

**537. Robert Schiff: Ueber die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte.**

(Eingegangen am 8. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Versuche, welche bisher gemacht wurden, um eine Beziehung zwischen dem Werthe der Capillaritätsconstanten und der Natur und Constitution der Flüssigkeiten aufzudecken, haben kaum zu einem günstigen Resultate geführt.

Meiner Ansicht nach liegt die Ursache dieses Misserfolges darin, dass nicht darauf geachtet wurde, jene Constanten, welche mit der Temperatur sehr veränderlich sind, nur bei für die verschiedenen Substanzen vergleichbaren Temperaturen zu bestimmen.

Dieser Bedingung entspricht wohl nur der Siedepunkt der Flüssigkeiten, weshalb ich mich bemüht habe, eine einfache Methode aufzufinden, welche gestatte, die Capillarascension der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte zu messen.

Bevor ich zur Beschreibung des Verfahrens übergehe, erlaube ich mir einige allgemeine Bemerkungen über die Messung der Capillaritätsconstanten in engen Röhren und besonders über die bisher übliche und, wie mir scheint, nicht genaue Correktion für das vom Meniskus über das Niveau gehobene Flüssigkeitsgewicht vorzuschicken.

Die allgemeine Gleichung für das Gewicht der in einer Röhre vom Radius  $r$  gehobenen Flüssigkeit ist:

$$h \cdot s \cdot q + m = H \cdot \cos \vartheta \cdot \frac{q}{r},$$

worin bedeutet:

$h$  = Höhe der Flüssigkeitssäule,

$s$  = specifisches Gewicht bei  $t^0$ ,

$q$  = Querschnittsfläche der Röhre,

$m$  = Gewicht des Meniskus,

$\vartheta$  = Randwinkel nach der Seite der Flüssigkeit hin,

$H$  = der auf die Flächeneinheit einer Kugeloberfläche vom Radius 1 in Folge der Oberflächenspannung resultirende Druck.

Unter der Annahme  $\vartheta = 0$  und somit, der Meniskus sei eine Halbkugel, gelangt man, nach Subtraktion des Gewichts der Halbkugel vom Radius  $r$ , von dem Gewichte des Cylinders von Höhe  $r$  und unter der Voraussetzung  $\frac{H}{S} = a^2$  (Poisson) zu der einfachen Formel

$$a^2 = r \left( h + \frac{r}{3} \right).$$

Dieselbe wird, wenn  $r = 1$  mm:

$$a^2 = h + \frac{1}{3}.$$

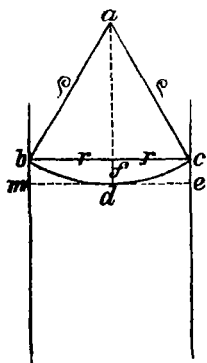
Oder mit Worten: die Poisson'sche Capillaritätsconstante  $a^2$  ist gleich der um ein Drittel des Radius vermehrten Steighöhe, in einer Röhre von 1 mm Radius.

Dieses Correkionsverfahren, welches bisher fast ausschliesslich angewandt wurde, bringt einen nicht ganz unbedeutenden Fehler mit sich, und die Beobachtung Quinke's, dass die Ergebnisse der Versuche mittelst Capillarröhren stets bedeutend geringer sind, als jene, welche man aus der Beobachtung von Blasen herleitet, ist wohl zum grossen Theil auf jene Correktion zurückzuführen.

Schon die Thatsache, dass die Curvature des Meniskus von der Temperatur sehr beeinflusst wird und bei der kritischen Temperatur gleich Null ist, genügt, um das für beliebige Temperaturen angewandte Correkionsverfahren als sehr zweifelhaft erscheinen zu lassen.

Ich habe eine Reihe von Beobachtungen mit vielen Flüssigkeiten und bei verschiedenen Temperaturen angestellt und aus der mittelst Kathetometer gemessenen Höhe den Randwinkel  $\theta$  und den Krümmungsradius  $\rho$  der Meniskuscurve bestimmt und unter Anwendung mehrerer Röhren von 0.2—1.8 mm Durchmesser stets  $\rho$  bedeutend grösser als den Radius des Rohres und  $\theta$  von Null sehr verschieden gefunden. Weiter unten werde ich einige dieser Messungen anführen.

Unter der von der Wirklichkeit wohl nicht sehr entfernten Annahme, die Curve des Meniskus sei irgend ein Kreissegment, lässt sich auf folgende einfache Weise ein Ausdruck für das vom Meniskus gehobene Flüssigkeitsvolum gewinnen.



Sei  $r$  der Radius der Röhre,  $f$  = Höhe des Meniskus,  $\rho$  = der Krümmungsradius desselben, so ist:

$$\text{Volum des Kugelausschnitts abc} = \frac{2\pi\rho^2 f}{3}$$

$$\text{Volum des Kegels abc} = \frac{\pi\rho^2(\rho-f)}{3}, \quad \text{Vol.}$$

$$\text{des Segments bcd} = \frac{2\pi\rho^2 f}{3} - \frac{\pi\rho^2(\rho-f)}{3}$$

$$\text{Volum des Cylinders mecb} = \pi r^2 f,$$

$$\text{Differenz der beiden letzteren} = \pi\rho^2 f - \frac{2\pi}{3}$$

$$+ \frac{\pi\rho^2(\rho-f)}{3}. \quad \text{Hieraus erhält man, indem ma}$$

bedenkt, dass stets  $r < \rho$ ,  $\frac{\pi}{3} (r^2\rho - 2f(\rho^2 - r^2))$ .

Setzt man diesen Werth gleich einem Cylinder von der Basis  $\pi r^2$  und der Höhe  $x$ , so giebt uns diese Gleichung, nach  $x$  aufgelöst, die Grösse an, um welche wir die beobachtete Steighöhe in einem Rohre

mit dem Radius  $r$  zu vermehren haben, um dasselbe für das Volum des Meniskus zu corrigiren

$$\frac{\pi}{3} (r^2 \varrho - 2f(\varrho^2 - r^2)) = \pi r^2 x$$

$$x = \frac{\varrho}{3} - \frac{2f(\varrho^2 - r^2)}{3r^2}.$$

Diese Formel enthält  $r$ , den bekannten Radius der Röhre,  $f$  die leicht zu messende Höhe des Meniskus und  $\varrho$  den Krümmungsradius, welcher leicht zu berechnen ist.

Es ist nämlich:

$$\frac{f}{r} = \operatorname{tg} x$$

$$\varrho = \frac{r}{\cos(90^\circ - 2x)}.$$

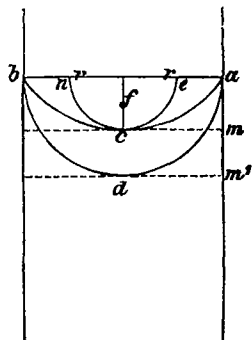
Die hier angegebene Formel für die Correction der Steighöhe ist jedoch für die Praxis immerhin etwas complicirt. Man kann statt ihrer mit Vortheil ein anderes Verfahren anwenden, welches durchaus angenähert genug ist und die dritte Decimale der Constanten noch völlig richtig berechnen lässt. Eine grössere Annäherung wäre hier überhaupt illusorisch.

Bildete der Meniskus eine Halbkugel, so wäre die Correction  $x = \frac{r}{3}$ , es ist dies jedoch niemals der Fall und  $\frac{r}{3}$  ist ein zu grosser Werth; würde man hingegen, wie dies Frankenheim gethan hat,  $x = \frac{f}{3}$  d. h. gleich ein Drittel der wahren Höhe des Meniskus nehmen, so wäre dies ein viel zu kleiner Werth.

Es ist dies leicht aus beiliegender Skizze zu ersehen.

Es sei  $acb$  der Meniskus in Form eines Kreissegments und  $f$  seine Höhe.

Die übliche Correction  $\frac{r}{3}$  wird durch den Halbkreis  $adb$  dargestellt, ist aber offenbar zu gross; die Correction  $\frac{f}{3}$  entspricht auf der Zeichnung dem kleinen Halbkreise  $ecn$  und ist offenbar zu gering. Der richtige Werth liegt stets zwischen jenen beiden Werthen  $\frac{r}{3}$  und  $\frac{f}{3}$ , und habe ich gefunden, dass man keinen nennenswerthen Fehler begeht, wenn man aus denselben das geometrische oder auch das arithmetische Mittel als anzubringende Correction anwendet.



Ist  $h$  die beobachtete,  $hc$  die für den Meniskus corrigirte Steighöhe, so ergibt sich:

$$hc = h + \left( \frac{\frac{r}{3} + \frac{f}{3}}{2} \right).$$

Handelt es sich darum, die Steighöhe von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen zu bestimmen, so liegt es natürlich am nächsten, die Beobachtungen in U-förmigen Röhren mit Schenkeln verschiedener Weite vorzunehmen, und zwar muss der eine Schenkel entweder so weit sein, dass alle Capillarwirkung verschwindet, oder beide eng genug, um das Gesetz der umgekehrten Proportionalität der Durchmesser und Steighöhen in cylindrischen Röhren als richtig annehmen zu können. Nur die letztere Methode ist zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte geeignet.

Es sei in einer U-Röhre

$d$  der Durchmesser der engeren,

$d'$  der Durchmesser der weiteren Röhre,

$h$  die beobachtete Höhendifferenz und

$n$  die Steighöhe in einer Normalröhre von 1 mm Durchmesser, so ergibt sich:

$$n = h \frac{dd'}{d' - d}.$$

Die Höhe  $h$  entsteht aber aus der Differenz der Höhen  $H$  und  $H'$ , um welche die Flüssigkeit in denselben Röhren aufsteigen würde, wenn dieselben unverbunden in die Flüssigkeit tauchten:

$$h = H - H'.$$

Sind  $m$  und  $m'$  die Correktionen für die Menisken, welche den beiden Höhen  $H$  und  $H'$  zukommen würden, so folgt:

$$hc = (H + m) - (H' + m') \text{ oder}$$

$$hc = H - H' + m - m',$$

und setzt man für  $H - H'$  seinen Werth  $h$  ein:

$$hc = h + m - m'.$$

Ist nun:

$r$  = der Radius der engen Röhre,

$f$  = Höhe des Meniskus in derselben,

$R$  = der Radius der weiteren Röhre,

$F$  = Höhe des Meniskus in derselben,

so kann man an Stelle von  $m$  und  $m'$  die oben besprochenen Correktionsglieder setzen und erhält so den Ausdruck zur Berechnung von  $n$ :

$$n = \frac{dd'}{d' - d} \cdot \left( h + \frac{\frac{r}{3} - \frac{R}{3} + \frac{f}{3} - \frac{F}{3}}{2} \right).$$

Die Versuche wurden nun in folgender Weise ausgeführt.

Eine U-Röhre von besonderer Form, wie sie die beigegebene Skizze in natürlicher Grösse zeigt, wurde genau auskalibriert, um sicher zu sein, dass keine Caliberänderungen vorhanden sind, und hierauf durch Abwägen einer Reihe von Quecksilberfäden von genau gemessener Länge die inneren Durchmesser der beiden Röhren bestimmt. Folgendes waren die Resultate der Bestimmungen: (die Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie oben)

In der engen Röhre:

$$r = 0.3383 \text{ mm,}$$

$$d = 0.6766 \text{ mm.}$$

In der weiteren Röhre:

$$r = 0.6519 \text{ mm,}$$

$$d' = 1.3038 \text{ mm,}$$

somit ist

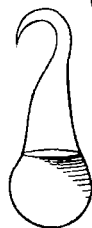
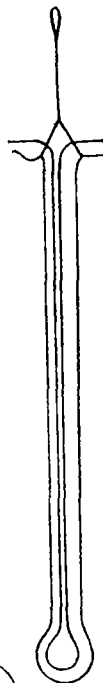
$$\frac{dd'}{d' - d} = 1.4064 = \text{Const.}$$

Bei allen Bestimmungen wurde diese Constante benutzt und die Ausdehnung des Glases, die doch von verschwindend kleinem Einfluss ist, unberücksichtigt gelassen.

Nach Füllung des U-Rohres mit der zu untersuchenden Flüssigkeit wird dieselbe mittelst eines langen Hakens aus dickem Platindraht in einen Glasmantel eingehängt, auf dessen Boden eine kleine Menge derselben Substanz siedet. Um die kleine Röhre ruhig und senkrecht zu erhalten, wird in die untere Rundung derselben ein hohler, mit Quecksilber gefüllter Glashaken (siehe Zeichnung) eingehängt.

Nachdem die Röhre einige Zeit in den Dämpfen der Flüssigkeit verweilt hat und sicher die Siedetemperatur der eingeschlossenen Flüssigkeit angenommen hat, wird mittelst des Kathometers der Höhenunterschied der Menisken und die Höhen der Menisken selbst in den beiden Röhren gemessen. Hieraus lässt sich leicht, wie oben gesagt, die Korrektion für die Menisken, die Constante  $n$ , die Krümmungsradien  $\rho$  und  $\rho'$  und endlich auch die Nebenwinkel  $\vartheta$  und  $\vartheta'$ , oder, wie ich es gethan, ihre Complementary  $\varphi$  und  $\varphi'$  berechnen.

Die Constante  $\frac{1}{2}a^2s = \alpha$  ( $s = \text{spec. Gewicht}$ ) ist die in neuerer Zeit vorzüglich angewandte Capillaritätsconstanten. Ihre Bestimmung



wurde mir durch den Umstand erleichtert, dass ich aus meinen Studien über die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte den Werth von  $s$  für eine ziemlich grosse Anzahl von Flüssigkeiten kenne.

Hier ist noch daran zu erinnern, dass ich als Normalröhre eine Röhre von 1 mm Durchmesser gewählt habe. Meine Constante  $n$  ist somit gleich  $2a^2$  und nach Multiplikation der Steighöhen beim Siedepunkte mit dem specifischen Gewichte bei derselben Temperatur, bezogen auf Wasser von  $4^0$  C., ergibt sich meine Constante  $C = 4\alpha$ .

Vor allen Dingen suchte ich mich der Genauigkeit meiner Methode zu versichern, indem ich die Steighöhe des Wassers bei einer genau bekannten Temperatur maass und die Resultate mit denjenigen Frankenheim's verglich, welche derselbe in folgender Formel ausdrückt:

$$15.336 - 0.02751 t - 0.000014 t^2.$$

Wasser.  $t = 8.9^0$  C.

$$\begin{array}{l} h = 2.156 \text{ cm} \\ 2.156 \text{ »} \\ 2.155 \text{ »} \\ 2.155 \text{ »} \end{array} \quad \begin{array}{l} 2.155 \text{ cm} \\ 2.156 \text{ »} \\ 2.156 \text{ »} \\ 2.155 \text{ »} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} h = 2.156 \text{ cm} \\ 2.156 \text{ »} \\ 2.155 \text{ »} \\ 2.155 \text{ »} \end{array}} \right\} \text{Mittel} = 2.155,$$

nach der Correktion nach Frankenheim für den Meniskus

$$\begin{aligned} hc &= 2.146 \text{ cm} \\ n &= 30.181 \text{ mm} \end{aligned}$$

nach Frankenheim berechnet:

$$n = 30.180 \text{ mm.}$$

Hiernach stimmen also unsere Resultate auf's Beste überein.

Die im Folgenden angewandten Zeichen haben die ihnen bisher beigelegte Bedeutung. Die hauptsächlichsten sind:

- $h$  = beobachtete Steighöhe,
- $hc$  = dieselbe für die Menisken corrigirt,
- $n$  = Steighöhe in einem Rohre von 1 mm Radius =  $2a^2$  (Poisson),
- $f, F$  = Höhen der Menisken,
- $q, q'$  = Krümmungsradien der Menisken,
- $S_t$  = specifisches Gewicht bei  $t^0$ ,
- $C = n s_t = 2a^2 s$ . Quincke's  $\alpha = \frac{C}{4}$ .

Bei allen Flüssigkeiten habe ich die Steighöhen auch bei niederer Temperatur bestimmt. Ich führe nun als Beispiele einige der bisher bestimmten Werthe an.

I. Methylalkohol. 64.2° C. Ba = 755.8<sup>0</sup> mm. Kalt t = 7.3° C.

$$\begin{array}{l} h = 0.861-0.864 \\ \quad 0.866-0.864 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} h = 0.861-0.864 \\ \quad 0.866-0.864 \end{array}} \right\} \text{Mittel} = 0.864 \text{ cm}$$

$$\begin{array}{ll} f = 0.33 & F = 0.56 \text{ mm} \\ \varrho = 0.3384 & \varrho' = 0.6594 \text{ mm} \\ \varphi = 178^{\circ} 34' & \varphi' = 171^{\circ} 20' \\ hc = 0.855 & n = 12.025. \end{array}$$

Beim Siedepunkt. s = 0.7475

$$\begin{array}{l} h = 0.738-0.734 \\ \quad 0.732-0.736 \\ \quad 0.736 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} h = 0.738-0.734 \\ \quad 0.732-0.736 \\ \quad 0.736 \end{array}} \right\} \text{Mittel} = 0.735 \text{ cm}$$

$$\begin{array}{ll} f = 0.28 & F = 0.47 \text{ mm} \\ \varrho = 0.3443 & \varrho' = 0.6878 \text{ mm} \\ \varphi = 170^{\circ} 13' & \varphi' = 160^{\circ} 48' \\ hc = 0.726 & n = 10.215 \end{array}$$

$$C = 7.636.$$

II. Aethylalkohol. 78.0° C. Ba = 755.7 mm. Kalt t = 5.5° C.

$$\begin{array}{l} h = 0.856-0.856-0.856 \text{ cm} \\ f = 0.32 & F' = 0.51 \text{ mm} \\ \varrho = 0.339 & \varrho' = 0.672 \text{ mm} \\ \varphi = 176^{\circ} 49' & \varphi' = 166^{\circ} 4' \\ hc = 0.847 & n = 11.912. \end{array}$$

Beim Siedepunkt. s = 0.7381.

$$\begin{array}{l} h = 0.690-0.690 \\ \quad 0.691-0.690 \text{ cm} \\ f = 0.26 & F = 0.45 \text{ mm} \\ \varrho = 0.350 & \varrho' = 0.681 \text{ mm} \\ \varphi = 165^{\circ} 5' & \varphi' = 159^{\circ} 14' \\ hc = 0.680 & n = 9.564 \end{array}$$

$$C = 7.059.$$

III. Propylalkohol 97—97.1. Ba = 752.2. Kalt t = 5.8° C.

$$\begin{array}{ll} h = 0.894 & 0.894 \text{ cm} \\ f = 0.30 & F = 0.54 \text{ mm} \\ \varrho = 0.3399 & \varrho' = 0.6635 \\ \varphi = 173^{\circ} 8' & \varphi' = 169^{\circ} 16' \\ hc = 0.885 & n = 12.446 \end{array}$$

Beim Siedepunkt.  $s = 0.7365$ .

$$\begin{array}{l}
 h = 0.685-0.689 \\
 \quad 0.687-0.680 \\
 f = 0.22 \\
 e = 0.370 \\
 \varphi = 156^{\circ} 4' \\
 hc = 0.676
 \end{array}
 \left.
 \begin{array}{l}
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \end{array}
 \right\}
 \begin{array}{l}
 \text{Mittel} = 0.685 \text{ cm} \\
 F = 0.46 \text{ mm} \\
 e' = 0.692 \\
 \varphi' = 160^{\circ} 25' \\
 n = 9.507
 \end{array}$$

$C = 7.002$ .

IV. Isopropylalkohol.  $81.1^{\circ} \text{C}$ .  $Ba = 753.4$ . Kalt  $t = 5.3^{\circ} \text{C}$

$$\begin{array}{l}
 h = 0.831-0.831-0.830 \text{ cm} \\
 f = 0.32 \\
 hc = 0.822
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 F = 0.55 \text{ mm} \\
 n = 11.560.
 \end{array}$$

Beim Siedepunkt.  $s = 0.7413$ .

$$\begin{array}{l}
 h = 0.661-0.662-0.660 \text{ cm} \\
 f = 0.27 \\
 hc = 0.653
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 F = 0.45 \\
 n = 9.184
 \end{array}$$

$C = 6.808$ .

Der absoluten Reinheit des Alkohols bin ich nicht ganz sicher  
gebe daher dieses Resultat mit Vorbehalt.

V. Chloroform.  $60.6^{\circ} \text{C}$ .  $Ba = 751.2$ . Kalt  $t = 8.0^{\circ} \text{C}$ .

$$\begin{array}{l}
 h = 0.559-0.560-0.562 \text{ cm} \\
 f = 0.31 \\
 e = 0.3396 \\
 \varphi = 175^{\circ} 0' \\
 hc = 0.551
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 F = 0.55 \text{ mm} \\
 e' = 0.6613 \\
 \varphi' = 170^{\circ} 18' \\
 n = 7.749
 \end{array}$$

Beim Siedepunkt.  $s = 1.4081$ .

$$\begin{array}{l}
 h = 0.470-0.471-0.469 \\
 \quad 0.472-0.471-0.474 \\
 \quad \quad 0.472 \\
 f = 0.26 \\
 e = 0.349 \\
 \varphi = 165^{\circ} 5' \\
 hc = 0.461
 \end{array}
 \left.
 \begin{array}{l}
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \end{array}
 \right\}
 \begin{array}{l}
 \text{Mittel} = 0.471 \\
 F = 0.54 \text{ mm} \\
 e' = 0.664 \\
 \varphi' = 169^{\circ} 16' \\
 n = 6.484
 \end{array}$$

$C = 9.121$ .

VI. Tetrachlorkohlenstoff,  $\text{CCl}_4$ .  $75.2^{\circ} \text{C}$ .  $Ba = 751.4$ .  
Kalt  $t = 7.4^{\circ} \text{C}$ .

$$\begin{array}{l}
 h = 0.521-0.521 \text{ cm} \\
 f = 0.31 \\
 hc = 0.512
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 F = 0.53 \text{ mm} \\
 n = 7.201.
 \end{array}$$



Beim Siedepunkt.  $s = 1.4802$ .

$h = 0.400-0.400-0.402-0.403$  cm

$f = 0.24$   $F = 0.44$  mm

$hc = 0.392$   $n = 5.513$

$C = 8.160$ .

VII. Aethylenchlorid,  $C_2H_4Cl_2$ .  $83.2^{\circ}$  C.  $Ba = 753.4$ .

Kalt  $t = 8.0^{\circ}$  C.

$h = 0.791-0.791-0.790$  cm

$f = 0.31$   $F = 0.52$  mm

$hc = 0.782$   $n = 10.998$ .

Beim Siedepunkt.  $s = 1.1576$ .

$h = 0.605-0.606$

$0.606-0.606$

$f = 0.23$   $F = 0.46$  mm

$hc = 0.597$   $n = 8.396$

$C = 9.719$ .

VIII. Benzol.  $79.8-79.9^{\circ}$  C.  $Ba = 757.3$ . Kalt  $t = 6.7$ .

$h = 1.000-1.000$

$f = 0.28$   $F = 0.54$

$hc = 0.991$   $n = 13.937$

Beim Siedepunkt.  $s = 0.8111$ .

$h = 0.765-0.767-0.770$ , Mittel =  $0.767$  cm

$f = 0.23$   $F = 0.43$  mm

$hc = 0.758$   $n = 10.66$

$C = 8.646$ .

IX. Toluol.  $109.8-109.9^{\circ}$  C.  $Ba = 759.4$ . Kalt  $t = 5.8^{\circ}$  C.

$h = 0.999-0.999$  cm

$f = 0.30$   $F = 0.54$

$hc = 0.990$   $n = 13.923$ .

Beim Siedepunkt.  $s = 0.7780$ .

$h = 0.684-0.686-0.684-0.684$  cm

$f = 0.24$   $F = 0.48$  mm

$hc = 0.675$   $n = 9.493$

$C = 7.383$ .

X. Xylol, fast ausschliesslich ortho-.  $141.1^{\circ}$  C.  $Ba = 756.2$ .

Kalt  $t = 5^{\circ}$  C.

$h = 1.012-1.012-1.010-1.010-1.011$  cm

$f = 0.29$   $F = 0.57$  mm

$hc = 1.001$   $n = 14.078$ .

Beim Siedepunkt.  $s = 0.7559$ .

$$h = 0.638-0.640-0.637-0.641 \text{ cm}$$

$$f = 0.23 \qquad F = 0.52$$

$$hc = 0.630 \qquad n = 8.860$$

$$C = 6.698.$$

XI. Metaxylol, rein.  $139.2^{\circ} \text{ C}$ .  $Ba = 759.7$ . Kalt  $t = 4.0^{\circ} \text{ C}$ .

$$h = 1.010-1.011-1.011 \text{ cm}$$

$$f = 0.30 \qquad F = 0.56 \text{ mm}$$

$$hc = 1.001 \qquad n = 14.073.$$

Beim Siedepunkt.  $s = 0.7571$ .

$$h = 0.636-0.641-0.641-0.642-0.645, \text{ Mittel} = 0.641 \text{ cm}$$

$$f = 0.24 \qquad F = 0.53$$

$$hc = 0.631 \qquad n = 8.874$$

$$C = 6.718.$$

XII. Paraxylol (fast ausschliesslich).  $138.1^{\circ} \text{ C}$ .  $Ba = 761.2$ .

Kalt  $t = 4^{\circ} \text{ C}$ .

$$h = 1.003-1.003 \text{ cm}$$

$$f = 0.30 \qquad F = 0.56 \text{ mm}$$

$$hc = 0.994 \qquad n = 13.980.$$

Beim Siedepunkt.  $s = 0.7543$ .

$$h = 0.637-0.638-0.639 \text{ cm}$$

$$f = 0.23 \qquad F = 0.52$$

$$hc = 0.628 \qquad n = 8.832$$

$$C = 6.662.$$

XIII. Cymol, para-.  $176.2^{\circ} \text{ C}$ .  $Ba = 769.3$ . Kalt  $t = 3.4^{\circ} \text{ C}$ .

$$h = 1.008-1.006-1.006 \text{ cm}$$

$$f = 0.31 \qquad F = 0.57 \text{ mm}$$

$$hc = 0.998 \qquad n = 14.036.$$

Beim Siedepunkt.  $s = 0.7248$ .

$$h = 0.558-0.554-0.558, \text{ Mittel} = 0.557 \text{ cm}$$

$$f = 0.22 \qquad F = 0.49 \text{ mm}$$

$$hc = 0.548 \qquad n = 7.707$$

$$C = 5.586.$$

Die angeführten Beispiele werden genügen, um beurtheilen zu können, in wie weit die beschriebene Methode zur Ausführung der beabsichtigten Messung dienlich ist.

Schliesslich will ich es nicht unterlassen, auf die eigenthümliche Regelmässigkeit aufmerksam zu machen, welche sich aus den wenigen

hier 'angeführten Zahlen für die aromatischen Kohlenwasserstoffe ergibt: Bei niederer Temperatur zeigen alle jene Kohlenwasserstoffe fast genau dieselbe Steighöhe, während beim Siedepunkte ihre Capillaritätsconstanten mit steigendem Molekulargewichte abnehmen.

Es erinnert dies einigermassen an die von F. Krafft <sup>1)</sup> jüngst entdeckte interessante Thatsache, dass die höheren Kohlenwasserstoffe der Fettreihe dicht oberhalb ihres Schmelzpunktes fast genau gleiches specifisches Gewicht haben.

Ich bin jetzt damit beschäftigt, alle mir zugänglichen Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Aether aller Reihen in Betreff ihrer Capillaritätsconstanten, sowohl bei niederer Temperatur, als auch bei ihrem Siedepunkte zu untersuchen.

Modena, December 1882.

### 538. Otto Freiherr von der Pfordten: Notiz zur Reduktion der Wolframverbindungen.

[Aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem vor Kurzem erschienenen fünfzehnten Hefte dieser Berichte <sup>2)</sup> machen die Herren Mauro und Panebianco vorläufige Mittheilungen über »Fluoride und Oxyfluoride des Molybdäns« um ihr »Untersuchungsgebiet vor fremden Eingriffen zu sichern« und veröffentlichen zugleich noch unvollständige Versuche über ähnliche Verbindungen des Wolframs, weil es ihnen scheint, als berühre eine von mir <sup>3)</sup> inzwischen publicirte Mittheilung »zur Reduktion der Molybdänverbindungen« ihr Untersuchungsgebiet, das sie sich in ihren an obiger Stelle citirten Arbeiten vorbehalten haben wollen. Nun findet sich aber in keiner der bisher erschienenen Abhandlungen der HH. Mauro, Danesi und Panebianco eine Angabe, dass sie sich mit Versuchen über die Reduktion von Molybdän- und Wolframverbindungen durch Zink oder Zinn und deren analytischer Verwerthung beschäftigen wollten. Auch aus dem Schlusse ihrer diesen Sommer veröffentlichten Abhandlung <sup>4)</sup> war nicht zu ersehen, dass sie zur Darstellung von Wolframfluoriden ein derartiges Verfahren anzuwenden beabsichtigten; daher

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1711.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2509. (November 1882.)

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1925. (Oktober 1882.)

<sup>4)</sup> Gazzetta chimica italiana 12, 180 (1882).