

der obigen Bestimmungsart des Mangans würde ich das Quecksilbersalz dem Eisenvitriol jedenfalls vorziehen.

Aber die Umwandlung des Mangans in Ueermangansäure ist doch eine höchst unsichere. Häufig bleibt auch bei sehr kleinen Mengen ein beträchtlicher Theil des Mangans als Hyperoxyd im Niederschlag und man hat kein einfaches Merkmal, welches den richtigen Verlauf der Oxydation zu erkennen gestattet. Um zu sehen ob diese gelungen, muß man den Rückstand reducirend lösen und von neuem oxydiren, und oft wird man in dem dann erhaltenen Rückstand noch ein drittes Mal Mangan vorfinden. Ich halte daher selbst für minimale Manganmengen das von mir angegebene Titirverfahren mittelst Permanganat für entschieden empfehlenswerther, zumal dasselbe in der Ausführung kaum weniger einfach ist.

Schließlich spreche ich den Herren Dr. Cl. Zimmermann und C. Lintner, welche mich bei dieser Arbeit mit Ausdauer und Geschick unterstützt haben, meinen besten Dank aus.

Ueber Heptan von *Pinus Sabiniana*;

von T. E. Thorpe.

(Hierzu Tafel I, Figur 4.)

In einer am 31. December 1871 der „California Pharmaceutical Society“ vorgetragenen und im *Pharmaceutical Journal* vom 23. März 1872 abgedruckten Abhandlung beschreibt Herr William Wenzell in San Francisco einen neuen Kohlenwasserstoff, das Abieten *), welches bei der Destillation des Terpentins von *Pinus Sabiniana* Dough. erhalten wird.

*) Der Name Abietin wurde ursprünglich von Caillot einem Harze beigelegt, das er von dem Terpentin von *Abies picea* und *Abies balsamea* erhielt.

Dieser Baum ist in Californien einheimisch und wächst auf trockenen Abhängen der Ausläufer der Sierra Nevada, sowie auf den der Küste entlang ziehenden Hügeln. Er scheint ziemlich verbreitet zu sein und ist unter dem Namen Nut Pine (Nussfichte) oder Digger Pine bekannt, da seine Früchte von den Digger-Indianern verzehrt werden.

Um den Terpentin zu sammeln, wird der Baum im Winter in einer passenden Entfernung vom Boden in Rinnen angehauen, und die harzige Aussonderung der Destillation unterworfen, um den Kohlenwasserstoff zu gewinnen, welcher in San Francisco Handelsartikel ist und unter den Namen *Abietin*, *Erasin*, *Aurantin*, *Theolin* u. s. w. statt Benzolin oder Petroleumbenzin zur Beseitigung von Fettflecken, Oelfarbe u. s. w. benutzt wird.

Der rohe Kohlenwasserstoff ist eine fast farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche stark orangenähnlich riecht und nach Wenzell fast vollständig bei 100 bis 105° siedet; durch Rectification wird eine constant bei 101° siedende Flüssigkeit erhalten, während der über 105° übergehende Theil beim Verdunsten kleine Mengen eines harzartigen Körpers hinterläßt, welcher den starken durchdringenden Geruch des Rohproducts besitzt. Der Kohlenwasserstoff ist sehr entzündlich, brennt mit leuchtend weißer, nicht rauchender Flamme und sein Dampf erzeugt beim Einathmen Gefühllosigkeit; man wendet ihn auch mit Erfolg zum Vertilgen von Motten u. s. w. an.

Wenzell giebt in seiner Abhandlung weder Analysen, noch Dampfdichtebestimmungen und spricht auch keine Ansicht über die Natur des Körpers aus, sondern hebt die sehr in die Augen fallenden Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen ihm und den Terpenen hervor. Abieten hat bei 16,5° das spec. Gewicht 0,694, während das des Terbens bei etwa gleicher Temperatur 0,840 ist. Terpentinöl siedet bei 160°, Abieten schon bei 101°, Chlorwasserstoffgas wird von Abieten kaum aufgenommen,

von Terpentinöl dagegen begierig absorhirt; Salpetersäure wirkt bekanntlich auf das letztere sehr heftig ein, während sie das Abieten in der Kälte wenig oder gar nicht anzugreifen scheint.

Es erschien daher sehr wünschenswerth, die nähere Bekanntschaft des merkwürdigen Körpers zu machen und seine chemische Natur zu erforschen.

Seine Eigenschaften machten es höchst wahrscheinlich, daß er ein Paraffin und zwar seinem Siedepunkt nach Heptan sei. Das Vorkommen des Heptans oder überhaupt eines Paraffins statt Terpentinöl im Pflanzenreich ist bis jetzt nicht beobachtet worden. Die einzigen natürlichen Quellen für Heptan waren bis jetzt Petroleum und einige der fossilen Fischöle von Grönland, der Schweiz und anderen Orten. Ferner kommt es bekanntlich reichlich in Menhadenöl und den Producten der trockenen Destillation von Cannelkohle und bituminösem Schiefer vor. Herr H. B. Brady F. R. S. war so freundlich, mir durch Herrn Dr. Squibb in New-York etwa zwei Gallonen Abieten von Herrn Wenzell zu verschaffen. Das rohe Oel war fast farblos und besaß den starken anhaftenden Geruch von Orangenöl. Es fing etwas unter 100° an zu kochen, und der gröfsere Theil destillirte unter 101° über; der Rückstand war etwas dunkler und hinterliefs beim Verdunsten eine geringe Menge einer harzartigen Masse von brauner Farbe, welche den eigenthümlichen Geruch der Flüssigkeit in erhöhtem Mafse besaß. Der Schluß lag daher nahe, daß der Geruch des rohen Oels gröfstentheils von dem in Lösung befindlichen Harze herrühre, welche Voraussetzung sich in der weiteren Untersuchung bestätigte. Als das Oel eine Zeitlang mit Schwefelsäure geschüttelt wurde, färbte sich die letztere braun und das Oel verlor nun nach der Destillation seinen Orangengeruch.

Zwei Bestimmungen seines Siedepunkts mittelst eines Thermometers, welches $0,01^{\circ}$ C. angab, gaben $98,27^{\circ}$ bei 755,6 MM

atmosphärischem Druck und 97,93° bei 746,9 MM. atmosphärischem Druck.

Die Quecksilbersäule war jedesmal vollständig vom Dampfe umhüllt und der Barometerstand wurde corrigirt und auf 0° reducirt.

Nimmt man den bekannten Ausdruck :

$$T = t + 0,0875 (b - 760),$$

worin t der beobachtete Siedepunkt und b der Barometerstand, als richtig an, so ergibt sich der Siedepunkt T unter Normaldruck in den oben genannten Fällen zu :

- | | |
|-----|---------|
| I. | 98,43° |
| II. | 98,42°. |

Die erste Bestimmung wurde mit etwa 3 Liter der Flüssigkeit, die zweite mit etwa 250 CC. derselben gemacht, nachdem sie zum zweiten Mal mit einem Gemisch von Salpater- und Schwefelsäure behandelt worden war. In beiden Fällen blieb der Siedepunkt ebenso constant, wie der des destillirten Wassers.

Aus 7½ Liter des rohen Oels erhielt ich 7 Liter der reinen Verbindung.

Die folgenden Analysen beweisen, dass Abieten wirklich Heptan ist.

- I. 0,3500 Grm. Kohlenwasserstoff gaben 1,0754 CO₂ und 0,5050 H₂O.
- II. 0,5000 Grm. Kohlenwasserstoff gaben 0,9215 CO₂ und 0,4336 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₁₆	Gefunden	
		I.	II.
C	83,97	83,65	83,78
H	16,03	16,03	16,06
	100,00	99,88	99,84.

Zwei Bestimmungen seiner Dampfdichte wurden in einer veränderten Form des Hofmann'schen Apparats ausgeführt und lieferten folgende Resultate *) :

*) Der hier erwähnte Apparat lässt die Bestimmung der Dampfdichte eben so genau, als die irgend einer anderen physikalischen Constante zu. Er wurde schon früher construirt, zum Zweck die Reinheit von Flüssigkeiten zu controliren, welche bei einer Untersuchung über ihre Ausdehnung durch Wärme benutzt wurden.

I.	Gewicht der Flüssigkeit	144,5 Mgrm.
	Vol. d. Dampfes nach Corr. für d. Ausd. des Glases, Meniscus u. s. w.	90,39 CC.
	Temperatur des Dampfes	99,90° C.
	Barometerstand (corrigirt und reducirt) . .	757,6 MM.
	Quecksilbersäule in der Röhre (reducirt) . .	387,8 MM.
II.	Gewicht der Flüssigkeit	76,9 Mgrm.
	Volum des Dampfes wie oben corrigirt . .	69,77 CC.
	Temperatur	99,60° C.
	Barometerstand	749,0 MM.
	Quecksilbersäule	493,4 MM.

	Berechnet für C_7H_{16}	Gefunden	
		I.	II.
Dampfdichte	49,90	50,07	49,94.

Der Besitz einer so grossen Menge vollständig reinen Heptans lud mich zum Studium einiger seiner physikalischen Eigenschaften ein.

Specifisches Gewicht. — Die Bestimmung desselben gab folgende Resultate, mit Wasser von derselben Temperatur verglichen :

0,68848 bei 14,98°
0,68855 „ 14,87°
0,68858 „ 14,87°.

Die Wägungen wurden nach der Schwingungsmethode ausgeführt und die Gewichte auf den luftleeren Raum reducirt. Corrigirt man diese Resultate mittelst Rosetti's Tabelle für die Ausdehnung des Wassers und der weiter unten angegebenen Formel für die Ausdehnung des Heptans durch Wärme, so erhält man als specifisches Gewicht bei 0° mit Wasser von 0° verglichen in der obigen Reihenfolge :

0,70057
0,70055
0,70053
oder als Mittel 0,70057.

Ausdehnung durch Wärme. — Dieselbe wurde dadurch bestimmt, dafs der Kohlenwasserstoff in calibrierten und graduirten Dilatometern erwärmt wurde, nachdem sein Volum

bei 0° durch Eintauchen des Dilatometers in schmelzenden Schnee bestimmt worden war.

Das Dilatometer wurde in ein großes, mehrere Liter haltendes Kupfergefäß, dessen Seiten aus Spiegelglas bestehen, eingesenkt und das im Bad enthaltene Wasser durch einen Rührer, welcher mit einer hydraulischen Maschine getrieben wurde, in fortwährender Bewegung erhalten und durch Dampf erwärmt.

Die erste Beobachtungsreihe lieferte folgende Resultate :

Tem- pera- tur*)	Beob- achtetes Volum	Berech- netes Volum	Tem- pera- tur	Beob- achtetes Volum	Berech- netes Volum
0,00	3290,1	3290,4	53,71	3516,3	3516,9
9,04	3326,1	3326,0	62,80	3560,1	3559,9
17,27	3359,2	3359,1	72,12	3606,2	3605,7
26,96	3398,9	3399,1	80,68	3649,5	3649,5
35,55	3435,9	3435,7	87,32	3684,2	3684,6
44,96	3477,2	3477,1	93,70	3719,9	3719,4.

Aus diesen Resultaten leitet sich die Formel :

$$3290,361 + 3,895352 t + 0,00432087 t^2 + 0,00003183 t^3$$

ab, mit welcher die in der dritten Columnne enthaltenen Zahlen berechnet wurden.

Die zweite Reihe wurde mit einem anderen Dilatometer gemacht und lieferte folgende Resultate :

Tem- pera- tur	Beob- achtetes Volum	Berech- netes Volum	Tem- pera- tur	Beob- achtetes Volum	Berech- netes Volum
0,00	2879,6	2879,3	26,97	2974,2	2974,5
9,04	2910,5	2910,6	35,54	3006,4	3006,2
17,27	2939,3	2939,5	44,96	3042,3	3042,3

*) Obige Temperaturen sind in Graden des Luftthermometers ausgedrückt, um sie in Uebereinstimmung mit meinen anderen Beobachtungen über Ausdehnung durch Wärme zu bringen. Die Thermometerablesungen wurden nach der aus Regnault's und Recknagel's Vergleichen des Luft- und Quecksilberthermometers zusammengestellten Tabelle umgerechnet (Wüllner's Lehrbuch der Physik).

Temperatur	Beobachtetes Volum	Berechnetes Volum	Temperatur	Beobachtetes Volum	Berechnetes Volum
53,71	3076,4	3077,0	80,68	3193,6	3193,2
62,81	3114,5	3114,5	87,27	3223,8	3224,1
72,13	3155,2	3154,7	93,71	3255,3	3255,4

Diese Zahlen führen zu dem Ausdruck :

$$2879,302 + 3,432882 t + 0,00247831 t^2 + 0,00003964 t^3,$$

nach welchem die Zahlen der dritten Columnne obiger Tabelle berechnet wurden.

Dividirt man sämmtliche Coëfficienten durch die erste Zahl eines jeden der beiden Ausdrücke und bringt Correctionen für die Ausdehnung des Glases der Instrumente an (0,00002130 für 1° in Reihe I und 0,00002303 in Reihe II), so werden die Formeln zu :

$$\text{I. } 1 + 0,00120517 t + 0,00000133841 t^2 + 0,000000009701 t^3.$$

$$\text{II. } 1 + 0,00121529 t + 0,00000088819 t^2 + 0,000000013787 t^3.$$

Im Mittel ergibt sich die Formel :

$$1 + 0,00121023 t + 0,0000011133 t^2 + 0,00000001174 t^3,$$

nach der die folgende Tabelle berechnet wurde, welche die relativen Volume des Heptans von Pinus Sabiniana für je 5° zwischen 0 und 100° angiebt :

Temperatur	Volum	Unterschied	Temperatur	Volum	Unterschied
0	100000		55	107188	712
5	100608	608	60	107916	728
10	101222	614	65	108659	743
15	101844	622	70	109420	761
20	102474	630	75	110198	778
25	103114	640	80	110995	797
30	103763	649	85	111812	817
35	104423	660	90	112650	838
40	105094	671	95	113509	859
45	105778	684	100	114390	881
50	106476	698			

Das Volum beim Siedepunkt der Flüssigkeit, 98°,43, ist 1,14111, woraus sich als specifisches Gewicht bei dieser Tem-

peratur die Zahl 0,61393 und aus dieser das specifische Volum des Heptans zu 162,54 berechnet, während die Kopp'schen Werthe ($C = 11$, $H = 5,5$) zu der Zahl 165 führen.

Brechungsindex. — John Watts war so freundlich, im physikalischen Laboratorium von Owens College eine Reihe von sorgfältigen Beobachtungen über den Brechungsindex des Heptans mit dem Horizontalgoniometer von Elliot auszuführen.

Fünf übereinstimmende Bestimmungen ergaben im Mittel für den Winkel des Prismas :

$$\varphi = 59^{\circ}12'20''.$$

Fünf andere Bestimmungen des kleinsten Abweichungswinkels ergaben :

$$\delta = 27^{\circ}21'44''.$$

Als Lichtquelle diente Natriumlicht und die Temperatur der Flüssigkeit war $17^{\circ},6$.

Führt man obige Zahlen in die bekannte Formel :

$$\mu = \frac{\sin \frac{1}{2} (\delta + \varphi)}{\sin \frac{1}{2} \varphi}$$

ein, so ergibt sich als Brechungsindex für D die Zahl 1,3879.

Das specifische Brechungsvermögen $\frac{\mu - 1}{d}$, worin d das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei $17^{\circ},6$, ist 0,565, so daß das moleculare Brechungsvermögen 56,4 ist und mit der berechneten Zahl 55,8 (nach Landolt's Werthen : $C = 5$, $H = 1,3$) nahe übereinstimmt.

Verhalten gegen das polarisirte Licht. — Bekanntlich sind fast alle Terpene optisch wirksam, weshalb es interessant erschien, das Verhalten des Heptans von *Pinus Sabiniana* gegen polarisirtes Licht zu untersuchen. Mein Freund J. H. Poynting hatte die Güte, mit einem dem physiologischen Laboratorium von Owens College angehörigen Laurent'schen Polarimeter eine Anzahl von Beobachtungen darüber zu machen. Dieselben scheinen anzudeuten, daß das Heptan die Polarisationsebene,

obgleich nur wenig, nach rechts dreht, denn eine 200 MM. lange Säule gab ein Drehungsvermögen von $+ 6'9''$.

Die Geringfügigkeit dieser Zahl liefs es jedoch wahrscheinlich erscheinen, dafs dem Kohlenwasserstoff noch etwas Harz oder ein Terpen anhaftete, weshalb er wiederholt mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure Tage lang geschüttelt wurde. Die Säuren blieben jedoch vollständig farblos und der Kohlenwasserstoff zeigte nach der Rectification genau dasselbe Drehungsvermögen wie zuvor. — Ich glaube jedoch sicher, dafs das rohe Abietin ein optisch actives Terpen enthält, obwohl keinesfalls mehr als 0,5 Procent. Der bei der Destillation des rohen Oeles hinterbleibende Rückstand kochte zwischen 140° und 160° und zeigte ein Drehungsvermögen von $- 12^{\circ}23'5''$, wobei zu bemerken ist, dafs diese Flüssigkeit nicht mit Säuren behandelt worden war. Das Harz zeigte selbst in alkoholischer Lösung keine optische Wirksamkeit.

Zähigkeit. — Die Capillartranspiration des Heptans von *Pinus Sabiniana* wurde nach einer Methode bestimmt, die im Princip mit der von Poiseuille, Graham und Anderen angewandten identisch ist und darin besteht, dafs man die Zeit beobachtet, welche ein bestimmter Raumtheil der Flüssigkeit bei einer gewissen Temperatur und unter gleichem Drucke nöthig hat, um durch eine cylindrische Capillarröhre von bekannten Dimensionen zu fliefsen. Die angewandte Capillarröhre war 85,4 MM. lang, hatte einen inneren Durchmesser von 0,2105 MM. und war rechtwinkelig an das untere Ende eines pipettenförmigen Gefäfses angeschmolzen, welches zwischen zwei auf die obere und untere Röhre geätzten Marken 14,7755 CC. hielt. Das offene Ende des Haarröhrchens stand mit einer Vorlage in Verbindung und der Apparat war so zusammengestellt, dafs man ihn vollständig in ein grosfes Bad bringen konnte, dessen Seiten aus Spiegelglas bestanden und

das einige Gallonen Wasser enthielt. Die Temperatur des Wassers konnte auf irgend einen beliebigen Punkt unter 100° gebracht werden, indem eine auf der Seite angekittete Schlange aus Kupferrohr, durch die Wasser circulierte, erhitzt wurde. Das Wasser im Bade wurde mit von einer hydraulischen Maschine getriebenen Rührern in fortwährender Bewegung erhalten und seine Temperatur an einem Thermometer abgelesen, das noch 0°,01 C. anzeigte. Der Kohlenwasserstoff wurde mit einer Luftpumpe in das Gefäß gesaugt und sobald er die Temperatur des Bades angenommen hatte durch die Capillare geprefst, indem man den Druck einer abgesperrten Luftmenge darauf einwirken liefs, welcher vermittelt einer constanten Wassersäule nahezu gleichförmig erhalten wurde und einem Drucke von 111,2 MM. Quecksilber entsprach. Zugleich wurde mit einem Teleskop beobachtet, wann die Oberfläche der Flüssigkeit die beiden Marken passirte und die Zeit auf einem Chronometer abgelesen.

Dieser Apparat ist von John Muir, einem Studirenden im Laboratorium des Yorkshire College of Science, zur Bestimmung des Zähigkeitscoëfficienten verschiedener Flüssigkeiten benutzt worden. Seine ausführliche Beschreibung und die Resultate seiner Versuche sollen nächstens veröffentlicht werden. Zwei unabhängige Reihen von Beobachtungen gaben für Heptan folgende Resultate :

<i>I. Reihe.</i>				<i>II. Reihe.</i>			
Temp.	Zeit in Secunden	V	η	Temp.	Zeit in Secunden	V	η
6,72°	931,7	7313	0,005268	7,09°	845,0	8064	0,004777
10,27°	794,3	8579	0,004490	10,31°	792,9	8594	0,004482
15,31°	749,3	9094	0,004236	15,30°	749,3	9094	0,004236
20,05°	710,9	9585	0,004019	20,15°	713,0	9557	0,004031
25,06°	673,8	10113	0,003810	25,09°	673,6	10116	0,003808
29,95°	642,9	10599	0,003635	30,06°	633,6	10654	0,003616
35,07°	611,1	11151	0,003454	35,03°	611,6	11141	0,003457
40,16°	582,2	11704	0,003292	39,16°	585,2	11645	0,003309
44,75°	560,4	12159	0,003168	45,37°	555,7	12262	0,003142
49,70°	534,7	12745	0,003023	49,30°	538,0	12666	0,003042
54,84°	512,0	13309	0,002895				

Die Durchlaufzeiten sind für geringe Unregelmäßigkeiten im Drucke (die jedoch 0,4 MM. Quecksilber nie überstiegen), sowie für die Veränderungen corrigirt, welche das Gefäß und die Capillare beim Erwärmen erlitten. Bezeichnet man mit Q das Volum der Flüssigkeit, welches in der Zeitspanne t durch die Röhre fließt, mit N den Druck in Millimetern Wasser, unter welchem sie durchgetrieben wird; mit l die Länge der Röhre und mit r ihren Radius in Millimetern, so giebt die Formel :

$$V = \frac{Q \cdot l}{t \cdot p \cdot r^4}$$

das Volum V in Cubikmillimetern an, das in einer Secunde durch eine 1 MM. lange Röhre von 1 MM. Radius und unter einem Drucke von einer 1 MM. hohen Wassersäule fließt, wenn man annimmt, daß Poiseuille's Gesetz unter diesen Umständen anwendbar ist. Die Zähigkeitscoefficienten (η) von Heptan werden direct aus den Werthen von V in absolutem Mafse durch folgende Formel erhalten :

$$\eta = \frac{\pi \cdot 98,1}{8 \cdot V}$$

Die in der letzten Columnne obiger Tabellen angegebenen Zahlen sind hiermit berechnet worden. Die diese Mittheilung begleitende Zeichnung (Tafel I, Figur 4) giebt die graphische Darstellung dieser Resultate. Es ergiebt sich daraus, daß die Zähigkeit zwischen 8^0 und 10^0 plötzlich abnimmt, worauf die Abnahme eine sehr regelmäßige wird und sich durch den Ausdruck :

$$\eta = a + bt + ct^2$$

darstellen läßt.

Vereinigt man alle Beobachtungen, welche über 15^0 angestellt wurden, mit Hülfe von Bedingungsgleichungen, so ergiebt sich die Formel :

$$\eta = 0,005403 - 0,00005501 t + 0,0000003061 t^2.$$

Dieselbe lieferte Werthe, welche mit den beobachteten Zahlen nahe übereinstimmen, wie folgende Tabelle zeigt.

t°	Beob- achtet	η Be- rechnet	Unter- schied	t°	Beob- achtet	η Be- rechnet	Unter- schied
15,31°	0,004236	0,004233	0,000003	39,66°	0,003300	0,003303	0,000003
20,10°	0,004025	0,004021	0,000004	45,06°	0,003155	0,003145	0,000010
25,07°	0,003809	0,003816	0,000007	49,50°	0,003032	0,003031	0,000001
30,01°	0,003625	0,003628	0,000003	54,84°	0,002895	0,002907	0,000012
35,05°	0,003456	0,003451	0,000005	98,43°	—	0,002554	—

Die Oberflächenspannung des Heptans wurde durch Beobachtung der Höhe, zu welcher der Kohlenwasserstoff in einer cylindrischen Capillarröhre von bekanntem Durchmesser steigt, sowie durch Messung einer Luftblase, die man unter eine in die Flüssigkeit eingetauchte und mit ihrem Niveau parallele Glastafel brachte, berechnet. Eine ausführliche Beschreibung des ersteren Apparats wird in einer Mittheilung gegeben werden, welche die Resultate einer ausgedehnten Reihe von Beobachtungen über die Spannung der Oberfläche von Flüssigkeiten mit besonderer Rücksicht auf ihre chemischen Beziehungen enthalten soll. Die Messungen wurden mit Hülfe eines Kathetometers ausgeführt; jedes Resultat ist das Mittel von sechs bis acht Beobachtungen.

Durchmesser der Röhre = 0,2531 MM.

Höhe der Säule von dem äußeren Niveau der Flüssigkeit bis zum niedrigsten Punkt des Meniscus in der Capillarröhre gemessen.

Temperatur	Beobachtet	Berechnet	Unterschied
7,0	49,62	49,76	+ 0,14
15,6	48,36	48,20	— 0,16
23,8	46,70	46,71	+ 0,01
30,2	45,58	45,54	— 0,04
38,4	43,99	44,05	+ 0,06
45,5	42,72	42,76	+ 0,04
54,6	41,12	41,11	— 0,01
60,4	40,10	40,05	— 0,05
69,5	38,44	38,39	— 0,05
76,8	36,99	37,07	+ 0,08

Für die Ausdehnung der Röhre durch Wärme wurde keine Correction angebracht, da ein Temperaturunterschied von 100° noch nicht die vierte Decimalstelle des Werthes des Durchmessers beeinflussen konnte.

Die Methode der kleinsten Quadrate ergibt, daß die Höhe der Flüssigkeit in der Capillarröhre genau aus folgender Gleichung resultirt :

$$h = 51,032 - 0,1818 t.$$

Die daraus berechneten Werthe sind in der Tabelle in der dritten Columnne angegeben. Jene Formel wird für den Fall einer Röhre von 1 MM. Radius zu :

$$H = 6,4581 - 0,0230067 t.$$

Betrachtet man die Capillaritätsconstante (a) als die Hälfte des Gewichtes in Milligrammen einer Flüssigkeitssäule, deren Basis einen Flächeninhalt von einem Quadratmillimeter hat und deren Höhe der einer Flüssigkeitssäule in einer Röhre von 1 MM. Radius gleichkommt, so erhält man :

$$a = \frac{H S}{2},$$

worin S = dem spec. Gewicht der Flüssigkeit. Für Heptan wird die Formel :

$$a = \frac{6,4581 \times 0,70057}{2} = 2,2621 \text{ Mgrm.}$$

Vernachlässigt man den Randwinkel, welcher nach den mit der Luftblase gemachten Beobachtungen nicht weit von 180° abweicht, so wird die Oberflächenspannung in C. G. S. Einheiten bei 0° ausgedrückt :

$$T = 2,2621 \times 9,81 = 22,19$$

und ihre Beziehung zur Temperatur läßt sich durch die Formel darstellen :

$$T = 22,19 (1 - 0,003563 t).$$

Die Beobachtungen mit der Luftblase wurden im Ganzen in der von Quincke *) beschriebenen Weise ausgeführt. Ein

*) Poggendorf's Annalen 139, 1.

viereckiger Glastrog von $2\frac{1}{2}$ Zoll Breite, 3 Zoll Länge und 1 Zoll Tiefe, der aus ebenen und parallelen Glastafeln zusammengesetzt war, wurde horizontal gestellt, mit Heptan gefüllt und die horizontale Lage mit dem Kathetometer bestätigt. Dann tauchte man eine Glastafel einige Millimeter tief in die Flüssigkeit und stellte sie sorgfältig mit der Oberfläche parallel. Mit einem gebogenen Haarröhrchen wurde dann eine Luftblase von 30 MM. Durchmesser unter die Platte geblasen und ihre Tiefe K, sowie die des Punktes, auf welchem ihre Tangentialebene senkrecht stand, k, mit dem Kathetometer bestimmt.

Der Werth in C. G. S. Einheiten der Oberflächenspannung wird durch die Formel gegeben :

$$T = \frac{1}{2} (K - k)^2 gS.$$

In der ersten Reihe von Beobachtungen wurden zehn Werthe für K und k abgelesen :

$$\begin{aligned} K &= 3,622 \text{ MM.} & k &= 1,083, \\ g &= 9,81 \quad " & S \text{ bei } 15^\circ &= 0,6882, \\ T &= 21,80. \end{aligned}$$

In der zweiten Reihe wurden K und k an einer anderen Blase fünfmal abgelesen. Die Temperatur war 10° .

$$\begin{aligned} K &= 3,452 \text{ MM.} & k &= 0,960, \\ S &= 0,6922, \text{ woraus } T = 21,12. \end{aligned}$$

Diese Zahlen stimmen mit den von der Höhe der Flüssigkeiten in der Capillarröhre berechneten sehr gut überein.

Die Art der Messung ist jedoch kaum genau genug, um einen ganz zuverlässigen Werth für den Randwinkel zu liefern. Der letztere ergibt sich aus der Formel :

$$\cos \vartheta = \frac{K^2}{(K - k)^2} - 1.$$

Alle Beobachtungen zusammen genommen ergaben für den Randwinkel des Heptans 167° . Es ist bemerkenswerth, daß das Heptan von *Pinus Sabiniana* unter allen bis jetzt gemessenen Flüssigkeiten die kleinste Oberflächenspannung besitzt.

Da dieselbe bei einer Flüssigkeit gänzlich verschwindet, wenn der kritische Punkt oder die Temperatur, bei welcher die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes eintritt, erreicht wird, so giebt uns der Ausdruck $1 - 0,003563 t$ einen annähernden Werth für den kritischen Punkt des Heptans, unter der Annahme, daß die Capillarität bei höherer Temperatur ebenfalls übereinstimmend mit obiger abnimmt. Der kritische Punkt des Heptans berechnet sich daraus zu 281° .

Ob das Heptan von *Pinus Sabiniana* mit dem bei etwa derselben Temperatur siedenden, aus Petroleum, bituminösem Schiefer u. s. w. erhaltenen identisch ist, ist noch festzustellen. Es erscheint sogar aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich, daß diese Kohlenwasserstoffe isomer sind.

So hat Schorlemmer, welcher mir eine Anzahl organischer Präparate zur Bestimmung gewisser ihrer physikalischen Constanten zur Verfügung gestellt hat, mir im Mai 1874 normales Heptan aus Petroleum geschickt, welches er möglichst von dem bei 90° siedendem Isoheptan befreit hatte. Ich fand, daß es constant zwischen $98,1^{\circ}$ und $99,1^{\circ}$ unter einem Druck von 765 MM. siedet und bei 0° mit Wasser von 4° verglichen das spec. Gewicht 0,7299 hat. Im Mai 1877 gab er mir eine zweite Probe desselben Kohlenwasserstoffs, den er mit besonderer Sorgfalt gereinigt hatte. Ich fand, daß derselbe bei einem Barometerstand von 750,3 MM. zwischen $98,1^{\circ}$ und $98,6^{\circ}$ siedet.

Die Bestimmung seiner Dampfdichte gab folgende Zahlen :

Gewicht des angewandten Kohlenwasserstoffs	150,7 Mgrm.
Volum des Dampfes	91,28 CC.
Temperatur	$99,8^{\circ}$.
Druck	381,3 MM.

Berechnet

Beobachtet

49,9

50,1.

Zwei Bestimmungen seines specifischen Gewichtes, mit Wasser von 4° verglichen, ergaben :

I. 0,7301,

II. 0,7301.

Diese Zahlen stimmen völlig mit den früheren überein, sind aber viel höher, als die des Heptans von *Pinus Sabiniana*, welches das spec. Gewicht 0,70057 hat.

Dagegen hat das letztere genau dasselbe specifische Gewicht, wie das aus Azelaänsäure durch Erhitzen mit Aetzbaryt gewonnene. Dale fand, dafs letzteres bei 98 bis 99° siedet und bei 17,5° das specifische Gewicht 0,6851 hat, und Schorlemmer, welcher denselben Körper in gröfserer Menge darstellte, bestimmte es zu 0,6840 bei 20,5°. Reducirt man diese Beobachtungen vermittelst der schon angegebenen Formel auf 0°, so erhält man :

I. 0,6992,

II. 0,7000.

Sollte das Heptan aus Azelaänsäure mit dem im Petroleum enthaltenen identisch sein, wie diefs Schorlemmer für wahrscheinlich hält, so ist der Unterschied in ihrem specifischen Gewicht gegenwärtig unerklärlich.

Wir sind gegenwärtig in einer gemeinschaftlichen Untersuchung der chemischen Constitution des Heptans von *Pinus Sabiniana* begriffen, durch welche diese Frage wohl weitere Aufklärung erhalten wird.
