

## Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 9. November 1884.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Bannow, S. Gabriel, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Kraemer, H. Landolt, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, C. Scheibler, Eug. Sell, Ferd. Tiemann und H. Wichelhaus.

1. Es wird beschlossen, im Jahre 1885 ebenso wie im Vorjahre 3400 Exemplare der »*Berichte*« drucken zu lassen.

2. Die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1885 werden festgestellt. Die erste Sitzung im neuen Jahre soll am 12. Januar 1885 stattfinden.

3. Das Bureau wird beauftragt, der Verlagshandlung Macmillan & Co. in London den Dank des Vorstandes für die Liberalität auszudrücken, mit welcher sie das in der Zeitschrift »*Nature*« erschienene schöne Portrait Dumas' in der für die »*Berichte*« erforderlichen Anzahl von Exemplaren der Gesellschaft kostenfrei zur Verfügung gestellt hat.

4. Die Publications-Commission wird beauftragt, Vorbereitungen für ein möglichst frühzeitiges Erscheinen des Generalregisters über die Jahrgänge XI—XX der »*Berichte*« zu treffen.

5. Es wird beschlossen, die »*Berichte*« gegen das Journal der englischen »*Society of Chemical Industry*« auszutauschen.

6. Hr. C. A. Martius, welcher Vorschläge zur Beschaffung eines neuen Sitzungssaales der Gesellschaft gemacht hat, wird beauftragt, diese Angelegenheit im Namen des Vorstandes weiter zu verfolgen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	Ferd. Tiemann.

---

## Mittheilungen.

### 549. C. Schall: [Die Anziehung gleichartiger Moleküle und das Gravitationsgesetz Newton's.

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

Im Verlauf meiner Untersuchung über die Verdampfungszeiten der Flüssigkeiten und ihrer Beziehung zu deren Verdampfungswärmen und Molekulargewichten hatte ich in der Interpretation meiner Versuche auch die Adhäsion und Cohäsion zu berücksichtigen, deren eigentliches Wesen und Beziehungen zu einander trotz vieler und ausgezeichnete Arbeiten noch immer nicht völlig aufgeklärt sind. Die Chemie, die sich speciell mit den zwischen gleichartigen und ungleichartigen Molekülen waltenden Anziehungskräften zu beschäftigen hat, darf

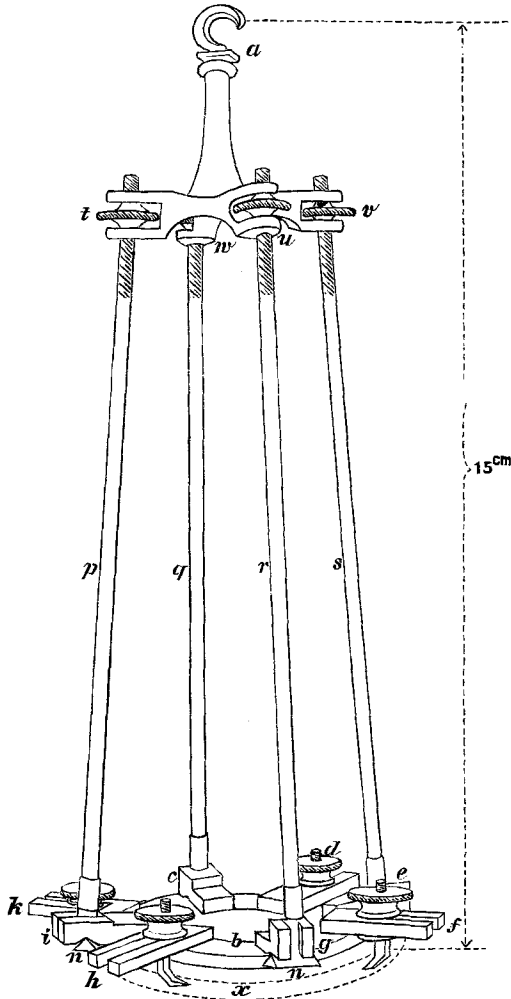
gerade Studien über Cohäsion und Adhäsion als eine ihr mit der Physik zugleich zufallende Aufgabe betrachten (Loth. Meyer, *Mod. Theor. d. Chem.* V. Aufl., S. 388). In letzter Zeit hat Schiff (*Ann. d. Chem.* 223, S. 49) in seiner umfassenden Arbeit über Beziehungen der Steighöhen in Capillaren zu den Molekulargewichten der betreffenden aufsteigenden Flüssigkeiten eine kleine Uebersicht des vor ihm Geleisteten angegeben. Schiff vergleicht verschiedene Flüssigkeiten bei Siedetemperatur mit einander, während Frankenheim der erste ist, welcher genauer bei ein und derselben Substanz die Abnahme der Steighöhe mit wachsender Temperatur bestimmt (Poggen dorff's *Ann.*, Bd. LXXII, S. 177). Diese letzteren Versuche beschloss ich zu wiederholen, aber nicht mit Capillarröhren, sondern mit sogenannten Adhäsionsplatten, welche auf Flüssigkeiten aufgesetzt werden, und bei denen man die zum Abreissen erforderlichen Gewichte bestimmt. Es sind erstens die Capillarröhren wegen der Meniscuscorrection unbequem, zweitens schien es mir, als ob man mit Capillaren aus später anzuführenden Gründen etwas andere Resultate bezüglich der Cohäsionsabnahme bei wachsender Temperatur erhält, als mit Adhäsionsplatten. Uebrigens ist bei der Anwendung von Adhäsionsplatten eine ebenso grosse Genauigkeit der Versuchsergebnisse zu erzielen, wenn nur einige Uebelstände, die ihrem Gebrauche bisher anhafteten, vermieden werden. Soweit mir bekannt, bediente sich Gay-Lussac ihrer zuerst. Schon Bujs-Ballot, der sie ebenfalls gebrauchte, brachte drei Stellschräubchen an, wodurch er die Platten genau horizontal stellen konnte. Nur beging er den Fehler, sie an Fäden aufzuhängen, wodurch ein genaues Horizontaleinstellen sehr schwierig und ein streng in vertikaler Richtung zur Platte erfolgendes Abreissen der letzteren unmöglich wurde, weshalb Frankenheim später sich wieder der Capillaren bediente. Ferner wandten Gay-Lussac und Bujs-Ballot Gewichte zum Abreissen an. Dadurch konnte nicht vermieden werden die Platte in der Nähe des Abreissens unregelmässigen Erschütterungen auszusetzen, wodurch jenes selbst bei wiederholtem Versuche bald früher bald später erfolgte. Im Nachfolgenden gebe ich die Beschreibung des von mir eingeschlagenen Verfahrens und des dazu dienenden Apparates.

#### Beobachtungsmethode.

Zur Anstellung der Versuche stand mir eine Waage zu Gebote, welche noch über  $\frac{1}{100}$  g Belastung sehr deutlich anzeigte. Zur eigentlichen Operation erschienen mir Glasscheiben am dienlichsten, da diese am allerbesten die Beobachtung, ob gleichmässiges oder ungleichmässiges Abreissen stattgefunden hat, erlauben. Zwei Platten wurden benutzt, die eine von der doppelten Oberfläche der andern. Die Bestimmung des

Flächeninhalts geschah vermittelt eines von Homann und Baumann in Bamberg erfundenen von Herrn Corrodi hier verbesserten Apparates bis auf  $\frac{1}{2}$  qmm genau, welche letztere Grösse die Versuchsergebnisse um  $\frac{2}{100}$  pCt. allerhöchstens beeinflussen konnte. Damit die Versuchs-scheibe genau horizontal auf dem Flüssigkeitsspiegel aufliege und das Abreissen in der dazu vertikalen Richtung erfolge, musste ich mir eine Vorrichtung ähnlich der von Bujs-Ballot ersinnen, welche von dem Mechaniker Herrn Meyer hier sehr zweckmässig ausgeführt wurde. Dieselbe ist auf der beigegebenen Tafel nahezu in natürlicher Grösse

Fig. I.



gezeichnet und konnte vermittelt des Hakens *a* (Fig. I) an einen feinen, versilberten Kupferdraht aufgehängt und in Verbindung mit

der Waage, wie Fig. III zeigt, gebracht werden. Das Wesentliche an dem kleinen Apparate ist ein Metallring *b* (Fig. II), auf welchem sich acht längliche Metallstückchen aufgeschraubt befinden (*c, d, e, f, g, h, i, k*).

Fig. II.

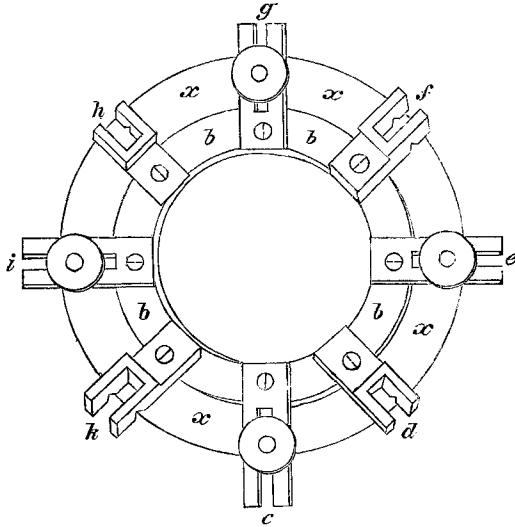


Fig. III.

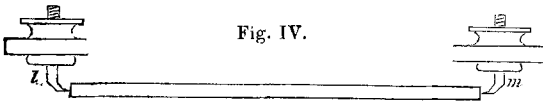
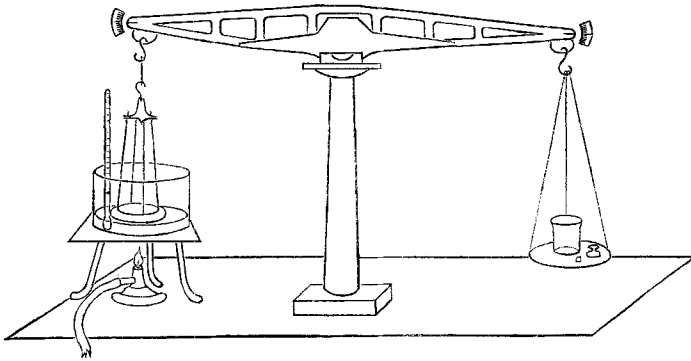


Fig. IV.

Fig. V.

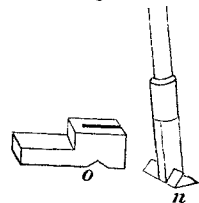


Fig. VI.



Fig. VII.

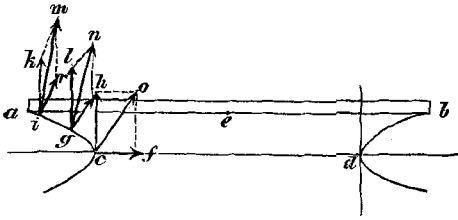
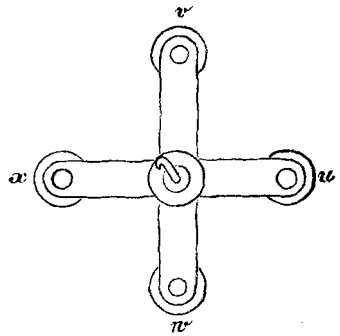


Fig. VIII.



Vier davon, nämlich *c*, *e*, *g*, *i* haben Schlitz, in welchen mit Haken versehene Schraubchen sich auf und nieder schieben lassen, und ausserdem an jeder beliebigen Stelle des Schlitzes festzuschrauben sind. Dieselben dienen dazu, mittelst ihrer Haken *l* und *m* die Glasplatten an den Seiten festzuhalten (siehe Fig. IV). Jene Haken werden beim Abreissen von der Flüssigkeit nicht berührt. Durch dieselben wird es möglich mittelst der Laufschrägen Platten von variabler Grösse einzuspannen. Die Einrichtung der vier anderen Metallstückchen *d*, *f*, *h*, *k* zeigt Fig. II und V. Zweck derselben ist vier Stäbe unter möglichst freier Bewegung derselben festzuhalten. An den Stäben sind behufs dessen kleine Metallprismen (*n* Fig. I u. V) vorhanden, welche ähnlich den Schneiden eines Waagebalkens auf Lagern (*o* Fig. V) spielen. Am entgegengesetzten Ende der vier Stäbe *p*, *q*, *r*, *s* (Fig. I) befinden sich Schraubengewinde. Vermittelst der in Lagern leicht beweglichen Schrauben *t*, *u*, *v*, *w* (Fig. I) lassen sich die Stäbe und damit der Metallring *b*, sowie die daran befestigte Glasplatte *x* auf und abwärts bewegen und letztere in genau horizontale Lage bringen. Das Einstellen auf diese Lage geschah folgendermaassen. Der Apparat mit der Glasplatte wurde auf der Waage genau in's Gleichgewicht gebracht und dann arretirt. Alsdann brachte man das für die betreffende Flüssigkeit bestimmte Gefäss unter die Glasplatte, löste die Arretirung und gab vorsichtig Flüssigkeit zu, bis die Glasplatte den Spiegel derselben eben berührte. Dabei wurde jene regelmässig mit plötzlichem Ruck bis zur Hälfte ihrer Dicke in die Flüssigkeit hineingezogen. Arretirt man alsdann vorsichtig, so hebt sich die Scheibe<sup>1)</sup> langsam mit der daran hängenden Substanz. Erfolgt alsdann das Abreissen, so bildet, im Fall die Platte genau horizontal auflag, die sich loslösende Flüssigkeit einen Ring, der sich

<sup>1)</sup> Nach Einfüllung der Versuchssubstanz muss die Waage genau auf den Nullpunkt einspielen.

gleichmässig und momentan von der Peripherie aus zum Mittelpunkt zusammenzieht. Im entgegengesetzten Falle trennte sich die Scheibe zuerst an irgend einem Punkte ihrer Peripherie von der Flüssigkeit.

Es ward nun so oft arretirt und während dem die Lage der Scheibe durch Auf- und Niederschrauben der vier Metallstäbe ( $p, q, r, s$ ) verändert, bis bei aufgehobener Arretirung das geschilderte Phänomen des richtigen Abreissens mit voller Schärfe eintrat. Fig. III zeigt die schematische Anordnung für die Beobachtung. Auf der Waagschale rechts befindet sich ein, ein für allemal genau gewogenes, Becherglas. Dieses ist bestimmt, reinen, ausgeglühten, feinkörnigen Flusssand aufzunehmen, welcher in ganz gleichmässigen, nicht allzu feinem Strahle so lange hereinfallen gelassen wird, bis die Platte eben sich loszulösen beginnt. Dass ich Sand zur Bestimmung des Abreissgewichts genommen, hat folgende Gründe. Erstens veranlasst der fallende Sand keine unregelmässigen Erschütterungen, wie sie das Auflegen von Gewichten bewirkt. Bei einiger Uebung kann man ferner während der Sandzufuhr die Platte genau im Auge behalten und sowie die Loslösung der Flüssigkeit von den Rändern beginnt (was gut zu sehen ist) den Sandzufluss unterbrechen. Endlich ist es nicht schwer, das Hineinbringen des Sandes bei jedem Versuch in demselben gleichmässigen, dünnen Strahle vor sich gehen zu lassen, was für Erlangung genauer Resultate wesentlich ist. Da der Sand im Becherglas genau gewogen wird, so liess sich an Stelle desselben auch keine Flüssigkeit setzen, weil diese doch immer mehr oder weniger verdunsten oder sich sonst verändern würde. Das Ausfliessenlassen des Sandes geschieht mittelst einer vorn röhrenförmigen Metallrinne, oder eines zweckmässig gebogenen Kartenblattes. Man könnte schliesslich auch den Sanduhren ähnlich eingerichtete Apparate verwenden, allein meine Versuche ergaben schon in der eben beschriebenen Form ganz zufriedenstellende Resultate. So erhielt ich bei einer Substanz als Abreissgewichte direkt hintereinander die Zahlen 4.63, 4.64 und 4.64 in Grammen. Die Abweichung beträgt weniger als  $\frac{1}{4}$  pCt.

#### Fehler der Versuchsmethode.

Durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten entsteht kein Fehler, da die an der Glasscheibe adhärende Flüssigkeit nicht etwa bei  $cd$  (siehe Fig. VI auf S. 2558), sondern bei  $ab$  zerreisst, indem die beiden Flüssigkeitsränder  $ac$  und  $bd$  an  $ab$  hin nach dem Mittelpunkt  $e$  zusammenlaufen (Fig. VII auf S. 2559). Bedenkt man, dass die Oberflächenspannung in den Punkten  $c$  und  $d$  lothrecht zum Berührungspunkte der Tangentialebene, d. h. in der Richtung  $cd$  und  $dc$  wirkt, dass ferner das Abreissgewicht in der Vertikalen dazu zieht, ferner bei  $a$  und  $b$  Ober-

flächenspannung und Abreissgewicht in gleicher Richtung wirken, ihre Kraft sich also summirt, so wird es erklärlich, warum die Cohäsion der Flüssigkeit zuerst bei  $a$  und  $b$  überwunden wird. Die in der Richtung  $cf, gh, ir$  von den Berührungspunkten  $c, g, i$  aus, senkrecht zu den durch die letzteren gehenden Tangentialebenen wirkende Oberflächenspannung, sowie die in den Richtungen  $ch, gl, ik$  wirkende Zugkraft der Abreissgewichte, bilden die Resultirenden  $co, gn, im$ . Letztere bei  $i$  angreifende ist die grösste. Daher das Auseinanderreissen der Flüssigkeitstheilchen zuerst am Rande der Platte vor sich gehen muss. Da die Richtung der erwähnten Kräftepaare stets dieselbe bleibt, so erfolgt das Abreissen von beiden Seiten aus parallel  $ae$  und  $be$  nach  $e$  hin. Wie schon Gay-Lussac erwähnt, zeigt das Benetzbleiben der Adhäsionsplatte, dass wirklich die Cohäsion bei dem Vorgange des Abreissens überwunden wurde.

Dass dieser letztere noch innerhalb der Wirkungssphäre der Adhäsion der Scheibe zur Flüssigkeit fällt, ist fast gewiss. Es wird nun angenommen, dass, wo ein fester Körper einen flüssigen anzieht, innerhalb einer gewissen Anziehungssphäre eine (mit der Entfernung vom festen Körper abnehmende) Verdichtung der Flüssigkeit, also eine Zunahme der Cohäsion stattfindet. Bei einem Vergleich der Cohäsion verschiedener Flüssigkeiten wird man nur annähernde Resultate erhalten können, da die Adhäsion der Flüssigkeiten zum Glase eine verschiedene ist und die Cohäsion vermehrt oder vermindert. Bei den nachfolgenden Versuchen aber, wo die Abnahme der Cohäsion bei ein und derselben Substanz durch die Wärme gemessen wird, wirkt die Adhäsion nicht störend auf die Versuchsergebnisse, denn aus dem Nachfolgenden wird sich ergeben, dass Cohäsion und Adhäsion nach demselben Gesetz abnehmen.

Beim Operiren innerhalb Temperaturen von  $0-70^{\circ}$  C. ist die Ausdehnung des Glases zu vernachlässigen.

#### Abnahme der Cohäsion mit Abnahme der Temperatur.

Die Versuche wurden mit einer Scheibe von 18.795 qcm Oberfläche ausgeführt. Die Ausmessung derselben war bis auf weniger als  $\frac{1}{2}$  qmm genau. Das Gefäss mit einer ziemlich bedeutenden Menge reiner Versuchsfüssigkeit stand auf einem Eisenblech, welches durch eine ganz kleine Flamme erwärmt wurde, so dass die Temperatur während 1—2 Minuten constant blieb. Bei Beginn der Belastung, wie im Moment des Abreissens wurde die Temperatur an einem geprüften in der Flüssigkeit befindlichen Thermometer abgelesen. Kamen bedeutende Abweichungen an Stelle vollständiger Gleichheit vor, so wurde das Mittel genommen. Möglichste Sorgfalt verwandte ich auf die Bestimmung der specifischen Gewichte. Dazu benutzte ich Ballons

aus dünnem Glase, mit langem, engem, mit Marke versehenem Halse. Ich richtete es nach Kopp so ein, dass bei dem beabsichtigten Wärmegrad die im Ballon enthaltene Verbindung denselben bis zur Marke füllte. Dann wurde der Hals verschlossen, erkalten gelassen und gewogen. Da der Ballon 30—40 g Substanz fasste, so hatte schon eine Abnahme der Temperatur um  $\frac{1}{10}^{\circ}$  C. eine bedeutende Gewichtsabnahme desselben zur Folge. Auf diese Weise musste das den verschiedenen Wärmegraden entsprechende Verhältniss der specifischen Gewichte möglichst genau erhalten werden. Als Erwärmungsapparat diente ein grosses, mit Wasser gefülltes Glasgefäss, in dem von unten her beliebig warmes Wasser eingeführt werden konnte. Um sicher zu sein, dass die vom Thermometer angegebene Temperatur auch wirklich diejenige der im Ballon befindlichen Substanz war, brachte ich folgende Vorrichtung an. Neben dem zur eigentlichen Bestimmung verwandten Ballon befand sich ein zweiter genau gleich grosser, ebenfalls mit Versuchssubstanz gefüllter, in dessen Mitte die Kugel eines in  $\frac{1}{10}$  Grade getheilten Thermometers eingeführt war. Ich prüfte dasselbe vorher durch Verificirung des Nullpunktes, sowie Siedepunktbestimmung mit reinem Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und Vergleichung der erhaltenen Angaben mit denen Regnault's und Kopp's. Die Erwärmung der Versuchssubstanz wurde so langsam ausgeführt, dass in einem bestimmten Moment sowohl das im Wasser, wie das in der Versuchsflüssigkeit steckende Thermometer genau die beabsichtigte Temperatur anzeigten. Leider konnte ich aus leicht einzusehenden Gründen die von Adricenz zur genauen Einhaltung eines bestimmten Wärmegrades verwendeten Dampfbäder nicht benutzen (diese Berichte VI, S. 222). Wo schon Ermittlungen der specifischen Gewichte von Kopp oder Schiff zu erlangen waren, sind eigene Bestimmungen ausgefallen.

Ich hatte schon angeführt, dass die unter der Glasplatte befindliche Flüssigkeit nur sehr langsam angewärmt wurde. Ich war so ziemlich sicher, dass auch die Glasplatte den beabsichtigten Wärmegrad annehmen konnte. Um das Beschlagen der über der Platte befindlichen kälteren Metalltheile mit Flüssigkeit zu verhindern, welches in einzelnen Fällen bei Temperaturen über  $40^{\circ}$  erfolgte, wurden jene Metalltheile vorher etwas erhitzt. Die Abreissgewichte bestimmte ich von 10 zu 10 Grad innerhalb eines Temperaturintervalls von 30 bis  $60^{\circ}$  C.

Nach dem Gravitationsgesetz Newton's muss die gegenseitige Anziehung zweier Moleküle abhängen von ihrer Masse und umgekehrt proportional sein dem Quadrat der Entfernung ihrer Mittelpunkte von einander. Nun wird aber ein in einer Flüssigkeit befindliches Molekül nicht nur von einem andern, sondern von allen rings um dasselbe befindlichen Molekülen angezogen. Wenn wir uns die Grösse der an-



ziehenden Kraft zwischen zwei einzelnen Molekülen durch das Quadrat einer Linie zwischen den Mittelpunkten derselben vorstellen, so müssen wir jene anziehende Kraft in dem Falle, wo sich ein Molekül in einer Flüssigkeit befindet, als das Quadrat des Raumes darstellen, welcher ein Molekül von allen übrigen trennt. Die Grösse jenes Raumes bei verschiedenen Wärmegraden ist aber umgekehrt proportional den jenen entsprechenden specifischen Gewichten. Da nun dem wachsenden Raum die abnehmende Cohäsion und das abnehmende specifische Gewicht entsprechen, so folgt aus Allem, dass die Cohäsion bei Erwärmung einer Flüssigkeit abnimmt direkt proportional dem Quadrate der specifischen Gewichte.

Die unter der Scheibe *a b* befindliche Flüssigkeitsmasse *a b d c* verringert mit der Vergrößerung des um ein Molekül befindlichen Raumes durch Erwärmung auch ihre Dichtigkeit. Aber nur die Flächenausdehnung parallel der Ebene der Scheibenoberfläche führt einen Theil der Moleküle und damit der anziehenden Masse aus dem Bereich der Scheibe. Nun ist die Ausdehnung in der Fläche gleich der  $\frac{2}{3}$  Potenz der cubischen. Letztere d. h. die cubische ist umgekehrt proportional den specifischen Gewichten, folglich die Flächenausdehnung in demselben Sinne proportional der  $\frac{2}{3}$  Potenz der specifischen Gewichte. In diesem Sinne nimmt also die Flächenausdehnung zu, die Dichtigkeit der Masse aber, resp. die Anzahl der Moleküle unter der Scheibe und die dieser proportionale Cohäsion ab, daher denn letztere sich verringert im geraden Verhältniss der  $\frac{2}{3}$  Potenz der specifischen Gewichte. Wir haben also, wenn *s* und *s'* die specifischen Gewichte, *G* und *G'* die Abreissgewichte bei bestimmten Wärmegraden vorstellen:

$$G = G' \left( \frac{s}{s'} \right)^2 \left( \frac{s}{s'} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Nach dieser Formel sind die in den nachfolgenden Versuchen unter der Rubrik: berechnet, stehenden Zahlen gefunden worden. Sämmtliche untersuchten Verbindungen standen mir im reinsten Zustande zur Verfügung.

### I. Wasser.

Versuchstemp.	Spec. Gew.	Abreissgewicht		
		Berechnet	Gefunden	
23.5° C.	0.9976 (Kopp)	—	18.56 g	} Mittel = 18.575 g
—	—	—	18.59 »	
36.1 »	0.9939	18.39 g	18.31 »	
46.5 »	0.9899	18.15 »	18.18 »	
53 »	0.9870	18.05 »	17.97 »	

## II. Benzol.

Versuchstemp <sup>eratur</sup>	Spec. Gew.	Abreissgewicht	
		Berechnet	Gefunden
13.8° C.	0.8845 (Kopp)	—	11.18 g
20 »	0.8779	10.96 g	10.96 und 10.96 g
30 »	0.8673	10.61 »	10.55, 10.67 und 10.65 g
40 »	0.8566	10.26 »	10.24, 10.31 und 10.18 »

## III. Aethylacetat.

25 »	0.8810 (Kopp)	—	10 g und 10 g
37 »	0.8665	9.567 g	9.57 g
45.5 »	0.8551	9.235 »	9.18 »
54.5 »	0.8447	8.94 »	8.82 »

## IV. Chlorbenzol.

25.2 »	1.1046 (Schall)	—	12.97 g
30.5 »	1.0989	12.80 g	12.81 »
48.2 »	1.08558	12.40 »	12.44 »
55.4 »	1.0724	12.01 »	12.015 »

## V. Anilin.

13.8 »	1.0251 (Kopp)	—	14.85 g
20 »	1.0195	14.64 g	14.60 »
30 »	1.0112	14.31 »	14.37 »
40 »	1.0025	13.89 »	13.86 »
50 »	0.9937	13.67 »	13.58 »
60 »	0.9850	13.35 »	13.32 und 13.37 g
70 »	0.9763	13.04 »	12.99 und 12.95 »

Es ist ersichtlich, dass in den angeführten Beobachtungsreihen die gefundenen mit den berechneten Zahlen bei Benzol, Anilin und Chlorbenzol sehr gut übereinstimmen. Bei Wasser und Aethylacetat sind die gefundenen Zahlen bei höherer Temperatur um ein Geringes zu klein. Es ergibt sich Folgendes: 1) Die Moleküle einer Flüssigkeit ziehen sich mit einer Kraft an, welche abnimmt proportional ihrer Anzahl und umgekehrt proportional dem Quadrate des Raumes, welchen sie einnehmen, oder die Cohäsion gleichartiger Moleküle nimmt ab direkt proportional dem Quadrate der spezifischen Gewichte und proportional ihrer Masse.

Prüfen wir nun, ob dieses Gesetz in voller Strenge gültig ist, indem wir mit zwei verschiedenen genau ausgemessenen Scheiben bei ganz verschiedenen Temperaturen für ein und dieselbe Flüssigkeit die Cohäsion bestimmen und dann aus irgend einer der Bestimmungen die andere berechnen. Dabei ist eine kleine Correction wegen des benetzten Randes der Scheiben auszuführen. Das Verhältniss der Fläche

desselben wird ein anderes sein als das der Oberflächen bei zwei verschieden grossen Scheiben. Dies lässt sich jedoch leicht in Rechnung ziehen. Seien O und O' die Oberflächen, p und p' die Peripherien, d und d' die Dicke des Scheibenrandes, so ist das Verhältniss der gesamten von Flüssigkeit benetzten Flächen  $O' + p'd'$ . Von den zwei zu nachstehenden Versuchen benutzten Scheiben betrug die Oberfläche der kleineren (No. I) 18,905 qcm, Randdicke 0.2 cm, daraus Volumen des Randes 3.08 qcm, Gesamtoberfläche 21,985 qcm; bei der grösseren Scheibe (No. II) Oberfläche 36,795 qcm, Randdicke 0.2 cm, daraus Gesamtoberfläche 41,155 qcm.

		Cohäsion gefunden		Berechnet für Scheibe II bei gleichem t	
<b>Alkohol</b>					
Scheibe I:	t = 25.3° C., s = 0.7882	4.90 g		9.15 g	
» II:	t = 23.4° C., s = 0.7899	9.17 g, auf t = 25.3° C. reducirt		9.12 g	
<b>Isobutylalkohol</b>					
Scheibe I:	t = 26.15° C., s = 0.79888	4.95 g	Mittel = 4.99 g	9.377 g	
» II:	t = 52.2° C., s = 0.77844	5.04 g			
		8.67 g			
		8.86 g	Mittel = 8.72 g, auf t = 26.15° C. reducirt	9.345 g	
		8.56 g			
		8.79 g			
<b>Isoamylalkohol</b>					
Scheibe I:	t = 26.1° C., s = 0.8063	5.11 g		9.59 g	
» II:	t = 66° C., s = 0.7729	5.13 g	Mittel = 5.13 g		
		5.15 g			
		8.50 g	Mittel = 8.56 g, auf t = 26.1° C. reducirt	9.5885 g	
		8.62 g			
<b>Benzol</b>					
Scheibe I:	t = 25.7° C., s = 0.8719	5.77 g		11.00 g	
» II:	t = 13.8° C., s = 0.8845	5.77 g	Mittel = 5.773 g		
		5.78 g			
		11.21 g	Mittel = 11.18 g, auf t = 25.7° C. reducirt	10.76 g	
		11.14 g			

Berechnet für Scheibe II  
bei gleichem t

Cohäsion gefunden

Toluol

Scheibe I: t = 26° C., s = 0.8617	5.68 g		
	5.69	Mittel = 5.69 g	10.65 g
	5.69		
» II: t = 34.5° C., s = 0.85098	10.46 g	Mittel = 10.54 g, auf t = 26° C. reducirt	10.89 g
	10.62		

Chlorbenzol

Scheibe I: t = 25.7° C., s = 1.10452	6.99 g		
	7	Mittel = 7.01 g	13.12 g
	7.05		
» II: t = 52.3° C., s = 1.0703	12 g, auf t = 25.7° C. reducirt		13.05 g

Anilin

Scheibe I: t = 25.7° C., s = 1.0131	7.68 g		
	7.69	Mittel = 7.69 g	14.39 g
	7.69		
» II: t = 100.9° C., s = 0.9484	12.28 g	Mittel = 12.12 g, auf t = 25.7° C. reducirt	14.45 g
	11.95		

Nitrobenzol

Scheibe I: t = 25.54° C., s = 1.1740	8.47 g		
	8.36	Mittel = 8.37 g	15.66 g
	8.29		
» II: t = 116.2° C., s = 1.0851	13.13 g, auf t = 25.54° C. reducirt		15.00 g

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich die Richtigkeit des oben nachgewiesenen Gesetzes. Als eine Art Beweis, dass die für die Cohäsion gefundenen Zahlen in ihrem Verhältnisse zu den anderen für die gleiche Flüssigkeit gefundenen Zahlen richtig sind, kann es gelten, dass man, ebenso wie Schiff aus der Abnahme der Steighöhen, so hier aus der Gravitationsabnahme die kritische Temperatur annähernd zu berechnen vermag. So z. B. fand sich die Cohäsion beim Essigäther für  $25.2^{\circ}$  C. und 0.8810 spec. Gew. zu 10 g; für  $74.3^{\circ}$  C. und 0.8172 spec. Gew. (Kopp) berechnet sie sich zu 8.183 g. Die mittlere Cohäsionsabnahme für  $1^{\circ}$  C. beträgt für den Intervall von  $49.8^{\circ}$  C. 0.03925 g. Daraus ergibt sich, wenn man annimmt, dass bei der kritischen Temperatur die Cohäsion = 0 ist, diese Temperatur selbst zu  $253 + 25.2 = 278.2^{\circ}$  C. Schiff berechnet  $275^{\circ}$ , während Pawlowski  $256.5^{\circ}$  C. in Wirklichkeit fand. Die berechnete Temperatur wird darum zu hoch ausfallen, weil gegen den kritischen Punkt hin die Cohäsionsabnahme sehr bedeutend wächst. (Dies involvirt auch ein bedeutendes Sinken des specifischen Gewichtes und Steigen des Ausdehnungscoefficienten, wie es bezüglich des letzteren von Thilorier zuerst bei der flüssigen Kohlensäure nachgewiesen wurde.) Die mittlere Cohäsionsabnahme für  $1^{\circ}$  C. ist daher bei dem besonderen Falle des Essigäthers zu niedrig gefunden worden.

Die in den zuletzt aufgeführten Beobachtungen angegebenen höheren Temperaturen sind sammt und sonders die Kochpunkte der betreffenden Substanzen bei 50 mm Quecksilberdruck und der verdienstlichen Arbeit von G. Kahlbaum (diese Berichte XVII, 1259) entnommen. Dasselbst sind auch die Kochpunkte für höhere Drucke angegeben und wir können leicht die Cohäsion für die nur durch geringe Temperaturintervalle charakterisirten Kochpunkte ausrechnen. Wären z. B. für den Druck  $x$  bei Kochtemperatur die specifischen Gewichte 2 und 1, so wäre das Verhältniss der Cohäsion oder Gravitation = 4 : 1, bliebe das Verhältniss der Cohäsion für den Kochpunkt unter höherem Druck ungeändert, so wäre dies auch bezüglich der specifischen Gewichte sowie der Ausdehnung der Fall. Der Arbeit Kahlbaum's entnahm ich nun die 10, 15, 20, 25, 50, 75 mm Quecksilberdruck entsprechenden Kochpunkte, den dilatometrischen Messungen Kopp's die denselben entsprechende Ausdehnung und specifischen Gewichte der Versuchssubstanzen. In der nachfolgenden Tabelle sind zuerst Amylalkohol und Benzol verglichen, wobei das specifische Gewicht des ersteren im Vergleiche zu letzterem = 1 gesetzt ist. Daneben befindet sich das Verhältniss der Ausdehnung für gleiche Temperatur.

Substanz	Kochpunkt	Druck	Spec. Gewicht	Verhältniss des spec. Gewichts, der Cohäsion und Ausdehnung	Temperatur	Ausdehnung
	Grad C.					
Isoamyl- alkohol	41.2	10	0.7931	1	0	1
	47.4	15	0.7883	1	10	1
	51.8	20	0.7847	1	20	1
	55.5	25	0.7818	1	30	1
	66.0	50	0.7736	1	40	1
	71.5	75	0.7689	1	50	1
	130.5	760	0.7154	1	60	1
	—	—	—	—	70	1
	—	—	—	—	80	1
Benzol	1.3	10	0.8977	1.1319	0	1.0000
	3.3	15	0.8956	1.1361	10	1.0022
	5.1	20	0.8937	1.1389	20	1.0048
	6.4	25	0.8923	1.1413	30	1.0075
	13.8	50	0.8845	1.1433	40	1.0104
	20.1	75	0.8778	1.1416	50	1.0133
	80.1	760	0.8111	1.1337	60	1.0163
	—	—	—	—	70	1.0192
	—	—	—	—	80	1.0219
Ameisensäure	15.8	10	1.2036	1	—	—
	17.9	15	1.2012	1	—	—
	19.9	20	1.1988	1	—	—
	22.0	25	1.1961	1	—	—
	30.7	50	1.1856	1	—	—
	37.7	75	1.1772	1	—	—
	105.3	760	1.0932	1	—	—
Propionsäure	46.5	10	0.9653	0.8020	—	—
	51.6	15	0.9599	0.7991	—	—
	55.4	20	0.9522	0.7943	—	—

Substanz	Kochpunkt Grad C.	Druck mm	Specificsches Gewicht	Verhältniss der Cohäsion
Propionsäure	59.0	25	0.9456	0.7906
	71.6	50	0.9387	0.7917
	77.2	75	0.9329	0.7924
	141.8	760	0.8608	0.7874
Buttersäure	63.4	10	0.9239	0.7676
	68.7	15	0.9185	0.7646
	73.0	20	0.9141	0.7625
	76.9	25	0.9101	0.7609
	90.3	50	0.8963	0.7569
	97.1	75	0.8891	0.7553
	157.0	760	0.8161	0.7465
Isovaleriansäure	70.9	10	0.8880	0.7377
	78.5	15	0.8805	0.7330
	83.6	20	0.8759	0.7308
	88.4	25	0.8713	0.7284
	100.7	50	0.8596	0.7250
	105.3	75	0.8550	0.7263
	176.3	760	0.7914	0.7239

Substanz	Kochpunkt Grad C.	Druck mm	Ausdehnung	Verhältniss der Cohäsion
Isoamylisovaleriat	71.0	10	1.0764	1
	80.2	15	1.0871	1
	86.6	20	1.0948	1
	91.0	25	1.10045	1
	102.8	50	1.1153	1
	110.9	75	1.1260	1
	189.1	760	1.2500	1

Substanz	Kochpunkt Grad C.	Druck mm	Ausdehnung	Verhältniss der Cohäsion
Isoamylbenzoat	124.8	10	1.1170	1.0377
	131.6	15	1.1241	1.0340
	138.4	20	1.1316	1.0336
	144.8	25	1.1386	1.0346
	165.8	50	1.1629	1.0426
	174.7	75	1.1733	1.0421
	262.2	760	1.2881	1.0304
Aethyloxalat	83.9	10	1.0984	1
	91.6	15	1.10866	1
	96.5	20	1.11527	1
	100.8	25	1.1211	1
	113.2	50	1.1387	1
	118.6	75	1.1465	1
	185.3	760	1.2568	1
Essigsäureanhydrid	39.9	10	1.0449	0.9513
	44.5	15	1.0506	0.9477
	49.2	20	1.0564	0.9472
	52.4	25	1.0604	0.9459
	66.4	50	1.0783	0.9469
	75.3	75	1.0901	0.9508
	137.9	760	1.1822	0.9406
Benzaldehyd	64.3	10	1.0592	1
	69.4	15	1.0640	1
	73.4	20	1.0678	1
	77.1	25	1.0713	1
	88.5	50	1.0822	1
	94.8	75	1.0887	1
	186.0	760	1.1896	1
Cuminol	103.5	10	1.0933	1.0322
	112.3	15	1.1023	1.0359
	117.9	20	1.1080	1.0376
	122.5	25	1.1129	1.0388
	137.8	50	1.1294	1.0435
	145.9	75	1.1384	1.0456
	237.0	760	1.2507	1.0578



Man ersieht aus den angeführten Beispielen, dass das Verhältniss der specifischen Gewichte resp. der Ausdehnung und Cohäsion beim Kochpunkt unter verschiedenen Drucken nahe dasselbe bleibt, namentlich gilt dies für naheliegende Kochpunkte und Drucke. Dabei ist zu beachten, dass die verzeichneten specifischen Gewichte den Temperaturen für gewöhnlichen Druck entsprechen. Unter vermindertem Druck, wie er den betreffenden Kochpunkten zukommt, würden sie niedriger ausfallen müssen, da die Flüssigkeiten ihr Volumen durch Druck verändern. Die Differenz der Cohäsion zweier Flüssigkeiten wächst daher nach dem Siedepunkt hin und zwar um so mehr, je stärker die Ausdehnung derselben. Auch ist es bekanntlich schwer, den Kochpunkt bei vermindertem Druck genau zu bestimmen, so dass auch die angegebene Ausdehnung, mit der wirklichen verglichen, nur näherungsweise richtig erscheint.

Interessant ist es, dass man von zwei Flüssigkeiten, sobald deren Ausdehnung bis zum Kochpunkte, sowie dieser selbst bei irgend einem aber gleichen Druck bestimmt sind, aus dem Kochpunkt der einen bei irgend einem naheliegenden Druck den der andern für gleichen Druck annähernd berechnen kann. Nimmt man für Benzol und Amylalkohol das Cohäsionsverhältniss 1.1337 : 1 an, so entspricht dem Kochpunkt des letzteren bei 15 mm Druck =  $47.4^{\circ}$  C (Kahlbaum) der des Benzols von  $5^{\circ}$  C. Ist nämlich das specifische Gewicht des Amylalkohols bei  $47.4^{\circ}$  C. = 0.7883, so ergibt sich aus dem angeführten Cohäsionsverhältniss dasselbe für Benzol = 0.8937 und die zugehörige Temperatur findet man in den bekannten Tabellen Kopp's =  $5^{\circ}$  C. Nach den Versuchen G. Kahlbaum's beträgt bei 15 mm Druck der Kochpunkt für Benzol  $3.3^{\circ}$  C.

Des Weiteren habe ich versucht aus den Abreissgewichten verschiedener Flüssigkeiten, gefunden bei ihrem Kochpunkt unter 50 mm Druck das Cohäsionsverhältniss zu berechnen. In Substanzen von verschiedenem Molekulargewicht können wir die Gesamtmenge der Moleküle jeder zu einer einzigen, gleichen Masse vereinigt denken, wenn gleiche Gewichte gegeben sind. Unter der Adhäsionsscheibe befindet sich umso mehr Masse, je dichter die Flüssigkeit und zwar im Verhältniss der  $\frac{2}{3}$ -Potenz, zugleich gilt aber auch, wie leicht ersichtlich, in schon gegebener Ableitung, dass der Unterschied der Cohäsion gleich dem Quadrat der specifischen Gewichte. Wir haben demnach dieselbe Formel wie die für die Erwärmung ein und derselben Verbindung geltende. Untersuchen wir nun, inwiefern die Versuche mit der Berechnung stimmen, indem wir bei den Kochpunkten unter 50 mm Druck (nach G. Kahlbaum) die Cohäsion des Isobutyl und Isoamylalkohols sowie des Benzols mit der des Aethylalkohol vergleichen.

	Spec. Gew. bei Kochpunkt 50 mm Druck	Berechnete Cohäsion	Gefundene Cohäsion
Aethylalkohol	0.7899 (23.5 ° C.)	—	9.12 g
Isobutylalkohol	0.7786 (52.2 » )	8.786	8.72 g
Isoamylalkohol	0.7729 (66 » )	8.606	8.56 g
Benzol	0.8845 (13.8 » )	12.33	11.18 g

Wie ersichtlich stimmen Isobutyl- und Isoamylalkohol mit der Berechnung, Benzol zeigt dagegen eine zu niedrige Zahl. Man wird aus folgender Tabelle ersehen, dass dies bei sämtlichen untersuchten, der aromatischen Reihe zugehörigen Substanzen der Fall ist. In der folgenden Tabelle sind diese letzteren mit Benzol verglichen:

	Spec. Gew. bei Kochpunkt 50 mm Druck	Berechnete Cohäsion	Gefundene Cohäsion
Benzol	0.8845 ( 13.8 <sup>0</sup> C.)	—	11.18 g
Toluol	0.8529 ( 34.5 » )	10.15	10.54 g
Chlorbenzol	1.0703 ( 52.3 » )	18.59	12 g
Anilin	0.9484 (100.9 » )	13.46	12.12 g
Nitrobenzol	1.0851 (116.2 » )	19.28	13.13 g

Chlor- und Nitrobenzol weichen beide gleich stark, etwa um  $\frac{1}{3}$  der berechneten Cohäsion ab.

Schliesslich führe ich noch eine Vergleichung der schon erwähnten Versuchssubstanzen bei nahezu gleicher Temperatur an (die Cohäsion aus der des Alkohols berechnet):

	Spec. Gewicht	Ber. Cohäsion	Gef. Cohäsion
Alkohol	0.7882 (25.3 ° C.)	—	9.15 g
Isobutylalkohol	0.79888 (26.15 » )	9.485 g	9.377 g
Isoamylalkohol	0.8063 (26.1 » )	9.721 g	9.59 g
Benzol	0.8719 (25.7 » )	12.260 g	11 g
Wasser	0.9976 (23.5 » )	17.19 g	18.575 g
Aethylacetat	0.8810 (25 » )	12.34 g	10 g

Mit Benzol verglichen:

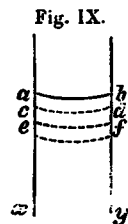
Toluol	0.8617 (26 ° C.)	10.44 g	10.79 g
Chlorbenzol	1.1045 (25.7 » )	20.24 g	13.12 g
Anilin	1.0131 (25.7 » )	16.84 g	14.39 g
Nitrobenzol	1.1740 (25.5 » )	23.83 g	15.66 g

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass das Verhältniss der Cohäsion so ziemlich dasselbe bleibt mit Ausnahme des Anilins, dessen Cohäsion auf Benzol bezogen mit der Temperatur weit langsamer abnimmt. Wasser zeigt stärkere Cohäsion als Alkohol, Aethylacetat aber viel schwächere. Auch in letzterem haben wir den Eintritt einer negativen, einer Säure zugehörigen Atomgruppe, wobei alsdann die Cohäsion zu sinken scheint.

Wie schon Eingangs erwähnt, liegt die Zerreißungsfläche so nahe an der Oberfläche der Adhäsionsplatte, dass der Einfluss der Adhäsion derselben, welcher in einer Verdichtung der in der Nähe der Platte befindlichen Flüssigkeit besteht, eine Zunahme der Cohäsion bewirkt. Es ist aber auch die Annahme zulässig, dass die sogenannte anziehende Kraft zwischen den Molekülen nicht allein von ihrer Masse und Entfernung von einander, sondern auch von ihrer inneren Constitution abhängt. Wir finden z. B. zu geringe Cohäsion für Nitrobenzol, welches in Einklang steht mit der leichteren Zersetzbarkeit der Nitroverbindungen. Welchen Antheil an den Abweichungen der Versuchsergebnisse von den berechneten der Adhäsion der Glasplatte oder der Constitution der Versuchssubstanz zuzuschreiben sei, lässt sich nicht entscheiden. Indem aber das Verhältniss der bei verschiedener Temperatur erhaltenen Zahlen für die Cohäsion sich fast gleich bleibt, geht schon mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass Adhäsion und Cohäsion nach demselben Gesetz abnehmen. Diese Voraussetzung lässt sich benutzen, um zu einer Formel für Abnahme der Steighöhe in Capillaren zu gelangen. — Die Ursache des Steigens und Sinkens von Flüssigkeiten in Capillaren sucht man in der Form des Meniskus, durch welche die Stärke der Oberflächenspannung bedingt wird. Man nimmt an, dass ein concaver Meniskus innerhalb der Capillare, gegenüber der ebenen Oberfläche ausserhalb der Capillare, durch Erzeugung einer verminderten Oberflächenspannung im Innern der Capillare und dementsprechenden vermehrten Druck von aussen die Hebung der aufgestiegenen Flüssigkeitssäule veranlasst. Nun macht es das ganze Verhalten der Flüssigkeiten (das Auftreten in Tropfenform z. B.) wahrscheinlich, dass die Form des Meniskus irgend einen Kugelabschnitt vorstellt. In diesem Falle ist aber durch Rechnung zu erweisen, dass eine Verminderung der Oberflächenspannung nicht eintritt. Die Kraft, welche die Capillarattraktion und Depression bewirkt, liegt wohl sehr wahrscheinlich in der Differenz zwischen der Adhäsion des Glases zu den Flüssigkeitsmolekeln und deren Cohäsion zu einander, nicht in der Differenz der Oberflächenspannung der letzteren innerhalb und ausserhalb der Capillare. Nennen wir jene Kraft =  $h$ , die Adhäsion des Glases zur Flüssigkeit =  $a$ , die Cohäsion der letzteren =  $c$ , so wäre

$$h = a - c \quad (1).$$

Diese Kraft  $h$  bewirkt auch die Form des Meniskus, welcher concav wenn  $a > c$ , convex wenn  $a < c$ , wie angenommen wird. Das innerhalb der beigezeichneten Capillare aufgestiegene Volum Flüssigkeit kann man sich in eine grosse Anzahl Schichten zerlegt denken  $ab$ ,  $cd$ ,  $ef$  u. s. w. Beim Erwärmen innerhalb  $100-150^{\circ}$  C. verändert sich das Volum der Capillare nur unbedeutend wegen der geringen



Ausdehnung des Glases. Das aufgestiegene Volum Flüssigkeit dagegen dehnt sich aus umgekehrt proportional den der Ausdehnung entsprechenden specifischen Gewichten. Diese Ausdehnung bedingt eine Verminderung der Masse im direkten Verhältniss der specifischen Gewichte. Dies gilt aber nur für die Ausdehnung des Volumens, der sogenannten cubischen Ausdehnung. Wenn wir letztere als eine Vermehrung um ein bestimmtes Volum von der Form eines Cubus auffassen, so wird die Kubikwurzel daraus die Zunahme in linearer Ausdehnung, das Quadrat davon die Ausdehnung der entsprechenden Fläche bezeichnen. Um also die Verdünnung resp. Verminderung der Masse für die obengenannten Schichten zu erfahren, bei welchen die Ausdehnung in der Fläche vor sich geht, müssen wir diese als direkt proportional der  $\frac{2}{3}$  Potenz der specifischen Gewichte setzen. Um das Cohäsionsverhältniss für die Grenzen eines Temperaturintervalls zu finden und zwar zwischen je zwei solcher Flüssigkeitsschichten benutzen wir die in dieser Arbeit gefundene Relation, dass die Anziehung direkt proportional dem Quadrate der specifischen Gewichte und der Masse, d. h. wie wir in diesem Falle soeben nachgewiesen, der  $\frac{2}{3}$  Potenz der specifischen Gewichte. Sei also  $c$  und  $c'$  die Cohäsion bei zwei verschiedenen Wärmegraden,  $s$  und  $s'$  die entsprechenden specifischen Gewichte, so ist:

$$\frac{c}{c'} = \left(\frac{s}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{II}).$$

Für die Adhäsion der Glasmasse, deren relative Grösse zur Cohäsion beliebig sein kann, wollen wir nun dieselbe Relation wie für die Cohäsion annehmen. Die Wirkung der Adhäsion auf eine der oben-erwähnten Flüssigkeitsschichten wird jedenfalls da, wo dieselben die Glaswandung berühren, am stärksten sein und nach dem Innern zu abnehmen. Proportional der Ausdehnung der Flüssigkeit durch die Wärme werden die Räume, welche jedes Molekül einnimmt, sich erweitern und proportional dieser Erweiterung werden die Randmoleküle der einzelnen Schichten von der Glaswand fortrücken, und umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung der Cohäsion abnehmen oder, auf die specifischen Gewichte bezogen, direkt proportional dem Quadrate derselben. Da nun die Adhäsion, wie wir voraussetzen wollen, ebenfalls mit der Masse, d. h. für jede Schicht im graden Verhältniss der Potenz der specifischen Gewichte sich vermindern soll, so haben wir, wenn  $a$  und  $a'$  die Adhäsion bedeutet:

$$\frac{a}{a'} = \left(\frac{s}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{III}).$$

Da das in der Capillare aufgestiegene Volum leichter geworden ist beim Erwärmen, so müsste es auch in dem Maasse als es leichter geworden ist höher steigen. Indem man aber bei Bestimmung der

Capillarattraction den Unterschied des Niveaus der Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Capillare misst (im Fall der Anwendung einer zweiseitenkligen Röhre den Unterschied der Höhe der Flüssigkeit in beiden Schenkeln), so ergibt sich, dass das Niveau der Flüssigkeit ausserhalb der Capillare ebenfalls steigt beim Erwärmen. Man muss daher den Betrag dieser Ausdehnung abziehen, um die wahre Steighöhe bei Erwärmung einer Flüssigkeit zu finden. Es ergibt sich nun, dass man durch diese Manipulation der Steighöhe gerade soviel zufügen muss, als sie durch Leichterwerden der Substanz grösser geworden wäre. Man kann daher diese Operation ganz weglassen und nur die beiden für Abnahme der Adhäsion und Cohäsion gegebenen Formeln benutzen, um die Abnahme der Steighöhe bei höherer Temperatur (durch directe Messung des Unterschieds des Flüssigkeitsniveaus in- und ausserhalb der Capillare bestimmt) zu berechnen. Aus Formel I, II und III ergibt sich, wenn  $h$  die capillar gehobene Flüssigkeitssäule bei höherer Temperatur bedeutet,  $h'$  diejenige bei gewöhnlicher:

$$\text{I) } \begin{aligned} h &= a - c \\ h' &= a' - c' \end{aligned}$$

$$\text{II) } a' = \frac{a}{\left(\frac{s}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{2}{3}}} \quad c' = \frac{c}{\left(\frac{s}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{2}{3}}}$$

$$\text{III) } h' = \frac{a - c}{\left(\frac{s'}{s}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{2}{3}}}$$

$$\text{IV) } h' = \frac{h}{\left(\frac{s}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{2}{3}}}$$

Zum Schluss füge ich eine kurze Tabelle der von Schiff bestimmten Steighöhen einiger organischen Flüssigkeiten bei höherer und niedriger Temperatur bei. Daneben stehen die nach obiger Formel berechneten. Die Uebereinstimmung ist eine befriedigende.  $s$  bedeutet das spec. Gewicht,  $hc$  die nach Schiff in Betreff des Meniskus corrigirte Steighöhe:

				Berechnete Steighöhe
Alkohol . . . . .	$s$ bei 5.5° C. =	0.8049	$hc = 0.847$ cm	
	» 78 » =	0.7381	» = 0.681 »	0.674 cm
Benzol . . . . .	» 6.7 » =	0.8909	» = 0.991 »	
	» 79.9 » =	0.8111	» = 0.746 »	0.771 »
Aceton . . . . .	» 5 » =	0.8089	» = 0.910 »	
	» 56 » =	0.7506	» = 0.738 »	0.745 »
Amylalkohol . . . .	» 4.6 » =	0.8212	» = 0.885 »	
	» 131.4 » =	0.7154	» = 0.610 »	0.612 »

				Berechnete Steighöhe
Holzgeist . . . .	s bei 7.3° C. = 0.8074	hc = 0.855 cm		
	» 64 » = 0.7535	» = 0.726 »		0.711 »
Ameisensaur. Aethyl	» 5.2 » = 0.9380	» = 0.791 »		
	» 53.6 » = 0.8730	» = 0.644 »		0.653 »
Essigsaur. Methyl .	» 7 » = 0.9475	» = 0.819 »		
	» 55.3 » = 0.8825	» = 0.648 »		0.673 »
Essigsaur. Aethyl .	» 6.3 » = 0.9031	» = 0.816 »		
	» 75.5 » = 0.8175	» = 0.614 »		0.625 »
Buttersaur. Methyl	» 7.5 » = 0.9126	» = 0.844 »		
	» 110.5 » = 0.7894	» = 0.576 »		0.573 »

Wo bedeutende Unterschiede in den spec. Gewichten bei Siedetemperatur zwischen Schiff und Kopp stattfinden, habe ich die Kopp'schen Zahlen vorgezogen, aus dessen dilatometrischen Formeln ich auch die spec. Gewichte bei niederer Temperatur berechnete. Ferner ist es das Wasser, welches eine Ausnahme macht und ziemlich genau doppelt so stark abnimmt, was seine Steighöhe anbelangt, als sich die Abnahme nach der gegebenen Formel berechnet. Nun ist aber das Wasser dadurch ausgezeichnet, dass seine spec. Wärme als Eis, wie als Dampf nur die Hälfte der spec. Wärme als Flüssigkeit beträgt. Es wäre daher wohl möglich, dass bei Temperaturen über 0° eine allmähliche Verdoppelung des Wassermoleküls stattfindet, was auch mit der anfänglichen Zunahme und dann sehr geringen Abnahme des spec. Gewichts beim Erwärmen, dem hohen Siedepunkt vereinbar wäre. Bei anderen Körpern, wie beim Schwefel, scheinen Erhöhungen der Molekulargrösse zwischen Schmelz- und Siedepunkt sich ebenfalls zu zeigen, wodurch das bekannte Dick- und Dünnpflüssigwerden desselben innerhalb bestimmter Temperaturintervalle erklärlich würde. In der That weist auch der Schwefel zwischen 100 und 150° (wo er dickflüssig wird) nach Frankenheim eine sehr geringe Abnahme des spec. Gewichts auf und eine grössere Abnahme der Steighöhe als die berechnete.

Wasser . . . . .	s bei 0° C. = 0.9999	hc = 1.5366 cm	Berechnete Steighöhe
	» 100 » = 0.9581	» = 1.2466 »	1.3712 cm
Schwefel . . . . .	» 100 » = 1.980	» = 0.461 »	
	» 150 » = 1.921	» = 0.340 »	0.425 »

Betrachtet man das Verhältniss der berechneten und gefundenen Differenz zwischen den Steighöhen bei hoher und niederer Temperatur,

so ergibt sich dasselbe für Wasser = 1 : 1.75, für Schwefel = 1 : 3.33<sup>1)</sup>. Im Uebrigen möchte ich noch anführen, dass auch J. Sperber aus der spec. Wärme der flüssigen und festen Verbindungen ein grösseres Molekül für dieselben als das im dampfförmigen Zustande derselben abzuleiten sucht. Das Ergebniss dieser Arbeit ist folgendes:

1. Die Kraft, welche Massen gleichartiger Molekeln zusammenhält, nimmt ab oder zu im geraden Verhältniss des Quadrats der spec. Gewichte und direkt proportional der Masse der Molekeln.

2. Es ist wahrscheinlich, dass eine Veränderung der Constitution der Molekel auch verändernd auf die Grösse jener Kraft einwirkt.

3. Für zwei Flüssigkeiten bleibt das Verhältniss der Cohäsion wie der specifischen Gewichte bei Kochtemperaturen, welche verschiedenen, nicht zu weit entfernt liegenden Drucken entsprechen, sehr angenähert dasselbe.

4. Es ist wahrscheinlich, dass für die Adhäsion ebenfalls das Gesetz unter No. 1 und 2 gilt.

5. Die Steighöhe in Capillaren nimmt ab beim Erwärmen proportional dem Quadrate und der zweidrittelten Potenz der spec. Gewichte. Gewisse Substanzen (Wasser und Schwefel) folgen diesem Gesetz nicht.

6. Es ist wahrscheinlich, dass bei diesen Substanzen der Grund der Abweichung in einer Veränderung der Molekulargrösse liegt.

Zürich, Physikalisches Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> Aus der Arbeit Frankenheim's könnte ich noch die Essigsäure anführen, welche er, dem spec. Gewichte nach, wohl rein in Händen hatte.

Essigsäure	s bei 0° C. = 1.0522	hc = 0.851 cm	Berechnete
	» 100 » = 0.9794	» = 0.754 »	Steighöhe
			0.702

Hier bleibt die gefundene Abnahme hinter der berechneten zurück, das Gegentheil vom Wasser und Schwefel. Vielleicht deutet dies auf eine Verminderung der Molekulargrösse bei 100° C. Bei den übrigen, von Frankenheim untersuchten Substanzen (mit Ausnahme derjenigen, welche Wasser enthalten konnten), stimmten die Abnahme der Steighöhen mit der, nach der gegebenen Formel berechneten, genügend überein.