltene Tropfenzahl multiplicirt mit dem (möglichst genau bestimmten) Quotienten der Tropfenzahlen für Wasser $\left(\frac{\text{Ebene}}{\text{Röhre}}\right)$ ergab einen Werth, der stets mehr oder weniger kleiner sein musste, als die für jene Flüssigkeit direct

¹⁾ Siehe weiter unten S. 1 der folgenden Arbeit.

an der Ebene beobachtete Tropfenzahl; kleiner deshalb, weil eben beim Uebergang von der Ebene zur Röhre für Flüssigkeiten von verschiedener Cohäsion kein proportionales Anwachsen der Tropfenzahlen stattfindet, sondern jener Quotient aus den Tropfenzahlen mit wachsender Cohäsion der Flüssigkeit abnimmt. Wurden daher die Differenzen jener beobachteten und berechneten Werthe als Ordinaten auf ein Curvennetz aufgetragen, jene beobachteten Werthe selbst als Abscissen, so erhielt man eine Curve, welche anzeigte, wie viel Tropfen zu der jedesmal berechneten Tropfenzahl hinzuaddirt werden müssten, damit die wirkliche Tropfenzahl der betreffenden Flüssigkeit an der Ebene erhalten würde. Indem auf diesem Wege von einer grösseren Zahl der verschiedensten Flüssigkeiten (Lösungen von Alkoholen, Säuren u. s. w.) Beobachtungen angestellt wurden, war es möglich, eine Interpolationscurve zu construiren, deren Herstellung sehr mühsam und zeitraubend war, weil an der Ebene für jede Flüssigkeit stets eine grössere Zahl von Beobachtungen erforderlich war. Diese Beobachtungen an der Ebene geschahen unter Benutzung des in Fig. 1 gezeichneten kleinen Glasapparates. Die aus a ausfliessende



Flüssigkeit floss auf die ebene Fläche b ab, um von dieser herabzutropfen. Der relative Maximalfehler beträgt 3 Tropfen auf 100. Für den absoluten Werth der Maximaltropfen ergibt sich noch ein kleines Fehlerplus, weil das Tropfengewicht für Wasser $\frac{7.96 \cdot 0.9983}{34.1} \text{ g}$, auf welches die anderen Werthe bezogen werden, einen Fehler bis zu 0.003 g enthalten könnte.

In der folgenden Tabelle finden sich die von mir beobachteten und berechneten Werthe. Unter $\frac{V_w}{V_r}$ findet sich der Quotient der Tropfenvolumina von Wasser und der betreffenden Flüssigkeit, unter $\frac{h_w}{h_r}$ der entsprechende Steighöhenquotient, welcher den Quotienten der Tropfenvolumina an kleineren Kreisflächen gleich ist.

	Gewichtsproc. d. wässrigen Lösung	Mittelwerthe der an der Röhre beob. Tropfenzahl	Berechnete Tropfenzahl a. d. Ebene	Maximal- tropfen- volumen	Maximal- tropfen- gewicht	$\frac{V_w}{V_r}$	$\frac{h_w}{h_r}$
Wasser	—	62	34.1	0.2334 ^{ccm}	0.2330 ^g	1	1
Methylalkohol . .	10	89.7	51.6	0.1542	0.1511	1.514	1.274
	20	106.4	62.3	0.1278	0.1235	1.826	1.477
	30	122.2	72.8	0.1093	0.1041	2.136	1.664
	40	136.6	83.1	0.0958	0.0896	2.436	1.820
	50	150.6	93.6	0.0850	0.0779	2.746	1.941
	60	157.9	98.7	0.0807	0.0722	2.892	2.059
	80	171.2	108.7	0.0732	0.0621	3.188	2.276
	100	191.9	124.3	0.0640	0.0508	3.647	2.570
Aethylalkohol . .	10	104.4	60.9	0.1307	0.1278	1.786	1.482
	20	135.9	82.6	0.0964	0.0934	2.421	1.826
	30	166.7	105.3	0.0756	0.0721	3.087	2.105
	40	185.8	119.6	0.0666	0.0623	3.505	2.262
	50	194.2	126.2	0.0631	0.0577	3.699	2.353
	60	198.0	129.1	0.0616	0.0549	3.789	2.394
	80	201.2	131.7	0.0604	0.0509	3.864	2.456
	100	203.3	133.3	0.0597	0.0472	3.910	2.586
Propylalkohol . .	10	159.7	100.2	0.0794	0.0781	2.939	2.061
	30	226.2	152.7	0.0521	0.0495	4.480	2.661
	50	220.7	147.9	0.0538	0.0492	4.338	2.619
	70	212.8	141.0	0.0565	0.0491	4.131	2.543
	100	204.5	134.5	0.0592	0.0477	3.943	2.472
Isopropylalkohol .	10	141.2	86.8	0.0917	0.0902	2.545	1.804
	30	213.7	141.9	0.0561	0.0537	4.125	2.616
	50	230.9	157.0	0.0507	—	4.603	2.707
	100	218.8	146.1	0.0545	0.0440	4.282	2.681
Norm. Butylalkohol	2	113.1	66.7	0.1193	0.1188	1.956	1.644
	4	151.3	94.0	0.0847	0.0841	2.756	2.071
	6	191.5	124.0	0.0642	—	3.635	2.544
Isobutylalkohol .	2	115.5	68.3	0.1165	0.1159	2.003	1.644
	4	153.8	96.0	0.0829	0.0822	2.815	2.059
	6	186.9	120.3	0.0662	0.0655	3.526	2.442
	8	221.2	148.4	0.0536	0.0529	4.354	2.820
	100	225.2	151.9	0.0524	421	4.454	2.566

	Gewichtsproc. d. wässrigen Lösung	Mittelwerthe der an der Röhre beob. Tropfenzahl	Berechnete Tropfenzahl a. d. Ebene	Maximal- tropfen- volumen	Maximal- tropfen- gewicht	V_w V_r	h_w h_r
Isomylalkohol . .	1	129.5	78.2	0.1018 ^{ccm}	0.1015 ^g	2.293	1.810
	2	184.1	118.3	0.0673	0.0670	3.468	2.402
	2,5	203.7	133.5	0.0596	0.0593	3.916	2.584
	100	209.2	138.1	0.0576	0.0468	4.052	2.474
Ameisensäure . .	10	75.6	42.7	0.1864	0.1895	1.252	1.162
	30	95.6	55.4	0.1437	0.1538	1.624	1.387
	50	115.4	68.2	0.1167	0.1302	2.000	1.596
	100	165.0	104.0	0.0765	0.0933	3.051	2.346
Essigsäure . . .	10	90.1	51.9	0.1534	0.1553	1.522	1.330
	30	123.9	74.1	0.1074	0.1115	2.173	1.702
	50	149.6	92.8	0.0858	0.0907	2.720	1.968
	70	176.5	112.6	0.0707	0.0756	3.301	2.238
	80	190.9	123.5	0.0645	0.0690	3.618	2.370
	100	224	150.7	0.0528	0.0556	4.420	2.786
Propionsäure . .	10	114.5	67.5	0.1179	0.1188	1.965	1.636
	30	168.8	106.8	0.0745	0.0761	3.067	2.127
	50	191.4	123.9	0.0642	0.0659	3.542	2.300
	100	218.2	145.7	0.0546	0.0544	4.290	2.731
Buttersäure . . .	10	176.4	112.5	0.0708	0.0711	3.283	2.363
	30	211.8	140.5	0.0567	0.0570	4.095	2.576
	50	219.2	146.7	0.0543	0.0543	4.298	2.557
	100	210.7	139.4	0.0571	0.0550	4.244	2.639
Isobuttersäure . .	5	132.7	80.5	0.0989	0.0990	2.358	1.867
	10	195.2	126.9	0.0627	0.0629	3.711	2.488
	15	210.0	138.8	0.0574	0.0576	4.052	2.596
	20	218.7	146.2	0.0544	0.0546	4.275	2.679
	100	221.4	148.6	0.0536	0.0510	4.576	2.764
Isovaleriansäure .	2	134.9	82.1	0.0970	0.0969	2.409	1.901
	4	186.6	120.1	0.0663	0.0662	3.526	2.456
	100	219.7	147.1	0.0541	0.0504	4.631	2.664

Aus der Tabelle folgt der an und für sich naheliegende aber keineswegs selbstverständliche Satz, dass der grösste Durchmesser des hängenden Maximaltropfens zunimmt mit wachsender Cohäsion der Flüssigkeit, darnach gelten für die Volumina der Maximaltropfen von Flüssigkeiten einer homologen Reihe und ihrer Lösungen dieselben Sätze, welche sich in einer früheren Arbeit (diese Berichte XVII, 2294) für deren Steighöhen ergeben hatten. Einfache Beziehungen, auch zwischen den gehobenen Molecülzahlen, waren nicht nachweisbar.

Hannover. Analytisch-chemisches Laboratorium.

346. J. Traube: Bemerkungen über die Abhängigkeit der Tropfengrösse von äusseren Einflüssen.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Beobachtungen in der vorigen Arbeit, wie auch andere, über welche ich demnächst anderen Orts berichten werde, mussten mich veranlassen, verschiedene der äusseren Einflüsse ins Auge zu fassen, welche auf das Tropfengewicht einwirken konnten. Allerdings war hier die Sache sehr erleichtert durch die vorzügliche Experimentalarbeit von Guthrie¹⁾, welcher alle wesentlichen Umstände, die hier von Einfluss sein konnten, aufs Gründlichste in Betracht gezogen hat.

Meine Versuche über den Einfluss der Krümmung der Wand und der Ausflussgeschwindigkeit auf die Tropfengrösse führten dann auch zu Ergebnissen, welche denjenigen Guthrie's vollständig entsprachen. Nur den von Guthrie aus seinen Versuchen gefolgerten Einfluss des Materials der Wandung auf die Tropfengrösse habe ich aus meinen Beobachtungen nicht nachweisen können.

Bezüglich meiner Versuche über den Einfluss der Krümmung der Wand auf die Tropfengrösse sei an dieser Stelle nur bemerkt, dass zahlreiche, von mir an verschiedenen horizontal gelegten Röhren, an Kugeln und an der Ebene angestellte Beobachtungen ein regelmässiges Anwachsen der Tropfen mit Abnahme der Krümmung ergaben, welches nicht allein durch die Vergrösserung der Fläche bedingt sein konnte. Die Zunahme der Tropfengrösse wächst der Erwartung gemäss mit der Grösse der Cohäsion der betreffenden Flüssigkeit.

¹⁾ Guthrie, on Drops Proceed. Roy. Soc. Vol. XIII. Referat hierüber Quincke, Fortschr. der Phys. 1865.