

liegt auf der Hand; hingegen kommt bei dem von Hrn. Treadwell eingeschlagenen Verfahren die grössere Bequemlichkeit der Reinigung etc. in Anschlag. Es wird also wohl der Eine vorziehen so, der andere so zu arbeiten.

Zürich, techn.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

**402. C. Schall: Ueber die bei Erwärmung stattfindende, allgemeine Relation der Abnahme der Steighöhe in Capillaren und Trennungsgewichte von Adhäsionsplatten zu der gleichzeitigen Abnahme der specifischen Gewichte.**

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

In meiner letzten Arbeit<sup>1)</sup> fand ich folgenden Satz bestätigt: Die Steighöhe in Capillaren nimmt bis zum Kochpunkt der aufsteigenden Flüssigkeiten ab im Verhältniss der achtdrittelsten Potenz der specifischen Gewichte. Das von der Einheit des Umfangs der Contactlinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand (innerhalb der Capillare) getragene Flüssigkeitsgewicht pflegt man als Capillarconstante zu bezeichnen. Für die Einheit des Umfangs ist die Capillarröhre von 1 mm Radius vorgeschlagen worden und allgemein im Gebrauche. Das bei einer bestimmten Temperatur =  $t$  aus der entsprechenden Steighöhe der in der Normalröhre aufgestiegenen Flüssigkeit =  $a^2$  und dem betreffenden specifischen Gewichte der letzteren erhaltene Product darf als proportional der Capillarconstante bezeichnet werden. Da sowohl  $a^2$  wie das specifische Gewicht =  $s$  bei niedriger Temperatur grösser, bei höherer kleiner sind, so muss die Capillarconstante, welche mit  $\gamma$  bezeichnet wird, stärker als  $a^2$  abnehmen. Es ist, wie bekannt  $\gamma = \frac{a^2 s}{2}$  oder  $\gamma_1 / \gamma_2 = a_1^2 s_1 / a_2^2 s_2$ . Gefunden wurde  $a_1^2 / a_2^2 = s_1^{\frac{8}{3}} / s_2^{\frac{8}{3}}$ . Das Verhältniss zweier Steighöhen in der gleichen Capillare wird durch die Weite derselben nicht beeinflusst. Für die Steighöhe in irgend einer Capillare (allgemein als  $h$  zu bezeichnen) kann  $a^2$  gesetzt werden unter ebenerwähnter Bedingung. Meine letzhin angegebene

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2560.

Formel  $h' = \frac{h}{\left(\frac{s_1}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{1}{3}}}$  wird verständlicher ausgedrückt durch

$$a_2^2 = \frac{a_1^2}{\left(\frac{s}{s_1}\right)^2 \left(\frac{s}{s_1}\right)^{\frac{1}{3}}} \quad \text{oder wie oben } a_1^2 / a_2^2 = s_1^{\frac{7}{3}} / s_2^{\frac{7}{3}}. \quad \text{Setzen wir den}$$

letzten Ausdruck in denjenigen für des Verhältniss von  $\gamma_1 / \gamma_2$  anstatt  $a_1^2 / a_2^2$  ein, so erhalten wir  $\gamma_1 / \gamma_2 = s_1^{\frac{11}{3}} / s_2^{\frac{11}{3}}$  oder mit anderen Worten:

Die Capillarconstante nimmt, für Flüssigkeiten, bis zum Kochpunkt ab im Verhältniss der elfdritten Potenz der specifischen Gewichte. Ich will nun zeigen, dass diese wichtige Relation, so genau als nur irgend möglich (für den augenblicklichen Standpunkt der Genauigkeit experimenteller Untersuchungen auf diesem Gebiete) mit der Erfahrung übereinstimmt.

In letzter Zeit ist eine Besprechung der Schiff'schen Arbeiten betreffend die Bestimmung von  $a^2$  beim Kochpunkt der Flüssigkeiten erschienen und zwar von P. Volkmann (Lieb. Ann. 1885, Bd. 228, S. 96). Nach demselben ist die Schiff'sche Meniskuscorrection nur für vollkommen benetzende Flüssigkeiten richtig, bei denen der bekannte Randwinkel  $\varphi$  (oder  $\vartheta$ ) = 0 gesetzt werden darf. Bei den meisten der von Schiff untersuchten Substanzen ist für den Kochpunkt (weniger für niedere Temperaturen) diese Voraussetzung entschieden unzulässig. P. Volkmann leitet dies aus der von Schiff gemessenen Meniskushöhe ab, vermittelt der Gleichung:

$$\operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\varphi}{2} \right) = \frac{f}{r} \quad \dots \quad 1)$$

worin  $f$  die Meniskushöhe,  $r$  den Radius der angewandten Capillare oder bei Schiff der engeren der beiden communicirenden Röhren bedeuten. Aus Gleichung 1 ergibt sich die Grösse von  $\varphi$  für die engere der communicirenden Röhren, die Meniskushöhe der weiteren =  $F$  (von Schiff ebenfalls gemessen) liefert dann in gleicher Weise für diese den entsprechenden Randwinkel, den wir nach Volkmann  $\theta$  benennen wollen. Aus den beiden Randwinkeln  $\varphi$  und  $\theta$ , den Radien  $r$  und  $R$ , sowie den bis zum tiefsten Punkt der Meniskuskrümmung (vom gleichen Anfangspunkt aus) gemessenen Steighöhen  $h$  und  $H$  der beiden communicirenden Röhren ergibt sich dann:

$$a^2 \left( \frac{\cos \varphi}{r} = \frac{\cos \theta}{R} \right) = h - H + \frac{1}{3}(ry - RY) \quad \dots \quad 2)$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2575.

wo:

$$r y = \frac{r}{\cos \varphi} \left( 1 - \frac{2 \sin^2 \varphi}{1 + \sin \varphi} \right), R Y = \frac{R}{\cos \theta} \left( 1 - \frac{2 \sin^2 \theta}{1 + \sin \theta} \right).$$

Vermittelst Formel 2 erhält nun P. Volkmann neue Werthe von  $a^2$ , die bei niederer Temperatur geringere, meist zu vernachlässigende, bei höherer Temperatur in mehreren Fällen bedeutende Differenzen in Vergleich mit den Schiff'schen Zahlen aufweisen. Für niedere Temperaturen ist aber, wie gesagt, für diese Werthe die Volkmann'sche Correctur zu vernachlässigen, wenn es sich darum handelt, die Uebereinstimmung der von mir aufgestellten Relation mit der Erfahrung genau nachzuweisen. Dazu ist aber, wie leicht einzusehen, auch eine genaue Bestimmung der specifischen Gewichte, und zwar genau bei den Bestimmungstemperaturen der Steighöhen ausgeführt, unerlässlich.

Wie sehr dieser Umstand berücksichtigt werden muss, möge die Thatsache zeigen, dass für Isopropylalkohol Schiff beim Kochpunkt desselben (zu  $81.3^{\circ}$  C. gefunden) das specif. Gew. zu 0.7329 bestimmt, während Zander (Lieb. Ann. 214, S. 156) den Kochpunkt =  $82.8^{\circ}$  C., das specif. Gew. = 0.7231 findet. Schiff giebt nun in seiner letzten Arbeit (gazetta chim. ital. t. XIV, 1884) für einige Substanzen eine, der Uebereinstimmung mit den gefundenen Versuchswerthen nach, für niedere Temperaturen sicher genaue Interpolationsformel zur Berechnung von  $a^2$  für Temperaturen bis zum Kochpunkt. Neben der Bestimmung von  $a^2$  her läuft eine Ermittlung des specifischen Gewichtes der betreffenden Körper für verschiedene Wärmegrade bis zum Kochpunkt mittelst eines Apparates, dessen Construction, mir persönlich von Herrn Prof. Schiff mitgetheilt, die Erlangung sehr genauer Resultate ermöglicht<sup>1)</sup>. Hat man von ein und derselben Substanz Steighöhe und specifisches Gewicht nebeneinander bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, so kommt es, wie leicht verständlich, für die vorliegenden Zwecke auf die Reinheit der benutzten Verbindungen weniger an. In der folgenden Tabelle ist für jede der angeführten Substanzen aus der Steighöhe bei  $0^{\circ} = a_1^2$  diejenige für einen beliebig höheren Temperaturgrad (=  $a_2^2$ ), für welch letzteren bereits eine specifische Gewichtsbestimmung des Körpers (=  $s_2$ ) vorlag, berechnet und mit den erhaltenen Versuchswerthen zusammengestellt worden. Die Berechnung erfolgte nach der bereits erwähnten Relation  $a_1^2 / a_2^2 = s_1^{\frac{2}{3}} / s_2^{\frac{2}{3}}$  ( $s_1$  = specif. Gew. der Flüssigkeit bei  $0^{\circ}$  C).

<sup>1)</sup> Mittlerweile Diese Berichte XVIII, 1538 veröffentlicht.

	Temperatur	Spec. Gew.	a <sup>2</sup> (gfdn.) v. Schiff.	a <sup>2</sup> (berechn.)	Differenz	
Acetessigester	0° C	1.0465	6.802 mm	—	—	—
	8 »	1.0385	6.675 »	6.664 mm	-0.011	=0.1 pCt.
	55.8 »	0.9880	5.864 »	5.835 »	-0.029	=0.5 »
	79.2 »	0.9644	5.542 »	5.471 »	-0.071	=1.3 »
	135.5 »	0.9029	4.647 »	4.589 »	-0.058	=1.4 »
	180 »	0.8458	3.950 »	3.855 »	-0.099	=2.5 »
Benzalchlorür	0 »	1.2699	6.432 »	—	—	—
	56.8 »	1.2122	5.739 »	5.682 »	-0.057	=1 »
	79.2 »	1.1877	5.465 »	5.381 »	-0.081	=1.4 »
	135.5 »	1.1257	4.779 »	4.664 »	-0.115	=2.6 »
	203.5 »	1.0407	3.950 »	3.783 »	-0.167	=4 »
Dimethylresorcin	0 »	1.0803	7.772 »	—	—	—
	55.8 »	1.0317	6.828 »	6.874 »	+0.046	=0.7 »
	79.2 »	1.0104	6.418 »	6.501 »	+0.083	=1.3 »
	135.5 »	0.9566	5.456 »	5.619 »	+0.163	=3 »
	215 »	0.8752	4.097 »	4.433 »	+0.336	=8 »

Wir bemerken, dass bei den drei untersuchten Verbindungen bis zu 79.2° C., also bei verhältnissmässig niederen Wärmegraden (im Vergleich zum Kochpunkt der Substanzen), die Differenz zwischen berechneten und gefundenen Wérthen nicht viel über 1 pCt. ausmacht, und das ist bei Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen in den Bestimmungen Schiff's (siehe Abhandlung von P. Volkmann l. c.) nicht anders möglich und spricht gerade dafür, dass die von mir gegebene Relation der genaueste Ausdruck der Thatsachen ist. Ueber 79.2° C. hinaus macht sich jedenfalls der Einfluss der unvollkommenen Benetzung, die Vernachlässigung des Einflusses von  $\phi$  geltend. Ich habe daher, wo bei den Schiff'schen Bestimmungen die Meniskushöhen gemessen waren, dieselben nach P. Volkmann mit Hilfe der von demselben vermittelt Gleichung 1 aufgestellten Tabelle und unter Anwendung von Formel 2 corrigirt. Für die specifischen Gewichte bei 0° standen mir Angaben von Schiff nicht zu Gebote. Ich musste daher solche von Pierre, Puchot, Kopp und Zander benutzen. Diese Autoren haben neben dem spec. Gew. bei 0° C. dasselbe auch beim Kochpunkt der untersuchten Substanzen bestimmt. Für diesen Wärmegrad liegen aber Versuchswerthe von Schiff<sup>1)</sup> vor. Stimmt nun die Angaben irgend eines der obigen Autoren beim Kochpunkt bis auf die dritte Decimale mit denen Schiff's überein, so konnte ich ziemlich sicher sein, dass dies auch bei 0° C. der Fall sein würde, dass mithin die

<sup>1)</sup> Die Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten involvirt ja die des specifischen Gewichts.

Bestimmungen des erwähnten Forschers für meine Zwecke hinreichende Genauigkeit besitzen mussten. Trotzdem durfte ich mich, wie P. Volkmann (l. c. pag. 109) richtig angeht, auf eine Nichtübereinstimmung des Werthes von  $a^2$  bis zu 2.5 pCt. und darüber gefasst machen. Hinter den specifischen Gewichten, für welche ich keine mit den Schiff'schen Angaben beim Kochpunkte übereinstimmenden Werthe anderer Autoren aufreiben konnte, ist ein kleines Fragezeichen mit ungefährender Angabe der Differenz zwischen der Beobachtung Schiff's und wenigst abweichenden eines anderen Forschers gesetzt worden. Im Uebrigen, wie die eben mitgetheilte Tabelle, giebt die nachfolgende doch den sichersten Beweis für die thatsächliche Existenz der in den ersten Zeilen dieser Abhandlung aufgestellten Relation.

	Temperatur	Spec. Gewicht	$a^2$ (gefunden)		$a^2$ (ber.)	Differenz
			n. Schiff	corr. n. Volkmann		
Benzol . . . . .	6.7 <sup>o</sup> C.	0.8909	6.99 mm <sup>1)</sup>	7.12 mm	— mm	—
	80.5 »	0.8111	5.25 »	5.55 »	5.54 »	—
Cymol . . . . .	3.4 »	0.875	7.02 »	7.02 »	— »	—
	176 »	0.729	3.84 »	4.43 »	4.32 »	- 2.5 pCt. (
(K?0.004)						
Aceton . . . . .	5 »	0.8071	6.39 »	6.40 »	— »	—
	56 »	0.7506	5.19 »	5.23 »	5.27 »	—
Aethylalkohol . . .	5.5 »	0.805	5.96 »	5.79 »	— »	—
	78 »	0.738	4.78 »	4.76 »	4.73 » <sup>2)</sup>	—
Propylalkohol . . .	5.8 »	0.816	6.2 »	6.2 »	— »	—
	97.1 »	0.736	4.72 »	5.37 »	4.71 »	—
Isobutylalkohol . . .	6.3 »	0.813	6.06 »	6.06 »	— »	—
	106.4 »	0.726	4.42 »	4.71 »	4.48 »	—
Isoamylalkohol . . .	4.6 »	0.8212	6.22 »	6.18 »	— »	—
	131.4 »	0.7154	4.29 »	4.68 »	4.28 »	—
Propylchlorid . . .	5.6 »	0.9089	5.39 »	5.29 »	— »	—
	47 »	0.8561	4.36 »	4.39 »	4.50 »	+ 2.5 pCt. (
Isobutylformiat . . .	5.2 »	0.8794	5.87 »	5.83 »	— »	—
	98.5 »	0.7784	4.15 »	4.27 »	4.21 »	—
Propylacetat . . . .	6.1 »	0.903	5.80 »	5.88 »	— »	—
	102.5 »	0.792	4.02 »	4.16 »	4.14 »	—
Aethylpropionat . . .	4.5 »	0.909	5.83 »	5.83 »	— »	—
	99 »	0.796	3.98 »	4.09 »	4.09 »	—
(? 0.0016)						

<sup>1)</sup> Die letzte Ziffer ist in allen Werthen klein geschrieben worden, weil schon die vorletzte Ziffer unsicher in den meisten Fällen, die letzte aber ganz unrichtig, wie schon Volkmann bemerkt.

<sup>2)</sup> Wenn man von  $a^2 = 5.96$ , aber = 4.59, wenn man von  $a^2$  nach Volkmann corrigirt ausgeht, wie überall geschehen.

	Temperatur	Spec. Gewicht	a <sup>2</sup> (gefunden)		a <sup>2</sup> (ber.)	Differenz
			n. Schiff	corr. n. Volkmann		
Propylpropionat	4.5° C.	0.898	6.04 mm	5.96 mm	— mm	—
	121.7 »	0.768	3.80 »	4.03 »	3.93 »	- 2.5 pCt.
n-Butylpropionat	7.2 »	0.885	5.91 »	5.90 »	— »	—
	137 »	0.747	3.54 »	3.67 »	3.77 »	+ 2.7 pCt.
(? 0.006)						
isobutylisobutyrat	5.7 »	0.881	5.91 »	5.73 »	— »	—
	134.8 »	0.745	3.54 »	3.64 »	3.66 »	—
n-Butylisobutyrat	7.9 »	0.8686	5.83 »	5.76 »	— »	—
	149 »	0.7249	3.37 »	3.56 »	3.56 »	—
äthylisovalerat	14.2 »	0.8863	5.70 »	5.62 »	— »	—
	115 »	0.7803	3.86 »	3.87 »	4.00 »	+ 3.4 pCt.
(? 0.0033)						
äthylisovalerat	14.5 »	0.8725	5.74 »	5.65 »	— »	—
	133 »	0.7498	3.60 »	3.69 »	3.77 »	+ 2 pCt.
(? 0.0035)						
isobutylisovalerat	15 »	0.873	5.86 »	5.77 »	— »	—
	155 »	0.730	3.46 »	3.54 »	3.58 »	—
(? 0.0025)						

Nach Ueberlesen der gegebenen Tabelle wird man mir eine sehr befriedigende Uebereinstimmung der gegebenen Relation mit der Erfahrung innerhalb der anzunehmenden Fehlergrenzen zugestehen müssen. Auffallend ist nur, dass bei der Reihe der Alkohole die berechneten Werthe nicht mit den nach Volkmann corrigirten, sondern mit den ursprünglich von Schiff gegebenen Zahlen so genau als nur möglich übereinstimmen. Wegen der Wichtigkeit des gefundenen Gesetzes gebe ich noch eine Reihe von Beispielen, die mit den Schiff'schen uncorrigirten Zahlen allein berechnet sind.

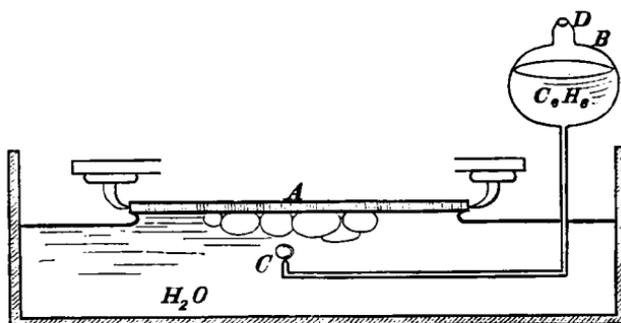
	Temperatur	Spec. Gewicht	a <sup>2</sup> (gefunden)	a <sup>2</sup> (berechnet)	Differenz
Essigsäureanhydrid	0 ° C.	1.0969	6.554	—	—
	138 »	0.9276	4.181	4.191	+ 0.01
Ameisensäure	0 »	1.2227	6.63	—	—
	100.3 »	1.117	5.28	5.21	- 0.07
Essigsäure	0 »	1.08005	5.63	—	—
	117 »	0.9471	3.87	3.96	+ 0.09
Propionsäure	0 »	1.0161	5.83	—	—
	140.5 »	0.8635	3.72	3.78	+ 0.06
Buttersäure	0 »	0.98862	6.01	—	—
	162.5 »	0.8141	3.54	3.58	+ 0.04

Die niederen Fettsäuren, soweit mir bekannt, ähneln in der Benetzung dem Wasser, für welches, als sehr wahrscheinlich,  $\sigma$  als ziemlich klein angenommen und die Volkmann'sche Correctur vernachlässigt werden darf. Nachdem ich bei 27 heterogenen Substanzen die Werthe von  $a^2$  nach der gefundenen Relation berechnet und mit der Erfahrung in allen Fällen innerhalb der zulässigen Differenzen, meistens aber genau damit übereinstimmend beobachtet habe, weise ich nochmals auf Seite 2577 (diese Berichte XVII) meiner Arbeit hin. (No. 5 der Schlussfolgerungen.)

Die Hauptresultate dieser und der vorigen Abhandlung lauten also: Trennungsgewichte und Steighöhen nehmen bei Zunahme der Temperatur um die achtdrittelste Potenz, die Capillarconstante  $\gamma$  demzufolge um die elfdrittelste Potenz ab. Einzelne Substanzen, wie das Wasser, folgen dieser Relation nicht. Im Folgenden habe ich nun versucht, eine Erklärung der letzteren zu geben, und zwar auf etwas vollkommenerer Weise, als dies in der letzten Abhandlung geschehen. Ich warf zunächst die Frage auf: Erfolgt die Trennung auf einmal und wird durch die Trennungsgewichte die zur Trennung zweier Flüssigkeitsflächen vom Inhalt der Adhäsionsplatte nöthige Kraft gemessen, oder ist die Trennung successiv und der Inhalt der zuerst getrennten Flächen ein sehr geringer, etwa von der Grösse, wie sie der Durchschnitt einer Flüssigkeitsoberflächenschicht von bekanntlich sehr geringer Dicke liefern würde? Zu diesem Zwecke habe ich einen Versuch angestellt, der mir direct zu beweisen scheint, dass wir durch die Trennungsgewichte die Zusammenhangskraft einer der Oberflächenschicht der Flüssigkeit unter der Platte ähnlichen Schicht messen.

In meiner letzten Arbeit (S. 2512) bestimmte ich die Abreissgewichte von Benzol und Wasser für ein und dieselbe Platte bei nahe der gleich Temperatur (25,7 und 23,5° C.) zu 11 g und 18,575 g. Für Wasser bedurfte es also eines nahezu doppelt so grossen Trennungsgewichtes als für Benzol. Ich richtete mir nun zunächst Alles wieder so ein, wie es die zu Anfang meiner letzten Arbeit beschriebene Versuchsmethode zur Bestimmung der Trennungsgewichte erforderte, und bestimmte sodann genau die Gewichtsmenge Sand, welche in das, als Gegengewicht zur Platte A (siehe beistehende Figur) dienende Becherglas gegeben werden musste, um die auf einer Wasserschicht ruhende, genau horizontal gestellte Adhäsionsplatte eben abzutrennen. Von dieser Sandmenge wurde nun durch Ausprobiren möglichst gerade so viel weggenommen, dass die Platte längere Zeit, ohne loszureissen, mittelst des an ihr hängenden, grössten Wassercylinders an die Versuchsflüssigkeit gekettet blieb. Vermehrte man die als Gegengewicht dienende Sandmenge nur um ganz wenig, so erfolgte in ein paar Secunden Abtrennung der Platte. Statt jedoch das Gegengewicht zu vermehren, brachte ich das beigezeichnete, pipettenartige, mit

Benzol gefüllte Gefäß *B* sehr vorsichtig in die durch die Zeichnung angedeutete Lage, wobei ich mit dem Finger die Oeffnung *D* verschloss.



Es gelang, ohne dass die Platte *A* abbriss, ca. 3—4 ccm Benzol durch Lüften des Fingers (welches sehr vorsichtig und in kleinen Pausen geschehen muss, um durch das bei *C* austretende und aufsteigende Benzol keine zu grossen Flüssigkeitsbewegungen unter der Platte zu erzeugen), es gelang, sage ich, ca. 3—4 ccm Benzol unter die Mitte der Platte zu bringen und dem entsprechend Wasser durch Benzol zu ersetzen, ohne dass Abreißen der Platte erfolgte. Die aufsteigenden Benzoltröpfchen bleiben unter der Mitte, vorausgesetzt, dass die Platte genau horizontal steht, wovon man sich (wie in meiner Arbeit angegeben) durch vorübergehende Abreissversuche mittelst der Arretirung der Waage überzeugen kann. Sowie dagegen ein aufgestiegener Benzoltröpfchen nach dem Rande der Scheibe sich hin zu bewegen beginnt (was mit grösseren Mengen Benzol als der angegebenen regelmässig der Fall sein wird) und in die Nähe des Plattenrandes oder der Flüssigkeitsoberflächenschicht gelangt, reisst sofort die Scheibe ab. Dieser ganze Versuch scheint mir dafür zu sprechen, dass bei Adhäsionsplatten nicht die zur Trennung zweier Flüssigkeitsschichten von annähernder Fläche der Platte nöthige Kraft gemessen wird, sondern nur das Zusammenhaltungsbestreben einer, sich rings unter der Plattenperipherie hinziehenden Flüssigkeitsschicht, deren Durchmesser in der zur Platte parallelen Richtung wahrscheinlich gering sein wird. In letzterem Falle müsste man jene Schicht als Oberflächenschicht betrachten, und durch die Trennungsgewichte dürfte alsdann die Cohäsion der Oberflächenschicht gemessen werden. Nach Versuchen von Quincke (durch Messen der Dicke von Glasbelegen) erstreckt sich die Sphäre, innerhalb deren die Adhäsion wirkt, nur wenig über die Oberfläche von Glasplatten. Die Adhäsion der Platte wirkt nach dieser hinziehend und erzeugt augenscheinlich einen Verdichtungszustand

in der Nähe der Plattenoberfläche, der die Lostrennung an dieser Stelle nicht begünstigen muss. Dass trotzdem diese Lostrennung in der Nähe der Plattenoberfläche erfolgt, hat einmal seinen Grund in der Combinationswirkung des senkrecht zur Platte angreifenden Zuges der Trennungsgewichte und der lothrecht zur Tangente an die Flüssigkeitsoberfläche gerichteten Oberflächenspannung, wie in der letzten Abhandlung (l. c. pag. 2561) gezeigt wurde, ist aber auch anderseits eine Stütze für die Quincke'schen Versuche und die aus denselben von jenem Autor hergeleitete Annahme eines sehr geringen Durchmessers der Anziehungssphäre von Glasplatten.

Die weitere Erklärung der gefundenen Relation würde einstweilen noch zu hypothetisch ausfallen. Nehmen wir aber an, dass wirklich ein constanter Theil der Cohäsion einer verhältnissmässig dünnen Schicht an der Flüssigkeitsoberfläche unter der Platte gemessen würde und die Veränderung der Trennungsgewichte der Veränderung jenes Theils der Cohäsion durch Erwärmung der Flüssigkeit proportional sei, so hat es einen besonderen Reiz, zu ersehen, dass mit Zugrundelegung des Newton'schen Gesetzes eine ziemlich einfache Erklärung für die beobachtete Relation der Abnahme der Trennungsgewichte zur Abnahme der specifischen Gewichte gegeben werden kann. Aus diesem Grunde möchte ich den Gang der Erklärung wenigstens andeuten. Zuerst kann man sich an Stelle der Trennung der Flüssigkeitsschichten unter der Platte eine Ebene gelegt denken. Dieselbe theilt die zu trennende Oberflächenschicht in zwei Hälften, deren gegenseitige Anziehung auf einander, wie schon gesagt, den Trennungsgewichten proportional sein soll. Die Lage der Trennungsebene wird bedingt durch die Grenze der Adhäsionswirkung (wie oben erörtert). 2) Die zu beiden Seiten der Trennungsebene auf einander anziehend wirkenden Massen werden durch die Molekelschichten dargestellt. Die Grösse der Anziehungskraft einer Molekelschicht auf die jenseits der Trennungsebene befindlichen anderen muss mit einer gewissen Entfernung von der Trennungsebene unmerklich werden. Man kann sich daher zu beiden Seiten der Trennungsebene einen Raum denken, innerhalb dessen die Anziehung der Molekeln für die Trennungsgewichte eben noch in Betracht kommt. 3) Durch die Ausdehnung der Flüssigkeit unter der Platte bei Erwärmung wird zu beiden Seiten der Trennungsebene ein der Ausdehnung umgekehrt, dem specifischen Gewicht direct proportionaler Antheil Masse der Molekelschichten aus dem Raum, in dem die Anziehung der Molekeln für die Trennungsgewichte noch merklich, weggeführt. Bezeichnet  $m$  eine durch  $x$  Molekelschichten dargestellte Masse,  $s_1$  und  $s_2$  das specifische Gewicht der kalten und erwärmten Flüssigkeit, so verhält sich offenbar  $m$  vor und nach der Erwärmung innerhalb des constant bleibenden Raumes der noch merklichen An-

ziehung auf die Trennungsebene, den es ausfüllt =  $\frac{m_1 s_1}{m_1 s_2}$  Die Newton'sche Formel  $g = \text{const} \frac{m_1 m_2}{r^2}$  ist bekannt. Statt  $m_1$  und  $m_2$  setzen wir bei den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  die Ausdrücke  $m_1 s_1$  resp.  $m_2 s_1$  und  $m_1 s_2$  resp.  $m_2 s_2$ . Dann ist das Verhältniss der gegenseitigen Anziehung bei  $t_1$  und  $t_2$  Grad:

$$\frac{\frac{m_1 s_1 \times m_2 s_1}{r_1^2}}{\frac{m_1 s_2 \times m_2 s_2}{r_2^2}} = \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^2 \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2,$$

und dieser Ausdruck, da er die Cohäsion bezeichnet,

$$= \frac{P_1}{P_2} \dots \dots \dots 3)$$

wo  $P_1$  und  $P_2$  die Trennungsgewichte bedeuten. 4) Die beiden Massen  $m_1$  und  $m_2$  kann man sich in zwei Punkten zu beiden Seiten der Trennungsebene vereinigt, denken. Die gegenseitige Anziehung dieser zwei Punkte wird bestimmt durch die geradlinige Entfernung derselben, deren Quadrat jene Anziehung nach Newton umgekehrt proportional sein muss. Die geradlinige Entfernung der zwei Massenvereinigungspunkte hängt offenbar ab von dem Durchmesser des Raumes, den die Molekel einnimmt, denn mit letzterem steht die geradlinige Distanz der Molekelschichten von einander im directen Zusammenhang, und je grösser dieselbe bei gleich bleibender Masse zu beiden Seiten der Trennungsebene wird, um so weiter müssen, wie sich nachweisen lässt, die Massenvereinigungspunkte auseinander rücken. Setzen wir deren Entfernung also dem Durchmesser des Molekelraumes proportional, so ist damit zugleich ein Verhalten im umgekehrten Sinn der dritten Wurzeln aus den specifischen Gewichten ausgedrückt. Nun bedeutet in Formel 3)  $r$  offenbar die Entfernung der Massenvereinigungspunkte.

Setzen wir nun  $\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 = \left(\sqrt[3]{\frac{s_1}{s_2}}\right)^2$ , wie eben begründet wurde, so erhalten wir

$$\left(\frac{s_1}{s_2}\right)^2 \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^{\frac{8}{3}} = \frac{P_1}{P_2} \dots \dots \dots 4)$$

d. h. die vermittelt einer Gleichung ausgedrückte, aufgefundene Relation der Abnahme der Trennungsgewichte mit den specifischen Gewichten.