

Forscher genau das Gegentheil sagt. Ti, Pd, Os, Pt werden sämmtlich bei Bachmetieff, seiner Curve zu Liebe, als diamagnetisch hingestellt, trotzdem Faraday sie paramagnetisch fand. Für Pt be ruft sich Bachmetieff allerdings auf eine Angabe von Kokscharoff (1867), aber gerade für diesen Körper dürfte Faraday's Beobachtung gewiss zutreffend sein: denn spätere Versuche von Mouton (1878)<sup>1)</sup> bestätigen das paramagnetische Verhalten des Platins. Und da das von Mouton angewandte Metall von Stas bereitet und für rein und eisenfrei erklärt worden war, so darf man wohl behaupten, dass der Paramagnetismus des Platins nach jetzigen Kenntnissen vollkommen feststeht. Dadurch wäre die Unrichtigkeit von Bachmetieff's Curve hinlänglich dargethan. Dieselbe entspricht jedenfalls den sicher bewiesenen Thatsachen weit weniger, als jene muthmassliche Regel, welche Carnelley und ich aufstellten.

Brüssel, 5. Januar 1891.

#### 14. L. W. Winkler: Die Löslichkeit der Gase in Wasser.

(Erste Abhandlung.)

[Vorgelegt in der K. ung. Akademie d. Wissensch. von Hrn. Klassen-Präsidenten Prof. C. v. Than, am 20. October 1890.]

(Eingegangen am 29. Decbr. 1890; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Löslichkeit der Gase in Wasser haben bekanntlich Bunsen und seine Schüler bestimmt; die Resultate sind in Bunsen's »Gasometrischen Methoden« niedergelegt.

Neue Messungen haben aber von Bunsen's Angaben verschiedene Werthe gegeben <sup>2)</sup>, so dass es wünschenswerth erschien, die Bestimmungen zu wiederholen. Ich beginne mit Vertrauen diese Arbeit, da Hr. Prof. C. v. Than die Freundlichkeit hatte, die Leitung zu übernehmen, und mir mit seinem werthen Rathe an die Hand zu gehen versprach.

Die Löslichkeit der Gase kann auf physikalischem oder chemischem Wege bestimmt werden. Wenn eine gute analytische Methode

<sup>1)</sup> Stas, Types en platine etc., Proc. verbaux du Comité intern. des Poids et Mesures, séances de 1878, Paris, 1879, p. 14.

<sup>2)</sup> Petterson und Sonden, diese Berichte XXII, 1439. — Roscoe und Lunt, diese Berichte XXII, 2717. — Timofejew, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 141. — Winkler, diese Berichte XXII, 1764.

zu Gebote steht, so ist das chemische Verfahren unbedingt das genauere; da aber die meisten Gase gegen chemische Reagentien sich indifferent verhalten, so kann man nur ausnahmsweise auf chemischem Wege die Löslichkeit bestimmen. Die physikalischen Methoden haben dagegen den Vorzug, allgemeiner anwendbar zu sein.

Die physikalischen Methoden können in zwei Gruppen getheilt werden; man entfernt entweder das gelöste Gas auf geeignete Art aus der Flüssigkeit und misst es direct, oder man bringt die gasfreie Flüssigkeit mit überschüssigem Gas in innige Berührung und folgert aus der zurückbleibenden Gasmenge auf die absorbirte.

Auf letzterem Principe beruhende Apparate sind von mehreren construirt worden; am bekanntesten ist der Bunsen'sche. Trotzdem glaube ich keine überflüssige Arbeit gethan zu haben, indem ich auch einen solchen Apparat construirt.

Im Folgenden ist die Construction des Apparates und der Arbeitsmodus gegeben.

Der wichtigste Theil des Apparates — das eigentliche Absorptometer — ist ein grösserer Glasballon, an welchen eine längere gebogene Röhre *b* angeschmolzen ist (Fig. 1). Der innere Durchmesser der Röhre *b* ist ungefähr 15 mm und ihre Länge vom Punkte *a* bis zum Ende ungefähr 850 mm. Die *b*-Röhre versehen wir vor dem Anschmelzen mit einer Millimeter-Eintheilung und bestimmen den kubischen Inhalt der einzelnen Intervalle vermittelst Quecksilbercalibrirung. Den Rauminhalt des ganzen Apparates bestimmen wir dadurch, dass wir den Apparat zuerst trocken und dann mit destillirtem Wasser bis gegen das Ende der Millimeter-Skala gefüllt auf geeigneter Wage genau wägen. Die Temperatur des Wassers, die Temperatur des Arbeitsraumes und den Luftdruck berücksichtigend berechnen wir den Inhalt des Apparates bis zum Nullpunkte der Skala. Bei anderer Temperatur bekommen wir den Inhalt des Apparates, wenn wir den Ausdehnungscoefficienten des Glases (0.000025) mit in Rechnung ziehen.

Der Rauminhalt des Apparates variirt auch in dem Falle, wenn der innere und äussere Druck nicht gleich ist, und deshalb ist auch die durch den Druck verursachte Volumveränderung zu bestimmen, was mit genügender Genauigkeit auf folgende Art geschehen kann.

Man füllt den Apparat vollständig mit warmem Wasser, verbindet ihn mittelst Kautschukschlauch und Stöpsel mit einem mit Quecksilber gefüllten Trichter, darauf achtend, dass keine Luftblasen zurückbleiben. Nun lässt man das Wasser vollständig abkühlen, wobei in die Röhre *b* bis zu einer gewissen Höhe Quecksilber eindringt. Die durch den Druck verursachte Volumveränderung kann man nun leicht bestimmen, indem man den Trichter hebt oder senkt und dabei die Bewegung des Quecksilbers in der Röhre *b* an der Skala abliest, so

auch die Aenderung des Druckes beobachtet. Der durch den Druck verursachte Unterschied im Volum des Wassers kann seiner Kleinheit halber vernachlässigt werden.

Nach diesen Vorbereitungen schreiten wir zur Zusammensetzung des Apparates.

Den Glasballon füllen wir mit sorgfältig destillirtem Wasser, kochen dann das Wasser ohne Unterbrechung, bis ungefähr  $\frac{1}{5}$  verdampft ist. Nun schliessen wir, während das Wasser fortsiedet, mit einem Kautschukstöpsel bekannten Gewichtes die Röhre und lassen

Fig. 1.

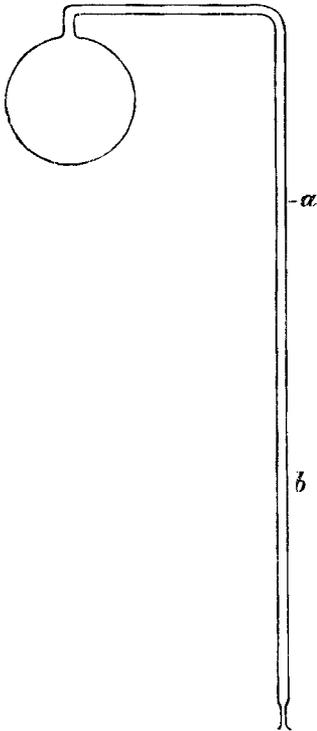
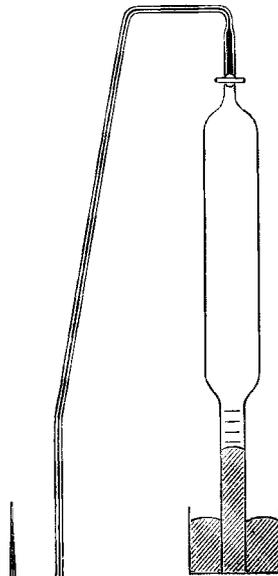


Fig. 2.



den ganzen Apparat auf gewöhnliche Temperatur abkühlen. Nachdem der Apparat von Neuem abgewogen, berechnen wir das darin enthaltene Wasserquantum.

Den luftleeren Apparat versetzen wir darauf in das weiter unten abgebildete und beschriebene Wasserbad und öffnen den Stöpsel unter Quecksilber.

Nach längerer Zeit kann man annehmen, dass die Temperatur des Wasserbades angenommen wurde, dann bestimmt man die Höhe

des Barometers und die Höhe der Quecksilbersäule im Apparat: Die Differenz der beiden muss die der Temperatur des Wasserbades entsprechende Tension des Wasserdampfes geben.

Bei den meisten Versuchen verblieb gar keine Luft im Apparat, manchmal betrug ihr Druck einige Zehntel Millimeter; in diesem Falle wurde das zurückgebliebene Luftvolum auf Normal-Volum reducirt und die erhaltene Zahl bei den Berechnungen als Correction in Betracht gezogen.

In diesen sowie in allen übrigen Fällen wurde die Höhe der Quecksilbersäulen mittelst Kathetometer gemessen und mit den durch Regnault bestimmten Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers auf 0° reducirt. Zur Temperaturbestimmung verwendete ich aus Jenenser Normalglas verfertigte und ausprobierte Thermometer.

Das auf seine Löslichkeit zu prüfende Gas wurde in dem in Fig. 2 abgebildeten Messrohre bei constanter Zimmertemperatur abgemessen. Das Volum des Gases las ich an der Skala ab, den Druck berechnete ich aus dem Barometerstand und der Höhe der Quecksilbersäule, die Temperatur zeigte ein daneben angebrachtes Thermometer an. Es wurde dafür gesorgt, dass in der Messröhre eine kleine Menge Wasser war, damit das Gas seiner Temperatur entsprechend mit Wasserdampf gesättigt war.

Das abgemessene Gas muss nun ohne Verlust in das Absorptiometer gebracht werden. Dies können wir bewerkstelligen, indem wir das Messrohr unter Quecksilber mittelst eines Kautschukstöpsels schliessen, in dessen Bohrung ein Glasrohr sich befindet, welches durch einen Kautschukschlauch mit einem Quecksilber enthaltenden Gefässe in Verbindung steht.

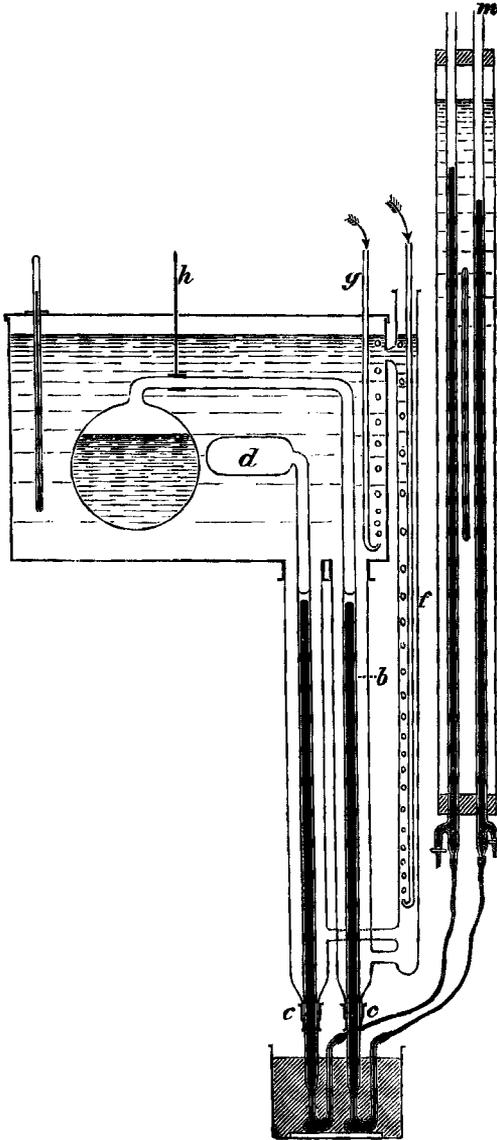
Die lange capillare Spitze des Messrohres schiebt man nun möglichst hoch unter Quecksilber in die Röhre des Absorptiometers, öffnet den Hahn und lässt das Gas in kleinen Blasen in das Absorptiometer eintreten.

Vor dem Einleiten des Gases muss man das ganze Absorptiometer auf 70—80° erwärmen, da, wenn das Gas in den luftleeren Raum tritt, die ersten Bläschen sich so energisch ausdehnen, dass das hinaufgeschleuderte Quecksilber den Apparat zertrümmern würde; das genügend erwärmte Wasser hat aber eine bedeutende Tension, so dass das Gas nicht in einen luftleeren, sondern mit Wasserdampf angefüllten Raum tritt und dementsprechend auch mit genügender Ruhe.

Nachdem das Gas in das Absorptiometer gebracht ist, verschliessen wir dessen Oeffnung mittelst eines hermetisch schliessenden Kautschukstöpsels, in dessen Bohrung eine gebogene Glasröhre angebracht ist (s. Fig. 3), welche mit einem Asphaltkautschukschlauch mit einer längeren Glasröhre *m* communicirt.

Es ist selbstverständlich, dass das Glas- und Kautschukrohr vorher mit Quecksilber vollständig angefüllt wird, so dass keine Luft-

Fig. 8.



blase zurückbleibt; nun wird dasselbe mittelst eines Quetschhahnes verschlossen, welchen wir nur nachdem die Röhren mit dem Absorp-

tiometer verbunden sind, öffnen. Das ganze System ist berufen, die Rolle eines Manometers zu spielen.

In einem mit Gas erfüllten Raume ist wie bekannt die Tension kleiner, als wie im luftleeren. Je grösser nun der Druck des Gases und je höher die Temperatur, um so grösser ist die absolute Differenz. Da bei diesen Messungen die Differenz zweier grösserer Gasvolumina die absorbirte Menge ergibt, so ist es unbedingt nöthig, den Druck des Wasserdampfes genau zu kennen.

Zu diesem Zwecke wurde im Wasserbade der Tensions-Messapparat *d* eingesetzt. Derselbe ist genau calibrirt und ist gleich dem Absorptiometer an seiner herabgebogenen Röhre mit Millimeter-Scala versehen. Der Apparat wird luftleer gemacht und dann eine bestimmte Menge Wasser (1—2 ccm) hineingelassen; dann wird das auf dem Quecksilber befindliche Wasser so lange erwärmt, bis ungefähr die Hälfte in das Gefäss *d* hinauf destillirt ist. Darauf lässt man von demselben Gase, welches auf seine Löslichkeit geprüft werden soll, so viel in den Apparat eintreten, dass der Druck desselben ungefähr dem des im Absorptiometer enthaltenen Gases gleich ist. Endlich wird der Tensions-Messapparat in gleicher Weise, wie das Absorptiometer mit einem Manometerrohr verbunden.

Das ungefähr 50 L Wasser enthaltende Bad ist aus starkem Zinkblech gearbeitet, in dessen Boden zwei weitere Glasröhren eingepasst sind, in welchen das Rohr des Absorptiometers und des Tension-Messapparates hinabreichen. Unten ist der Verschluss vermittelst darüber gezogener Kautschukröhren *c* hergestellt. Um in den Röhren die gleiche Temperatur mit dem Wasserbade herzustellen, wurden die breiteren Röhren mit einer dritten Röhre *f* unten verbunden, die oben wieder mit dem Bade in Verbindung stand. Am Boden der Röhre *f* wird Luft eingeleitet; die aufsteigenden Luftblasen versetzen das Wasser in genügend starke Circulation. In das Wasserbad reicht ebenfalls eine Röhre *g*, durch die ein kräftiger Luftstrom geleitet wird, wodurch gesichert ist, dass das Wasser überall dieselbe Temperatur hat.

Die Manometer-Röhren werden ebenfalls mit Wasser umgeben, ein darin angebrachtes Thermometer zeigt die Temperatur des in den Röhren befindlichen Quecksilbers an.

Das im Bade befindliche Wasser wurde je nach Umständen mit Eiswasser gekühlt oder vermittelst Bunsenlampe erhitzt. Selbstverständlich musste während des Versuches die Temperatur Stunden hindurch constant erhalten werden.

Die Messungen selbst werden folgendermaassen ausgeführt:

Zuerst wird das Volum des in dem Tensionsmesser enthaltenen Gases bestimmt, wobei die Temperatur des Wasserbades auf den Grad gebracht wird, bei welchem das in den Absorptiometer gefüllte ge-

messen wurde. Auch das Volum des in dem Tensionsmesser befindlichen Gases wurde so gewählt, dass dessen Druck annähernd so gross war, als der des eingefüllten Gases. Bei der Abmessung des im Absorptiometer befindlichen Gases wurde die Tension des Wasserdampfes so in Rechnung gezogen, als ob der Raum luftleer gewesen wäre. Auch nun wird dieselbe Tension von dem ganzen beobachteten Drucke abgezogen, und indem die Temperatur auch noch in Betracht gezogen wurde, berechnete man das normale Volum des Gases. Wie evident, wird in beiden Fällen das Gas fehlerhaft abgemessen, da aber der Fehler in beiden Fällen gleich gross ist, so geschah das Abmessen relativ ganz richtig. Bei bei anderen Temperaturen vorgenommenen Messungen wird zu gleicherzeit auch der gesammte Druck des im Tensionsmessapparat enthaltenen Gases und Dampfes bestimmt und berechnet, welchen Druck das trockene Gas bei der Versuchstemperatur haben würde. Wenn dieser Werth von dem Gesamtdruck abgezogen wird, bekommen wir die Tension relativ richtig. Da aber im Tensions-Messapparat und im Absorptiometer der Gasdruck nur ausnahmsweise ganz gleich ist, so muss der erhaltene Werth noch in dem Sinne corrigirt werden, dass man annimmt, dass die absolute Abweichung von der Tension im luftleeren Raume mit dem Druck proportional ist. Es muss ferner noch eine Correction angebracht werden, da auch das im Tensionsmessapparat befindliche Wasser Gas absorbirt. Bei Temperaturen unter dem Grade, bei welchem das Gas, welches sich im Tensions-Messapparat befindet, abgemessen wurde, wird die Tension scheinbar grösser, bei höherer Temperatur kleiner gefunden, als sie im luftleeren Raum wäre. Bei höherer Temperatur beträgt die Differenz einige Millimeter, so dass wir bei Vernachlässigung dieses Factors den Gasabsorptions-Coëfficienten ganz falsch bekommen würden.

Gute Dienste leistet dieser Tensions-Messapparat auch darum, weil einige kleinere Fehler eliminirt werden, z. B. das Thermometer ist unrichtig und ungenügend empfindlich, der Ausdehnungscoëfficient des Gases ist bei verschiedenem Drucke nicht ganz gleich. Alle diese Factors würden kleine Fehler verursachen, welche bei Benutzung des Tensions-Messapparat von selbst wegfallen.

Das in Absorption befindliche Gas und die Flüssigkeit bringen wir dadurch in innige Berührung, dass wir das Absorptiometer vermittelst einer Klemme »h« fassen und um die Röhre »b« als Achse in kleinen Kreissegmenten heftig hin und her bewegen.

Den Druck des Gases vergrössern wir bei Beginn des Versuches, indem wir in die Manometerröhre Quecksilber aufgiessen; nun wird der Apparat so lange geschüttelt, bis man keine Volumveränderung mehr wahrnehmen kann. Darauf lassen wir aus dem Manometer

wieder Quecksilber ausfliessen, wodurch der Druck des Gases vermindert wird. Das Wasser ist nun mit Gas übersättigt. Nun schüttelt man, bis selbst nach einer halben Stunde keine Volumvergrösserung mehr constatirbar ist, zum Zeichen, dass das Gleichgewicht vollständig ist. Jetzt liest man das Volum und den Druck des im Absorptiometer enthaltenen Gases, ferner die Temperatur, das Barometer und den Druck des Tensions-Messapparates ab; nachdem dies einigemal wiederholt wurde, ist eine Messung beendigt. Trotzdem das Wasser in den beiden abwärtsgehenden Röhren ziemlich rasch circulirt, ist die Temperatur doch unten nicht ganz dieselbe wie im Bade. Diese Differenz ist zwar nicht gross, trotzdem habe ich alle Messungen so bewerkstelligt, dass in den absteigenden Röhren möglich wenig Gas sich befand. Von dieser Regel bin ich nur dann abgewichen, wenn die Temperatur des Bades von der Zimmertemperatur nicht wesentlich differirte.

Was die Berechnung betrifft, so ist dieselbe relativ sehr einfach. Da man das Gewicht und die Temperatur des im Absorptiometer enthaltenen Wassers kennt, kennt man auch dessen Volum. Ebenso ist das Volum des Absorptiometers, bis zu dem Theilstrich, bis zu welchem die Quecksilbersäule reicht, bekannt. Wenn man das Volum des Wassers von diesem Volume abzieht, bekommt man das Volum des Gases. Von dem abgelesenen Drucke des Gases wird die durch den Tensions-Messapparat bestimmte Tension abgezogen, wodurch man den Druck des trockenen Gases erfährt. Indem man die Temperatur in Betracht zieht, wird dasselbe auf  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck reducirt. Der so erhaltene Werth wird von der ursprünglichen Menge des Gases abgezogen und man bekommt die absorbirte Gasmenge. Zum Druck des trockenen Gases addiren wir den halben Druck des absorbirenden Wassers und berechnen endlich den Absorptionscoefficienten, d. h. wie viel 1 ccm bei 760 mm Druck absorbiren würde.

#### I. Wasserstoff in Wasser.

Das zu dem Versuche verwendete Wasserstoffgas wurde aus verdünnter Schwefelsäure und reinem Zink aus einem Apparat mit möglichst kleinem schädlichen Raume entwickelt. Erst nach längerem Entwickeln wurde es in ein Quecksilbergasometer geleitet und einige ccm concentrirter Kaliumhydroxydlösung zugelassen.

Das so dargestellte Gas war vollständig geruchlos und änderte feuchtes Silbernitratpapier selbst nach längerem Einwirken nicht. Mit überschüssigem Sauerstoff im Bunsen'schen Eudiometer verpufft, ergaben 100 Raumtheile Wasserstoff, 150.00 und 150.01 Contraction.

Die Messungen wurden mit zwei Absorptiometern von ungefähr 2 und  $2\frac{1}{2}$  L Inhalt durchgeführt. Im kleineren waren 1666.20 g

Wasser und  $332.69 \pm 0.02$  ccm Gas; im grösseren 2070.78 g Wasser und  $383.57 \pm 0.02$  ccm (bei  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck) Wasserstoff. Die Höhe des Wassers im kleineren Absorptiometer betrug 120, im grösseren 130 mm. Als Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffes wurde der Werth 0.00366 benutzt.

Die Messungen ergaben folgende Resultate:

t	gel. Gas	Wasser-Volum	Druck	Absorp.-Coëffic.
0.50° C.	40.73 ccm	2079.98 ccm	695.10 mm	0.12141
0.58 »	40.55 »	2079.97 »	694.33 »	0.02134
0.62 »	40.21 »	2079.96 »	689.22 »	0.02132
10.07 »	38.72 »	2080.34 »	723.17 »	0.01956
9.85 »	38.65 »	2080.30 »	719.98 »	0.01961
10.00 »	38.44 »	2080.32 »	720.78 »	0.01948
20.00 »	37.90 »	2083.38 »	756.17 »	0.01828
20.03 »	37.53 »	2083.40 »	754.22 »	0.01815
20.00 »	37.37 »	2083.38 »	751.00 »	0.01815
30.01 »	28.46 »	1673.28 »	764.08 »	0.01692
30.00 »	26.20 »	1673.27 »	701.68 »	0.01696
29.98 »	24.54 »	1673.26 »	667.08 »	0.01671
30.00 »	37.27 »	2088.62 »	792.13 »	0.01712
30.00 »	37.30 »	2088.62 »	791.97 »	0.01714
30.00 »	34.24 »	2088.62 »	730.14 »	0.01706
39.96 »	29.25 »	1679.03 »	802.86 »	0.01649
39.89 »	29.02 »	1678.96 »	801.67 »	6.01639
39.88 »	28.84 »	1678.95 »	798.17 »	0.01636
40.00 »	37.70 »	2095.81 »	831.53 »	0.01644
40.00 »	37.49 »	2095.81 »	826.39 »	0.01645
40.00 »	37.45 »	2095.81 »	824.27 »	0.01648
50.02 »	30.00 »	1686.10 »	843.61 »	0.01603
49.85 »	30.00 »	1686.01 »	840.60 »	0.01609
49.98 »	29.82 »	1686.08 »	835.38 »	0.01609
50.10 »	39.13 »	2104.74 »	874.59 »	0.01616
50.03 »	38.94 »	2104.67 »	875.04 »	0.01607
49.90 »	38.89 »	2104.54 »	874.40 »	0.01606

Die Mittelwerthe sind die folgenden:

1) 0.57° C.	0.02131
2) 9.97 »	0.01955
3) 20.01 »	0.01819
4) 30.00 »	0.01699
5) 39.96 »	0.01644
6) 49.98 »	0.01608

Bei noch höherer Temperatur können die Messungen mit grosser Genauigkeit nicht mehr ausgeführt werden, da die Versuchsfehler immer bedeutender werden, weil hauptsächlich die Tension und das Volum des Wassers rapid zunimmt. Ueber 60° bis 100° konnte ein Abnehmen des Absorptionscoëfficienten nicht mehr nachgewiesen werden; der Absorptionscoëfficient schwankte um den Werth 0.0160. Wir sind also genöthigt, den Absorptionscoëfficienten des Wasserstoffes in Wasser zwischen 60 und 100° als constant zu betrachten, mit dem Bemerken, dass der mitgetheilte Werth 0.0160 noch mit einem Fehler von 1—2 pCt. behaftet sein kann.

Die nicht direct bestimmten Absorptionscoëfficienten für dazwischen liegende Grade wurden durch Interpoliren erhalten.

Mathematisch richtig wäre die Interpolationsformel, wenn man dieselbe aus soviel Gliedern zusammensetzen würde, als Daten zur Verfügung stehen. So würde man im vorliegenden Falle eine Formel von 6 Gliedern anwenden müssen, in welcher die Exponenten 1, 2, 3, 4 und 5 wären; diese Formel ist aber hauptsächlich wegen der Grösse der Exponenten ungemein schwerfällig.

Die Formel kann man abkürzen, indem man nur von einander entfernter liegende Daten in Betracht zieht; die auf diese Art bekommenen Resultate nähern sich aber nur im günstigen Falle den bei der Berechnung nicht in Betracht gezogenen Zahlen.

Bunsen vereinfacht die Formel, indem er den Mittelwerth einiger Temperaturgrade und deren entsprechenden Absorptionscoëfficienten nimmt und die so bekommenen Mittelwerthe als Grund seiner Berechnungen benutzt. Bunsen's absorptiometrische Versuche waren nicht so genau, dass auf die Berechnung weniger Gewicht gelegt werden durfte. Im vorliegenden Falle ist z. B. der Mittelwerth der unter 2, 3 und 4 angeführten Versuche nicht identisch mit dem unter 3 erhaltenen Werthe u. s. w.

Mittelwerth aus 2, 3, 4 bei 20°	= 0.01824,	gefunden 0.01819
» » 3, 4, 5 » 30°	= 0.01721,	» 0.01699
» » 4, 5, 6 » 40°	= 0.01654,	» 0.01644.

Wie man sieht, ist die Differenz grösser als die Versuchsfehler. Im Uebrigen ist dieser Fall noch relativ günstig, da mit Zunahme der Temperatur der Absorptionscoëfficient nur langsam abnimmt. Es ist

einleuchtend, dass die Berechnungen auf diese Art nicht bewerkstelligt werden konnten, ich wählte darum folgendes Verfahren.

Aus 1, 2, 3 — 2, 3, 4 — 3, 4, 5 und 4, 5, 6 wurde je eine dreigliedrige Interpolationsformel berechnet. Dieselben sind die folgenden:

Gültig  $0-20^\circ \beta = 0.02148 - 0.0002215 t + 0.00000285 t^2$

»  $10-30^\circ \beta = 0.01955 - 0.000144(t-10) + 0.0000008(t-10)^2$

»  $20-40^\circ \beta = 0.01819 - 0.0001525(t-20) + 0.00000325(t-20)^2$

»  $30-50^\circ \beta = 0.01699 - 0.0000645(t-30) + 0.00000095(t-30)^2$

Wie ersichtlich, berechnen wir die Absorptionscoefficienten zwischen  $10^\circ$  und  $40^\circ$  mit zwei verschiedenen Formeln, dementsprechend sind dieselben auch etwas verschieden. In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerthe angegeben. Indem ich auf diese Art interpolirte, glaube ich am richtigsten vorgegangen zu sein; einerseits können wir eine beliebige Anzahl von Daten verwenden, andererseits stehen die berechneten Werthe der Wahrheit am nächsten.

Aus dem Absorptionscoefficienten wurde die Löslichkeit<sup>1)</sup> mit der Formel  $\beta' = \beta \frac{760-f}{760}$  berechnet. Die Resultate der Berechnungen gebe ich in folgender Tabelle:

t	Absorpt.- Coëffic.	Löslich- keit	t	Absorpt.- Coëffic.	Löslich- keit	t	Absorpt.- Coëffic.	Löslich- keit
0	0.02148	0.02135	34	0.01672	0.01585	68	0.0160	0.01150
1	2126	2112	35	1666	1574	69	»	1130
2	2105	2090	36	1661	1564	70	»	1109
3	2084	2068	37	1657	1554	71	»	1087
4	2064	2047	38	1652	1544	72	»	1065
5	2044	2026	39	1648	1535	73	»	1041
6	2025	2006	40	1644	1525	74	»	1017
7	2007	1987	41	1640	1515	75	»	0992
8	1989	1968	42	1635	1504	76	»	0966
9	1972	1950	43	1631	1493	77	»	0939
10	1955	1932	44	1627	1482	78	»	0912
11	1940	1915	45	1624	1475	79	»	0883
12	1925	1899	46	1620	1460	80	»	0853
13	1911	1883	47	1617	1449	81	»	0822
14	1897	1867	48	1614	1437	82	»	0790

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1772.

t	Absorpt.- Coëffic.	Löslich- keit	t	Absorpt.- Coëffic.	Löslich- keit	t	Absorpt.- Coëffic.	Löslich- keit
15	0.01883	0.01851	49	0.01611	0.01425	83	0.0160	0.00757
16	1869	1836	50	1608	1413	84	»	0723
17	1856	1821	51	1607	1402	85	»	0688
18	1844	1806	52	1606	1392	86	»	0652
19	1831	1792	53	1606	1381	87	»	0614
20	1819	1777	54	1605	1369	88	»	0575
21	1805	1761	55	1604	1356	89	»	0535
22	1792	1746	56	1603	1343	90	»	0494
23	1779	1730	57	1602	1329	91	»	0451
24	1766	1715	58	1602	1316	92	»	0407
25	1754	1700	59	1601	1302	93	»	0361
26	1742	1685	60	1600	1287	94	»	0315
27	1731	1670	61	»	1272	95	»	0266
28	1720	1656	62	»	1256	96	»	0216
29	1709	1642	63	»	1240	97	»	0164
30	1699	1630	64	»	1223	98	»	0111
31	1692	1618	65	»	1206	99	»	0056
32	1685	1606	66	»	1188	100	»	0000
33	1679	1596	67	»	1169			

Der Absorptionscoëfficient des Wasserstoffes verkleinert sich also mit Zunahme der Temperatur und wird erst gegen 60° constant. Bunsen fand nämlich den Absorptionscoëfficienten des Wasserstoffes in Wasser zwischen 0 und 20° innerhalb der Versuchsfehler constant.

Im Laufe meiner Versuche erschien von Timofejew<sup>1)</sup> eine Abhandlung, in welcher ebenfalls von den Löslichkeitsverhältnissen des Wasserstoffes in Wasser die Rede ist. Timofejew bestimmte mit einem Absorptiometer, welches nach einer Idee Ostwald's construiert wurde, den Absorptionscoëfficienten des Wasserstoffes in Wasser zwischen 0° und 25°.

Die Resultate Timofejew's, verglichen mit den meinigen, sind in folgender Tabelle angeführt.

t	$\beta$ nach Timofejew	$\beta$ nach meinen Messungen	Differenz
1.40° C.	0.021295	0.021176	+ 0.000119
8.35° »	0.020044	0.019830	+ 0.000214
13.00° »	0.019174	0.019110	+ 0.000064
18.45° »	0.018629	0.018381	+ 0.000248
25.70° »	0.017789	0.017456	+ 0.000333

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. VI, 141.

Die Differenz ist, wie man sieht, keine bedeutende, im Allgemeinen sind die Zahlen Timofejew's etwas grösser.

Gegenwärtig befasse ich mich mit der Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse der Gase Sauerstoff und Stickstoff in Wasser mittelst des beschriebenen Apparates; nach Beendigung der Versuche werde ich nicht säumen, das Resultat zu publiciren.

Aus dem chem. Univ.-Labor. des Prof. C. v. Than in Budapest.

### 15. A. Fock: Zur Erklärung der optischen Activität.

(Eingegangen am 3. Januar.)

Nach dem Vorgange Landolt's<sup>1)</sup> kann man diejenigen Körper, welche optisch activ sind, d. h. die Polarisationssebene des Lichtes drehen, in drei Klassen bringen.

Die erste Klasse wird gebildet von denjenigen Substanzen, welche nur in krystallisirtem Zustande drehen, diese Eigenschaft aber sofort verlieren, wenn sie durch Lösung oder Schmelzung in den amorphen Zustand übergeführt werden.

Zur zweiten Klasse gehören alle diejenigen Verbindungen, welche das Drehungsvermögen nur im flüssigen oder gelösten (amorphen) Zustande zeigen, nicht aber in der Form von Krystallen.

Die dritte Klasse besteht schliesslich aus denjenigen Körpern, welche sowohl im amorphen als auch im krystallisirten Zustande drehen.

Die letzte Klasse umfasst indessen nach unseren heutigen Kenntnissen nur eine einzige Substanz, nämlich das schwefelsaure Strychnin. Im Allgemeinen spricht nun wohl diese geringe Zahl für die bisherige Anschauung, dass die Erscheinungen der Circularpolarisation bei den Krystallen und bei den Flüssigkeiten zwei ganz verschiedene Dinge sind. Andererseits darf aber bei Beurtheilung dieser Frage auch nicht ausser Acht gelassen werden, dass diejenigen Verbindungen, welche optisch activ sind, nur ausnahmsweise dem regulären, tetragonalen oder hexagonalen System angehören, und nur in diesen Fällen ist eine Circularpolarisation möglich, denn die zweiaxigen Krystalle können diese Eigenschaft nicht zeigen.

Die Circularpolarisation der Krystalle wird als Folge eines schraubenförmigen Aufbaues (Structur) der Krystalle aus den Ele-

<sup>1)</sup> Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, Braunschweig 1879, S. 3.