Ueber die Wärmeleitung der Dämpfe von Aminbasen

von Dr. Höfker.

Die Kenntnis der Wärmeleitungsfähigkeit luftförmiger Körper war wegen der Schwierigkeit der Untersuchung bis in die neuere Zeit noch eine sehr unvollkommene. Erst durch die von Stefan [1]) angegebene Methode ist es gelungen, für eine Anzahl von Dämpfen und Gasen zuverlässige Ergebnisse zu erzielen. Diese ermöglichen eine Vergleichung der beobachteten Werte mit den theoretisch abgeleiteten und sind deshalb von grosser Bedeutung für die Gastheorie.

Die Grössen, von denen die Wärmeleitung k nach der von Clausius und Maxwell begründeten Gastheorie abhängt, sind erstens die Zahl der Molekeln N in der Volumeneinheit, zweitens ihre Masse m, drittens ihre mittlere Geschwindigkeit ω, viertens ihre mittlere Weglänge L und fünftens endlich ihre specifische Wärme c bei constantem Volumen, entsprechend der Formel [2])

$$1)\ k = \frac{\pi}{8} N\, m\, \omega\, L\, c.$$

Schreiben wir hierfür

$$2)\ k = \frac{\pi}{8} \sqrt{m\,\omega^2}\, \sqrt{m}\, N\, L\, c,$$

so ist $\sqrt{m\,\omega^2}$ die Quadratwurzel aus der doppelten kinetischen Energie der Molekeln, also bei gleicher Temperatur für alle Gase constant. Wir können demnach

$$3)\ k = a \sqrt{m}\, N\, L\, c$$

setzen, wo a gleich der constanten Grösse $\frac{\pi}{8}\sqrt{m\,\omega^2}$ ist. In dieser Gleichung verhalten sich die Faktoren der rechten Seite derart, dass mit wachsendem Druck N zwar grösser wird, L aber dementsprechend abnimmt, mit andern Worten: die Wärmeleitung eines Gases ist (innerhalb gewisser Grenzen) vom Druck unabhängig. Dies wird durch die Versuche bestätigt.

Wenn die Dämpfe ausser gleicher Temperatur auch noch gleichen Druck besitzen, dann ist N für alle eine constante Grösse. In diesem Falle lässt sich Gl. (3) weiter vereinfachen, indem[3]) $a \sqrt{N}\, c = A$ und $\sqrt{N\, m} = \sqrt{\rho}$ gesetzt wird, und lautet dann

$$4)\ k = A \sqrt{\rho}\, L.$$

Die Quadratwurzel aus der Dichte ρ lässt sich aus dem Molekulargewicht des betreffenden Dampfes bestimmen. Wenn man demnach die für das Wärmeleitungsvermögen verschiedener

[1]) Stefan, Wiener Ber. Bd. 65, S. 45. 1872.

[2]) O. E. Meyer, kin. Gastheorie, S. 187.

[3]) Hier ist die spec. Wärme c für die zu betrachtenden Dämpfe als gleich angenommen. In wie weit dies zulässig ist, soll später erörtert werden.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Dämpfe bei gleicher Temperatur gefundenen Werte durch Division von dem durch $\sqrt{\rho}$ bestimmten Faktor befreit, so wird man Zahlen erhalten, deren Unterschiede nur durch die mittlere Weglänge bedingt sind, welche die Molekeln der in Frage kommenden Dämpfe durchlaufen.

Die Dämpfe metamerer Verbindungen besitzen gleiche Dichte; auch dürfen wir für sie die specifische Wärme mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit als gleich betrachten. Bei ihnen würde also direkt die Vergleichung der Leitungsconstanten einen Schluss auf die mittlere Weglänge ihrer Molekeln gestatten, nach der in diesem Falle geltenden Gleichung

$$5)\ k = A' L,$$

wo die Konstante $A' = A \sqrt{\rho}$ gesetzt ist. Wenn demnach die Dämpfe metamerer Körper nicht in gleicher Weise die Wärme leiten, so müssen wir eine Verschiedenheit in der Länge der von den Molekeln frei durchlaufenen Strecken annehmen, welche alsdann nur durch den Unterschied in der Lagerung der Atome bedingt sein kann.

Die vorliegende Arbeit soll dazu dienen, zu prüfen, ob die aus der Zusammensetzung der Molekeln folgende Verschiedenheit der mittlern Weglänge in der Wärmeleitung von Dämpfen thatsächlich zu Tage tritt. Es wird also keineswegs beabsichtigt, etwa neue Ansichten über die Konstitution der Molekeln aufzustellen, sondern lediglich zu sehen, in wie weit die dem Chemiker geläufigen Vorstellungen auch physikalisch zur Geltung kommen. Zu diesem Zwecke habe ich auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Winkelmann im physikalischen Institut der Universität Jena die Wärmeleitung in einer Reihe von Dämpfen untersucht, deren Molekeln aus gleichartigen Atomen in gleicher oder verschiedener Anzahl bestehen. Als die geeignetsten für diesen Zweck wurden nach dem Vorschlage von Herrn Prof. Knorr Aminbasen gewählt, welche nur die Atome Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthalten und aus dem Ammoniak (NH_3) dadurch entstehen, dass an Stelle von einem, zwei oder allen drei Wasserstoffatomen je ein Kohlenwasserstoffalkyl tritt, nämlich

Methylamin $C\,H_5\,N =$	$N \begin{cases} H \\ H \\ C\,H_3 \end{cases}$	Triaethylamin $C_6\,H_{15}\,N =$	$N \begin{cases} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \end{cases}$
Dimethylamin $C_2\,H_7\,N =$	$N \begin{cases} H \\ C\,H_3 \\ C\,H_3 \end{cases}$	Propylamin $C_3\,H_9\,N =$	$N \begin{cases} H \\ H \\ C_3\,H_7 \end{cases}$
Trimethylamin $C_3\,H_9\,N =$	$N \begin{cases} C\,H_3 \\ C\,H_3 \\ C\,H_3 \end{cases}$	Dipropylamin $C_6\,H_{15}\,N =$	$N \begin{cases} H \\ C_3\,H_7 \\ C_3\,H_7 \end{cases}$
Aethylamin $C_2\,H_7\,N =$	$N \begin{cases} H \\ H \\ C_2\,H_5 \end{cases}$	Butylamin $C_4\,H_{11}\,N =$ (secundär)	$N \begin{cases} H \\ H \\ C_4\,H_9 \end{cases}$
Diaethylamin $C_4\,H_{11}\,N =$	$N \begin{cases} H \\ C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \end{cases}$	Amylamin $C_5\,H_{13}\,N =$	$N \begin{cases} H \\ H \\ C_5\,H_{11} \end{cases}$

Massgebend für diese Auswahl war neben Anderm die Maximalspannung der Dämpfe bei 0^0, welche nicht unter eine gewisse Höhe (7 bis 8 mm) herabsinken durfte. Aus diesem Grunde sind andere Verbindungen, die in diese Reihe hineingehören, wie Tripropylamin und Dibutylamin nicht in Betracht gezogen. Statt des normalen Butylamins, welches mir nicht zur Verfügung stand, wurde die secundäre Form benutzt, die, wie später gezeigt wird, sich von der ersteren durch die verschiedene Anlagerung des Butyl-Alkyls ($C_4\,H_9$) an das Stickstoffatom unterscheidet.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Im Folgenden werde ich zunächst die Methode der Untersuchung beschreiben, dann die zur Berechnung dienenden Formeln entwickeln, darauf die Ergebnisse der Beobachtung mitteilen und schliesslich die Folgerungen erörtern, welche sich aus ihnen ergeben. Die Arbeit gliedert sich demnach in nachstehender Weise:

I. Methode der Untersuchung.
§ 1. Das Einfüllen der Flüssigkeiten in die Kölbchen.
§ 2. Die Erzeugung und Fortleitung des Dampfes im Apparat.
§ 3. Die Beobachtung der Abkühlungsgeschwindigkeit.
II. Entwicklung der Formeln.
§ 4. Die Formeln für v. log e und für die Mitteltemperatur.
§ 5. Die für Strahlung und Glasleitung abzuziehenden Grössen.
III. Ergebnisse der Beobachtungen.
§ 6. Beobachtungen mit Luft.
§ 7. „ „ Methylamin.
§ 8. „ „ Dimethylamin.
§ 9. „ „ Trimethylamin.
§ 10. „ „ Aethylamin.
§ 11. „ „ Diaethylamin.
§ 12. „ „ Triaethylamin.
§ 13. „ „ Propylamin.
§ 14. „ „ Dipropylamin.
§ 15. „ „ sec. Butylamin.
§ 16. „ „ Amylamin.
§ 17. Zusammenstellung der Ergebnisse.
IV. Folgerungen.
§ 18. Verhältnisse der Leitungskonstanten, bezogen auf Luft = 1.
§ 19. Vergleichung der metameren Basen.
§ 20. „ „ Basen mit gleichartigen Alkylen.
§ 21. „ „ Basen mit gleicher Alkylzahl.
§ 22. Schlussbetrachtung.

I. Methode der Untersuchung.

§ 1. Das Einfüllen der Flüssigkeiten in die Kölbchen.

Um den Dampf luftfrei zu erhalten, musste er im Apparat selbst erzeugt werden. Dazu war es nötig, die Flüssigkeiten vorher in Glaskölbchen zu füllen, welche zugeschmolzen und im Apparat selbst, nachdem dieser leergepumpt war, gesprengt wurden. Da mir von den Flüssigkeiten nur geringe Mengen zu Gebote standen (von jeder Aminbase im ganzen 5 g), so wurden Glaskölbchen von etwa 0,1 ccm Rauminhalt in nebenstehender Form benutzt. Bei der gewöhnlichen Art des Glasblasens gelangt aus dem Munde Wasserdampf in das Rohr, der durch den kapillarförmigen Stiel kaum hätte entfernt werden können. Deshalb wurde von dem Glasbläser Haak in Jena das allseitig verschlossene Röhrchen am einen Ende erhitzt und durch die Ausdehnung der darin enthaltenen Luft zu einer kleinen Kugel aufgetrieben.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Bei den Flüssigkeiten, welche einen Siedepunkt über 40° besitzen, geschah das Einfüllen auf folgende Weise. Nachdem die zugeschmolzene Spitze abgebrochen und der Stiel in der Mitte stark knieförmig umgebogen war, stellte man das Kölbchen mit dem freien Schenkel in ein kleines trichterförmiges Gläschen, so dass die Kugel des Kölbchens aussen herunterhing. Dann wurde eine kleine Menge Flüssigkeit in das Gläschen gegossen und durch Erhitzen der Kugel die Luft herausgetrieben. Beim Erkalten stieg die Flüssigkeit in dem freien Schenkel des Stiels in die Höhe und durch den andern Schenkel hinab in die Kugel. Diese wurde wieder erhitzt und so nach und nach alle Luft entfernt, bis die Flüssigkeit in dem Stiel eine gewisse Höhe erreichte. Darauf wurde der freie Schenkel abgebrochen und die Spitze des Kölbchens in der Flamme zugeschmolzen.

Einige der zu untersuchenden Flüssigkeiten haben einen niedrigen Siedepunkt, der beim Methylamin sogar unter 0° liegt. Bei diesen konnte naturgemäss das vorhin beschriebene Verfahren nicht angewandt werden. Die Kölbchen wurden deshalb dahin abgeändert, dass der Kapillarstiel nach oben hin in ein weiteres Rohr von etwa 10—12 cm Länge auslief. Mit diesem Fortsatz wurde das Kölbchen, nachdem der dünne Stiel wiederum in der Mitte knieförmig umgebogen war, mittelst Siegellack an ein Glasrohr angekittet, das zur Quecksilberluftpumpe führte, und dann luftleer gepumpt; hierauf wurde das Kölbchen an der Stelle, wo das Kapillarröhrchen in das weitere Glasrohr auslief, mit einer Stichflamme abgeschmolzen. Auf diese Weise erhielt man luftleere Kölbchen von derselben Form, wie die oben beschriebenen.

Die in Frage stehenden Flüssigkeiten befanden sich in zugeschmolzenen Glasröhren von etwa 1 cm innerm Durchmesser und 13 cm Länge, welche ungefähr bis zu $^3/_4$ Höhe gefüllt waren. Diese Röhren tauchte man in eine Kältemischung von Eis und Salz[1]), sprengte die Spitze ab und führte das Kölbchen mit dem freien Schenkel hinein. Um in dem engen Rohr die Spitze abbrechen zu können, hatte man vorher den freien Schenkel 1 bis 2 cm vom Ende entfernt angefeilt, an ein Holzstäbchen angelegt und ihn zwischen Feilstelle und Spitze mit einem Faden an das Stäbchen festgebunden. War nun der freie Schenkel mit dem Stäbchen in die Flüssigkeit geführt, dann wurde zwischen Beide ein anderes Holzstäbchen von oben her eingeschoben. Durch den Druck brach der freie Schenkel an der Feilstelle ab, und die Flüssigkeit strömte in das Kölbchen. So wurden ohne viel Mühe auch die niedrig siedenden Flüssigkeiten eingefüllt. Es blieb nur noch übrig, den freien Schenkel abzubrechen und das Kölbchen mit der Stichflamme zuzuschmelzen. Letzteres machte gleichfalls keine Schwierigkeit, wenn nur dafür gesorgt wurde, dass währenddessen die Kugel des Kölbchens in die Kältemischung eintauchte und der Stiel nicht mit den Fingern in Berührung kam.

§ 2. Die Erzeugung und Fortleitung des Dampfes im Apparat.

Die Einrichtung des Gesamtapparats ist aus der Figur Taf. I. ersichtlich. Alle Teile, mit Ausnahme der beiden Messinggefässe II und IV, bestanden aus Glas. Sie waren mit Siegellack luftdicht aneinandergekittet. Die Hauptleitung führte von der Quecksilberluftpumpe P zu den Gefässen II und IV. Von ihr zweigten sich ab erstens eine kurze, mit dem Hahn (2) versehene Röhre L, welche durch einen Gummischlauch mit der Trockenflasche verbunden war und dazu diente, Luft in den Apparat einzulassen, zweitens die beiden zum Schwefelsäuregefäss S führenden Röhren, welche durch die Hähne (4) und (5) verschlossen werden konnten, drittens ein Rohr, an welches der Dampfkolben D angekittet war und viertens das Manometer M. In

[1]) Mit dieser Mischung wurde eine Temperatur von etwa — 20° erreicht.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

der Hauptleitung befand sich noch der Hahn (1), der den ganzen Apparat von der Luftpumpe abschloss, ferner Hahn (3), welcher geeignetenfalls beim Auspumpen der ausströmenden Luft den direkten Abfluss versperrte und sie zwang, ihren Weg durch die Schwefelsäure im Gefäss S zu nehmen und schliesslich Hahn (7), mittelst dessen die Verbindung zwischen Apparat II und IV aufgehoben werden konnte.

Die zur Beobachtung der Abkühlungsgeschwindigkeit dienenden Apparate II und IV waren dieselben, welche Winkelmann bei seinen neuesten Untersuchungen angewandt und in der diesbezüglichen Abhandlung[1]) ausführlich beschrieben hat. Hier möge nur soviel bemerkt werden, dass jeder Apparat aus zwei Cylindern, einem äussern hohlen und einem innern massiven, bestand, die einen Zwischenraum freiliessen, in welchen der zu untersuchende Dampf geleitet wurde. Der innere aus Kupfer verfertigte Cylinder hing an einem Glasröhrchen, welches den Deckel durchbohrte, frei in dem Hohlraum des äusseren Messingcylinders.

Zur Aufnahme der in § 1 beschriebenen Glaskölbchen diente der Dampfkolben D, welcher zu diesem Zwecke jedesmal vorher bei a von dem Gesamtapparat losgekittet werden musste. War das Kölbchen eingeführt, so wurde die Oeffnung b durch einen luftdicht eingeschliffenen Stöpsel verschlossen und der Dampfkolben wieder angekittet. Dann öffnete man sämtliche Hähne bis auf (2) und pumpte den ganzen Apparat möglichst luftleer. Darauf wurde Hahn (6) geschlossen und der Dampfkolben D in einem Oelbade erhitzt, bis das mit Flüssigkeit gefüllte Kölbchen zerplatzte. Um die Spannung des gesättigten Dampfes bei 0^0 zu messen, (was zur Vermeidung von Kondensation in den Apparaten II und IV nötig war) wurde der Dampfkolben in eine Mischung von Eis und Wasser getaucht. Dann schloss man die Hähne (1), (3) und (5), liess durch Hahn (6) den Dampf zu den Apparaten II und IV und zum Manometer strömen und konnte so den Druck ablesen.

Es galt nun noch, die letzten Spuren Luft aus den Apparaten II und IV möglichst zu entfernen. Zu diesem Zwecke schloss man Hahn (6), entfernte die Eismischung und liess durch Hahn (3) den Dampf in den Vorderraum des Apparats strömen, wo er durch die Schwefelsäure bei S absorbiert wurde. Dann liess man von neuem Dampf durch Hahn (6) ein- und durch (3) abfliessen und führte so mit dem Dampf etwa vorhandene Luftteilchen aus dem hinteren Teil des Apparates in den vordern. Schliesslich wurde, nachdem Hahn (3) wieder geschlossen, so lange Dampf eingelassen, bis das Manometer den gewünschten Druck zeigte. Nach etwa einer halben Stunde, währenddessen der Dampf sich gleichmässig im Apparat verteilte, schloss man Hahn (7) und konnte nun mit den Beobachtungen beginnen.

Nach Schluss der Ablesungen wurden die Hähne (7) und (5) geöffnet und der Dampf in die Schwefelsäure geleitet. Waren sämtliche Untersuchungen mit einem Dampf beendet, so öffnete man auch Hahn (6) und liess den Apparat so eine Nacht hindurch stehen, damit der Dampf möglichst vollständig absorbiert würde. Dann wurde auch Hahn (3) geöffnet und durch (2) Luft eingelassen. Damit nun beim Auspumpen die noch vorhandenen Spuren von Dampf nicht mit der Luft in die Pumpe gelangten, wurde Hahn (3) wieder geschlossen und die Luft aus dem hintern Teil des Apparates durch die Schwefelsäure hindurch nach vorn geleitet und mittelst der Pumpe ins Freie befördert. Auf solche Weise wurde der Apparat durch oftmaliges Auspumpen gereinigt und für Versuche mit einem neuen Dampf vorbereitet.

[1]) A. Winkelmann, Wied. Ann. 44, S. 431 ff.-442. 1891.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

§ 3. Die Beobachtung der Abkühlungsgeschwindigkeit.

Als kalorimetrisches Gefäss, welches die Wärme abgab, diente der massive Kupfercylinder in den Apparaten II und IV. Durch das Glasröhrchen, welches diesen Cylinder trug, konnte von oben her das Thermometer so eingeführt werden, dass sein Gefäss in die mit Quecksilber gefüllte Höhlung des Cylinders hinabreichte. Ein durchbohrter Kork sicherte das Thermometer gegen Schiefstellung oder Verdrehung. Dieses von mir bei allen Beobachtungen benutzte Thermometer war eigens zu dem Zweck von dem Glasbläser Haak angefertigt worden. Es unterschied sich von dem, welches Winkelmann für seine Untersuchungen zuletzt angewandt hatte[1]), besonders durch einen dickern Stiel zwischen dem Gefäss und der Teilung. (Die grössere Dicke des Stieles war der grösseren Haltbarkeit wegen gewählt). Die Teilung reichte in halben Graden von -5^0 bis $+30^0$ und wurde mit dem in der Winkelmann'schen Arbeit[2]) erwähnten Normalthermometer genau verglichen. Die Zurückführung auf das Gasthermometer ergab hiernach

Angabe des Thermometers.	Wahre Temperatur.	Angabe des Thermometers.	Wahre Temperatur.
15	14,948	12	11,959
14,5	14,450	11,5	11,460
14	13,951	11	10,962
13,5	13,453	10,5	10,464
13	12,955	10	9,966
12,5	12,457		

Die Beobachtungen geschahen abwechselnd an den Apparaten II und IV, so dass, während der eine seine Wärme abgab, der andere sich im warmen Wasser auf eine Temperatur von 16 bis 17 Grad erwärmte. Um bei den Ablesungen die Temperatur des äussern Cylinders stets genau auf 0^0 zu erhalten, wurde dieser in eine Mischung von kleinen Eisstücken und Wasser eingetaucht, und durch häufiges Umrühren die Bildung einer wärmeren Schicht um die Hülle verhindert. Die Wärmeleitung fand alsdann fortwährend von dem innern Cylinder durch die Dampfschicht nach der Hülle statt. Die Temperaturabnahme wurde mittelst eines Fernrohrs in der Weise beobachtet, dass man vom Teilstrich 15 an jedesmal, wenn das Ende des Quecksilberfadens hinter einem Teilstrich zum Vorschein kam, die bis dahin verflossene Zeit vermerkte. Da die Abkühlungsgeschwindigkeiten bei den untersuchten Dämpfen sämtlich kleiner waren als bei Luft, so lieferten die von einem Secundenpendel angegebenen ganzen Secunden eine vollkommen ausreichende Genauigkeit. Dagegen ist hier auf den Einfluss aufmerksam zu machen, welchen das Springen des Quecksilberfadens auf den Gang der Beobachtungen ausübte. Die dadurch bedingten Abweichungen betrugen bei langsamer Abkühlung oft 5 bis 6 Secunden.

---

[1]) A. Winkelmann, Wied. Ann. 44, S. 443. 1891.
[2]) A. Winkelmann, l. c.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

II. Entwickelung der Formeln.

§ 4. Die Formeln für die Abkühlungsgeschwindigkeit v. log e und für die Mitteltemperatur.

Die aus den Beobachtungen zu berechnende Abkühlungsgeschwindigkeit ist eine Grösse, welche von den Dimensionen und dem Wasserwert des Apparats abhängt. Aus ihr würden wir die Wärmeleitungsfähigkeit selbst nach der von Winkelmann angegebenen Formel[1])

$$6)\ k = \frac{P.\ C.\ v.\ \log \frac{R\ (r + h)}{r\ (3\ R + h - 2\ r)}}{2\ \pi\ (h - 2\ r)\ \log e} = B.\ v$$

erhalten. Allein da es in der vorliegenden Arbeit sich nicht um die absoluten Werte der Leitungsfähigkeit, sondern nur um ihre Verhältnisse handelt, so habe ich mich mit der Berechnung der Werte für die Abkühlungsgeschwindigkeiten begnügt. Für diese lautet die Formel

$$v = \frac{\lg\ nat\ \tau_0 - \lg\ nat\ \tau_1}{t} \text{ oder } v.\ \log e = \frac{\log \tau_0 - \log \tau_1}{t},$$

wo τ_0 die Anfangs- und τ_1 die Endtemperatur und t die während der Abkühlung von τ_0 bis τ_1 verflossene Zeit bedeutet. Wenn wir danach für die einzelnen t die v. log e ausrechneten, so würden wir, wie Winkelmann gezeigt hat[2]), nicht den zuverlässigsten Wert erhalten. Winkelmann multipliziert daher jedes v. log e mit dem zugehörigen t, addiert auf beiden Seiten und erhält durch Division mit dem Koeffizienten von v. log e die Formel

$$A)\ v.\ \log e = \frac{n.\ \log \tau_0 - (\log \tau_1 + \log \tau_2 + \log \tau_3 + \ldots\ldots \log \tau_n)}{t_1 + t_2 + t_3 + \ldots\ldots t_n}$$

Diese Formel liefert den Wert für v. log e, welcher sich auf diejenige Mitteltemperatur bezieht, die sich aus der Gleichung[3])

$$A_1)\ T = \frac{\tau_0 + \vartheta}{2} - \frac{t_1 + 2\ t_2 + 3\ t_3 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots n\ t_n}{8\ (t_1 + t_2 + t_3 + \ldots\ldots\ldots t_n)}$$

ergiebt, wo ϑ die Temperatur der Hülle, also in unserm Falle gleich 0 ist.

Die Formel (A) enthält im Nenner die Summe der Zeiten. Diese sind sämmtlich von dem Zeitpunkt an gerechnet, wo das Ende des Quecksilberfadens unterhalb des Teilstrichs $\tau_0 = 15^0$ sichtbar wird. Ein Fehler in der Beobachtung dieses Zeitpunktes würde in jedem einzelnen Werte der t einmal, in der Summe also — da n in der vorliegenden Untersuchung = 10 ist — zehnmal auftreten. Um den Einfluss eines solchen Fehlers thunlichst zu beseitigen, habe ich zuerst auf Vorschlag von Herrn Prof. Winkelmann für den Wert τ_0 der Reihe nach alle τ genommen und demnach folgende Formelfolge gebildet:

$$v_1.\ \log e = \frac{n\ \log \tau_0 - (\log \tau_1 + \log \tau_2 + \ldots\ldots \log \tau_n)}{t_1 + t_2 + \ldots\ldots t_n - n t_0}$$

$$v_2.\ \log e = \frac{(n-1)\ \log \tau_1 - (\log \tau_2 + \log \tau_3 + \ldots\ldots \log \tau_n)}{t_2 + t_3 + \ldots\ldots t_n - (n-1)\ t_1}$$

---

[1]) A. Winkelmann, Pogg. Ann. 156. S. 508. 1875. Es bedeutet P. C. den Wasserwert, r den Radius des innern Cylinders, R und h den Halbmesser und die Höhe des äussern Cylinders, im Lichten gemessen, und v die Abkühlungsgeschwindigkeit. B ist also eine für jeden Apparat constante Grösse.

[2]) A. Winkelmann, Wied. Ann. 11 S. 481. 1881.

[3]) l. c. S. 482. Im Nenner steht der Faktor 8 statt 4, weil halbe Grade beobachtet wurden.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

$$v_3.\ \log e = \frac{(n-2)\log \tau_2 - (\log \tau_3 + \log \tau_4 + \ldots\ldots \log \tau_n)}{t_3 + t_4 + \ldots\ldots t_n - (n-2)\, t_2}$$

$$\vdots$$

$$v_n.\ \log e = \frac{[n-(n-1)]\ \log \tau_{n-1} - \log \tau_n}{t_n - [n-(n-1)]\ t_{n-1}} = \frac{\log \tau_{n-1} - \log \tau_n}{t_n - t_{n-1}}$$

In der zweiten Gleichung kann ein von der Beobachtung des t_0 herrührender Fehler nicht mehr von Einfluss sein, da er im Minuenden $t_2 + t_3 + \ldots t_n$ und Subtrahenden $(n-1)\, t_1$ des Nenners gleich oft vorkommt. Dagegen erscheint hier ein Fehler in t_1 $(n-1)$ mal so gross im negativen Sinne. In der dritten Gleichung kommen t_0 und t_1 nicht in Betracht, und ein Fehler in t_2 hat hier das $(n-2)$ fache Gewicht. Entsprechend verhält es sich mit den übrigen Gleichungen. Die Ausdrücke für v. log e sind unter sich nicht gleichwertig, sondern nehmen zu mit wachsendem n. Denn die Zähler werden kleiner um

$$n\,(\log \tau_0 - \log \tau_1),\ (n-1)\,(\log \tau_1 - \log \tau_2),\ (n-2)\,(\log \tau_2 - \log \tau_3) \ldots\ldots$$

die Nenner um

$$n\,(t_1 - t_0),\ (n-1)\,(t_2 - t_1),\ (n-2)\,(t_3 - t_2) \ldots\ldots\ldots\ldots$$

Letztere nehmen also stärker ab als erstere, da die Differenz $(t_n - t_{n-1})$ mit wachsendem n immer grösser wird. Um deshalb aus den genannten Gleichungen den mittleren Wert für v. log e zu erhalten, müssen wir sie einzeln mit dem Gewicht des zugehörigen Nenners multiplizieren, dann addieren und die Summe auf beiden Seiten durch den Coeffizienten von v. log e dividieren. Das giebt

$$\text{B) v. log e} = \frac{n \log \tau_0 + (n-2.1) \log \tau_1 + (n-2.2) \log \tau_2 + (n-2.3) \log \tau_3 + \ldots (n-2n) \log \tau_n}{(2n-n)\, t_n + (2n-1-n)\, t_{n-1} + (2n-2-n)\, t_{n-2} + \ldots (2.2-n)\, t_2 + (2.1-n)\, t_1 - n\, t_0}.$$

Im Zähler ist das erste Glied und die Hälfte der folgenden positiv, die übrigen negativ, während im Nenner die ersten $^n/_2$ Glieder positiven und die übrigen negativen Wert haben. In beiden fällt das mittlere, mit $n - 2.\,^n/_2$, bezw. $2.\,^n/_2 - n$ multiplizierte Glied heraus, wenn $^n/_2$ eine ganze, also n eine gerade Zahl ist.

Ein von t_0 herrührender Fehler hebt sich in den letzten n Gliedern des Nenners auf und kommt nur im ersten Gliede n mal zur Geltung. Seine Bedeutung für den Gesamtnenner dieser Formel ist also um so viel mal kleiner, als dieser Nenner den der Formel (A) an Grösse übertrifft.

Der Fehler ist also auch in der Gleichung (B) nicht völlig gehoben, sondern nur auf ein geringeres Maass beschränkt. Dazu kommt, dass hier die einzelnen Glieder des Nenners verschiedene Faktoren besitzen, Beobachtungsfehler in den einzelnen t also mit verschiedenem Gewicht auftreten.

Die zu diesem neuen Ausdruck für v. log e gehörige Mitteltemperatur T erhält man aus (A_1) in ähnlicher Weise, wie v. log e in (B) aus v. log e in (A) abgeleitet wurde.

Die Gleichung lautet:

$$\text{B}_1)\ T = \frac{\tau_0 + \vartheta}{2} - \frac{(t_1 - t_0) + 2\,(2\,t_2 - t_1 - t_0) + 3\,(3\,t_3 - t_2 - t_1 - t_0) + \ldots n\,(n\,t_n - t_{n-1} - \ldots t_1 - t_0)}{8\,\{(2n-n)\, t_n + (2_{n-1} - n)\, t_{n-1} + \ldots\ (2.2-n)\ t_2 + (2.1-n)\, t_1 - n t_0\}}$$

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Die den Formeln (A) und (B) anhaftenden Ungenauigkeiten habe ich durch Aufstellung einer dritten Formel zu vermeiden gesucht. Wenn man in dem ursprünglichen Ausdruck $\frac{\log \tau_0 - \log \tau_n}{t_n - t_0}$ die Zahl $n = 2m$ setzt und nun die mit den Indices o und m, 1 und m + 1, 2 und m + 2 u. s. f. versehenen τ und t entsprechend verbindet, so erhält man folgende (m + 1) Ausdrücke für v. log e:

$$v_0 . \log e = \frac{\log \tau_1 - \log \tau_m}{t_m - t_0}$$

$$v_1 . \log e = \frac{\log \tau_1 - \log \tau_{m+1}}{t_{m+1} - t_1}$$

$$v_2 . \log e = \frac{\log \tau_2 - \log \tau_{m+2}}{t_{m+2} - t_2}$$

$$\vdots$$

$$v_m . \log e = \frac{\log \tau_m - \log \tau_{2m}}{t_{2m} - t_m}.$$

Diese nehmen mit wachsendem m ab. Man muss also auch hier mit dem Gewicht des Nenners multiplizieren. Die Division der Summe durch den Faktor von v. log e würde ergeben:

$$v . \log e = \frac{\log \tau_0 + \log \tau_1 + \ldots + \log \tau_{m-1} - \log \tau_{m+1} - \log \tau_{m+2} - \ldots - \log \tau_{2m}}{t_{2m} + t_{2m-1} + \ldots + t_{m+1} - t_{m-1} - t_{m-2} - \ldots - t_0}$$

Man sieht, auch hier fehlt im Zähler und Nenner das mittlere Glied. Dies wird stets der Fall sein, so lange wir eine ungerade Anzahl von Ausdrücken für v. log e haben. Lassen wir dagegen den Wert von v_0. log e fort, so erhalten wir die Formel

$$\text{C) } v . \log e = \frac{\log \tau_1 + \log \tau_2 + \ldots + \log \tau_m - \log \tau_{m+1} - \log \tau_{m+2} - - \log \tau_{2m}}{t_{2m} + t_{2m-1} + \ldots + t_{m+1} - t_m - t_{m-1} - \ldots - t_1},$$

in welcher nun nicht mehr das mittlere, sondern das erste Glied mit dem Index o im Zähler und Nenner fehlt. Diese Formel liefert allerdings den Mittelwert nur aus $m = {}^n/_2$ Ausdrücken von v. log e, hat aber den Vorzug vor (A) und (B), dass, weil im Nenner die positiven und negativen Glieder an Zahl einander gleich sind, ein Fehler in der Beobachtung von t_0 ganz herausfällt und ferner, dass die übrigen t mit dem gleichen Gewicht 1 auftreten.

Die Mitteltemperatur, welche dem in (C) gegebenen Ausdruck für v. log e entspricht, findet sich folgendermassen:

$$\text{Zu } v_1 . \log e = \frac{\log \tau_1 - \log \tau_{m+1}}{t_{m+1} - t_1} \text{ gehört } \vartheta_{1,m+1} = \frac{\tau_1 + \tau_{m+1} + 2\vartheta}{4}$$

$$\text{,, } v_2 . \log e = \frac{\log \tau_2 - \log \tau_{m+2}}{t_{m+2} - t_2} \text{ ,, } \vartheta_{2,m+2} = \frac{\tau_2 + \tau_{m+2} + 2\vartheta}{4}$$

$$\vdots$$

$$\text{,, } v_m . \log e = \frac{\log \tau_m - \log \tau_{2m}}{t_{2m} - t_m} \text{ ,, } \vartheta_{m,2m} = \frac{\tau_m + \tau_{2m} + 2\vartheta}{4}$$

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Nach Multiplikation dieser Einzelwerte mit den zugehörigen Zeitdifferenzen folgt daraus als Mittelwert der $\vartheta_{m,\ 2m}$:

$$T = \frac{\vartheta_{1,\,m+1}\,(t_{m+1} - t_1) + \vartheta_{2,\ m+2}\,(t_{m+2} - t_2) + \ldots\ldots\ldots\ldots\ \vartheta_{m,\,2m}\,(t_{2m} - t_m)}{t_{2m} + t_{2m-1} + \ldots + t_{m+1} - t_m - t_{m-1} - \ldots\ldots\ldots\ldots - t_1}$$

$$= \frac{\tau_0 + 2\,\vartheta}{4} + \frac{\tau_{m+1}\,(t_{m+1} - t_1) + \tau_{m+2}\,(t_{m+2} - t_2) + \ldots\ldots\ldots\ \tau_{2m}\,(t_{2m} - t_m)}{4\,(t_{2m} + t_{2m-1} + \ldots + t_{m+1} - t_m - t_{m-1} - \ldots\ldots - t_1)};$$

$\tau_{m+1} = \tau_0 - \frac{m+1}{2}$, $\tau_{m+2} = \tau_0 - \frac{m+2}{2}$ u. s. w. eingesetzt, giebt

$$C_1)\ T = \frac{\tau_0 + \vartheta}{2} - \frac{(m+1)\,(t_{m+1} - t_1) + (m+2)\,(t_{m+2} - t_2) + \ldots\ldots\ldots\ 2\,m\,(t_{2m} - t_m)}{8\,(t_{2m} + t_{2m-1} + \ldots\ldots + t_{m+1} - t_m - t_{m-1} - \ldots\ldots - t_1)}$$

Bei der Anwendung dieser Formeln auf die vorliegenden Beobachtungen ist nach § 3 zu setzen $\tau_0 = 14^0{,}948$, $\tau_1 = 14^0{,}450$, $\tau_2 = 13^0{,}951$ . . . $\tau_{2m} = 9^0{,}966$, $\vartheta = 0$ und $2\,m = n = 10$.

Zur Vergleichung sind hier die Werte von v. log e für Methylamin nach den Formeln (A), (B) und (C) berechnet und dabei zugleich nach (A_1), (B_1) und (C_1) die zugehörigen Mitteltemperaturen angegeben. Die Grössen S_A, S_B und S_C bezeichnen die Werte der bezüglichen Nenner in (A), (B) und (C).

Erste Füllung. Druck 44 mm.

Apparat II.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	103	103
13,951	210	212
13,453	323	322
12,955	436	436
12,457	555	555
11,959	681	680
11,460	810	809
10,962	945	946
10,464	1088	1089
9,966	1239	1241
S_A	6390	6393
S_B	27118	27138
S_C	3136	3137

Apparat IV.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	144	142
13,951	294	294
13.453	449	449
12,955	608	608
12,457	774	773
11,959	949	(949) [1]
11,460	1131	1131
10,962	1320	1320
10,464	1522	1522
9,966	1743	1745
S_A	8934	8933
S_B	38020	38056
S_C	4396	4401

Zusammenstellung der Werte für S_A, S_B und S_C.

		1. Füllung				2. Füllung		
Druck:		44 mm		24 mm		40 mm		Mittel
		a	a	a	b	a	b	
S_A	App. II	6390	6393	6382	6399	6391	6390	6391
	„ IV	8934	8933	8950	8991	8949	8932	8948
S_B	App. II	27118	27138	27190	27178	27132	27148	27151
	„ IV	38020	38056	38052	38106	37966	37962	38027
S_C	App. II	3136	3137	3148	3143	3139	3138	3140
	„ IV	4396	4401	4402	4403	4387	4394	4397

[1]) Die eingeklammerten Werte sind interpolierte.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

	Maximaldifferenz.	Maximalabweichung vom Mittel.
bei S_A	App. II 17 = 0,27 Proz.	9 = 0,14 Proz.
	„ IV 59 = 0,66 „	43 = 0,48 „
bei S_B	App. II 72 = 0,27 Proz.	39 = 0,14 Proz.
	„ IV 144 = 0,38 „	79 = 0,20 „
bei S_C	App. II 12 = 0,38 Proz.	8 = 0,25 Proz.
	„ IV 16 = 0,37 „	10 = 0,23 „

v. log e:

	App. II.	App. IV.	Mitteltemperatur:
nach (A)	$\frac{0{,}90967}{6391} = 0{,}0001423$;	$\frac{0{,}90967}{8948} = 0{,}0001017$.	$T_A = 6^0{,}584$.
nach (B)	$\frac{3{,}85828}{27151} = 0{,}0001421$;	$\frac{3{,}85828}{38027} = 0{,}0001015$.	$T_B = 6^0{,}490$.
nach (C)	$\frac{0{,}44617}{3140} = 0{,}0001421$;	$\frac{0{,}44617}{4397} = 0{,}0001015$.	$T_C = 6^0{,}463$.

Die Übereinstimmung in den Werten von v. log e und der Mitteltemperatur genügt, um zu zeigen, dass die drei Formeln (A), (B) und (C), bezw. (A_1), (B_1), (C_1) mit annähernd gleicher Zuverlässigkeit angewandt werden können. Für die übrigen Dämpfe und für Luft habe ich aus den oben erwähnten Gründen die Formeln (C) und (C_1) bei der Berechnung der Abkühlungsgeschwindigkeit und der mittleren Temperatur zu Grunde gelegt.

§ 5. Die für Strahlung und Glasleitung abzuziehenden Grössen.

In den Werten für v. log e, welche mittelst der im vorigen Paragraphen gefundenen Formeln berechnet werden, stecken noch die durch die Strahlung des innern Cylinders und die Glasleitung bedingten Grössen, welche abzuziehen sind, wenn man die von der Wärmeleitung des Dampfes allein abhängigen Abkühlungsgeschwindigkeiten berechnen will. Diese Grössen hat Winkelmann[1]) bestimmt. Er fand für Apparat II: $X_{II} = 0{,}0000214$ und für Apparat IV: $X_{IV} = 0{,}00000784$. Mit Rücksicht auf die Verschiedenheit in der Dicke der Thermometerstiele, die an der Glasleitung beteiligt sind, bedurften diese Angaben für meine Untersuchungen einer kleinen Änderung. Durch Vergleichung der von Winkelmann und mir gefundenen Werte von v. log e für Luft veranlasst, glaubte ich $X_{II} = 0{,}0000209$ und $X_{IV} = 0{,}0000094$ setzen zu müssen. Um die wahrscheinlichsten Werte zu erhalten, lasse ich zunächst X_{IV} unbestimmt, bilde die Quotienten der v. log e — X aus App. II und IV für Luft und für einen der Dämpfe und setzte diese einander gleich. Dies giebt für Luft und für Triaethylamin (s. § 12.) die Gleichung

$$\frac{0{,}00020490 - 0{,}0000209}{0{,}00014710 - X_{IV}} = \frac{0{,}00010580 - 0{,}0000209}{0{,}00007465 - X_{IV}}.$$

Hieraus berechnet sich $X_{IV} = 0{,}00001258$; demnach müsste ich den Wert 0,0000094 um 0,00000318 vergrössern. Nehme ich statt dessen bloss die Hälfte hinzu, so ergiebt sich

$$X_{IV} = 0{,}00001099.$$

Aus der Gleichung

$$\frac{0{,}00020490 - X_{II}}{0{,}00014710 - 0{,}00001099} = \frac{0{,}00010580 - X_{II}}{0{,}00007465 - 0{,}00001099}$$

folgt dann

$$X_{II} = 0{,}00001872.$$

[1]) A. Winkelmann, Wied. Ann. 44, S. 451. 1891.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

III. Ergebnisse der Beobachtungen.

§ 6. Beobachtungen mit Luft.

Im Folgenden werden die ersten Werte für jeden Apparat vollständig mitgeteilt. Bei den andern dürfte es genügen, die Summendifferenz S, entsprechend dem Nenner der Formel (C), anzugeben. Diese Summendifferenzen werden also gebildet durch Subtraktion der Summe der ersten 5 Zeiten von der Summe der folgenden. Die Mitteltemperatur T, auf welche sich die Werte für v. log e beziehen, ist aus den Werten der ersten Beobachtungsreihe gebildet, welche diese Grösse ausreichend genau liefern.

Druck 12 mm.

Apparat II.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	71	72
13,951	146	146
13,453	224	222
12,955	303	301
12,457	384	384
11,959	472	471
11,460	562	561
10,962	657	655
10,464	756	754
9,966	862	860
	S 2181	2176

Apparat IV.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	99	99
13,951	203	203
13,453	312	308
12,955	422	418
12,457	538	532
11,959	660	656
11,460	783	782
10,962	916	910
10,464	1054	1050
9,966	1203	1197
	S 3042	3035

Zusammenstellung der Werte von S.

Druck:	12 mm a	12 mm b	24 mm a	24 mm b	72 mm a	72 mm b	Mittel
App. II	2181	2176	2182	2174	2179	2178	2178
App. IV	3042	3035	3035	3030	3028	3029	3033

Maximaldifferenz.

App. II 8 = 0,37 Proz.
App. IV 14 = 0,46 Proz.

Maximalabweichung vom Mittel.

4 = 0,18 Proz.
9 = 0,30 Proz.

v. log e:

App. II $\frac{0,44617}{2178} = 0,0002049.$ App. IV $\frac{0,44617}{3033} = 0,0001471.$

Apparat II.
v. log e — $X_{II} = 0,00018618.$

Apparat IV.
v. log e — $X_{IV} = 0,00013611.$

Mitteltemperatur $6^0,463$.

§ 7. Beobachtungen mit Methylamin.

Der Siedepunkt des Methylamin's liegt unter 0^0. Da das Manometer nicht weiter reichte, konnte der Druck des gesättigten Dampfes bei 0^0 nur bis 120 mm beobachtet werden. Die

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Werte für v. log e sind bereits am Schluss des Paragraphen 4 aus den dort angegebenen Grössen S_c berechnet. Wir fanden dort

v. log e:

App. II 0,0001421. App. IV 0,0001015. Daraus ergiebt sich

Apparat II. Apparat IV.

v. log e — X_{II} = 0,00012338. v. log. e — X_{IV} = 0,00009051.

Mitteltemperatur 6°,463.

§ 8. Beobachtungen mit Dimethylamin.

Der Siedepunkt des Dimethylamins liegt bei 8°,5. Zur Bestimmung des Druckes der gesättigten Dämpfe bei 0° schien die eingeführte Flüssigkeitsmenge nicht auszureichen. Das Manometer zeigte einen Druck von 87 mm.

Apparat II. Apparat IV.

Erste Füllung. Druck 20 mm.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b	Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0	14,948	0	0
14,450	108	109	14,450	153	152
13,951	224	224	13,951	313	314
13,453	341	344	13,453	480	479
12,955	463	464	12,955	651	650
12,457	590	590	12,457	829	829
11,959	722	725	11,959	1017	1016
11,460	862	863	11,460	1213	1211
10,962	1007	1007	10,962	1414	1414
10,464	1159	1162	10,464	1632	1629
9,966	1324	1323	9,966	1857	1857
	S 3348	3349		S 4707	4703

Zusammenstellung der Werte von S.

Druck:	1. Füllung. 20 mm a	1. Füllung. 20 mm b	2. Füllung. 20 mm a	2. Füllung. 20 mm b	2. Füllung. 40 mm a	2. Füllung. 40 mm b	Mittel
App. II	3348	3349	3353	3347	3340	3341	3346
App. IV	4707	4703	4701	4702	4696	4691	4700

Maximaldifferenz. Maximalabweichung vom Mittel.

App. II 13 = 0,39 Proz. 7 = 0,21 Proz.

App. IV 16 = 0,34 Proz. 9 = 0,19 Proz.

v. log e:

App. II $\frac{0,44617}{3346}$ = 0,0001333. App. IV $\frac{0,44617}{4700}$ = 0,00009493.

Apparat II. Apparat IV.

v. log e — X_{II} = 0,00011458. v. log e — X_{IV} = 0,00008394.

Mitteltemperatur 6°,463.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

§ 9. Beobachtungen mit Trimethylamin.

Der Siedepunkt des Trimethylamin's liegt bei 9°,3. Der Druck des gesättigten Dampfes bei 0° beträgt mehr als 110 mm. Das Manometer zeigte nicht höher, weil die Füllung zur Erzeugung des gesättigten Dampfes wahrscheinlich nicht ausreichte.

Apparat II. Apparat IV.

Erste Füllung. Druck 22 mm.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	118	117
13,951	238	238
13,453	364	365
12,955	494	494
12,457	630	630
11,959	771	773
11,460	919	919
10,962	1074	1073
10,464	1236	1236
9,966	1411	1410
	S 3567	3567

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	166	164
13,951	338	336
13,453	514	514
12,955	699	695
12,457	890	885
11,959	1088	1086
11,460	1297	1295
10,962	1515	1512
10,464	1744	1743
9,966	1988	1986
	S 5025	5028

Zusammenstellung der Werte von S.

Druck:	1. Füllung. 22 mm a	1. Füllung. 22 mm b	2. Füllung. 40 mm a	2. Füllung. 40 mm b	2. Füllung. 23 mm a	2. Füllung. 23 mm b	Mittel
App. II	3567	3567	3569	3569	3578	3583	3572
App. IV	5025	5028	5029	5028	5045	5034	5032

Maximaldifferenz. Maximalabweichung vom Mittel.

App. II 16 = 0,45 Proz. 11 = 0,31 Proz.

App. IV 20 = 0,39 Proz. 14 = 0,28 Proz.

v. log e:

App. II $\frac{0,44617}{3572} = 0,0001249$. App. IV $\frac{0,44617}{5032} = 0,00008867$.

Apparat II. Apparat IV.

v. log e — $X_{II} = 0,00010618$. v. log e — $X_{IV} = 0,00007768$.

Mitteltemperatur 6°,463.

§ 10. Beobachtungen mit Aethylamin.

Der Siedepunkt des Aethylamins liegt bei 18°,5. Der Druck des gesättigten Dampfes bei 0° konnte nicht bestimmt werden, weil das Manometer nur bis 120 mm anzeigte.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Apparat II.

Erste Füllung. Druck 20 mm.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	116	115
13,951	236	234
13,453	362	359
12,955	488	486
12,457	621	618
11,959	762	757
11,460	907	902
10,962	1058	1055
10,464	1217	1215
9,966	1388	1385
	S 3509	3502

Apparat IV.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	161	162
13,951	328	332
13,453	504	504
12,955	683	682
12,457	868	870
11,959	1065	1068
11,460	1268	1271
10,962	1485	1484
10,464	1708	1711
9,966	1946	1948
	S 4928	4932

Zusammenstellung der Werte von S.

	1. Füllung.				2. Füllung.		
Druck:	20 mm a	20 mm b	40 mm a	40 mm b	36 mm a	36 mm b	Mittel
App. II	3509	3502	3498	3500	3510	3509	3505
App. IV	4928	4932	4910	4917	4922	4923	4922

Maximaldifferenz.

App. II 12 = 0,34 Proz.
App. IV 22 = 0,45 Proz.

Maximalabweichung vom Mittel.

7 = 0,20 Proz.
12 = 0,24 Proz.

v. log e:

App. II $\frac{0,44617}{3505} = 0,0001273$. App. IV $\frac{0,44617}{4922} = 0,00009065$.

Apparat II.

v. log e — $X_{II} = 0,00010858$.

Apparat IV.

v. log e — $X_{IV} = 0,00007966$.

Mitteltemperatur $6^0,463$.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

§ II. Beobachtungen mit Diaethylamin.

Der Siedepunkt des Diaethylamin's liegt bei 57°,5. Der Druck des gesättigten Dampfes bei 0° beträgt 64 mm.

Apparat II. Erste Füllung. Druck 31 mm. Apparat IV.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b	Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0	14,948	0	0
14,450	124	125	14,450	178	177
13,951	254	257	13,951	365	365
13,453	389	389	13,453	557	556
12,955	526	530	12,955	755	752
12,457	670	673	12,457	958	960
11,959	822	825	11,959	1175	1177
11,460	980	981	11,460	1397	1397
10,962	1145	1145	10,962	1632	1633
10,464	1320	1320	10,464	1880	1880
9,966	1504	1505	9,966	2143	2142
	S 3808	3802		S 5414	5419

Zusammenstellung der Werte von S.

Druck:	1. Füllung. 31 mm a	31 mm b	14 mm a	14 mm b	2. Füllung. 32 mm a	32 mm b	Mittel
App. II	3808	3802	3813	3816	3810	3815	3811
App. IV	5414	5419	5427	5420	5415	5419	5419

Maximaldifferenz. Maximalabweichung vom Mittel.

App. II 14 = 0,37 Proz. 9 = 0,24 Proz.

App. IV 13 = 0,24 Proz. 8 = 0,15 Proz.

v. log e:

App. II $\frac{0,44617}{3811} = 0,0001171.$ App. IV $\frac{0,44617}{5419} = 0,00008233.$

Apparat II. Apparat IV.

v. log e — $X_{II} = 0,00009838.$ v. log e — $X_{IV} = 0,00007134.$

Mitteltemperatur 6°,463.

Mit Rücksicht auf die späteren Untersuchungen von Dipropylamin und Amylamin erschien es notwendig, festzustellen, ob die Erniedrigung des Druckes auf 5 mm einen wesentlichen Einfluss auf die Abkühlungsgeschwindigkeit ausübe. Deshalb habe ich am Schluss der Untersuchungen nochmals Beobachtungen mit Diaethylamin angestellt und dabei folgende Werte für S erhalten

3. Füllung.

Druck:	16 mm a	16 mm b	5 mm a	5 mm b	16 mm a
App. II	3790	3787	3805	3808	3790
App. IV	5374	5375	5400	5397	5370

Diese Füllung liefert Werte für S, welche etwas kleiner sind als die der beiden ersten Füllungen und deshalb auch nicht mit verrechnet sind. Da jedoch die Abweichungen nur gering

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

sind, so dürften diese Beobachtungen für den genannten Zweck genügen. Man sieht, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit bei 5 mm allerdings etwas kleiner ist als bei höhern Drucken. Doch ist der Unterschied (0,45 Prozent) zu unbedeutend, um ins Gewicht zu fallen.

§ 12. Beobachtungen mit Triaethylamin.

Der Siedepunkt des Triaethylamin's liegt bei 89°. Der Druck des gesättigten Dampfes bei 0° beträgt 21 mm.

Apparat II. Apparat IV.

Erste Füllung. Druck 8 mm.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b	Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0	14,948	0	0
14,450	142	141	14,450	196	193
13,951	285	283	13,951	400	393
13,453	433	433	13,453	616	605
12,955	586	585	12,955	834	822
12,457	749	746	12,457	1060	1051
11,959	916	911	11,959	1299	1290
11,460	(1090)	1085	11,460	1544	1534
10,962	1270	1268	10,962	1806	1794
10,464	1463	1461	10,464	2079	2066
9,966	1667	1663	9,966	2366	2355
	S 4211	4200		S 5988	5975

Zusammenstellung der Werte von S.

	1. Füllung.		2. Füllung.				
Druck:	8 mm a	8 mm b	8 mm a	8 mm b	16 mm a	16 mm b	Mittel
App. II	4211	4200	4215	4214	4225	4231	4216
App. IV	5988	5975	5978	5966	5980	5976	5977

Maximaldifferenz. Maximalabweichung vom Mittel.

App. II 31 = 0,73 Proz. 16 = 0,38 Proz.

App. IV 22 = 0,37 Proz. 11 = 0,18 Proz.

v. log e:

App. II $\frac{0,44617}{4216} = 0,0001058$. App. IV $\frac{0,44617}{5977} = 0,00007465$.

Apparat II. Apparat IV.

v. log e — $X_{II} = 0,00008708$. v. log e — $X_{IV} = 0,00006366$.

Mitteltemperatur 6°,463.

§ 13. Beobachtungen mit Propylamin.

Der Siedepunkt des Propylamin's liegt bei 49°. Der Druck des gesättigten Dampfes bei 0° beträgt 87 mm.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Apparat II. Apparat IV.

Erste Füllung. Druck 18 mm.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	122	125
13,951	253	255
13,453	389	391
12,955	529	530
12,457	673	678
11,959	824	831
11,460	985	987
10,962	1150	(1152)
10,464	1326	1328
9,966	1511	1514
	S 3830	3835

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	177	176
13,951	363	362
13,453	557	554
12,955	753	752
12,457	961	960
11,959	1173	1177
11,460	1398	1399
10,962	1632	1633
10,464	1882	1880
9,966	2146	2145
	S 5420	5430

Zusammenstellung der Werte von S.

	1. Füllung.				2. Füllung.		
Druck:	18 mm a	18 mm b	32 mm a	32 mm b	18 mm a	18 mm b	Mittel
App. II	3830	3835	3816	3816	3815	3812	3821
App. IV	5420	5430	5416	5406	5408	5389	5412

Maximaldifferenz. Maximalabweichung vom Mittel.

App. II 23 = 0,60 Proz. 14 = 0,37 Proz.
App. IV 41 = 0,75 Proz. 23 = 0,42 Proz.

v. log e:

App. II $\frac{0,44617}{3821} = 0,0001168$. App. IV $\frac{0,44617}{5412} = 0,00008244$.

Apparat II. Apparat IV.

v. log e — $X_{II} = 0,00009808$. v. log e — $X_{IV} = 0,00007145$.

Mitteltemperatur 6°,463.

§ 14. Beobachtungen mit Dipropylamin.

Der Siedepunkt des Dipropylamin's liegt bei 98°. Der Druck des gesättigten Dampfes bei 0° beträgt 7 mm. Wegen dieser geringen Dampfspannung wurden nur bei einem Drucke, und zwar bei 5 mm, Beobachtungen angestellt. Ueber die Zulässigkeit eines so kleinen Druckes s. Bemerkung zu § 11.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Apparat II.

Erste Füllung. Druck 5 mm.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	143	141
13,951	294	289
13,453	(447)	444
12,955	608	603
12,457	773	767
11,959	948	941
11,460	1130	1123
10,962	1320	1311
10,464	1518	1512
9,966	1732	1723
	S 4383	4366

Apparat IV.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	203	200
13,951	413	412
13,453	632	627
12,955	855	851
12,457	1089	1084
11,959	1333	1331
11,460	1586	1582
10,962	1853	1849
10,464	2135	2127
9,966	2432	2426
	S 6147	6141

Zusammenstellung der Werte von S.

Druck:	1. Füllung. 5 mm a	1. Füllung. 5 mm b	2. Füllung. 5 mm a	2. Füllung. 5 mm b	Mittel
App. II	4383	4366	4425	4408	4396
App. IV	6147	6141	6178	6143	6152

Maximaldifferenz.

App. II 59 = 1,3 Proz.
App. IV 37 = 0,59 Proz.

Maximalabweichung vom Mittel.

30 = 0,68 Proz.
26 = 0,42 Proz.

v. log e:

App. II $\frac{0,44617}{4396} = 0,0001015.$

App. IV $\frac{0,44617}{6152} = 0,00007252.$

Apparat II.

v. log e — $X_{II} = 0,00008278.$

Apparat IV.

v. log e — $X_{IV} = 0,00006153.$

Mitteltemperatur 6°,463.

§ 15. Beobachtungen mit Butylamin (secundär).

Der Siedepunkt des sec. Butylamin's liegt bei 63°. Der Druck des gesättigten Dampfes bei 0° beträgt 40 mm.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Apparat II.

Erste Füllung. Druck 24 mm.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	128	125
13,951	257	254
13,453	395	390
12,955	535	525
12,457	681	677
11,959	832	831
11,460	992	987
10,962	1158	1154
10,464	1334	1330
9,966	1519	1515
	S 3839	3846

Apparat IV.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	180	179
13,951	367	365
13,453	561	559
12,955	757	757
12,457	967	964
11,959	1184	1186
11,460	1408	1409
10,962	1647	1643
10,464	1895	1894
9,966	2163	2161
	S 5465	5469

Zusammenstellung der Werte von S.

	1. Füllung.				2. Füllung.		
Druck:	24 mm a	24 mm b	14 mm a	14 mm b	16 mm a	16 mm b	Mittel
App. II	3839	3846	3843	3842	3837	3834	3840
App. IV	5465	5469	5465	5449	5461	5460	5462

Maximaldifferenz.

App. II 12 = 0,31 Proz.
App. IV 20 = 0,37 Proz.

Maximalabweichung vom Mittel.

6 = 0,16 Proz.
13 = 0,24 Proz.

v. log e:

App. II $\frac{0,44617}{3840} = 0,0001162$. App. IV $\frac{0,44617}{5462} = 0,00008169$.

Apparat II.

v. log e — $X_{II} = 0,00009748$.

Apparat IV.

v. log e — $X_{IV} = 0,00007070$.

Mitteltemperatur 6°,463.

§ 16. Beobachtungen mit Amylamin.

Der Siedepunkt des Amylamin's liegt bei 95°. Der Druck des gesättigten Dampfes bei 0° beträgt 9 mm. Für diesen Dampf gilt dasselbe, was beim Dipropylamin gesagt ist.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Apparat II. Apparat IV.

Erste Füllung. Druck 5 mm.

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	136	132
13,951	275	(270)
13,453	421	415
12,955	568	561
12,457	723	715
11,959	887	878
11,460	1056	1045
10,962	1234	1220
10,464	1419	1406
9,966	1616	1602
	S 4089	4058

Temp.	Zeiten a	Zeiten b
14,948	0	0
14,450	189	185
13,951	385	379
13,453	589	579
12,955	797	785
12,457	1015	1001
11,959	1245	1229
11,460	1484	1464
10,962	1733	1711
10,464	1995	1968
9,966	2272	2242
	S 5754	5685

Zusammenstellung der Werte von S.

Druck:	1. Füllung. 5 mm a	1. Füllung. 5 mm b	2. Füllung. 5 mm a	2. Füllung. 5 mm b	Mittel
App. II	4089	4058	4083	4053	4071
App. IV	5754	5685	5753	5684	5719

Maximaldifferenz. Maximalabweichung vom Mittel.

App. II 36 = 0,88 Proz. 18 = 0,44 Proz.

App. IV 70 = 1,20 Proz. 35 = 0,61 Proz.

v. log e:

App. II $\frac{0,44617}{4071} = 0,0001096$. App. IV $\frac{0,44617}{5719} = 0,00007802$.

Apparat II. Apparat IV.

v. log e — $X_{II} = 0,00009088$. v. log e — $X_{IV} = 0,00006703$.

Mitteltemperatur 6°,463.

§ 17. Zusammenstellung der Ergebnisse.

Von den untersuchten Dämpfen liefern die beiden, welche den höchsten Siedepunkt und die niedrigste Spannung bei 0° aufweisen, nämlich Dipropylamin und Amylamin, die ungünstigsten Ergebnisse. Bei diesen beträgt die grösste Schwankung der Werte von S über 1 Prozent. Der Umstand, dass jedesmal bei der zweiten Beobachtungsreihe die Zeiten kleiner sind, als bei der ersten, schien zunächst auf den Eintritt von Luft in den Apparat zu deuten. Aber abgesehen davon, dass beide von einander getrennten Apparate diese Abweichung zeigen, konnte nach Entfernung des Dampfes die Anwesenheit von einer jener Abnahme entsprechenden Luftmenge niemals festgestellt werden. Eine andere Erscheinung, welche ebenfalls haupt-

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

sächlich bei den beiden genannten Dämpfen sich zeigte, möge hier Erwähnung finden. Wenn der Druck auf 6 bis 7 mm gesteigert war, so ging er regelmässig wieder auf etwa 5 mm zurück, sobald der Apparat in die Eismischung getaucht wurde. Da die Spannung bei 0° sorgfältig bestimmt war, so kann eine Kondensation im gewöhnlichen Sinne hier nicht in Betracht kommen. Die Frage, ob und in wie weit die Einwirkung der Dämpfe auf das Fett der Hähne und der Messingapparate, sowie auf das Siegellack der Kittstellen für jene Unregelmässigkeiten massgebend ist, entzieht sich der Beantwortung. Doch ist zu beachten, dass die andern Dämpfe jene Abweichungen nicht oder in geringerem Maasse zeigen.

Im allgemeinen dürfen die gefundenen Zahlenwerte für die Abkühlungsgeschwindigkeit in den untersuchten Dämpfen als die richtigen angesehen werden. In der folgenden Tabelle sind diese Werte für (v. log e — X) nochmals übersichtlich zusammengestellt.

		Apparat II.	Apparat IV.
Luft		0,00018618	0,00013611
Methylamin	$C\ H_5\ N$	0,00012338	0,00009051
Dimethylamin	$C_2\ H_7\ N$	0,00011458	0,00008394
Aethylamin		0,00010858	0,00007966
Trimethylamin	$C_3\ H_9\ N$	0,00010618	0,00007768
Propylamin		0,00009808	0,00007145
Diaethylamin	$C_4\ H_{11}\ N$	0,00009838	0,00007134
Butylamin(sec.)		0,00009748	0,00007070
Amylamin	$C_5\ H_{13}\ N$	0,00009088	0,00006703
Triaethylamin	$C_6\ H_{15}\ N$	0,00008708	0,00006366
Dipropylamin		0,00008278	0,00006153

Diese Werte beziehen sich sämtlich auf die Temperatur 6°,463.

IV. Folgerungen.

§ 18. Verhältnisse der Leitungskonstanten, bezogen auf Luft = 1.

Die Ergebnisse der Beobachtungen zeigen, dass die Dämpfe der untersuchten Aminbasen sämtlich die Wärme schlechter leiten als Luft. Setzen wir die Leitungsfähigkeit der Luft = 1, so erhalten wir

	App. II.	App. IV.	K (Mittel)
Luft	1	1	1
Methylamin	0,6627	0,6650	0,6638
Dimethylamin	0,6154	0,6167	0,6161
Aethylamin	0,5832	0,5853	0,5843
Trimethylamin	0,5703	0,5707	0,5705
Propylamin	0,5268	0,5249	0,5259
Diaethylamin	0,5284	0,5241	0,5262
Butylamin (sec.)	0,5236	0,5194	0,5215
Amylamin	0,4881	0,4925	0,4903
Triaethylamin	0,4677	0,4677	0,4677
Dipropylamin	0,4446	0,4521	0,4483.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Der Unterschied in den Werten von Apparat II und IV beträgt bei allen Dämpfen weniger und nur beim Dipropylamin etwas mehr als 1 Prozent. Dies berechtigt uns, im Folgenden die Mittelwerte zu Grunde zu legen.

Die Grössen K sind proportional der Abkühlungsgeschwindigkeit v, und diese ist, wie in § 4 gezeigt wurde, wiederum proportional der Wärmeleitungsfähigkeit k. Die Gleichung (4) geht über in

$$7)\ K = C. \sqrt{\rho}. L,$$

wo $C = A. \frac{K}{k}$ eine neue Konstante ist. Welche Beziehungen sich nun aus den gefundenen Werten der Wärmeleitung für die mittlern Weglängen der Molekeln in den einzelnen Dämpfen ergeben, soll durch die nachfolgenden Untersuchungen dargethan werden.

§ 19. Vergleichung der metameren Aminbasen.

In der Einleitung hatten wir gefunden, dass die Wärmeleitungsfähigkeit von Dämpfen metamerer Körper bei gleicher Temperatur in einem konstanten Verhältnis zur mittlern Weglänge steht. Um die dort aufgestellte Gleichung (5) für die auf Luft = 1 bezogenen Werte K des Leitungsvermögens anwenden zu können, schreiben wir sie in die Form

$$8)\ K = C'. L,$$

wo die Konstante $C' = A'. \frac{K}{k}$ gesetzt ist. Bei einer Vergleichung der im vorigen Paragraphen zusammengestellten Werte von K erkennen wir sofort einen Unterschied in der Wärmeleitung der metameren Dämpfe. Es müssen also die den K proportionalen mittlern Wegstrecken L, welche die Molekeln durchlaufen, ungleich gross sein, und dies kann seinen Grund nur in einer verschiedenen Lagerung der Atome und der dadurch bedingten Molekelform haben. Zur Erklärung dieser Unterschiede möge folgende Betrachtung dienen.

Wir denken uns die drei Valenzen des Stickstoffatoms, welche, wie wir sahen, in den Aminbasen alle oder teilweise durch Kohlenwasserstoffalkyle gesättigt sind, nach drei verschiedenen Seiten hin wirksam. Nach den Seiten nun, an welche sich die Alkyle anlagern, werden die Molekeln eine grössere Ausdehnung besitzen als nach den andern. Mit Rücksicht hierauf erhalten wir für die Molekeln der untersuchten Dämpfe Formen, wie sie durch die schematischen Zeichnungen auf Taf. II. veranschaulicht werden mögen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass das Kohlenstoffatom in diesen Verbindungen 4 Valenzen besitzt, welche nach van t'Hoff[1]) an den Ecken eines Tetraëders wirksam sind. Infolge dessen müssen wir uns die gegenseitige Lage der Atome als eine räumliche vorstellen. Doch dürfte für die nachfolgenden Betrachtungen die Darstellung in der Ebene genügen. Bezeichnen wir nun der Kürze halber mit Rücksicht auf die Zeichnung die Molekeln der primären Basen (Methylamin, Aethylamin, Propylamin, Amylamin) als „einaxige", diejenigen der secundären (Dimethylamin, Diaethylamin, Dipropylamin) als „zweiaxige" und die der tertiären (Trimethylamin und Triaethylamin) als „dreiaxige"[2]), so werden bei gleichem Inhalt die einaxigen Molekeln einen grössern Maximaldurchmesser und damit eine grössere Wirkungssphäre besitzen als die zweiaxigen, und diese wieder eine grössere als die dreiaxigen. Die Wirkungssphäre steht aber im umgekehrten Verhältnis zur mittlern Weglänge, und diese ist, wie wir gesehen, der Wärme-

[1]) Ostwald, Grundr. d. allg. Chemie S. 240.

[2]) Mit diesen Ausdrücken soll über die besondere geometrische Form der Molekeln nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

leitungsfähigkeit direkt proportional. Letztere nimmt also ab mit wachsendem Maximaldurchmesser. Es müssen demnach unter den metameren Aminbasen die tertiären die Wärme besser leiten als die secundären, und diese wieder besser als die primären.

Diese aus der theoretischen Vorstellung abgeleiteten Folgerungen werden durch die Ergebnisse der Beobachtungen bestätigt, wie folgende Vergleiche zeigen:

$C_6 H_{15} N$	Triaethylamin (tertiär)	0,4677
	Dipropylamin (secundär)	0,4483
	Differenz (tertiär—secundär)	0,0194.
$C_2 H_7 N$	Dimethylamin (secundär)	0,6161
	Aethylamin (primär)	0,5843
	Differenz (secundär—primär)	0,0318.
$C_3 H_9 N$	Trimethylamin (tertiär)	0,5705
	Propylamin (primär)	0,5259
	Differenz (tertiär—primär)	0,0446.

Diese Differenzen sind sämtlich positiv. Man erkennt daraus, dass in der That das tertiäre Triaethylamin eine grössere Wärmeleitungsfähigkeit hat als das mit ihm metamere secundäre Dipropylamin, das secundäre Dimethylamin eine grössere als das primäre Aethylamin und besonders das tertiäre Trimethylamin eine grössere als das primäre Propylamin.

Auch das secundäre Butylamin[1]), dessen Molekel von den als einaxig bezeichneten in der Form abweicht, besitzt gleichwohl ein geringeres Leitungsvermögen als das metamere Diaethylamin mit zweiaxiger Molekel.

$C_4 H_{11} N$	Diaethylamin (secundär)	0,5262
	sec. Butylamin (primär)	0,5215
	Differenz (secundär—primär)	0,0047.

Hier scheint der kleinere Unterschied in den Werten von K auf eine grössere Uebereinstimmung in der Wirkungssphäre beider Molekeln hinzudeuten. In der That weicht, entsprechend den obigen Vorstellungen, der Maximaldurchmesser einer Molekel des sec. Butylamin's infolge der seitlichen Anlagerung des (H_2 N) Komplexes an die (C_4 H_9) Gruppe von dem einer einaxigen Molekel nicht unwesentlich ab und nähert sich mehr dem einer zweiaxigen.

Ein weiteres Eingehen auf die Verhältnisse dieser Differenzen unter sich verbietet die geringe Grösse der Werte. Denn ein Fehler von 0,5 Prozent in den Angaben für K würde in den Differenzen, welche selbst klein sind, schon eine Abweichung von 10 bis 15 Prozent zur Folge haben. Man sieht aber aus den drei ersten Differenzen, dass die Unterschiede in der Wärmeleitungsfähigkeit um so grösser sind, je mehr die Maximaldurchmesser von einander abweichen.

§ 20. Vergleichung der Aminbasen mit gleichartigen Alkylen.

Für die Erklärung der Unterschiede in dem Wärmeleitungsvermögen der nichtmetameren Dämpfe ist es, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, nötig, die Werte der Leitungsfähigkeit auf solche zurückzuführen, in denen der Einfluss der Dichte beseitigt ist. Deshalb sind in der folgenden Tabelle die Werte für die Quadratwurzel aus der Dichte ρ, bezogen auf Luft = 1, aus den Atomgewichten des Kohlenstoffs (12), des Wasserstoffs (1) und des Stickstoffs (14) berechnet und daneben die durch $\sqrt{\rho}$ dividierten Angaben für das Leitungsvermögen K zusammengestellt.

[1]) Nicht zu verwechseln mit der secundären Aminbase Dibutylamin.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

	Formel	$\sqrt{\rho}$	$K : \sqrt{\rho}$
Luft		1	1
Methylamin	$C\ H_5\ N$	1,035	0,6414
Dimethylamin	$C_2\ H_7\ N$	1,247	0,4940
Aethylamin	$C_2\ H_7\ N$	1,247	0,4685
Trimethylamin	$C_3\ H_9\ N$	1,428	0,3996
Propylamin	$C_3\ H_9\ N$	1,428	0,3683
Diaethylamin	$C_4\ H_{11}\ N$	1,588	0,3313
Butylamin (sec.)	$C_4\ H_{11}\ N$	1,588	0,3284
Amylamin	$C_5\ H_{13}\ N$	1,734	0,2828
Triaethylamin	$C_6\ H_{15}\ N$	1,868	0,2504
Dipropylamin	$C_6\ H_{15}\ N$	1,868	0,2400

In den Gleichungen (4), bezw. (7) ist die spezifische Wärme c in die Konstante A, bezw. C der rechten Seite aufgenommen worden. Dies ist nur dann zulässig, wenn die spezifische Wärme für sämtliche in Betracht kommende Dämpfe den gleichen Wert besitzt. Nun ist diese Grösse nur für eine geringe Anzahl von Dämpfen untersucht und für die der Aminbasen bisher unbekannt; auch fehlt es an einer Formel, dieselben theoretisch, etwa aus den Atomwärmen, zu berechnen (das Kopp'sche Gesetz gilt bekanntlich nur für feste Körper). Aus den von Regnault für konstanten Druck beobachteten und von Clausius[1]) für konstantes Volumen berechneten Werten können wir jedoch mit ziemlicher Sicherheit den Schluss ziehen, dass die spezifische Wärme ähnlich zusammengesetzter Dämpfe mit wachsender Atomzahl zwar nicht konstant ist, aber im allgemeinen auch nicht abnimmt, wie folgende Beispiele zeigen:

	Formel	spec. Wärme bei konst. Vol.
Benzol	$C_6\ H_6$	0,350
Terpentinöl	$C_{10}\ H_{16}$	0,491
Holzgeist	$C\ H_4\ O$	0,395
Alkohol	$C_2\ H_6\ O$	0,410
Aether	$C_4\ H_{10}\ O$	0,453
Aceton	$C_3\ H_6\ O$	0,378
Essigaether	$C_4\ H_8\ O$	0,378

Eine Abnahme findet sich nur beim Vergleich der zweiten mit der dritten Gruppe und ebenso bei

Grubengas	$C\ H_4$	0,468
Oelbildendes Gas	$C_2\ H_4$	0,359.

Es scheint demnach, dass durch den Eintritt von Kohlenstoffatomen die spezifische Wärme verringert, beim Eintritt von Wasserstoffatomen dagegen bedeutend vergrössert wird. Da nun die Molekeln der Aminbasen vom Methylamin bis zum Dipropylamin in den nicht metameren Formen jedesmal um $C\ H_2$ wachsen, so dürfte in dieser Reihe eine Abnahme der spezifischen Wärme unwahrscheinlich sein. Sollte sie aber zunehmen, so würde dies die Zuverlässigkeit der für ein konstantes c abgeleiteten Folgerungen, wie im voraus bemerkt werden mag, nur erhöhen. Später soll noch gezeigt werden, in welchem Maasse die Werte für c abnehmen müssten, um diese Folgerungen als unrichtig erscheinen zu lassen. Somit dürfte die Annahme eines konstanten c für unsere Zwecke als gerechtfertigt angesehen werden.

[1]) R. Clausius, Abh. über d. mech. Wärmetheorie I S. 296. 1. Aufl.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Die in der letzten Reihe der obigen Tabelle aufgeführten Werte von $K : \sqrt{\rho}$ ändern sich nach der aus (7) folgenden Gleichung

$$9)\ K : \sqrt{\rho} = C.\ L$$

direkt proportional mit der mittlern Weglänge L. Wir haben somit eine Grundlage gewonnen, auf welcher wir auch die nicht metameren Dämpfe einer Vergleichung unterziehen können.

Um zunächst den Einfluss der einzelnen Alkyle auf die mittlere Weglänge kennen zu lernen, bilden wir die Differenzen

a) Methylamin—Dimethylamin = 0,1474
b) Dimethylamin—Trimethylamin = 0,0944.

Diesen Grössen proportional ist also die Abnahme der mittlern Weglänge beim Eintritt eines Methyl-Alkyls in die Molekel. Für den Einfluss des Aethyl-Alkyls finden wir

a') Aethylamin—Diaethylamin = 0,1372
b') Diaethylamin—Triaethylamin = 0,0809

und für das Propyl-Alkyl

a") Propylamin—Dipropylamin = 0,1283.

Die Differenzen (a), (a') und (a") sind sämtlich positiv. Daraus geht hervor, dass beim Eintritt eines zweiten Alkyls die Grösse $K : \sqrt{\rho}$ und also auch die mittlere Weglänge abnimmt. Dies ist nach den im vorigen Paragraphen entwickelten Vorstellungen einfach dadurch begründet, dass die Vermehrung der Atomzahl eine Vergrösserung der Wirkungssphäre und damit eine Verkürzung der mittleren Weglänge zur Folge hat.

Die Differenzen (b) und (b') sind gleichfalls positiv, aber jedesmal kleiner als das zugehörige (a) und (a'). Dies erklärt sich daraus, dass, wenn durch das Hinzutreten eines dritten Alkyl's die zweiaxige Molekel in eine dreiaxige übergeht, der Maximaldurchmesser sich zwar vergrössert, jedoch nicht mehr in dem Maasse, wie beim Uebergang von einer einaxigen zu einer zweiaxigen. Infolge dessen bleibt diese zweite Zunahme der Wirkungssphäre, bezw. Abnahme der mittlern Weglänge hinter der ersten zurück. Es entspricht dies dem Verhalten der metameren Dämpfe, bei denen wir ebenfalls eine Wirkung der grössern Alkylzahl im Sinne einer Vergrösserung der mittlern Weglänge fanden.

§ 21. Vergleichung der Aminbasen mit gleicher Alkylzahl

Wir können schliesslich noch die von der Dichte freien Werte der Wärmeleitung in den primären Aminbasen mit einander vergleichen. Für diese ergiebt sich

($C\ H_2$) Methylamin—Aethylamin = 0,1729
($C\ H_2$) Aethylamin—Propylamin = 0,1002
$2(CH_2)$ Propylamin—Amylamin = 0,0855.

Die drei ersten Verbindungen (Methylamin, Aethylamin und Propylamin) unterscheiden sich jedesmal um die Atomgruppe ($C\ H_2$), die beiden letzten (Propylamin und Amylamin) um $2(CH_2)$. Die Differenzen sind sämtlich positiv. Dies entspricht der theoretischen Vorstellung, dass, so oft ein solcher ($C\ H_2$) Komplex in die Molekel eintritt, mit der Vergrösserung der Wirkungssphäre die mittlere Weglänge abnimmt.

Man sollte nun zunächst erwarten, dass die der Gruppe ($C\ H_2$) entsprechenden ersten beiden Differenzen einander gleich wären, und dass die dritte Differenz zwischen den um $2(CH_2)$ von einander verschiedenen Verbindungen einen doppelt so grossen Betrag lieferte. Dies ist aber nicht der Fall. Im Gegenteil, die Differenzen nehmen ab, wenn die Zahl der hinzukommenden ($C\ H_2$) Gruppen fortschreitet. Dies dürfte vielleicht darin seinen Grund

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

haben, dass sich die ($C H_2$) Komplexe nicht in derselben Richtung an die schon vorhandenen anlagern, dass vielmehr, da wir uns die Valenzen des Kohlenstoffatoms, wie erwähnt worden, an den Ecken eines Tetraëders wirksam denken, diese Richtung sich fortwährend ändert, und also die Axe, anstatt gerade zu sein, eine (vielleicht spiralig) gebogene Form erhält. Infolge dessen würde der Maximaldurchmesser nicht im gleichen Maasse wie der Inhalt wachsen, die Zunahme der Wirkungssphäre hinter derjenigen der Atomzahl zurückbleiben und damit die mittlere Weglänge sich immer weniger verkürzen.

Zwischen dem Propylamin und dem Amylamin würde hinsichtlich der ($C H_2$) Komplexe noch das Butylamin stehen. Da aber die secundäre Form des Butylamin's wegen der Abweichung in der Konstitution nicht in die angeführte Reihe der einaxigen Molekeln eingeordnet werden kann, so musste man vom Propylamin sofort zum Amylamin übergehen. Zur Vervollständigung der Reihe hätte man also (durch Einschiebung des normalen Butylamin's) die Differenz 0,0855 in zwei Teile zu teilen, deren jeder einer ($C H_2$) Gruppe entspräche. Dadurch würde die Abnahme der Differenzen noch klarer zu Tage treten.

In ähnlicher Weise dürften die Unterschiede bei den zweiaxigen Molekeln zu erklären sein. Für diese finden wir

Dimethylamin—Diaethylamin = 0,1627
Diaethylamin—Dipropylamin = 0,0913.

§ 22. Schlussbetrachtung.

Die Vergleichung der Beobachtungsergebnisse in den letzten Paragraphen beruht auf der Voraussetzung, dass die spezifische Wärme bei konstantem Volumen für alle untersuchten Dämpfe den gleichen Wert habe. Diese Annahme dürfte wohl nur bei den metameren Aminbasen zutreffen. Bei den übrigen ist in Wirklichkeit die spezifische Wärme als ungleich zu betrachten, und zwar sind zwei Fälle denkbar. Erstens die Grösse c nimmt zu mit wachsender Atomzahl. Dann würde der Quotient aus $\frac{K}{\sqrt{\rho}}$ und c noch stärker abnehmen als $\frac{K}{\sqrt{\rho}}$ selbst, die betrachteten Differenzen würden noch grösser werden und damit unsere Folgerungen an Zuverlässigkeit gewinnen. Setzen wir dagegen eine Abnahme der spezifischen Wärme voraus, so wäre es möglich, dass die Grössen $\frac{K}{\sqrt{\rho}} : c$ für sämtliche Dämpfe einen gleichen Wert erhielten, oder wohl gar mit wachsender Zahl der Atome zunähmen. Dann aber wären die in den Paragraphen 20 und 21 ausgeführten Folgerungen hinfällig. Es fragt sich daher, um wie viel die spezifischen Wärmen mindestens zunehmen müssen, damit die Differenzen verschwinden. Um dies zu zeigen, setzen wir die Differenz Dimethylamin—Trimethylamin = 0. Damit dies möglich ist, muss der Wert von $\frac{K}{\sqrt{\rho}}$ für Trimethylamin um 0,0944, d. h. um 24 Prozent zunehmen. Die spezifische Wärme des Dimethylamin's müsste also um 24 Prozent grösser sein als die des Trimethylamin's. Die Vergleichungen der anderen Dämpfe würden sämtlich noch grössere Unterschiede ergeben, z. B. Propylamin und Dipropylamin 53 Prozent. Nach den in § 20 ausgeführten Erörterungen dürfen wir eine so starke Abnahme der spezifischen Wärme mit wachsender Atomzahl als höchst unwahrscheinlich bezeichnen und deshalb unsere Folgerungen aufrecht erhalten.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind kurz zusammengefasst folgende:

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

I. Für die metameren Dämpfe wurde die Wärmeleitungsfähigkeit

in Triaethylamin (tertiär) grösser als in Dipropylamin (secundär),
„ Dimethylamin (secundär) „ „ „ Aethylamin (primär),
„ Trimethylamin (tertiär) „ „ „ Propylamin (primär)

gefunden. Daraus folgt zunächst nach der Formel $K = C'. L$:

Die mittlere Weglänge in Dämpfen metamerer Aminbasen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ist von der Lagerung der Atome abhängig.

Man kann hieraus den weiteren Schluss ziehen:

Die mittlere Weglänge metamerer Aminverbindungen ist um so grösser, je mehr Alkyle mit dem Stickstoff verbunden sind. Es hat deshalb eine tertiäre Base eine grössere Weglänge als die entsprechende secundäre Base, und diese wiederum eine grössere als die entsprechende primäre Base.

II. Für die nicht metameren Dämpfe ergab sich, dass der von der Dichte befreite Wert $K : \sqrt{\rho} = C. L$

a) bei Methylamin grösser war als bei Dimethylamin,
b) „ Dimethylamin „ „ „ „ Trimethylamin,
a') „ Aethylamin „ „ „ „ Diaethylamin,
b') „ Diaethylamin „ „ „ „ Triaethylamin,
a") „ Propylamin „ „ „ „ Dipropylamin,

ferner, dass die Differenzen (a) (a') entsprechend grösser waren, als die (b) (b'). Dies beweist:

In den Amindämpfen, deren Molekeln nur gleichartige Alkyle enthalten, diese aber in verschiedener Anzahl, nimmt die mittlere Weglänge mit wachsender Zahl der Alkyle ab; beim Uebergang von einer primären zur secundären Base ist aber die Abnahme der Weglänge grösser als beim Uebergang von einer secundären Base zur tertiären.

Der Wert $K : \sqrt{\ }$ zeigte sich weiter

beim Methylamin grösser als beim Aethylamin,
„ Aethylamin „ „ „ Propylamin,
„ Propylamin „ „ „ Amylamin, sowie
„ Dimethylamin „ „ „ Diaethylamin,
„ Diaethylamin „ „ „ Dipropylamin,

und endlich war die Differenz

Methylamin—Aethylamin grösser als Aethylamin—Propylamin,
Aethylamin—Propylamin „ „ Propylamin—Amylamin,
Dimethylamin—Diaethylamin „ „ Diaethylamin—Dipropylamin.

Mithin können wir sagen:

Vergleicht man die primären Basen unter einander, so zeigt sich mit zunehmender Grösse des Alkyls eine Abnahme der mittlern Weglänge; der Betrag dieser Abnahme vermindert sich aber mit zunehmender Alkylgrösse mehr und mehr. Dasselbe findet sich bei der Vergleichung der secundären Basen unter einander.

Die Untersuchung der Aminbasen hat also zu dem Schluss geführt, *dass die mittlere Weglänge der Molekeln in der That, wie die Theorie es verlangt, einen Einfluss auf die Wärmeleitungsfähigkeit der Dämpfe ausübt.* Es liegt die Vermutung nahe, dass die Dämpfe anderer, unter sich ähnlich zusammengesetzter Verbindungen ein gleiches Verhalten zeigen werden, und dass die für Aminbasen aus den Beobachtungen gefolgerten Sätze auch hier sich wiederfinden.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

I. Für die metameren Dämpfe wurd
in Triaethylamin (tertiär) grös
„ Dimethylamin (secundär) „
„ Trimethylamin (tertiär) „
gefunden. Daraus folgt zunächst nach der F

Die mittlere Weglänge in Dämpfe *em Druck und gleicher Temperatur ist von der Lageru*

Man kann hieraus den weiteren Schl

Die mittlere Weglänge metamere *rösser, je mehr Alkyle mit dem Stickstoff verbunden sin* *se eine grössere Weglänge als die entsprechende secundä* *rössere als die entsprechende primäre Base.*

II. Für die nicht metameren Dämpfe Dichte befreite Wert $K : \sqrt{\varrho} = C. L$

a) bei Methylamin grös
b) „ Dimethylamin „
a') „ Aethylamin „
b') „ Diaethylamin „
a") „ Propylamin „

ferner, dass die Differenzen (a) (a') entsprech Dies beweist:

In den Amindämpfen, deren Molek *n, diese aber in verschiedener Anzahl, nimmt die mitt* *hl der Alkyle ab; beim Uebergang von einer primären* *Abnahme der Weglänge grösser als beim Uebergang vo* *n.*

Der Wert $K : \sqrt{\ }$ zeigte sich weiter

beim Methylamin gröss
„ Aethylamin „
„ Propylamin „
„ Dimethylamin „
„ Diaethylamin „

und endlich war die Differenz

Methylamin—Aethylamin grö
Aethylamin—Propylamin
Dimethylamin—Diaethylamin n.

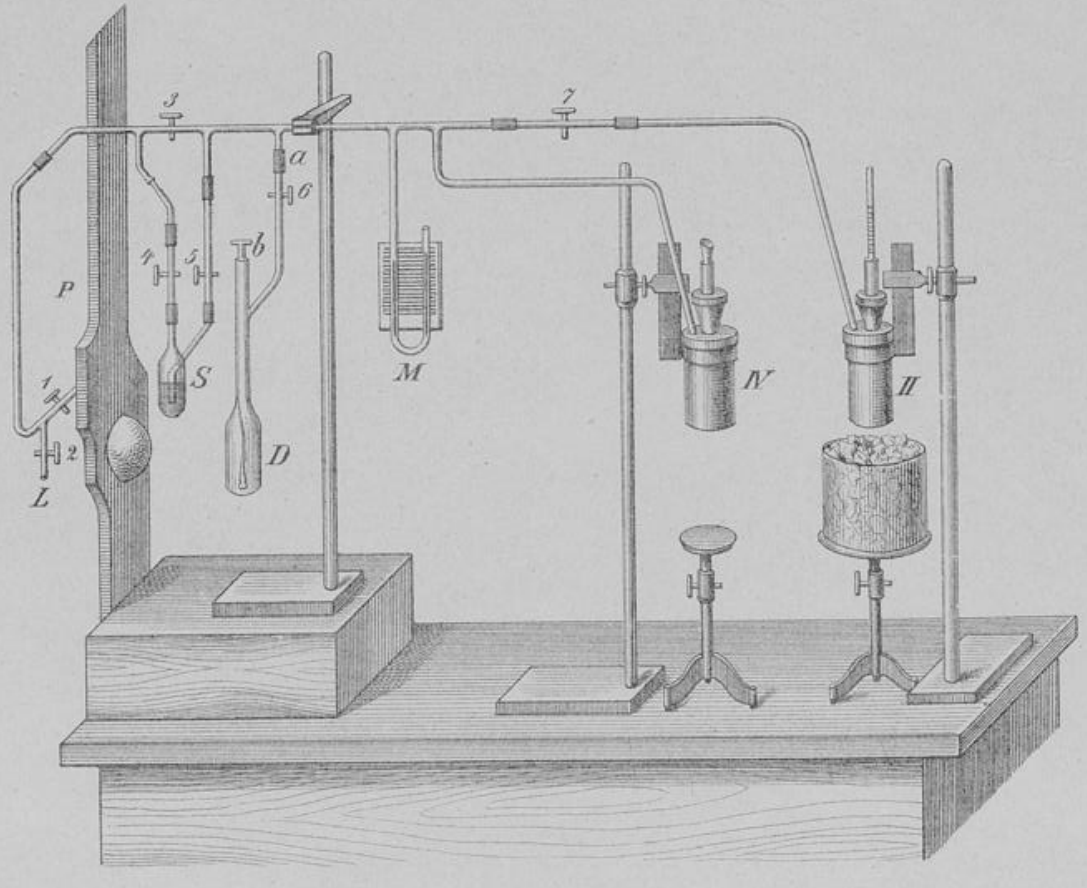
Mithin können wir sagen:

Vergleicht man die primären Basen *zunehmender Grösse des Alkyls eine Abnahme der mitt* *Abnahme vermindert sich aber mit zunehmender Alkyl* *ndet sich bei der Vergleichung der secundären Basen u*

Die Untersuchung der Aminbasen hat *die mittlere Weglänge der Molekeln in der That, wie die T* *f die Wärmeleitungsfähigkeit der Dämpfe ausübt.* Es liegt *pfe anderer,* unter sich ähnlich zusammengesetzter Verbindu *werden,* und dass die für Aminbasen aus den Beobachtungen gefolgerten Sätze auch hier sich wiederfinden.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Tafel I.



P Luftpumpe, L dient zum Einlassen von Luft, S Schwefelsäuregefäss, D Dampfkolben, M Manometer, II u. IV Messinggefässe, 1-7 Hähne.

Lith. Anst. v. M. Hunger, Jena.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf

Tafel II.

△ Stickstoff. □ Kohlenstoff. ○ Wasserstoff.

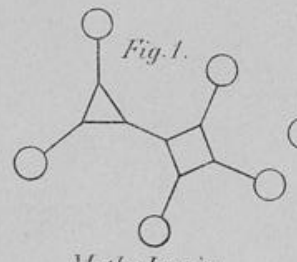


Fig. 1.

Methylamin.

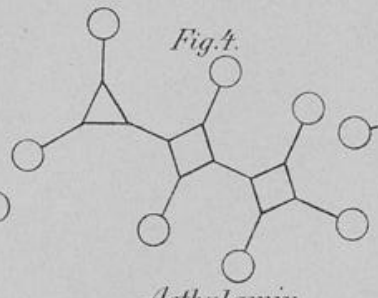


Fig. 4.

Aethylamin.

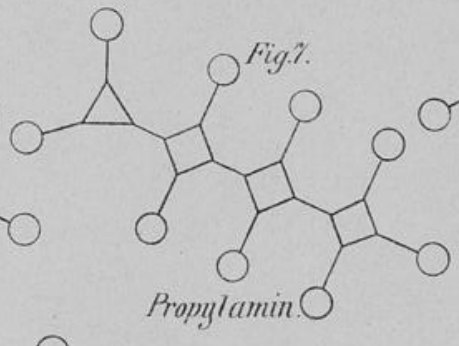


Fig. 7.

Propylamin.

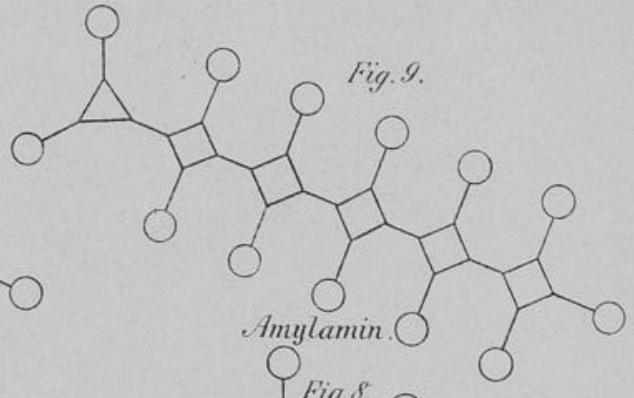


Fig. 9.

Amylamin.

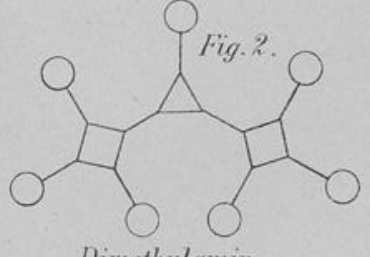


Fig. 2.

Dimethylamin.

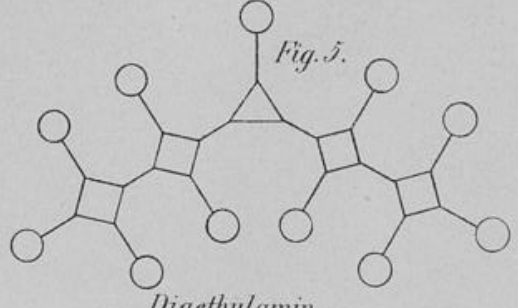


Fig. 5.

Diaethylamin.

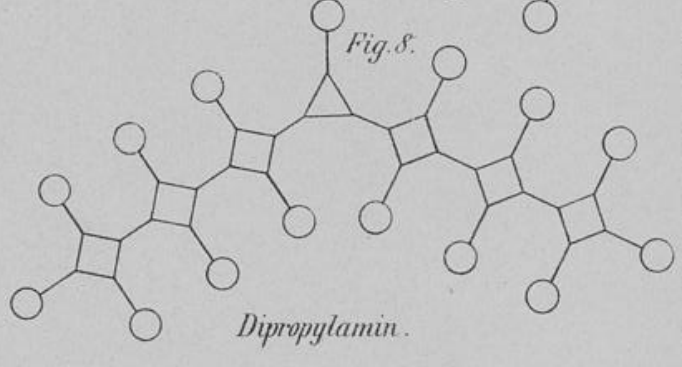


Fig. 8.

Dipropylamin.

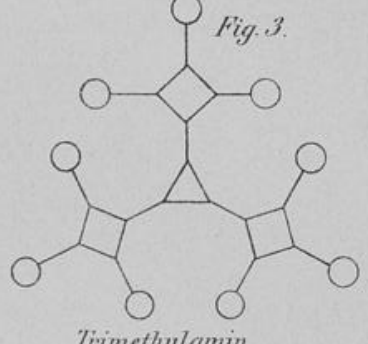


Fig. 3.

Trimethylamin.

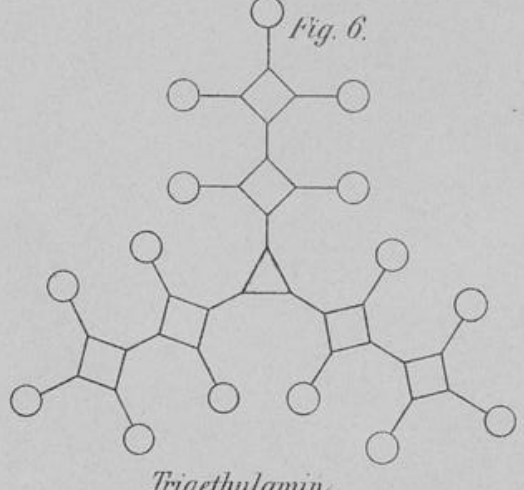


Fig. 6.

Triaethylamin.

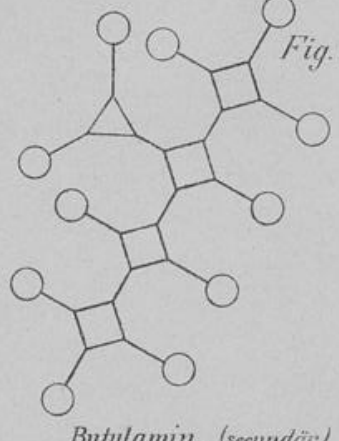


Fig. 10.

Butylamin. (secundär)

Lith. Anst. M. Hunger, Jena.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf