stalle lag bei 218,5°, der Schwefelgehalt betrug 69,92 pC. (Rechnung für $C_8H_6S_3$ 69,56 pC.). Endlich ergaben neben einander vorgenommene Löslichkeitsbestimmungen, dafs 100 Th. käuflicher absoluter Weingeist aufgenommen hatten :

	bei 14,5°	bei 17°
Hipparaffin	0,4747 und 0,472	0,532
Methylendibenzamid	0,466 „ 0,467	0,534 und 0,537.

Hiernach können wir nicht mehr bezweifeln, dafs beide Körper identisch sind. Hipparaffin ist also Methylendibenzamid und seine Bildung aus Hippursäure erfolgt nach der Gleichung :

Ueber die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt;

von *Robert Schiff*.

(Eingelaufen den 5. September 1883.)

(Hierzu Tafel I.)

Bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Substanzen haben sich die Beobachter bisher fast ausschließlich mit dem Studium der optischen und thermischen Constanten der Verbindungen beschäftigt, während andere Erscheinungen, wie z. B. die Cohäsion der Flüssigkeiten und die Capillaritätsphänomene, die Aufmerksamkeit der Forscher wenig auf sich gezogen haben.

Hiermit soll natürlich nicht gesagt sein, dafs vom rein mathematisch-physikalischen Standpunkt aus diese Gruppe von Erscheinungen ungenügend studirt und ausgearbeitet sei; dies

ist durch die ausgedehnten Untersuchungen von Laplace, Poisson und Anderen geschehen; aber aus dem experimentellen Studium des Capillarerscheinungen hat man bisher nur sehr wenig, fast gar nichts, erschließen können über die Abhängigkeit derselben von der Natur und der Molecularconstitution der Verbindungen.

Die Beobachter, welche sich hauptsächlich mit der Bestimmung der Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten beschäftigt haben, sind: Gay-Lussac *), Frankenheim, Brunner, Hagen, Wolf, Wilhelmy, Bede, Mendelejeff, Volkmann und Andere, deren ich später Erwähnung thun werde.

Die drei Erstgenannten haben für eine kleine Anzahl von Flüssigkeiten die Abnahme bestimmt, welche die Steighöhe in Capillarröhren mit zunehmender Temperatur erleidet, während die Anderen ihre Untersuchungen auf eine größere Reihe von Substanzen ausdehnten, die Steighöhen jedoch bei ganz willkürlich gewählten Temperaturen bestimmten, so daß es unmöglich war, aus jenen unvergleichbaren Daten irgend welche Schlüsse auf ihren Zusammenhang mit den übrigen physikalischen Constanten der Substanzen zu ziehen.

Nach Frankenheim brechen die Flüssigkeiten um so stärker das Licht, je schwächer ihre Synaphie (S) ist. Diese Synaphie ist gemessen durch das in milliontel Atmosphären ausgedrückte, von einer Scheibe gehobene Flüssigkeitsgewicht.

Es sei (ich befolge Frankenheim's Ausdrucksweise):

d das specifische Gewicht der Flüssigkeit;

n der Brechungsindex;

$n^2 - 1$ das Brechungsvermögen; so wäre:

$$\frac{S(n^2 - 1)}{d} = \text{Const.},$$

*) Die Literaturangaben finden sich auf der letzten Seite vereinigt.

welche Formel wir heute :

$$\frac{S(n-1)}{d} = \text{Const.},$$

oder aber nach den neuesten Untersuchungen auf folgende Weise schreiben würden :

$$\frac{S(n^2-1)}{(n^2-2)d} = \text{Const.}$$

In diesem Ausdruck ist $\frac{n^2-1}{(n^2-2)d}$ von der Temperatur unabhängig, während S sich mit derselben in umgekehrter Weise ändert, woraus sich die ungenügende Constanz des Products leicht erklärt.

Es kann jedoch ganz wohl der Fall sein, daß es für jede Flüssigkeit eine bestimmte Temperatur giebt, bei welcher der Werth von S der Art sei, daß er bei Multiplication mit dem zugehörigen $\frac{n^2-1}{(n^2-2)d}$ eine bestimmte Constante liefere.

Oder mit anderen Worten, es mag wohl für jede Flüssigkeit eine Temperatur geben, bei welcher :

$$S = \frac{\text{Const.} (n^2-2)d}{n^2-1}.$$

Bei einer ausgedehnten Untersuchung über die Capillari-
täsconstanten vieler organischen Flüssigkeiten gelangt Wil-
helmy zu einer Reihe von Schlusfolgerungen, welche jedoch,
wie er selbst zugiebt, nicht wenige Ausnahmen zeigen. Er
sucht die Veränderungen des Werthes $\frac{a^2 S}{2}$ (das von der
Längeneinheit der Contactlinie zwischen Flüssigkeit und fester
Wand gehobene Flüssigkeitsgewicht) zu bestimmen, welche
gewissen Unterschieden in den Moleculargewichten der Sub-
stanzen entsprechen, ohne hierbei jedoch auf die physikalische
und chemische Vergleichbarkeit der verglichenen Substanzen
zu achten. Hierdurch wird natürlich der Werth der gezogenen
Schlusfolgerungen sehr in Frage gestellt.

Ich berühre mit wenigen Worten eine Arbeit von J. J. Waterstone. Heißt man nach demselben :

n = Steighöhe in einem Rohr von 1 mm Durchmesser ;

m = Moleculargewicht ;

d = specifisches Gewicht ;

C = die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit ;

so glaubt er gefunden zu haben, daß

$$\frac{4}{n} \sqrt[3]{\frac{m}{d}} \cdot C = \text{Const.}$$

Eine Kritik dieser Arbeit von Quincke findet sich in „Fortschritte der Physik“ 14, 41.

Bartoli, in einer rein theoretischen Abhandlung, glaubt gefunden zu haben, daß der Quotient der Capillaritätsconstante a^2 durch das Product des specifischen Gewichts und der specifischen Wärme (C) für alle Flüssigkeiten constant sei :

$$\frac{a^2}{C d} = \text{Const.}$$

Die von Bartoli angeführten Zahlen können jedoch seine Schlusfolgerung in keiner Weise unterstützen ; denn jener Quotient schwankt unregelmäßig zwischen 10,5 und 18,6, wie dies übrigens kaum anders zu erwarten ist, wenn man bedenkt, daß a^2 und d ganz willkürlichen Temperaturen, gewöhnlich den Umgebungstemperaturen entsprechen, während für C das mittlere specifische Gewicht zwischen den verschiedensten Temperaturgrenzen eingeführt wird. Aber auch wenn man a^2 und d beim Siedepunkt der Flüssigkeiten nimmt und die wahre Wärmecapacität bei jener Temperatur an die Stelle von C setzt, läßt sich keine Constanz des Quotienten erzielen *).

*) Es sei bemerkt, daß ich für fast alle in dieser Arbeit angeführten Substanzen die wahre Wärmecapacität (chaleur spécifique élémentaire) beim Siedepunkt kenne.

Mendelejeff kommt bei seinen Studien über die sogenannte Molecularcohesion ($P a^2 d$) organischer Verbindungen zu folgenden Schlüssen :

P = Moleculargewicht;

a^2 = Capillaritätscoefficient;

d = specifisches Gewicht.

1) Die Molecularcohesion wächst beim Aufsteigen in einer homologen Reihe.

2) Isomere Verbindungen haben nahezu dieselbe Molecularcohesion.

3) Die Molecularcohesion einer Verbindung ist nicht gleich der Summe der Atomcohesionen der Componenten.

Auch Quincke hat eine Reihe ausgezeichneter Studien über die Capillaritätsconstanten einiger organischen Flüssigkeiten, besonders aber von geschmolzenen Salzen und Metallen veröffentlicht.

Diese Aufzählung des auf diesem Gebiet Geleisteten ist durchaus nicht vollständig. Ich hätte noch viele Autoren, wie Schleiermacher, Röntgen, Simon, Buliginisky, Valsen, Decharme und Andere anführen können, aber die Ergebnisse dieser Forscher stehen mit den in der vorliegenden Abhandlung berührten Fragen in keinem directen Zusammenhang.

Die von allen diesen Studien zu Tag geförderten nützlichen Resultate zur Ergründung des Zusammenhangs zwischen den Capillaritätsconstanten und der Zusammensetzung der Substanz sind äußerst gering und ich glaube mich nicht zu irren, wenn ich diesen Misserfolg den durchaus willkürlichen und unvergleichbaren physikalischen Bedingungen zuschreibe, unter welchen die verschiedenen Substanzen untersucht und verglichen wurden.

Wir wissen ja, wie sehr die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten von der Temperatur beeinflusst werden; sie

nehmen ab beim Zunehmen derselben, bis sie endlich bei der kritischen Temperatur gleich Null werden. Die Vergleichung der Constanten der verschiedenen Flüssigkeiten bei gleichen Temperaturen (in Bezug auf unsere Thermometerscala) wird daher niemals ein befriedigendes Resultat geben können, weil hierbei sich die Flüssigkeiten nicht in physikalisch vergleichbaren Zuständen befinden würden und zur Förderung unserer Kenntnisse wird stets diejenige Untersuchungsmethode die beste sein, welche den physikalischen Vergleichbarkeiten der experimentellen Daten am genauesten Rechnung trägt.

Im Allgemeinen ist man berechtigt zu behaupten, daß zwei Flüssigkeiten nur bei ihrer kritischen Temperatur wirklich vergleichbar sein werden, und daß man daher in jenem Zustand ihre Eigenschaften vergleichen müsse. In dem speciellen Fall der Capillaritätsconstanten läßt sich jedoch dies nicht anwenden, denn, wie schon gesagt, verschwindet in den Flüssigkeiten bei der kritischen Temperatur fast jede Spur von Cohäsion und ihre Steighöhe in Capillarröhren wird gleich Null, während der Meniscus sich ebnet.

Vielleicht könnte man andere Vergleichstemperaturen finden, indem man das Intervall, welches die kritische Temperatur vom absoluten Nullpunkt trennt, in Proportionaltheile theilt, aber diese Methode begegnet in unserem Fall bei ihrer Ausführung sehr ernstern praktischen Schwierigkeiten, welche zu überwinden mir bisher nicht möglich gewesen ist.

Ich habe daher einen anderen Weg versucht. Vom rein theoretischen Gesichtspunkt kann man nicht behaupten, daß sich Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt in genau vergleichbaren physikalischen Umständen befinden, denn der Druck, welchen sie mittelst ihrer Dampftensionen zu überwinden haben, ist hier zufällig dem einer Atmosphäre gleich und die Geschwindigkeiten, welche ihre bewegten Theilchen haben, müssen hier dem Gewicht dieser Theilchen umgekehrt pro-

portional sein. Nichtsdestoweniger haben die ausgedehnten Untersuchungen über die Molecularvolumina der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt nachgewiesen, daß unter den Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten eine ausgesprochene Zustandsanalogie und physikalische Vergleichbarkeit besteht, denn unter diesen Umständen und für die verschiedenen Substanzen entspricht einem constanten Unterschied in der Zusammensetzung auch ein sehr nahe constanter Unterschied in den experimentell bestimmten Volumen.

Diese Ueberlegung hat mich bewogen, den Siedepunkt als Vergleichstemperatur zu wählen und die bei dieser Temperatur bestimmten Capillaritätsconstanten mit einander zu vergleichen.

Die einzige praktisch ausführbare directe Bestimmungsmethode besteht in der Anwendung einer U förmigen Röhre mit Schenkeln verschiedener Weite, welche mit einer Flüssigkeit gefüllt in die Dämpfe derselben siedenden Flüssigkeit gehängt wird. Aus der Niveaudifferenz der Flüssigkeit in den beiden Schenkeln kann man mit Leichtigkeit die verschiedenen Capillaritätsconstanten berechnen.

Eine solche U Röhre kann man sich auf zwei Arten ausgedenken. Entweder muß der eine ihrer Schenkel so weit sein, daß alle Capillarwirkung verschwindet, oder aber müssen beide eng genug sein, um das Gesetz der umgekehrten Proportionalität der Durchmesser und Steighöhen in cylindrischen Röhren als richtig annehmen zu können.

Nur die letztere Methode ist, nach meinen Erfahrungen, zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten bei ihrem Siedepunkt geeignet.

Das bei meinen Versuchen angewandte Rohr hat die durch Fig. 1, Taf. I gegebene Form und Gröfse. Bei seiner Ausführung wurde die größte Sorgfalt darauf verwandt, die beiden Schenkel genau cylindrisch und von kreisförmigem

Querschnitt zu haben, damit die beiden Menisken bei ihren verschiedenen Stellungen dennoch stets die gleichen Dimensionen beibehalten.

Etwa 50 Röhrenstücke verschiedener Durchmesser wurden durch Verschiebung eines mit der Theilmaschine gemessenen Quecksilberfadens genau auscalibriert und etwa 7 oder 8 Stücke wurden in allen ihren Punkten genau cylindrisch befunden.

Um die Form ihres Querschnitts zu untersuchen, wurden dieselben in horizontaler Lage vor dem stark vergrößernden Fernrohr meines Cathetometers befestigt, mit dessen Ocularmikrometer leicht ihr innerer Durchmesser zu bestimmen war. Ich bestimmte denselben nicht in absolutem Mafß, sondern brachte nur die beiden beweglichen parallelen Fäden des Oculars mit den beiden inneren Rändern des Rohrdurchschnitts zur Coïncidenz und beobachtete hierauf, ob bei langsamer Drehung des Glasrohrs um seine horizontale Axe die beiden Fäden dem inneren Kreis stets tangent blieben. Auf diese Weise konnte ich zwei Röhrenstücke verschiedener Weite aussuchen, welche zur Construction der U Röhre dienten.

Durch verschiedene Schwierigkeiten, welche bei der praktischen Ausführung der Messungen hervortraten, wurde ich auf die eigenartige Form des U Rohrs geführt. Nach Füllung desselben mit der zu untersuchenden Flüssigkeit wird es mittelst eines langen Hakens aus dickem Platindraht in einen Glasmantel eingehängt, auf dessen Boden eine kleine Menge derselben Substanz siedet. Um die kleine Röhre ruhig und senkrecht zu erhalten, wird in ihre untere Rundung ein hohler, mit Quecksilber gefüllter Glashaken eingehängt.

Wenn der Condensationsring der Dämpfe über die Oeffnungen der beiden Röhrrchen hinausgestiegen war, so wurden dieselben stets von hineinfallenden Flüssigkeitströpfchen verschlossen, wodurch die Menisken in starkes Schwanken

geriethen. Dieser Mifsstand wurde durch die den Röhren gegebene Biegung nach Aufsen und durch Erweiterung der engeren derselben in Form eines kleinen Kugeltrichters leicht beseitigt; denn das sich an der engeren Röhre noch absetzende Tröpfchen wird auf diese Weise durch die ihm von der aus dem Apparat entweichenden erwärmten Luft mitgetheilten Stöße bald in den weiten Kugelraum des Trichters geworfen.

Dieses sich zu Anfang der Erwärmung absetzende Flüssigkeitströpfchen ist für das gute Gelingen der Messung von nicht geringer Wichtigkeit.

Wird nämlich Anfangs eine der Oeffnungen durch einen kleinen Tropfen verschlossen, so drückt die eingeschlossene sich erwärmende Luft auf die innere Flüssigkeitssäule und hebt sie im anderen Schenkel so hoch in die Höhe, bis der Widerstand dieser Säule genügt, um den oben schließenden Tropfen zu durchbrechen und der erwärmten Luft Ausgang zu verschaffen. Hierauf steigt die Flüssigkeitssäule im ersten Schenkel wieder bis zur früheren Höhe, der Tropfen an der Oeffnung schließt sich wieder und dieselben Erscheinungen wiederholen sich in der angedeuteten Ordnung. Das Resultat derselben ist, dafs die beiden Menisken einige Zeit um ihre Gleichgewichtslage oscilliren, wodurch eine sehr vollständige Benetzung der Röhrenwände erzielt wird, was, wie wir wissen, die erste Bedingung zur Erhaltung genauer Resultate ist.

Ein grofser Vortheil, welchen diese Bestimmungen beim Siedepunkt der Flüssigkeiten bieten, ist, dafs nach einiger Zeit die Menisken der beiden Flüssigkeitssäulen sich in ausschließlicher Berührung mit ihren eigenen Dämpfen befinden und somit die Einwirkung der Luft auf die Oberflächenschicht der Menisken vermieden ist, durch welche die Steighöhe nicht unbedeutend beeinflusst werden kann. Ich habe nämlich beobachtet, dafs während der ersten 8 bis 10 Minuten des Erhitzens die Niveaudifferenz der Menisken

continuirlich und unregelmäßig wechselt, während nach einiger Zeit, wenn nämlich die Oberflächenschicht der Menisken verdampft und durch die Dämpfe alle Luft aus den Röhren hinausgetrieben ist, die gegenseitige Stellung der Menisken stabil und unveränderlich wird, so daß man die Ablesungen beliebig oft mit stets identischen Resultaten wiederholen kann.

Diesen Umstand bemerkte ich erst einige Zeit nach Beginn meiner Untersuchung und hat mich derselbe bewogen, alle schon angestellten Beobachtungen zu wiederholen, von welchen wirklich einige etwas verschieden ausfielen.

Hieraus erklären sich die Verschiedenheiten zwischen den hier angeführten und einigen in einer vorläufigen Notiz *) angeführten Zahlen.

Da während der ganzen Beobachtungsdauer die Flüssigkeiten sich bei ihrem Siedepunkt befinden, so entwickeln sie leicht kleine Luft- oder Dampfbläschen, welche natürlich sehr störend sind. Um dieselben zu vermeiden, wurden alle Flüssigkeiten direct vor dem Einfüllen in das Versuchsrohr überdestillirt.

Die Berechnung der verschiedenen Capillaritätsconstanten aus der Niveaudifferenz der Menisken ist eine sehr einfache.

Es sei :

a^2 = Steighöhe in einem Rohr von 1 mm Radius ;

r = Radius der engeren Röhre ;

R = Radius der weiteren Röhre ;

h = Niveaudifferenz der Menisken.

Würden die beiden Röhrchen, aus welchen das U Rohr besteht, unverbunden in eine Flüssigkeit getaucht, so würde man beobachten :

H = Steighöhe in der engeren Röhre ;

H' = Steighöhe in der weiteren Röhre.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2965.

Da aber die Steighöhen den Radien umgekehrt proportional sind, so ergibt sich :

$$H = \frac{a^2}{r} \text{ und } H' = \frac{a^2}{R}$$

oder auch :

$$h = H - H' = \frac{a^2}{r} - \frac{a^2}{R} = a^2 \frac{R - r}{Rr}$$

und somit :

$$a^2 = h \frac{Rr}{R - r}.$$

Diesem Werthe von a^2 muß man jedoch noch eine Correction hinzufügen und zwar für das Flüssigkeitsgewicht, welches vom Meniscus über die am tiefsten Punkt der Krümmung tangente Ebene gehoben wird.

Heißen wir :

P den auf die Flächeneinheit einer Kugeloberfläche vom Radius 1 in Folge der Oberflächenspannung resultirenden Druck; und

s das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei t^0 ,

so ist :

$\frac{P}{s}$ das, was wir mit dem Symbol a^2 ausdrücken.

Unter der Annahme, der Randwinkel sei gleich Null und der Meniscus sei eine Halbkugel, gelangt man (indem man das Gewicht der Halbkugel vom Radius r von dem Gewicht des Cylinders von Höhe r subtrahirt) zu der einfachen Formel :

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

dieselbe wird für $r = 1$:

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

Dieses ist das bisher fast allgemein angewandte Correctungsverfahren; dasselbe liefert jedoch ohne Zweifel einen etwas zu grofsen Werth, denn wenn auch für alle benetzen-

den Flüssigkeiten der Randwinkel gleich Null ist, so ist deshalb doch nicht die Höhe des Meniskus stets gleich dem Radius, und der Meniskus wird nur in äusserst seltenen Fällen eine Halbkugel sein. Es ergibt sich dies aufs evidenteste aus der Ueberlegung, dass bei ansteigender Temperatur die Curvatur des Meniskus stetig abnimmt, um bei der kritischen Temperatur gleich Null zu werden, ohne dass jedoch deshalb die Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen als diejenige der Umgebung aufhören, die Glaswände vollständig zu benetzen.

Aus diesen Gründen habe ich es vorgezogen, eine empirische Correction einzuführen, die, ohne absolut genau zu sein, sich der Wahrheit gewiss bedeutend mehr nähert, als die bisher gewöhnlich angewandte.

Würde der Meniskus eine Halbkugel bilden, so wäre die Correction, wie gesagt, $= \frac{r}{3}$, es ist dies jedoch fast niemals der Fall und $\frac{r}{3}$ ist ein zu grosser Werth. Würde man hingegen, wie dies Frankenheim gethan hat, die Correction $\frac{f}{3}$, d. h. gleich ein Drittel der wahren Höhe des Meniscus nehmen, so wäre dies ein viel zu kleiner Werth. Es ist dies leicht aus Fig. 2, Taf. I zu sehen.

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

Die übliche Correction $\frac{r}{3}$ wird durch den Halbkreis adb dargestellt, ist aber offenbar zu gross; die Correction $\frac{f}{3}$ entspricht auf der Zeichnung dem kleinen Halbkreis ecn , ist jedoch zu gering. Der richtige Correctionswerth liegt stets zwischen beiden Werthen $\frac{r}{3}$ und $\frac{f}{3}$ und wird man keinen nennenswerthen Fehler begehen, wenn man aus denselben

das geometrische oder auch das arithmetische Mittel als anzubringende Correction anwendet.

Es sei nun :

H eine gemessene Steighöhe;

H_c dieselbe Steighöhe corrigirt für den Meniskus;

so ergibt sich aus dem Gesagten :

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

Für die Berechnung der Constanten in einer U Röhre gilt, wie oben entwickelt :

$$a^2 = h \left(\frac{Rr}{R-r} \right),$$

worin :

$$h = H - H'.$$

Es seien nun m und m' die Correctionen für die Menisken, welche den Höhen H und H' zukommen würden, so folgt :

$$h_c = (H + m) - (H' + m')$$

oder :

$$h_c = H - H' + m - m'.$$

Setzt man nun für $H - H'$ seinen Werth h ein, so ergibt sich :

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

Führt man nun an Stelle von m und m' den oben besprochenen Ausdruck für die Meniscuscorrection ein, so erhalten wir folgende allgemeine Formel, nach welcher alle Beobachtungen zu berechnen sind :

$$a^2 = \frac{Rr}{R-r} \left(h + \frac{\frac{r}{3} - \frac{R}{3} + \frac{f}{3} - \frac{F}{3}}{2} \right).$$

Man muß also bei allen Beobachtungen die Höhen der beiden Menisken messen. Da dieselben stets sehr gering sind, so bilden sie selbstverständlich kein günstiges Beobachtungsobject, aber wenn auch die Genauigkeit, mit welcher sie

meßbar sind, etwas zu wünschen übrig läßt, so werden sie uns dennoch bei ihrer Einführung in die Rechnung eine bedeutend grössere Annäherung gestatten, als dies bei der alten Correction $\frac{r}{3}$ möglich war. Uebrigens ist eine geringe Ungenauigkeit in der Messung der Menisken ohne jeden Einfluss auf das Resultat.

In der allgemeinen Formel zur Berechnung von a^2 ist der Factor $\frac{Rr}{R-r}$ eine Constante, deren Werth nur von der Natur des angewandten Instruments abhängig ist. Dieselbe wurde direct bestimmt durch Abwägen einer Reihe von Quecksilberfäden von genau gemessener Länge.

Dieses Vorgehen war anwendbar, da, wie oben beschrieben, die beiden Röhren genau cylindrisch und von kreisförmigem Querschnitt sind.

Auf diese Weise fand ich :

1) Für den engeren Schenkel :

330,7 mm Quecksilberfaden wogen 1,6127 g ($t = 12^\circ$).

2) Für den weiteren Schenkel :

204,0 mm Quecksilberfaden wogen 3,6947 g ($t = 12^\circ$).

Demnach :

$$r = 0,3383 \text{ mm}$$

$$R = 0,6519 \text{ mm}$$

$$\frac{Rr}{R-r} = 0,7032 = \text{Const.}$$

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

Zu den Messungen wurde ein ausgezeichnetes, von Herrn Mechaniker F. Miller in Innsbruck construirter Cathetometer angewandt. Dieses Instrument besitzt ein Ocular-

mikrometer, ein sehr breites Objectivglas und hat den Schlitten durch ein Gegengewicht genau balancirt, was die Bewegungen des Fernrohrs ausnehmend leicht, rasch und sicher macht. Ohne dieses Gegengewicht wäre es mir unmöglich gewesen meine Messungen auszuführen, da dieselben sehr rasch vorgenommen werden müssen, um Fehler, welche durch Verdunstung der heißen Flüssigkeiten entstehen könnten, zu vermeiden. Um diese Fehler auszuschließen wurden die Ablesungen stets erst in dem einen, dann in dem anderen und hierauf wieder in dem ersten Schenkel vorgenommen, um der Stabilität der Menisken während der für die drei Ablesungen nöthigen Zeit sicher zu sein. Der Nonius meines Instruments giebt direct 50stel Millimeter.

Neben der von Poisson eingeführten Capillaritätsconstante a^2 gebrauchen die Physiker häufig noch eine andere, welche, wenn s das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei t^0 bedeutet, folgende Form hat :

$$\frac{a^2 s}{2}$$

Dieselbe bedeutet das von der Längeneinheit der Contactlinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand getragene Flüssigkeitsgewicht.

Die Bestimmung dieser Constante konnte mir keine Schwierigkeiten bieten, da ich aus meinen Untersuchungen über Molecularvolumina die erforderlichen Werthe für eine große Anzahl von Flüssigkeiten kenne.

Ich werde mir jedoch erlauben, anstatt dieser Constante eine etwas verschiedene vorzuschlagen. Es sei :

m das Moleculargewicht ;

$$\frac{m}{s} = v \text{ das Molecularvolum.}$$

Hat nun $\frac{a^2 s}{2}$ die eben gesagte Bedeutung, so bedeutet hingegen :

$$\frac{1/2 a^2 s}{m} = \frac{1/2 a^2}{\frac{m}{s}} = \frac{a^2}{2 v} = N$$

die relative Anzahl der von der Längeneinheit der Contactlinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand getragenen Molecule.

Im Folgenden werde ich hauptsächlich diese Constante benutzen, welcher ich das Symbol *N* gebe, und welche ich der Kürze halber „gehobene Moleculzahl“ nennen werde.

Da das Moleculargewicht *m* eine relativ grofse Zahl, während $\frac{a^2 s}{2}$ stets klein ist, so wird der Werth von $\frac{a^2 s}{2 m}$ immer durch einen Bruch dargestellt. Um dies zu umgehen, habe ich denselben stets mit 1000 multiplicirt. Also :

$$N = 1000 \frac{a^2 s}{2 m}.$$

Die Substanzen, welche bei der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, sind dieselben Exemplare, deren Molecularvolumina ich im vorigen Jahre bestimmte. Dieselben wurden alle nochmals nach den seiner Zeit angeführten Methoden gereinigt.

Eine Reihe chemisch reiner, synthetisch dargestellter Säureester wurden dieser Sammlung hinzugefügt und deren genaue Siedepunkte, specifische Gewichte und Molecularvolumina beim Siedepunkt bestimmt.

Alle Thermometerangaben sind mit den vier höchst genauen, seiner Zeit erwähnten Thermometern bestimmt. In allen Fällen waren die Quecksilberfäden ganz im Dampf. Die Barometerangaben sind auf Null reducirt.

Da bisher die Beobachter die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten stets bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt haben, so habe ich, um meine Beobachtungen in irgend welcher Weise mit den ihrigen vergleichen zu können, in allen Fällen erst die Steighöhe bei Zimmertemperatur bestimmt.

Dieselbe variierte während der verschiedenen Monate zwischen 2 und 15°.

Dieses Vorgehen erlaubte mir außerdem, für alle Flüssigkeiten den mittleren capillaren Depressionscoefficienten für 1° Temperaturerhöhung zu berechnen.

Vor Beginn der Beobachtungen wurde die kleine U Röhre mit concentrirter Salpetersäure erwärmt und hierauf durch Durchsaugen eines Stroms destillirten Wassers gewaschen.

Nach jedem Versuch wurde sie oftmals mit destillirtem Alkohol gewaschen und hierauf bis zur nächsten Beobachtung mit Alkohol benetzt gelassen.

Vor jedem Gebrauch wurde die Röhre getrocknet, indem ein filtrirter erwärmter Luftstrom durchgesogen wurde.

Beobachtungsmaterial.

Ich vereinige hier nochmals alle im folgenden angewandten Abkürzungen :

h = beobachtete Steighöhe ;

h_c = beobachtete Steighöhe für die Menisken corrigirt ;

a^3 = Steighöhe in einem Rohre von 1 mm Radius ;

f, F = Höhe der beiden Menisken ;

D_t, S_t = specifisches Gewicht bei t° ;

$\frac{M}{D} = v$ = Molecularvolum ;

$\frac{a^3 s}{2}$ = das von der Längeneinheit der Contactlinie getragene Flüssigkeitsgewicht ;

$\frac{a^3 s}{m} = \frac{a^3}{2 v}$ = gehobene relative Molecularzahl ;

$N = 1000 \cdot \frac{a^3}{2 v}$.

1) Wasser, H_2O .

$t = 8,9^\circ$.

$h = 2,156$ cm ;	2,156 cm
2,156 "	2,155 "
2,155 "	2,156 "
2,155 "	2,155 "

Mit der Frankenheim'schen Meniscuscorrection :

$$h_c = 2,146$$

$$a^2 = 15,090.$$

Mittelst der Formel Frankenheim's :

$$15,336 - 0,02751 t - 0,000014 t^2$$

berechnet sich für $8,9^{\circ}$:

$$a^2 = 15,090.$$

2) Hexan, C_6H_{14} , normal.

$$t = 68,1; B_0 = 751,3; S_{s,1} = 0,6142; \frac{M}{D} = 139,72.$$

$$\text{Kalt : } t = 2,1^{\circ}.$$

$$h = 0,885; \quad 0,885; \quad 0,886 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; \quad F = 0,51 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,877; \quad a^2 = 6,167;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,650; \quad 0,650; \quad 0,651; \quad 0,650 \text{ cm};$$

$$f = 0,26 \text{ mm}; \quad F = 0,48 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,642; \quad a^2 = 4,514; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,386;$$

$$N = 16,1.$$

3) Diisobutyl, Octan, C_8H_{18} .

$$t = 107,4; B_0 = 751,2; S_{s,1} = 0,6166; \frac{M}{D} = 184,49.$$

$$\text{Kalt : } t = 6,2^{\circ}.$$

$$h = 0,890; \quad 0,890; \quad 0,891 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; \quad F = 0,53 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,881; \quad a^2 = 6,195;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,565; \quad 0,565; \quad 0,564; \quad 0,567 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; \quad F = 0,47 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,556; \quad a^2 = 3,909; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,205.$$

$$N = 10,5.$$

4) Diisomyl, Decan, $C_{10}H_{22}$.

$$t = 159,1; B_0 = 751,1; S_{s,1} = 0,6126; \frac{M}{D} = 231,31.$$

$$\text{Kalt : } t = 2,6^{\circ}.$$

$$h = 0,951; \quad 0,951; \quad 0,949; \quad 0,949 \text{ cm};$$

$$f = 0,28 \text{ mm}; \quad F = 0,58;$$

$$h_c = 0,939; \quad a^2 = 6,603;$$

beim Siedepunkt :

$$\begin{aligned} h &= 0,517; \quad 0,518; \quad 0,519; \quad 0,518 \text{ cm;} \\ f &= 0,22 \text{ mm;} \quad F = 0,45 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,509; \quad a^2 = 3,579; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,096. \\ N &= 7,7. \end{aligned}$$

5) Amylen, C_5H_{10} .

$$t = 36,8; \quad B_0 = 752,7; \quad S_{1,1,1} = 0,6353; \quad \frac{M}{D} = 109,95.$$

$$\text{Kalt : } t = 4,3^\circ.$$

$$\begin{aligned} h &= 0,825; \quad 0,825; \quad 0,826; \quad 0,826 \text{ cm;} \\ f &= 0,29 \text{ mm;} \quad F = 0,48 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,816; \quad a^2 = 5,738. \end{aligned}$$

Mendelejeff findet : $a^2 = 5,380$ für $t = 16,5^\circ$;

beim Siedepunkt :

$$\begin{aligned} h &= 0,697; \quad 0,698; \quad 0,698; \quad 0,697; \quad 0,699 \text{ cm;} \\ f &= 0,20 \text{ mm;} \quad F = 0,42 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,690; \quad a^2 = 4,852; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,541. \\ N &= 22. \end{aligned}$$

6) Caprylen, C_8H_{16} .

$$t = 124,6; \quad B_0 = 769,6; \quad S_{1,1,1} = 0,6306; \quad \frac{M}{D} = 177,22.$$

$$\text{Kalt : } t = 2^\circ.$$

$$\begin{aligned} h &= 0,962; \quad 0,962; \quad 0,963 \text{ cm;} \\ f &= 0,31 \text{ mm;} \quad F = 0,55 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,953; \quad a^2 = 6,701; \end{aligned}$$

beim Siedepunkt :

$$\begin{aligned} h &= 0,589; \quad 0,589; \quad 0,591; \quad 0,590 \text{ cm;} \\ f &= 0,24 \text{ mm;} \quad F = 0,50 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,581; \quad a^2 = 4,080; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,286. \\ N &= 11,5. \end{aligned}$$

7) Diälyl, C_6H_{10} .

$$t = 58,4; \quad B_0 = 751,8; \quad S_{1,1,1} = 0,6503; \quad \frac{M}{D} = 125,82.$$

$$\text{Kalt : } t = 4,1^\circ.$$

$$\begin{aligned} h &= 0,853; \quad 0,853; \quad 0,854 \text{ cm;} \\ f &= 0,28 \text{ mm;} \quad F = 0,46 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,844; \quad a^2 = 5,935; \end{aligned}$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,666; 0,668; 0,667; 0,666 \text{ cm};$$

$$f = 0,20 \text{ mm}; F = 0,40 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,658; a^2 = 4,627; \frac{a^2 s}{2} = 1,504.$$

$$N = 18,3.$$

8) Benzol, C_6H_6 .

$$t = 79,9; B_0 = 764,1; S_{79,9} = 0,8111; \frac{M}{D} = 95,94.$$

$$\text{Kalt : } t = 6,7.$$

$$h = 1,000; 1,000 \text{ cm};$$

$$f = 0,28 \text{ mm}; F = 0,54 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,991; a^2 = 6,968.$$

Mendelejeff findet : $a^2 = 6,817$ für $t = 15^\circ$;

beim Siedepunkt :

$$h = 0,754; 0,754; 0,753; 0,754 \text{ cm};$$

$$f = 0,23 \text{ mm}; F = 0,43 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,746; a^2 = 5,245; \frac{a^2 s}{2} = 2,127.$$

$$N = 27,3.$$

9) Toluol, C_7H_8 .

$$t = 109,8; B_0 = 759,4; S_{109,8} = 0,7780; \frac{M}{D} = 117,97.$$

$$\text{Kalt : } t = 5,8^\circ.$$

$$h = 0,999; 0,999 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; F = 0,54 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,990; a^2 = 6,961.$$

Mendelejeff findet : $a^2 = 6,654$; $t = 15^\circ$;

beim Siedepunkt :

$$h = 0,684; 0,686; 0,684; 0,684 \text{ cm};$$

$$f = 0,24 \text{ mm}; F = 0,48 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,675; a^2 = 4,746; \frac{a^2 s}{2} = 1,846.$$

$$N = 20,1.$$

10) Xylol, C_8H_{10} , fast ganz 1,2 (ortho).

$$t = 141,1; B_0 = 756,2; S_{141} = 0,7559; \frac{M}{D} = 139,91.$$

$$\text{Kalt : } t = 5,3^\circ.$$

$$h = 1,012; 1,010; 1,010; 1,011 \text{ cm};$$

$$f = 0,29 \text{ mm}; F = 0,57 \text{ mm};$$

$$h_c = 1,001; a^2 = 7,039;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,638; 0,640; 0,637; 0,641 \text{ cm};$$

$$f = 0,23 \text{ mm}; F = 0,47 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,631; a^2 = 4,437; \frac{a^2 s}{2} = 1,677.$$

$$N = 16,0.$$

11) *Xylol*, C_8H_{10} , 1,3 (meta).

$$t = 139,2; B_0 = 759,7; S_{139} = 0,7571; \frac{M}{D} = 139,67.$$

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

$$h = 1,010; 1,011; 1,011 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; F = 0,56 \text{ mm};$$

$$h_c = 1,001; a^2 = 7,039.$$

Mendelejeff findet : $a^2 = 6,626$ für $t = 15^\circ$;

beim Siedepunkt :

$$h = 0,636; 0,641; 0,641; 0,642 \text{ cm};$$

$$f = 0,24 \text{ mm}; F = 0,53 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,631; a^2 = 4,437; \frac{a^2 s}{2} = 1,679.$$

$$N = 15,9.$$

12) *Xylol*, C_8H_{10} , fast ganz 1,4 (para).

$$t = 138,1; B_0 = 761,2; S_{138} = 0,7543; \frac{M}{D} = 144,20.$$

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

$$h = 1,003; 1,003 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; F = 0,56 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,994; a^2 = 6,990;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,637; 0,638; 0,638; 0,639 \text{ cm};$$

$$f = 0,23 \text{ mm}; F = 0,52 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,630; a^2 = 4,430; \frac{a^2 s}{2} = 1,670.$$

$$N = 15,8.$$

13) *Aethylbenzol*, C_8H_{10} .

$$t = 125,9; B_0 = 738,1; S_{125,9} = 0,7611; \frac{M}{D} = 138,95.$$

$$\text{Kalt : } t = 4,5^\circ.$$

$$h = 1,018; 1,019; 1,018 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; F = 0,54 \text{ mm};$$

$$h_c = 1,010; a^2 = 7,102;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,649; 0,649; 0,650; 0,649 \text{ cm};$$

$$f = 0,220 \text{ mm}; F = 0,48 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,640; \quad a^2 = 4,495; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,710.$$

$$N = 16,2.$$

14) *Propylbenzol*, C_9H_{12} , normal.

$$t = 158,7; \quad B_0 = 750; \quad S_{158,7} = 0,7399; \quad \frac{M}{D} = 161,82.$$

$$\text{Kalt : } t = 4,5^\circ.$$

$$h = 1,024; \quad 1,025; \quad 1,028 \text{ cm};$$

$$f = 0,31 \text{ mm}; \quad F = 0,55 \text{ mm};$$

$$h_c = 1,015; \quad a^2 = 7,137;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,610; \quad 0,607; \quad 0,609; \quad 0,608 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; \quad F = 0,45 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,600; \quad a^2 = 4,219; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,561.$$

$$N = 13,0.$$

15) *Aethyltoluol*, para, C_9H_{12} .

$$t = 161,8; \quad B_0 = 761,3; \quad S_{161,8} = 0,7393; \quad \frac{M}{D} = 161,95.$$

$$\text{Kalt : } t = 4,5^\circ.$$

$$h = 1,017; \quad 1,017 \text{ cm};$$

$$f = 0,28 \text{ mm}; \quad F = 0,50 \text{ mm};$$

$$h_c = 1,008; \quad a^2 = 7,088;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,602; \quad 0,603; \quad 0,603; \quad 0,604 \text{ cm};$$

$$f = 0,24 \text{ mm}; \quad F = 0,42 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,59; \quad a^2 = 4,184; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,546.$$

$$N = 12,9.$$

16) *Mesitylen*, C_9H_{12} .

$$t = 165; \quad B_0 = 762; \quad S_{165} = 0,7372; \quad \frac{M}{D} = 162,40.$$

$$\text{Kalt : } t = 4,5^\circ.$$

$$h = 1,009; \quad 1,010; \quad 1,009 \text{ cm};$$

$$f = 0,28 \text{ mm}; \quad F = 0,52 \text{ mm};$$

$$h_c = 1,00; \quad a^2 = 7,032;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,589; \quad 0,589; \quad 0,590; \quad 0,589 \text{ cm};$$

$$f = 0,24 \text{ mm}; \quad F = 0,43 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,581; \quad a^2 = 4,085; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,506.$$

$$N = 12,6.$$

17) *Cymol*, $C_{10}H_{14}$.

$$t = 176,2; B_0 = 769,3; S_{176} = 0,7248; \frac{M}{D} = 184,46.$$

$$\text{Kalt : } t = 3,4^{\circ}.$$

$$h = 1,008; 1,006; 1,006 \text{ cm};$$

$$f = 0,31 \text{ mm}; F = 0,57 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,998; a^2 = 7,018;$$

$$\text{Mendelejeff findet : } a^2 = 6,586; t = 15,7^{\circ};$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,554; 0,555; 0,554 \text{ cm};$$

$$f = 0,22 \text{ mm}; F = 0,49 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,546; a^2 = 3,839; \frac{a^2 s}{2} = 1,391.$$

$$N = 10,4.$$

18) *Methylalkohol*, CH_3OH .

$$t = 64,2; B_0 = 755,8; S_{64} = 0,7475; \frac{M}{D} = 42,71.$$

$$\text{Kalt : } t = 7,3^{\circ}.$$

$$h = 0,864; 0,864; 0,864 \text{ cm};$$

$$f = 0,33 \text{ mm}; F = 0,56 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,855; a^2 = 6,012.$$

$$\text{Mendelejeff findet : } a^2 = 6,016; t = 15^{\circ};$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,738; 0,734; 0,736; 0,736 \text{ cm};$$

$$f = 0,28 \text{ mm}; F = 0,47 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,726; a^2 = 5,107; \frac{a^2 s}{2} = 1,909.$$

$$N = 59,8.$$

19) *Aethylalkohol*, C_2H_5OH .

$$t = 78; B_0 = 755,7; S_{78} = 0,7381; \frac{M}{D} = 62,18.$$

$$\text{Kalt : } t = 5,5^{\circ}.$$

$$h = 0,856; 0,856; 0,856 \text{ cm};$$

$$f = 0,32 \text{ mm}; F = 0,51 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,847; a^2 = 5,956;$$

$$\text{Mendelejeff findet : } a^2 = 5,944 \text{ für } t = 15^{\circ};$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,690; 0,691; 0,690 \text{ cm};$$

$$f = 0,26 \text{ mm}; F = 0,45 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,680; a^2 = 4,782; \frac{a^2 s}{2} = 1,765.$$

$$N = 38,4.$$

Mit der Interpolationsformel Frankenheim's :

$$6,05 - 0,0116 t - 0,000051 t^2$$

berechnet sich : $a^2 = 4,88$ für $t = 78^\circ$, während ich finde :

$a^2 = 4,78$; Frankenheim's Alkohol hatte das specifische Gewicht bei $0^\circ = 0,8258$ und enthielt gewiss viel Wasser.

20) Propylalkohol, C_3H_7OH .

$$t = 97,1; B_0 = 752,2; S_{97} = 0,7365; \frac{M}{D} = 81,28.$$

$$\text{Kalt : } t = 5,8^\circ.$$

$$h = 0,894; 0,894 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; F = 0,54 \text{ mm};$$

$$h_0 = 0,885; a^2 = 6,223;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,680; 0,680; 0,681; 0,681 \text{ cm};$$

$$f = 0,22 \text{ mm}; F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_0 = 0,671; a^2 = 4,718; \frac{a^2 s}{2} = 1,762.$$

$$N = 29.$$

21) Isopropylalkohol, C_3H_7OH .

$$t = 81,3; B_0 = 753,4; S_{81} = 0,7329; \frac{M}{D} = 81,69.$$

$$\text{Kalt : } t = 6^\circ.$$

$$h = 0,830; 0,831; 0,830 \text{ cm};$$

$$f = 0,31 \text{ mm}; F = 0,55 \text{ mm};$$

$$h_0 = 0,822; a^2 = 5,780;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,660; 0,661; 0,660 \text{ cm};$$

$$f = 0,27 \text{ mm}; F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_0 = 0,653; a^2 = 4,592; \frac{a^2 s}{2} = 1,702.$$

$$N = 28,2.$$

22) Isobutylalkohol, C_4H_9OH .

$$t = 106,4; B_0 = 753,6; S_{106,4} = 0,7265; \frac{M}{D} = 101,63.$$

$$\text{Kalt : } t = 6,3^\circ.$$

$$h = 0,871; 0,871; 0,870 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; F = 0,55 \text{ mm};$$

$$h_0 = 0,862; a^2 = 6,061;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,635; 0,636; 0,636; 0,636 \text{ cm};$$

$$f = 0,22 \text{ mm}; F = 0,40 \text{ mm};$$

$$h_0 = 0,628; a^2 = 4,416; \frac{a^2 s}{2} = 1,604.$$

$$N = 21,7.$$

23) *Isoamylalkohol*, $C_5H_{11}OH$.

$$t = 131,4; B_0 = 767,9; S_{131,4} = 0,7154; \frac{M}{D} = 122,74.$$

$$\text{Kalt : } t = 4,6^\circ.$$

$$h = 0,894; 0,894; 0,893 \text{ cm};$$

$$f = 0,31 \text{ mm}; F = 0,54 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,885; a^2 = 6,223;$$

$$\text{Mendelejeff findet : } a^2 = 6,006 \text{ für } t = 15^\circ;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,619; 0,618; 0,618; 0,618 \text{ cm};$$

$$f = 0,23 \text{ mm}; F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,610; a^2 = 4,289; \frac{a^2 s}{2} = 1,534.$$

$$N = 17,4.$$

24) *Dimethyläthylcarbinol*, $C_5H_{11}OH$.

$$t = 120; B_0 = 763,2; S_{120} = 0,7241; \frac{M}{D} = 121,26.$$

$$\text{Kalt : } t = 3,9^\circ.$$

$$h = 0,855; 0,855; 0,854 \text{ cm};$$

$$f = 0,31 \text{ mm}; F = 0,53 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,846; a^2 = 5,949;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,618; 0,616; 0,618; 0,618 \text{ cm};$$

$$f = 0,28 \text{ mm}; F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,609; a^2 = 4,283; \frac{a^2 s}{2} = 1,550.$$

$$N = 17,6.$$

25) *Allylalkohol*, C_3H_5OH .

$$t = 96,4; B_0 = 753,4; S_{96,4} = 0,7809; \frac{M}{D} = 74,10.$$

$$\text{Kalt : } t = 4,2^\circ.$$

$$h = 0,922; 0,921; 0,922 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; F = 0,51 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,913; a^2 = 6,429;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,721; 0,720; 0,720; 0,721 \text{ cm};$$

$$f = 0,26 \text{ mm}; F = 0,47 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,712; a^2 = 5,006; \frac{a^2 s}{2} = 1,955.$$

$$N = 33,8.$$

26) *Chloroform*, $CHCl_3$.

$$t = 60,6; B_0 = 753,4; S_{60,6} = 1,4081; \frac{M}{D} = 84,56.$$

Kalt : $t = 8^{\circ}$. $h = 0,559$; $0,559$; $0,560$ cm; $f = 0,31$ mm; $F = 0,55$ mm; $h_c = 0,551$; $a^2 = 3,874$;

beim Siedepunkt :

 $h = 0,458$; $0,457$; $0,455$; $0,456$ cm; $f = 0,25$ mm; $F = 0,47$ mm; $h_c = 0,448$; $a^2 = 3,150$; $\frac{a^2 s}{2} = 2,210$. $N = 18,6$.27) Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 . $t = 75,2$; $B_0 = 751,4$; $S_{75,2} = 1,4802$; $\frac{M}{D} = 103,66$.Kalt : $t = 7,4^{\circ}$. $h = 0,521$; $0,521$ cm; $f = 0,31$ mm; $F = 0,53$ mm; $h_c = 0,512$; $a^2 = 3,600$;

beim Siedepunkt :

 $h = 0,400$; $0,400$; $0,402$; $0,403$ cm; $f = 0,24$ mm; $F = 0,44$ mm; $h_c = 0,392$; $a^2 = 2,756$; $\frac{a^2 s}{2} = 2,040$; $N = 13,3$.28) Aethylenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. $t = 83,3$; $B_0 = 753,4$; $S_{83,3} = 1,1576$; $\frac{M}{D} = 85,24$.Kalt : $t = 8^{\circ}$. $h = 0,791$; $0,791$; $0,790$ cm; $f = 0,31$ mm; $F = 0,52$ mm; $h_c = 0,782$; $a^2 = 5,499$;

beim Siedepunkt :

 $h = 0,605$; $0,606$; $0,606$ cm; $f = 0,23$ mm; $F = 0,46$ mm; $h_c = 0,597$; $a^2 = 4,198$; $\frac{a^2 s}{2} = 2,429$. $N = 24,6$.29) Aethylidenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. $t = 57$; $B_0 = 757,1$; $S_{57} = 1,1141$; $\frac{M}{D} = 88,56$;

beim Siedepunkt :

 $h = 0,532$; $0,532$; $0,531$ cm; $f = 0,28$ mm; $F = 0,46$ mm;

$$h_c = 0,524; \quad a^2 = 3,684; \quad \frac{a^2 s}{2} = 2,052.$$

$$N = 20,8.$$

30) Propylchlorid, C_3H_7Cl .

$$t = 47; \quad B_0 = 765,2; \quad S_{47} = 0,8561; \quad \frac{M}{D} = 91,43.$$

$$\text{Kalt : } t = 5,6^\circ.$$

$$h = 0,766; \quad 0,765; \quad 0,766 \text{ cm};$$

$$f = 0,29 \text{ mm}; \quad F = 0,51 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,758; \quad a^2 = 5,330;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,628; \quad 0,627; \quad 0,628; \quad 0,628 \text{ cm};$$

$$f = 0,26 \text{ mm}; \quad F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,620; \quad a^2 = 4,359; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,866;$$

$$N = 23,8.$$

31) Aceton, C_3H_6O .

$$t = 56,1; \quad B_0 = 75,42; \quad S_{56} = 0,7506; \quad \frac{M}{D} = 77,08.$$

$$\text{Kalt : } t = 5^\circ.$$

$$h = 0,919; \quad 0,919 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; \quad F = 0,54 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,910; \quad a^2 = 6,389;$$

Mendelejeff findet : $a^2 = 6,138$ für $t = 15^\circ$;

beim Siedepunkt :

$$h = 0,748; \quad 0,745; \quad 0,746 \text{ cm};$$

$$f = 0,27 \text{ mm}; \quad F = 0,48 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,738; \quad a^2 = 5,189; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,947.$$

$$N = 33,6.$$

32) Paraldehyd, $C_3H_4O_3$.

$$t = 124,1; \quad B_0 = 751,4; \quad S_{124} = 0,8737; \quad \frac{M}{D} = 150,74.$$

$$\text{Kalt : } t = 5^\circ.$$

$$h = 0,811; \quad 0,810; \quad 0,811 \text{ cm};$$

$$f = 0,28 \text{ mm}; \quad F = 0,51 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,810; \quad a^2 = 5,632;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,510; \quad 0,511; \quad 0,509; \quad 0,511 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; \quad F = 0,45 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,502; \quad a^2 = 3,530; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,542.$$

$$N = 11,7.$$

33) Diäthylacetal, $C_6H_{14}O_2$.

$$t = 103,2; \quad B_0 = 752,8; \quad S_{100} = 0,7363; \quad \frac{M}{D} = 159,90.$$

$$\text{Kalt : } t = 4,5^\circ.$$

$$h = 0,808; \quad 0,807; \quad 0,807 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; \quad F = 0,51 \text{ mm};$$

$$h_0 = 0,798; \quad a^2 = 5,611;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,529; \quad 0,527; \quad 0,528; \quad 0,528 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; \quad F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_0 = 0,520; \quad a^2 = 3,656; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,346.$$

$$N = 11,4.$$

34) Dimethylacetal, $C_4H_{10}O_2$.

$$t = 63; \quad B_0 = 754,6; \quad S_{60} = 0,8013; \quad \frac{M}{D} = 110,81.$$

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

$$h = 0,786; \quad 0,786 \text{ cm};$$

$$f = 0,29 \text{ mm}; \quad F = 0,51 \text{ mm};$$

$$h_0 = 0,777; \quad a^2 = 5,464;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,590; \quad 0,591; \quad 0,591; \quad 0,592 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; \quad F = 0,47 \text{ mm};$$

$$h_0 = 0,582; \quad a^2 = 4,092; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,639.$$

$$N = 18,4.$$

35) Diäthyläther, $C_4H_{10}O$.

Molecularvolum :

$$t = 34,6; \quad B_0 = 762.$$

$$V_4' = 7,6568$$

$$P = 5,3221$$

$$D_4^{20} = 0,6950$$

$$\frac{M}{D} = 106,24.$$

$$\text{Kalt : } t = 5,8^\circ.$$

$$h = 0,747; \quad 0,747 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; \quad F = 0,54 \text{ mm};$$

$$h_0 = 0,738; \quad a^2 = 5,189;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,654; \quad 0,652; \quad 0,652; \quad 0,653 \text{ cm};$$

$$f = 0,26 \text{ mm}; \quad F = 0,48 \text{ mm};$$

$$h_0 = 0,643; \quad a^2 = 4,521; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,571.$$

$$N = 21,3.$$

Frankenheim's Formel :

$$5,400 - 0,524 t$$

ergibt : $a^2 = 4,522$ für $t = 34,6$.

36) Aethylformiat, $C_2H_6O_2$.

$$t = 53,6; B_0 = 757,3; S_{s,s} = 0,8730; \frac{M}{D} = 84,57.$$

$$\text{Kalt : } t = -5,2^\circ.$$

$$h = 0,800; 0,800; 0,800 \text{ cm};$$

$$f = 0,29 \text{ mm}; F = 0,51 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,791; a^2 = 5,562;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,653; 0,652; 0,652; 0,651 \text{ cm};$$

$$f = 0,26 \text{ mm}; F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,644; a^2 = 4,528; \frac{a^2 s}{2} = 1,976.$$

$$N = 26,8.$$

37) Propylformiat, $C_4H_8O_2$.

Molecularvolum :

$$t = 82,5; 83,5; B_0 = 763.$$

$$V_1 = 7,6756$$

$$P = 6,1980$$

$$D_{15}^{20} = 0,8075$$

$$\frac{M}{D} = 108,73.$$

$$\text{Kalt : } t = 10^\circ.$$

$$h = 0,840; 0,840; 0,841 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; F = 0,51 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,832; a^2 = 5,850;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,644; 0,645; 0,645; 0,646 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,638; a^2 = 4,486; \frac{a^2 s}{2} = 1,811;$$

$$N = 20,6.$$

38) Isobutylformiat, $C_5H_{10}O_2$.

$$t = 98,5; B_0 = 747,5; S_{s,s} = 0,7784; \frac{M}{D} = 130,74$$

$$\text{Kalt : } t = 5,2^\circ.$$

$$h = 0,843; 0,845; 0,843 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; F = 0,53 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,835; a^2 = 5,871;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,600; 0,598; 0,598; 0,599 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,590; a^2 = 4,149; \frac{a^2 s}{2} = 1,615.$$

$$N = 15,8.$$

39) Isoamylformiat, $C_6H_{12}O_2$.

$$t = 123,5; B_0 = 747,7; S_{1,2,3} = 0,7554; \frac{M}{D} = 153,21.$$

$$\text{Kalt: } t = 5,2^\circ.$$

$$h = 0,868; 0,868 \text{ cm};$$

$$f = 0,31 \text{ mm}; F = 0,50 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,859; a^2 = 6,041;$$

Mendelejeff findet: $a^2 = 5,929$ für $t = 10,8^\circ$;

beim Siedepunkt:

$$h = 0,586; 0,585; 0,587; 0,585 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; F = 0,47 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,578; a^2 = 4,064; \frac{a^2 s}{2} = 1,540.$$

$$N = 13,3.$$

40) Methylacetat, $C_3H_8O_2$.

$$t = 55,3; B_0 = 759,2; S_{1,2,3} = 0,8825; \frac{M}{D} = 83,66.$$

$$\text{Kalt: } t = 7^\circ.$$

$$h = 0,827; 0,828; 0,828 \text{ cm};$$

$$f = 0,29 \text{ mm}; F = 0,51 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,819; a^2 = 5,759;$$

beim Siedepunkt:

$$h = 0,656; 0,657; 0,655; 0,657 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; F = 0,43 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,648; a^2 = 4,556; \frac{a^2 s}{2} = 2,010.$$

$$N = 27,2.$$

41) Aethylacetat, $C_4H_8O_2$.

$$t = 75,5; B_0 = 755,2; S_{1,2,3} = 0,7300; \frac{M}{D} = 105,70.$$

$$\text{Kalt: } t = 6,3^\circ.$$

$$h = 0,824; 0,825; 0,826 \text{ cm};$$

$$f = 0,29 \text{ mm}; F = 0,51 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,816; a^2 = 5,738;$$

Mendelejeff findet: $a^2 = 5,684$ für $t = 10,4^\circ$;

beim Siedepunkt:

$$h = 0,622; 0,623; 0,622; 0,622 \text{ cm};$$

$$f = 0,24 \text{ mm}; F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,614; \quad a^2 = 4,268; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,771.$$

$$N = 20,2.$$

42) *Propylacetat*, $C_5H_{10}O_2$.

$$t = 102,5; \quad B_0 = 760,2; \quad S_{102,5} = 0,7916; \quad \frac{M}{D} = 128,56.$$

$$\text{Kalt: } t = 6,1^\circ.$$

$$h = 0,844; \quad 0,846; \quad 0,845 \text{ cm};$$

$$f = 0,29 \text{ mm}; \quad F = 0,52 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,886; \quad a^2 = 5,875;$$

beim Siedepunkt:

$$h = 0,580; \quad 0,580; \quad 0,579 \text{ cm};$$

$$f = 0,24 \text{ mm}; \quad F = 0,44 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,572; \quad a^2 = 4,022; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,592.$$

$$N = 15,6.$$

43) *Isobutylacetat*, $C_6H_{12}O_2$.

$$t = 112,8; \quad B_0 = 760,3; \quad S_{112,8} = 0,7589; \quad \frac{M}{D} = 150,51.$$

$$\text{Kalt: } t = 6^\circ.$$

$$h = 0,840; \quad 0,841; \quad 0,840 \text{ cm};$$

$$f = 0,29 \text{ mm}; \quad F = 0,52 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,831; \quad a^2 = 5,843;$$

beim Siedepunkt:

$$h = 0,565; \quad 0,566; \quad 0,566; \quad 0,567 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; \quad F = 0,45 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,558; \quad a^2 = 3,923; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,489.$$

$$N = 12,8.$$

44) *Isoamylacetat*, $C_7H_{14}O_2$.

$$t = 138,9; \quad B_0 = 758,2; \quad S_{138,9} = 0,7429; \quad \frac{M}{D} = 174,59.$$

$$\text{Kalt: } t = 4,2^\circ.$$

$$h = 0,870; \quad 0,870; \quad 0,869 \text{ cm};$$

$$f = 0,29 \text{ mm}; \quad F = 0,52 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,861; \quad a^2 = 6,054;$$

Mendelejeff findet: $a^2 = 5,959$ für $t = 10,8^\circ$;

beim Siedepunkt:

$$h = 0,537; \quad 0,535; \quad 0,537; \quad 0,537 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; \quad F = 0,45 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,529; \quad a^2 = 3,720; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,381.$$

$$N = 10,6.$$

45) Methylpropionat, $C_4H_8O_2$.

$$t = 79,5; B_0 = 757,1; S_{79,5} = 0,8422; \frac{M}{D} = 104,24.$$

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

$$h = 0,844; 0,845; 0,845 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; F = 0,51 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,836; a^2 = 5,878;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,618; 0,618; 0,617; 0,618 \text{ cm};$$

$$f = 0,24 \text{ mm}; F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,610; a^2 = 4,289; \frac{a^2 s}{2} = 1,806.$$

$$N = 20,6.$$

46) Aethylpropionat, $C_5H_{10}O_2$.

$$t = 99; B_0 = 753,3; S_{99} = 0,796; \frac{M}{D} = 1,2783.$$

$$\text{Kalt : } t = 4,5^\circ.$$

$$h = 0,838; 0,838; 0,839 \text{ cm};$$

$$f = 0,29 \text{ mm}; F = 0,52 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,829; a^2 = 5,829;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,574; 0,574; 0,573; 0,575 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,566; a^2 = 3,980; \frac{a^2 s}{2} = 1,584.$$

$$N = 15,6.$$

47) Propylpropionat, $C_6H_{12}O_2$.

$$t = 121,7; B_0 = 753,9; S_{121,7} = 0,7680; \frac{M}{D} = 150,70.$$

$$\text{Kalt : } t = 4,5^\circ.$$

$$h = 0,868; 0,868 \text{ cm};$$

$$f = 0,30 \text{ mm}; F = 0,51 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,859; a^2 = 6,040;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,550; 0,551; 0,548; 0,549 \text{ cm};$$

$$f = 0,24 \text{ mm}; F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,541; a^2 = 3,804; \frac{a^2 s}{2} = 1,461.$$

$$N = 12,6.$$

48) Isobutylpropionat, $C_7H_{14}O_2$.

Molecularvolum :

$$t = 137 \text{ bis } 137,3; B_0 = 763,0.$$

$$V_1 = 7,6969$$

$$P = 5,7527$$

$$D^{12}_0 = 0,7474$$

$$\frac{M}{D} = 173,54.$$

$$\text{Kalt : } t = 7,2^\circ.$$

$$h = 0,848; \quad 0,848 \text{ cm};$$

$$f = 0,29 \text{ mm}; \quad F = 0,53 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,840; \quad a^2 = 5,906;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,512; \quad 0,514; \quad 0,512; \quad 0,512 \text{ cm};$$

$$f = 0,24 \text{ mm}; \quad F = 0,44 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,504; \quad a^2 = 3,544; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,324.$$

$$N = 10,2.$$

49) *Isoamylpropionat*, $C_8H_{16}O_2$.

$$t = 160,5; \quad B_0 = 752,3; \quad S_{160,5} = 0,7295; \quad \frac{M}{D} = 196,93.$$

$$\text{Kalt : } t = 4,5^\circ.$$

$$h = 0,884; \quad 0,884; \quad 0,883 \text{ cm};$$

$$f = 0,31 \text{ mm}; \quad F = 0,52 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,875; \quad a^2 = 6,152;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,500; \quad 0,499; \quad 0,501; \quad 0,499 \text{ cm};$$

$$f = 0,22 \text{ mm}; \quad F = 0,45 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,492; \quad a^2 = 3,459; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,262.$$

$$N = 8,8.$$

50) *Methylbutyrat*, $C_5H_{10}O_2$.

Molekularvolum :

$$t = 102,5; \quad B_0 = 763,5.$$

$$V_1 = 7,6786$$

$$P = 6,1847$$

$$D^{110,5}_0 = 0,8054$$

$$\frac{M}{D} = 126,35.$$

Kopp findet : 126,00.

$$\text{Kalt : } t = 7,5^\circ.$$

$$h = 0,852; \quad 0,852 \text{ cm};$$

$$f = 0,29 \text{ mm}; \quad F = 0,49 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,844; \quad a^2 = 5,934;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,584; \quad 0,584; \quad 0,585 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; \quad F = 0,45 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,576; \quad a^3 = 4,036; \quad \frac{a^3 s}{2} = 1,625.$$

$$N = 15,9.$$

51) *Aethylbutyrat*, $C_6H_{12}O_2$.

$$t = 118,8; \quad B_0 = 750,3; \quad S_{118,8} = 0,7703; \quad \frac{M}{D} = 1,5025.$$

$$\text{Kalt: } t = 4,5^\circ.$$

$$h = 0,854; \quad 0,854; \quad 0,855 \text{ cm};$$

$$f = 0,31 \text{ mm}; \quad F = 0,52 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,845; \quad a^3 = 5,941;$$

Mendelejeff findet: $a^3 = 5,727$ für $t = 14,5^\circ$;

beim Siedepunkt:

$$h = 0,545; \quad 0,544; \quad 0,545 \text{ cm};$$

$$f = 0,24 \text{ mm}; \quad F = 46 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,537; \quad a^3 = 3,776; \quad \frac{a^3 s}{2} = 1,454.$$

$$N = 12,6.$$

52) *Propylbutyrat*, $C_7H_{14}O_2$.

Molecularvolum:

$$t = 143,5; \quad B_0 = 762,7.$$

$$V = 7,6657$$

$$P = 5,7200$$

$$D_{143,5}^{143,5} = 0,7461$$

$$\frac{M}{D} = 173,85.$$

Pierre findet: 174,10.

$$\text{Kalt: } t = 5,8^\circ.$$

$$h = 0,878; \quad 0,878 \text{ cm};$$

$$f = 0,32 \text{ mm}; \quad F = 0,53 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,870; \quad a^3 = 6,117;$$

beim Siedepunkt:

$$h = 0,524; \quad 0,522; \quad 0,522; \quad 0,523 \text{ cm};$$

$$f = 0,23 \text{ mm}; \quad F = 0,44 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,515; \quad a^3 = 3,621; \quad \frac{a^3 s}{2} = 1,350.$$

$$N = 10,4.$$

53) *Isobutylbutyrat*, $C_8H_{16}O_2$.

Molecularvolum:

$$t = 157 \text{ bis } 157,5; \quad B_0 = 762,6.$$

$$\begin{aligned} V_4 &= 7,6959 \\ P &= 5,5946 \\ D_{15}^{20} &= 0,7269 \\ \frac{M}{D} &= 197,66. \end{aligned}$$

$$\text{Kalt : } t = 5,8^\circ.$$

$$\begin{aligned} h &= 0,865; \quad 0,865 \text{ cm;} \\ f &= 0,29 \text{ mm;} \quad F = 0,50 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,857; \quad a^2 = 6,046; \end{aligned}$$

beim Siedepunkt :

$$\begin{aligned} h &= 0,486; \quad 0,485; \quad 0,486 \text{ cm;} \\ f &= 0,23 \text{ mm;} \quad F = 0,44 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,478; \quad a^2 = 3,361; \quad \frac{a^2 g}{2} = 1,221. \end{aligned}$$

$$N = 8,5.$$

54) *Methylisobutyrat*, $C_5H_{10}O_2$.

Molecularvolum :

$$\begin{aligned} t &= 92,4; \quad B_0 = 760,7. \\ V_4 &= 7,6714 \\ P &= 6,1750 \\ D_{15}^{20} &= 0,8049 \\ \frac{M}{D} &= 126,43. \end{aligned}$$

$$\text{Kalt : } t = 5,2^\circ.$$

$$\begin{aligned} h &= 0,812; \quad 0,812 \text{ cm;} \\ f &= 0,31 \text{ mm;} \quad F = 0,51 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,804; \quad a^2 = 5,653; \end{aligned}$$

beim Siedepunkt :

$$\begin{aligned} h &= 0,573; \quad 0,572; \quad 0,574; \quad 0,573 \text{ cm;} \\ f &= 0,25 \text{ mm;} \quad F = 0,46 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,564; \quad a^2 = 3,965; \quad \frac{a^2 g}{2} = 1,595. \end{aligned}$$

$$N = 15,7.$$

55) *Äthylisobutyrat*, $C_6H_{12}O_2$.

$$t = 109,9; \quad B_0 = 752,5; \quad S_{109,9} = 0,7681; \quad \frac{M}{D} = 150,68.$$

$$\text{Kalt : } t = 4,5^\circ.$$

$$\begin{aligned} h &= 0,822; \quad 0,822 \text{ cm;} \\ f &= 0,30 \text{ mm;} \quad F = 0,51 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,813; \quad a^2 = 5,717; \end{aligned}$$

beim Siedepunkt :

$$\begin{aligned} h &= 0,533; \quad 0,533; \quad 0,532 \text{ cm;} \\ f &= 0,26 \text{ mm;} \quad F = 0,47 \text{ mm;} \end{aligned}$$

$$h_0 = 0,525; \quad a^2 = 3,692; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,418.$$

$$N = 12,3.$$

56) Propylisobutyrat, $C_7H_{14}O_2$.

Molecularvolum :

$$t = 134,8; \quad B_0 = 760,3.$$

$$V_4 = 7,6863$$

$$P = 5,7237$$

$$D^{13,4} = 0,7446$$

$$\frac{M}{D} = 174,20.$$

$$\text{Kalt : } t = 5,7^\circ.$$

$$h = 0,848; \quad 0,849 \text{ cm;}$$

$$f = 0,31 \text{ mm; } F = 0,50 \text{ mm;}$$

$$h_c = 0,840; \quad a^2 = 5,906;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,512; \quad 0,513; \quad 0,512 \text{ cm;}$$

$$f = 0,25 \text{ mm; } F = 0,46 \text{ mm;}$$

$$h_c = 0,504; \quad a^2 = 3,544; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,319.$$

$$N = 10,2.$$

57) Isobutylisobutyrat, $C_8H_{16}O_2$.

Molecularvolum :

$$t = 148,5 \text{ bis } 149,5; \quad B_0 = 769,2.$$

$$V_4 = 7,7384$$

$$P = 5,6342$$

$$D^{14,5} = 0,7249$$

$$\frac{M}{D} = 198,20.$$

$$\text{Kalt : } t = 7,9^\circ.$$

$$h = 0,837; \quad 0,837 \text{ cm;}$$

$$f = 0,28 \text{ mm; } F = 0,48 \text{ mm;}$$

$$h_c = 0,829; \quad a^2 = 5,829;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,489; \quad 0,487; \quad 0,487 \text{ cm}$$

$$f = 0,23 \text{ mm; } F = 0,43 \text{ mm;}$$

$$h_c = 0,479; \quad a^2 = 3,368.$$

$$N = 8,5.$$

58) Methylvalerianat, $C_6H_{12}O_2$.

Molecularvolum :

$$t = 115 \text{ bis } 116; \quad B_0 = 755,1.$$

$$\begin{aligned} V_4 &= 7,6834 \\ P &= 5,9957 \\ D_{15}^{15} &= 0,7803 \\ \frac{M}{D} &= 148,32. \end{aligned}$$

$$\text{Kalt : } t = 14,2^{\circ}.$$

$$\begin{aligned} h &= 0,819; \quad 0,819 \text{ cm;} \\ f &= 0,30 \text{ mm;} \quad F = 0,51 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,810; \quad a^2 = 5,696; \end{aligned}$$

beim Siedepunkt :

$$\begin{aligned} h &= 0,556; \quad 0,557; \quad 0,556 \text{ cm;} \\ f &= 0,26 \text{ mm;} \quad F = 0,47 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,548; \quad a^2 = 3,858; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,503. \\ N &= 12,9. \end{aligned}$$

59) Aethylvalerianat, $C_7H_{14}O_2$.

Molecularvolum :

$$t = 133 \text{ bis } 134; \quad B_0 = 758,4.$$

$$\begin{aligned} V_4 &= 7,7306 \\ P &= 5,7970 \\ D_{15}^{15} &= 0,7498 \\ \frac{M}{D} &= 172,99. \end{aligned}$$

$$\text{Kalt : } t = 14,5^{\circ}.$$

$$\begin{aligned} h &= 0,824; \quad 0,824 \text{ cm;} \\ f &= 0,30 \text{ mm;} \quad F = 0,51 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,816; \quad a^2 = 5,738; \end{aligned}$$

beim Siedepunkt :

$$\begin{aligned} h &= 0,520; \quad 0,519; \quad 0,520 \text{ cm;} \\ f &= 0,25 \text{ mm;} \quad F = 0,46 \text{ mm;} \\ h_c &= 0,512; \quad a^2 = 3,600; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,349. \\ N &= 10,8. \end{aligned}$$

60) Propylvalerianat, $C_8H_{16}O_2$.

Molecularvolum :

$$\begin{aligned} V_4 &= 7,7101 \\ P &= 5,6284 \\ D_{15}^{15} &= 0,7300 \\ \frac{M}{D} &= 196,82. \end{aligned}$$

$$\text{Kalt : } t = 15^{\circ}.$$

$$\begin{aligned} h &= 0,841; \quad 0,841; \quad 0,840 \text{ cm;} \\ f &= 0,31 \text{ mm;} \quad F = 0,52 \text{ mm;} \end{aligned}$$

$$h_c = 0,833; \quad a^2 = 5,857;$$

beim Siedepunkt :

$$h = 0,500; \quad 0,498; \quad 0,499 \text{ cm};$$

$$f = 0,25 \text{ mm}; \quad F = 0,46 \text{ mm};$$

$$h_c = 0,492; \quad a^2 = 3,459; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,262.$$

$$N = 8,8.$$

Versuchen wir nun zu ergründen, welches Vertrauen die bisher erzielten Resultate verdienen.

Das spezifische Gewicht der Flüssigkeiten beim Siedepunkt, welches in die Berechnung unserer Constanten eintritt, ist vom Grade der Reinheit der Substanzen sehr beeinflusst und außerdem kann es noch die in meiner Arbeit über Molecularvolumina ihm zugeschriebenen Fehler enthalten. Nehmen wir an, daß sich alle an jenem Ort erwähnten Fehler eingestellt hätten, und daß sie sogar alle in demselben Sinn wirkten, so würde sich im spezifischen Gewicht eine Veränderung von 0,0008 Einheiten, in der Constante $\frac{a^2 s}{2}$ eine Veränderung von 0,002 Einheiten ergeben. Aber in unserer Constanten $\frac{a^2 s}{2m}$ würde dies noch nicht die vierte Decimalstelle beeinflussen, so daß also $N = 1000 \frac{a^2 s}{2m}$ unverändert bliebe; denn die Rechnung über die vierte Decimale hinauszutreiben, würde hier durchaus illusorisch sein.

Wie schon genügend hervorgehoben, muß man bei den Höhenablesungen einige Zeit warten, bis die Oberflächenschicht der Menisken verdampft und die Niveaudifferenzen constant geworden sind. Es wurde dies stets gethan und viele der angeführten Beobachtungen wurden in längeren Zeitintervallen (zwei bis drei Monaten) oft mit Präparaten verschiedener Herkunft wiederholt mit so zu sagen identischem Erfolg. Aber nichtsdestoweniger will ich annehmen, daß in jenen

direct gemessenen Höhenunterschieden noch ein Fehler von 0,1 mm enthalten sein könne. Da dieser Fehler mit der Constanten $\frac{Rr}{R-r} = 0,7032$ multiplicirt wird, so bedingt derselbe in a^2 eine Veränderung von 0,07 mm und in N eine Veränderung von circa drei Einheiten der letzten Decimale.

Endlich haben wir die directen Ablesefehler mit dem Cathetometer, aber da in allen Fällen die Ablesungen sehr häufig wiederholt wurden, so glaube ich, dafs sich hier keinesfalls ein Fehler von etwa 0,04 mm hätte einschleichen können. Derselbe würde in a^2 eine Veränderung von 0,003 mm und in N eine Vermehrung von $\pm 1,5$ Einheiten der letzten Decimale bedingen.

Nehmen wir nun an, dafs sich alle diese Fehler wirklich eingestellt und in demselben Sinn gewirkt hätten, so bekämen wir :

Für a^2 eine Variation von 0,073 mm oder 1,75 pC. des Mittelwerths der Constante.

Für $\frac{a^2 s}{2 \cdot n}$ eine Variation von 0,00045 Einheiten.

Für $N = 1000 \frac{a^2 s}{2 \cdot n}$ eine Variation von 0,45 Einheiten im schlimmsten Fall.

Discussion der Resultate.

Wie wir wissen, ändert sich mit der Temperatur der Werth von a^2 , und da ich aus meinen Beobachtungen den Werth dieser Constante, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Siedepunkt kenne, so kann ich mit Leichtigkeit die Verminderung von a^2 berechnen, welche einer Temperaturzunahme von einem Grad entspricht.

Ich werde dies den „mittleren Depressionscoëfficienten“ nennen.

Dieser Coëfficient ist verschieden für die verschiedenen Flüssigkeiten und es ist eine allgemeine Regel, daß derselbe mit zunehmendem Moleculargewicht, also beim Aufsteigen in einer homologen Reihe, abnimmt.

Ich gebe hier einige Beispiele, um zu zeigen, wie genau sich diese Regel der Abhängigkeit des Depressionscoëfficienten vom Moleculargewicht bestätigt.

Depression für 1°	
Benzol	0,0235 mm
Toluol	0,0213 "
Xylol	1, 2 0,0192
	1, 3 0,0192 Aethylbenzol 0,0198 mm
	1, 4 0,0191
Propylbenzol	0,0189 { Mesitylen 0,0183 "
	{ Aethyltoluol 0,0184 "
Cymol	0,0183 mm
Hexan	0,0250 "
Octan	0,0225 "
Decan	0,0193 "
Aethylformiat	0,0211 "
Propylformiat	0,0188 "
Butylformiat	0,0184 "
Amylformiat	0,0175 "
Methylacetat	0,0249 "
Aethylacetat	0,0213 "
Propylacetat	0,0193 "
Butylacetat	0,0181 "
Amylacetat	0,0173 "
Methylpropionat	0,0211 "
Aethylpropionat	0,0200 "
Propylpropionat	0,0191 "
Butylpropionat	0,0181 "
Amylpropionat	0,0172 "
Methylbutyrat	0,0199 "
Aethylbutyrat	0,0190 "

	Depression für 1°
Propylbutyrat	0,0181 mm
Butylbutyrat	0,0177 "
Methylisobutyrat . . .	0,0195 "
Aethylisobutyrat . . .	0,0192 "
Propylisobutyrat . . .	0,0183 "
Butylisobutyrat	0,0174 "
Methylvalerianat . . .	0,0182 "
Aethylvalerianat . . .	0,0179 "
Propylvalerianat . . .	0,0170 "

Obschon dieser Depressionscoefficient eigentlich nur bis zum Siedepunkt Anwendung finden kann, so will ich mir doch erlauben, ihn auf höhere Temperaturen anzuwenden, um wenigstens annäherungsweise die kritische Temperatur der Substanzen zu berechnen.

Beim kritischen Punkt verschwinden die Capillaritätsercheinungen. Dividiren wir a^2 beim Siedepunkt durch den Depressionscoefficienten, so erhalten wir eine Zahl, welche uns angiebt, wieviel Grade wir der Siedetemperatur hinzuzuzählen haben, um denjenigen Punkt zu finden, wo $a^2 = 0$ wird (d. h. den kritischen Punkt).

Kürzlich hat Pawlewsky eine eingehende Untersuchung der kritischen Temperaturen zusammengesetzter Ester veröffentlicht. Ich wähle einige seiner Resultate als Vergleichszahlen.

Man wird bemerken, daß die so berechneten kritischen Temperaturen nur wenig genau mit den direct beobachteten übereinstimmen.

Es läßt sich dies jedoch gar nicht anders erwarten, wenn man mittelst eines aus einem kleinen Stück einer Curve bestimmten Coefficienten Extrapolationen wagt für Curvenstücke, die drei- oder viermal so lang sind, als der Theil, welcher zur Ableitung des Coefficienten selbst gedient hat.

	Kritische Temperaturen	
	berechnet	gefunden von Pawlewsky
Methylacetat	238°	239,8°
Aethylacetat	275°	256,5°
Methylpropionat	281°	262,7°
Aethylpropionat	296°	280,6°
Propylpropionat	320°	304,8°
Isobutylpropionat	324°	318,7°.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, ist es der hauptsächlichste Zweck der vorliegenden Arbeit, Beziehungen zwischen den Werthen der Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei dem Siedepunkt und der Natur und Zusammensetzung der Substanzen aufzudecken.

Der beste Weg zur Erreichung dieses Zieles wird sein, zwischen den Constanten chemisch vergleichbarer Körper Vergleiche anzustellen. Jedoch bevor wir hierzu schreiten, wollen wir untersuchen, ob zwischen den Moleculargewichten im Allgemeinen und der Constante a^2 ein Zusammenhang nachweisbar ist, und zu diesem Zweck vergleichen wir die Constanten von chemisch ganz unvergleichbaren Substanzen, welche jedoch zufällig ein gleiches Moleculargewicht besitzen.

		Mol.-Gew.	Siedepunkt	a^2
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	73,84	106,4	4,416
Aethylformiat	$C_3H_6O_2$	73,83	53,6	4,528
Aether	$C_4H_{10}O$	73,84	34,6	4,521
Allylalkohol	C_3H_6O	57,87	96,4	5,006
Aceton	C_3H_6O	57,87	56,1	5,189
Isamylalkohol	$C_5H_{12}O$	87,81	131,3	4,289
Dimethyläthylcarbinol	$C_5H_{12}O$	87,81	101,8	4,283
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	87,80	79,3	4,289.

Wie man sieht haben diese chemisch ganz verschiedenen Substanzen gleichen Moleculargewichts Capillarerhebungen, welche, wenn auch nicht ganz gleich, so doch jedenfalls einander sehr nahe sind. Es unterliegt daher keinem Zweifel,

dafs zwischen dem einfachen Moleculargewicht und der Constanten a^2 ein Zusammenhang statt hat, welchen die folgende Tabelle näher zu bestimmen erlaubt. Es finden sich hier einige Gruppen isomerer, chemisch vergleichbarer Substanzen, welche nach dem Siedepunkt absteigend geordnet sind :

	Siedepunkt	a^2	N
Methylacetat . . .	55,2°	4,556	27,2
Aethylformiat . . .	53,6°	4,528	26,8
Propylformiat . . .	82,5°	4,485	20,6
Methylpropionat . .	79,5°	4,289	20,6
Aethylacetat . . .	75,5°	4,268	20,2
Methylbutyrat . . .	103°	4,036	15,9
Propylacetat . . .	102°	4,022	15,6
Aethylpropionat . .	99°	3,980	15,6
Propylpropionat . .	121,5°	3,804	12,6
Aethylbutyrat . . .	119°	3,769	12,5
Amylformiat . . .	123,5°	4,064	13,3
Butylacetat . . .	112,8°	3,923	12,8
Amylpropionat . . .	160,5°	3,459	8,8
Butylbutyrat . . .	157°	3,417	8,6
Propylalkohol . . .	97,1°	4,718	29
Isopropylalkohol . .	81,3°	4,592	28,2
Methylbutyrat . . .	103°	4,036	15,9
Methylisobutytrat . .	92,4°	3,965	15,7
Aethylbutyrat . . .	119°	3,769	12,5
Aethylisobutytrat . .	101°	3,692	12,2
Propylbutyrat . . .	143°	3,621	10,4
Propylisobutytrat . .	135°	3,544	10,2
Butylbutyrat . . .	157°	3,417	8,6
Butylisobutytrat . .	149°	3,368	8,5.

Wir können diese Ergebnisse in folgende Worten zusammenfassen :

„Unter den Isomeren der Fettreihe hat dasjenige mit

höherem Siedepunkt die gröfsere Capillarerhebung und die gröfsere Anzahl gehobener Molecule (N).“

Betrachten wir hingegen folgende Zusammenstellung :

		Siedepunkt	a^2	N
Xylol	ortho . . .	141°	4,437	16,0
	meta . . .	139,2°	4,437	15,9
Aethylbenzol . . .		135,9°	4,495	16,2
Mesitylen . . .		165°	4,085	12,6
Aethyltoluol . . .		161,8°	4,184	12,9
Propylbenzol . . .		158,7°	4,219	13,0,

so fanden wir :

„Unter den isomeren Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe hat derjenige mit höherem Siedepunkt die geringere Capillarerhebung und die geringere Anzahl gehobener Molecule (N).“

Diese beiden Schlusfolgerungen sind ein Gegenstück zweier anderen Schlusfolgerungen von fast identischem Klang, welche in meiner Arbeit über Molecularvolumina den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Molecularvolumen der Kohlenwasserstoffe dieser beiden Reihen, der aromatischen und der Fettreihe, ausdrücken.

Aus dem Vorgetragenen müssen wir nothwendiger Weise schliessen, dafs a^2 hauptsächlich von den Bindungsverhältnissen der Atome im Molecul abhängt, somit auch von der chemischen Natur der Substanzen.

Die Capillarerhebung a^2 ist nicht nur eine Function des Moleculargewichts, sondern dieselbe hängt ab :

1) Vom Moleculargewicht, welches, wenn gleich, nicht sehr verschiedene Capillarerhebungen bedingt.

2) Von der chemischen Natur der Substanzen, denn isomere aber unvergleichbare Substanzen zeigen in ihren Capillarerhebungen nicht die soeben nachgewiesenen Regelmäßigkeiten. Also hängt a^2 ab :

3) Von der Bindungsweise der Atome im Molecul.

Ableitung der Capillaritätsconstanten aus den Moleculargewichten.

Da, wie wir gesehen haben, die Constante $N = 1000 \frac{a^2 s}{2 m}$

für jede Substanz drei physikalische Daten von größter Wichtigkeit einschließt, so wird dieselbe für unsere Untersuchung viel vortheilhafter sein, als die einfache Capillarerhebung a^2 . Deshalb werden wir in der Folge ausschließlich die neue Constante benutzen.

In der vorletzten Tabelle haben wir gesehen, daß isomere vergleichbare Substanzen nicht stets genau dieselben Werthe von N liefern, welche Werthe häufig um einige Einheiten der ersten Decimale differiren.

Zwar haben wir auch gesehen, daß diese Schwankungen bezüglich der Siedepunkte einem gewissen Gesetz gehorchen, aber da dieselben sehr klein sind und die Fehlergrenzen, welche wir von Anfang an als zulässig betrachteten, nicht überschreiten, so wollen wir annäherungsweise annehmen, daß für isomere Substanzen die Anzahl der gehobenen Molecule die gleiche sei.

Wenn wir nun auf der zu Ende der Abhandlung befindlichen Sammeltablelle der Resultate alle die verschiedenen Substanzen zusammensuchen, welche einen gleichen Werth von N lieferten, z. B. 16,0, so finden wir :

Hexan	C_6H_{14}	$N =$	16,1
Xylole, Aethylbenzol	C_8H_{10}	$N =$	16,0
			15,9
			15,8
			16,2
Ester von der Formel $C_8H_{10}O_2$		$N =$	15,8
			15,6
			15,6
			15,9
			15,7

Dies bedeutet, dafs Substanzen der Formeln :

bezüglich der gehobenen Moleculzahl N einander äquivalent sind.

C_8H_{14} unterscheidet sich von C_8H_{10} durch C_2 weniger und H_4 mehr, somit bezüglich der Constanten N :

$$2 C = 4 H.$$

C_8H_{10} unterscheidet sich von $C_8H_{10}O_2$ durch $+ C_2$ und $- O_2$, also bezüglich der Constanten N :

$$3 C = 2 O.$$

Um zu erfahren, ob diese Aequivalenzen nicht etwa zufällige seien, betrachten wir einen anderen Fall.

Nehmen wir z. B. alle diejenigen Substanzen, deren N ungefähr gleich 10,5 ist :

Diisobutyl	C_8H_{18}	N	=	10,5
Cymol	$C_{10}H_{14}$	N	=	10,4
Ester der Formel	$C_7H_{14}O_2$	N	=	$\left\{ \begin{array}{l} 10,6 \\ 10,2 \\ 10,4 \\ 10,2 \\ 10,8 \end{array} \right.$

Dies bedeutet, dafs Substanzen von den Formeln :

bezüglich der gehobenen Moleculzahl N einander äquivalent sind.

C_8H_{18} unterscheidet sich von $C_{10}H_{14}$ durch $- C_2$ und $+ H_4$, also bezüglich der Constanten N :

$$2 C = 4 H.$$

$C_{10}H_{14}$ unterscheidet sich von $C_7H_{14}O_2$ durch $+ C_3$ und $- O_2$, also bezüglich der Constanten N :

$$3 C = 2 O.$$

Nehmen wir nun alle diejenigen Substanzen, für welche N den Werth 27 hat :

Benzol	C_6H_6	N	=	27,3
Ester der Formel	$C_5H_8O_2$	N	=	$\left\{ \begin{array}{l} 27,2 \\ 26,8 \end{array} \right.$

C_6H_6 unterscheidet sich von $C_3H_6O_2$ durch $+ C_3$ und $- O_2$, also :

$$3 C = 2 O.$$

Nehmen wir nun die Substanzen, welche die Constante N circa gleich 13 haben :

$$\text{Kohlenwasserstoffe der Formel } C_9H_{12} \quad N = \begin{cases} 13 \\ 12,9 \\ 12,6 \end{cases}$$

$$\text{Ester der Formel } C_8H_{10}O_2 \quad N = \begin{cases} 13,3 \\ 12,8 \\ 12,6 \\ 12,5 \\ 12,9 \end{cases}$$

C_9H_{12} unterscheidet sich von $C_6H_{12}O_2$ durch $+ C_3$ und $- O_2$, also :

$$3 C = 2 O.$$

Die Substanzen, welche $N = 20,3$ zeigen, sind :

$$\text{Toluol} \quad C_7H_8 \quad N = 20,1$$

$$\text{Ester der Formel } C_4H_6O_2 \quad N = \begin{cases} 20,6 \\ 20,2 \\ 20,6 \end{cases}$$

C_7H_8 unterscheidet sich von $C_4H_6O_2$ durch $+ C_3$ und $- O_2$, also :

$$3 C = 2 O.$$

Diese Beispiele werden genügen, um zu beweisen, daß diese Aequivalenzen kein Spiel des Zufalls sind, sondern daß man wirklich eine gewisse Anzahl Atome einer anderen Art durch eine gewisse Anzahl Atome einer anderen Art ersetzen kann, ohne in den Capillaritätsconstanten eine Veränderung hervorzurufen, welche die den Beobachtungsmethoden innewohnenden Fehlerquellen übersteige.

Aus den Aequivalenzen :

$$2 C = 4 H \quad \text{und} \quad 3 C = 2 O$$

können wir die beiden folgenden für unsere Zwecke vorteilhafteren ableiten :

$$C = 2 H$$

$$O = 3 H.$$

Diese Aequivalenzen erlauben uns an Stelle der Molecularformel irgend einer kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoff-

enthaltenden Substanz eine gewisse Anzahl Wasserstoffatome zu substituieren, welche, wenn sie im freien Zustand als Molekel existirten, eine Substanz bilden würden, welche beim Siedepunkt dieselbe Capillaritätsconstante N besitzen würde, wie die ursprüngliche Substanz.

Jetzt können wir sagen, dafs zwei Substanzen, welche gleiche Werthe von N liefern, mittelst der neuen Aequivalenzen durch dieselbe Anzahl Wasserstoffatome ausdrückbar sein müssen.

Hiermit können wir versuchen, unsere Kenntnisse bezüglich der Aequivalenzen zu erweitern und dieselbe, wenn möglich, auch auf das Chloratom ausdehnen :

Dimethylacetal	$C_4H_{10}O_2$	$N = 18,4$
Chloroform	$CHCl_3$	$N = 18,6.$
	$C_4H_{10}O_2 = 24\ H$	
	$CH = 3\ H$	
also	$Cl_3 = 21\ H$	$Cl = 7\ H.$

Also in Bezug auf unsere Capillaritätsconstante : ein Chloratom wäre sieben Wasserstoffatomen äquivalent. Es könnte dies jedoch ein Zufall sein, bestimmen wir daher das Wasserstoffäquivalent des Chlors im Kohlenstofftetrachlorid :

Amylformiat	$C_6H_{12}O_2$	$N = 13,3$
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	$N = 13,3.$
	$C_6H_{12}O_2 = 30\ H$	
	$C = 2\ H$	
also	$Cl_4 = 28\ H$	$Cl = 7\ H.$

Nehmen wir noch einen anderen Fall :

Propylformiat	$C_4H_8O_2$	$N = 20,6$
Aethylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	$N = 20,8.$
	$C_4H_8O_2 = 22\ H$	
	$C_2H_4 = 8\ H$	
also	$Cl_2 = 14\ H$	$Cl = 7\ H.$

Nach meinem Dafürhalten genügen diese Beispiele, um die drei Aequivalenzen :

als allgemein gültig annehmen zu können. Dieselben sollen uns dazu dienen, einen wichtigen Schritt zu thun.

Wenn wir nun die Moleculargewichte einer gewissen Anzahl der untersuchten Substanzen mittelst der ihnen capillar-äquivalenten Anzahl von Wasserstoffatomen ausdrücken, können wir beispielsweise folgende Tabelle aufstellen :

		H	N
CH_4O	=	H_6	59,8
C_2H_6O	=	H_{18}	38,4
C_3H_8O	=	H_{17}	29,0
$C_3H_8O_2$	=	H_{18}	27,0
$C_4H_{10}O_4$	=	H_{27}	20,4
C_6H_{10}	=	H_{26}	16,1
C_6H_{12}	=	H_{30}	13,1
C_8H_{18}	=	H_{24}	10,6
$C_8H_{16}O_4$	=	H_{33}	8,7
$C_{10}H_{22}$	=	H_{41}	7,7.

Nimmt man als Ordinaten die verschiedenen Anzahlen von Wasserstoffatomen (H) und als Abscissen die gehobene Moleculzahl, welche jedem der Werthe von H entspricht, so können wir mit Leichtigkeit eine Curve beschreiben, welche nicht nur die wenigen hier angewandten Daten, *sondern und zwar mit derselben Genauigkeit die Resultate aller meiner Beobachtungen wiedergiebt*. Dieselben beziehen sich, wie wir gesehen haben, auf etwa 60 verschiedene Substanzen. Die Zeichnung dieser Curve ist in Fig. 3, Taf. I gegeben.

Es sei nun irgend eine C, O, H und Cl enthaltende Substanz gegeben, so kann man leicht mittelst der gefundenen Capillaritätsäquivalente ihre Molecularformel in die entsprechende Anzahl Wasserstoffatome umwandeln und hiermit aus der Curve direct die der Substanz zugehörige Capillaritäts-constante N entnehmen. Oder mit anderen Worten, wir können aus der Molecularformel einer Substanz a priori die beim Siedepunkt capillar gehobene Moleculzahl berechnen.

Wäre nun von dieser Substanz entweder a^2 oder das Molecularvolum beim Siedepunkt schon bekannt, so kann man hieraus mit großer Annäherung den noch unbekannten der beiden anderen Werthe berechnen.

Um zu zeigen, mit welcher Annäherung die Curve die experimentellen Ergebnisse wiedergibt, führe ich hier für eine große Anzahl Substanzen den experimentell gefundenen und den mittelst der Curve berechneten Werth von N an :

		N	
		gefunden	berechnet
1.	Methylalkohol . . .	59,8	59,8
2.	Aethylalkohol . . .	38,5	38,6
3.	Allylalkohol . . .	33,8	33,7
4.	Acetou	33,6	33,7
5.	Propylalkohol . . .	29	29
6.	Aethylformiat . . .	26,8	27,0
7.	Methylacetat . . .	27,2	
8.	Benzol	27,3	
9.	Propylchlorid . . .	23,8	23,4
10.	Isobutylalkohol . .	21,7	21,9
11.	Toluol	20,1	20,5
12.	Aethylacetat . . .	20,2	
13.	Propylformiat . . .	20,6	
14.	Methylpropionat . .	20,6	
15.	Aethylidenchlorid .	20,8	18,1
16.	Dimethylacetal . .	18,4	
17.	Chloroform	18,6	
18.	Amylalkohol	17,4	17,0
19.	Hexan	16,1	16,0
20.	Xylol 1,2	16,0	
21.	Xylol 1,3	15,9	
22.	Xylol 1,4	15,8	
23.	Aethylbenzol	16,2	
24.	Butylformiat	15,8	

		N	
		gefunden	berechnet
25.	Propylacetat . . .	15,6	16,0
26.	Aethylpropionat . .	15,6	
27.	Methylbutyrat . .	15,9	
28.	Methylisobutyrat .	15,7	
29.	Propylbenzol . . .	13	13,0
30.	Aethyltoluol . . .	12,9	
31.	Mesitylen	12,6	
32.	Tetrachlorkohlenstoff	13,3	
33.	Amylformiat . . .	13,3	13,0
34.	Butylacetat	12,8	
35.	Propylpropionat . .	12,6	
36.	Aethylbutyrat . .	12,6	
37.	Methylvalerianat . .	12,9	11,7
38.	Caprylen	11,5	
39.	Octan	10,5	
40.	Amylacetat	10,6	
41.	Cymol	10,4	10,6
42.	Propylbutyrat . . .	10,4	
43.	Aethylvalerianat . .	10,8	
44.	Amylpropionat . . .	8,8	
45.	Butylbutyrat	8,6	8,8
46.	Butylisobutyrat . .	8,5	
47.	Propylvalerianat . .	8,8	
48.	Decan	7,7	

Diese Beispiele werden genügen, um die Gültigkeit der Curve beurtheilen zu können. Was die kleinen Abweichungen der Werthe der beiden Verticalreihen untereinander betrifft, so erlaube ich mir zu bemerken :

Auf den Betrag der Constante N concentriren sich alle Fehler der Capillaritäts-, Siedepunkts- und specifischen Gewichtsbestimmungen, besonders aber diejenigen, welche von kleinen Unreinheiten der Substanzen herrühren, welche letztere Fehlerquelle auch bei aller Sorgfalt wohl nicht immer zu vermeiden ist.

Die beobachteten Differenzen sind nicht grösser als diejenigen, welche wir zwischen den Constanten isomerer vergleichbarer Substanzen gefunden haben und übersteigen nicht den Werth von 0,45 Einheiten, welchen wir als zulässige Fehlergrenze der Methode von Anfang an angenommen haben.

Unter meinen zahlreichen Beobachtungen finden sich nur zwei Fälle, in welchen der gefundene von dem mit der Curve berechneten Werth etwas bedeutender abweicht. Obgleich das Amylen $N = 22$ ergibt, während man mittelst der Curve $N = 23,4$ berechnen würde, so kann ich dies doch nicht als eine Ausnahme betrachten, denn das Amylen enthält nicht unbedeutende Mengen von secundärem Pentan beigemengt, wovon eine Trennung geradezu unmöglich, während durch diesen Umstand der Werth von N bedeutend herabgedrückt werden muß.

Die beiden Ausnahmen sind :

	gefunden	berechnet
Diallyl	18,3	20,5
Aethylenchlorid	24,6	20,5.

Ob es eine Unreinheit des Diallyls oder die Gegenwart der zwei Lücken im Molecule ist, welche diese Abweichung bedingt, darüber wage ich vorerst nicht mich auszusprechen. Was hingegen die Abweichung des Aethylenchlorids betrifft, so bin ich überzeugt, daß weitere Studien die Frage leicht beantworten werden.

Das ihm isomere Aethylenchlorid ergibt einen durchaus regelmässigen Werth. Nimmt man, wie wir gesehen haben, $\text{Cl} = \text{H}_7$ und rechnet die Molekel $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$ in die ihr äquivalente Anzahl Wasserstoffatome um, so ergibt sich aus der Curve $N = 20,5$, während die Beobachtung $N = 20,8$ lieferte.

Die Aequivalenz $\text{Cl} = \text{H}_7$ wurde abgeleitet, indem wir hierzu allerdings von den verschiedensten Substanzen ausgingen. Dieselben hatten jedoch das Gemeinsame, daß, so

viele Chloratome sie auch enthielten, diese stets an ein einziges Kohlenstoffatom angelagert waren, während wir im Aethylenchlorid zwei an verschiedene Kohlenstoffatome gelagerte Chloratome vor uns haben.

Aus den Untersuchungen über Molecularvolumina chlorhaltiger Substanzen, welche wir zum großen Theil Stædel verdanken, geht klar hervor, daß das Chloratom je nach der Art und Weise seines Eintritts in ein Molecul nicht weniger als drei verschiedene Volumina mit sich führen kann und zwar sind die Volumina zweier Chloratome verschieden, je nachdem sie beide an dasselbe oder an zwei verschiedene Kohlenstoffatome angelagert sind.

Die außerordentliche Differenz der Molecularvolumina der beiden hier in Frage stehenden Chloride erweist dies zur Genüge :

$$\text{Vol. CH}_3\text{Cl-CH}_3\text{Cl} = 85,24$$

$$\text{Vol. CH}_3\text{-CHCl}_2 = 88,55.$$

Da nun in die Berechnung von N die Molecularvolumina eintreten, so ist die beobachtete Differenz der Capillaritätsconstanten so zu sagen ein Reflex der Differenz der Volumina. Es ist außerdem nicht unwahrscheinlich, daß das Chloratom je nach seiner Function im Molecul verschiedene Werthe (in H ausgedrückt) bezüglich der Capillaritätsconstanten haben könne. Mittelst eines neuen schon in Vorbereitung begriffenen Beobachtungsmaterials wird es mir hoffentlich gelingen, diese und noch manche andere hier nicht berührte Frage zu beantworten.

Für viele Substanzen hatte ich vor ihrer Untersuchung mittelst der Curve die verschiedenen Capillaritätsconstanten zum Voraus abgeleitet und stets entsprach die Beobachtung vollkommen der theoretischen Berechnung.

In Anbetracht dieses Umstandes wird man es wohl als sichere Thatsache betrachten können, daß *man aus der ein-*

fachen chemischen Formel die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt mit großer Annäherung bestimmen kann.

Noch erübrigt mir einige Bemerkungen über die Natur und Eigenschaften der neuen Curve zu machen.

Betrachtet man den Verlauf der Curve, so bemerkt man sogleich, daß dieselbe an ihren beiden Enden ihrem Coordinatensystem, der N- und H-Axe, fast parallel wird. Vielleicht läßt sich ihre Bedeutung in folgenden Worten zusammenfassen :

Für sehr hohe Moleculargewichte (in H ausgedrückt) wird die Anzahl der gehobenen Molecule sehr klein, nimmt jedoch sehr langsam ab; für kleine Moleculargewichte (in H ausgedrückt) wird die Anzahl der gehobenen Molecule sehr rasch unendlich groß. Wie wir auf der Curve sehen, haben wir für eine Verminderung der Ordinaten von 4 Einheiten, von H_{13} auf H_9 , eine Verlängerung der Abscisse von circa 22 Einheiten; gingen wir hingegen auf der Ordinate um weitere 4 Einheiten herunter, nähmen wir also den Werth der Abscisse N entsprechend der Ordinate H_5 , so würden wir eine sehr viel größere Verlängerung finden.

Wasser H_2O in Wasserstoff ausgedrückt ist gleich 5 H. Aus der Formel Frankenheim's für die Werthe a^2 des Wassers bei verschiedenen Temperaturen :

$$15,336 - 0,02751 t - 0,000014 t^2$$

berechnet sich :

$$a^2 \text{ bei } 100^\circ = 12,445; \quad \frac{a^2 s}{2} = 5,965.$$

$$N = 337,16.$$

Somit :

Von H_{13} bis H_9 Vermehrung von $N = 22$ Einheiten.

Von H_9 bis H_5 Vermehrung von $N = 277,1$ Einheiten.

Im folgenden werde ich der leichteren Ausdrucksweise halber setzen :

y = Abscissenaxe, Axe der N.

x = Ordinatenaxe, Axe der H.

Ich hatte den Wunsch meine Curve durch eine Gleichung auszudrücken, welche die Werthe von y für jeden Werth von x berechnen liefse. Natürlich können Brüche im Werth von x nicht vorkommen. Bei der Berechnung suchte ich mich der Methode der kleinsten Quadrate zu bedienen.

Ich versuchte Ausdrücke der Form :

$$y = a - bx - cx^2 - dx^3 \dots \text{ oder}$$

$$y = 60 - ax - bx^2 - cx^3 \dots,$$

indem ich erst die einfachen Quadrate, dann die dritten und endlich die vierten Potenzen der Ordinaten in die Rechnung einführte.

Ich verschob auch den Coordinatenanfangspunkt und versuchte Ausdrücke wie :

$$y - 7,7 = 52,3 - a(x - 9) - b(x - 9)^2 \dots,$$

ohne jedoch die Curve auch nur annähernd wiedergeben zu können. Daher mußte ich mich überzeugen, daß dieselbe mittelst der kleinsten Quadrate nicht ausdrückbar ist.

Nach einer langen Reihe von Versuchen gelang es mir endlich festzustellen, daß ich es mit einer logarithmischen Curve zu thun hatte, deren Gleichung jedoch leicht zu bestimmen ist.

Bevor ich jedoch den gefundenen Ausdruck mittheile, muß ich eine kurze Bemerkung vorausschicken.

Unter allen untersuchten Verbindungen befinden sich nur zwei, deren Formeln in Wasserstoffatomen ausgedrückt geringere Werthe als H_{15} ergeben. Dieselben sind :

$$\text{Aethylalkohol} = H_{18}; \quad N = 38,6$$

$$\text{Methylalkohol} = H_9; \quad N = 59,8.$$

Für das ganze Stück der Curve von $N = 33,7$ bis $N = 60$ haben wir also nur zwei Beobachtungen, es ist daher unmöglich, daß dieselbe hier genau gezogen sei. Aus diesem Grund

habe ich mich entschlossen, diese beiden von einander so entfernten Beobachtungen ganz bei Seite zu lassen und die Berechnung der Curve bei dem Punkt $N = 33,7$ anzufangen, welcher Punkt auf der Zeichnung durch eine kleine Verticallinie angemerkt ist.

Der Ausdruck, welcher den Verlauf der Curve aufs Genaueste wiedergiebt, ist :

$$y = \frac{1}{x} \cdot e^{6,482928 - 0,0167628 x},$$

in welchem bedeutet :

y = Axe und Werthe der N (gehobene Moleculzahl);

x = Axe und Werthe der H ;

e = Grundzahl der natürlichen Logarithmen.

Für die Rechnung ist es vielleicht bequemer der Gleichung folgende Form zu geben :

$$\log y = 2,8155 - 0,00728 x - \log x.$$

Um endlich zu zeigen, mit welcher Annäherung die Curve durch diese Gleichung wiedergegeben wird, stelle ich hier die verschiedenen Werthe von x mit den entsprechenden auf der Curve gefundenen und mittelst der Formel berechneten Werthen von y zusammen :

x	y auf der Curve gefunden	y mit der Formel berechnet
15.	33,7	33,9
16.	31,8	31,2
17.	29,0	28,9
18.	27,0	26,9
19.	25,1	25,0
20.	23,4	23,4
21.	21,9	21,9
22.	20,5	20,5
23.	19,2	19,3
24.	18,1	18,2
25.	17	17,2
26.	16	16,2

x	y auf der Curve gefunden	y mit der Formel berechnet
27.	15,2	15,4
28.	14,4	14,6
29.	13,6	13,8
30.	13,0	13,1
31.	12,4	12,5
32.	11,7	11,9
33.	11,2	11,2
34.	10,7	10,8
35.	10,2	10,3
36.	9,7	9,9
37.	9,3	9,5
38.	8,8	9,0
39.	8,5	8,7
40.	8,2	8,3
41.	7,9	7,8
42.	7,7	7,7

Als Endresultat dieser Arbeit haben wir somit eine einfache Formel gefunden, mittelst welcher wir die Capillaritätsconstanten aller Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor enthaltenden Substanzen mit großer Annäherung voraus berechnen können.

Aber wir haben auch gefunden, daß die verschiedenen isomeren Körper nicht ganz genau dieselbe Capillaritätsconstante N haben, daß also auch die gegenseitige Stellung und Function der Atome im Molecul einen wenn auch untergeordneten Einfluß auf die Constante ausübt. Das Studium dieser Verhältnisse erheischt jedoch neue, von den hier angewandten verschiedene Untersuchungsmethoden und soll zusammen mit dem Studium stickstoff- und bromhaltiger Verbindungen der Gegenstand einer späteren Abhandlung werden.

Die in vorliegender Untersuchung erhaltenen Capillaritätsconstanten sind in der folgenden Tabelle nochmals zusammengestellt.

Capillaritätsconstanten beim Siedepunkt.

		a^2	$\frac{1}{2} a^2 s$	N	
1.	Hexan, normal	C_6H_{14}	4,514	1,386	16,1
2.	Diisobutyl, Octan	C_8H_{18}	3,909	1,205	10,5
3.	Diisoamyl, Decan	$C_{10}H_{22}$	3,579	1,096	7,7
4.	Amylen	C_8H_{16}	4,852	1,541	22,0
5.	Caprylen	C_8H_{16}	4,080	1,286	11,5
6.	Diallyl	C_8H_{10}	4,627	1,504	18,3
7.	Benzol	C_6H_6	5,245	2,127	27,3
8.	Toluol	C_7H_8	4,746	1,846	20,1
9.	Xylol, ortho 1, 2	C_8H_{10}	4,437	1,677	16,0
10.	Xylol, meta 1, 3	C_8H_{10}	4,437	1,679	15,9
11.	Xylol, para 1, 4	C_8H_{10}	4,430	1,670	15,8
12.	Aethylbenzol	C_8H_{10}	4,495	1,710	16,2
13.	Propylbenzol, normal	C_9H_{12}	4,219	1,561	13,0
14.	Aethyltoluol	C_9H_{12}	4,184	1,546	12,9
15.	Mesitylen	C_9H_{12}	4,085	1,516	12,6
16.	Cymol	$C_{10}H_{14}$	3,829	1,391	10,4
17.	Methylalkohol	CH_3OH	5,107	1,909	59,8
18.	Aethylalkohol	C_2H_5OH	4,782	1,765	38,5
19.	Propylalkohol	C_3H_7OH	4,718	1,762	29,0
20.	Isopropylalkohol	C_3H_7OH	4,592	1,702	28,2
21.	Isobutylalkohol	C_4H_9OH	4,416	1,604	21,7
22.	Isoamylalkohol	$C_5H_{11}OH$	4,289	1,534	17,4
23.	Dimethyläthylcarbinol	$C_5H_{11}OH$	4,283	1,550	17,6
24.	Allylalkohol	C_3H_5OH	5,006	1,955	33,8
25.	Chloroform	$CHCl_3$	3,150	2,210	18,6
26.	Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	2,756	2,040	13,3
27.	Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	4,198	2,429	24,6
28.	Aethylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	3,684	2,052	20,8
29.	Propylchlorid	C_3H_7Cl	4,359	1,866	23,8
30.	Aceton	C_3H_6O	5,189	1,947	33,6
31.	Paraldehyd	$C_3H_2O_3$	3,530	1,542	11,7
32.	Diäthylacetal	$C_6H_{14}O_2$	3,656	1,346	11,4
33.	Dimethylacetal	$C_4H_{10}O_2$	4,002	1,639	18,4
34.	Aether	$C_4H_{10}O$	4,521	1,571	21,3
35.	Aethylformiat	$C_3H_6O_2$	4,528	1,976	26,8
36.	Propylformiat	$C_4H_8O_2$	4,485	1,811	20,6
37.	Isobutylformiat	$C_5H_{10}O_2$	4,149	1,615	15,8
38.	Isoamylformiat	$C_6H_{12}O_2$	4,064	1,540	13,3

		α°	$\frac{1}{2}\alpha^{\circ}$	N
39. Methylacetat	$C_3H_6O_2$	4,556	2,010	27,2
40. Aethylacetat	$C_4H_8O_2$	4,268	1,771	20,3
41. Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	4,022	1,592	15,6
42. Isobutylacetat	$C_5H_{10}O_2$	3,923	1,489	12,8
43. Isoamylacetat	$C_7H_{14}O_2$	3,720	1,381	10,6
44. Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	4,289	1,806	20,6
45. Aethylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	3,980	1,584	15,6
46. Propylpropionat	$C_6H_{12}O_2$	3,804	1,461	12,6
47. Isobutylpropionat	$C_7H_{14}O_2$	3,544	1,324	10,2
48. Isoamylpropionat	$C_8H_{16}O_2$	3,459	1,262	8,8
49. Methylbutyrat	$C_5H_{10}O_2$	4,036	1,625	15,9
50. Aethylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	3,776	1,454	12,6
51. Propylbutyrat	$C_7H_{14}O_2$	3,621	1,350	10,4
52. Isobutylbutyrat	$C_8H_{16}O_2$	3,361	1,221	8,5
53. Methylisobutytrat	$C_6H_{12}O_2$	3,965	1,595	15,7
54. Aethylisobutytrat	$C_7H_{14}O_2$	3,692	1,418	12,3
55. Propylisobutytrat	$C_8H_{16}O_2$	3,544	1,319	10,2
56. Isobutylisobutytrat	$C_8H_{16}O_2$	3,368	1,220	8,5
57. Methylvalerianat	$C_6H_{12}O_2$	3,853	1,503	12,9
58. Aethylvalerianat	$C_7H_{14}O_2$	3,600	1,349	10,8
59. Propylvalerianat	$C_8H_{16}O_2$	3,459	1,262	8,8.

Literaturnachweis.

Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire, Paris 1831.

Wolf, Ann. chim. phys. **49**, 259 (1857).

Drion, Ann. chim. phys. **56**, 221 (1859).

Frankenheim, Pogg. Ann. **69**, 177 (1847); Cohäsionslehre, Breslau 1835.

Brunner, Pogg. Ann. **70**, 481 (1847).

Waterston, On capillarity etc., Philosophical Magazine [4] **15** (1858).

Mendelejeff, diese Annalen **119**, 1 (1861); Pogg. Ann. **141**, 618 (1870); Compt. rend. **50**, 52; **51**, 97.

Wilhelmy, Pogg. Ann. **122**, 1; **121**, 44; **119**, 177 (1864).

Bartoli, Beiblätter **4**, 332.

Mousson, Pogg. Ann. **142**, 405 (1871).

- Pawlewsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2460.
 Quincke, Pogg. Ann. **105**, **134**, **135**, **139**, **139**, **100**.
 Duclaux, Ann. chim. phys. [5] **13**.
 Buliginsky, Pogg. Ann. **134**.
 Röntgen, Wiedemann's Annalen **3**, 331.
 Bède, Mémoires couronnées de Bruxelles **30**.
 Simon, Ann. chim. phys. [3] **32**, 5.
 Valson, Ann. chim. phys. [4] **20**, 361; Compt. rend. **74**, 108.
 Decharme, Ann. chim. phys. [4] **27**, 228.
 - v. d. Waals, Continuität des gasförmigen u. s. w., übersetzt von
 Roth, Anhang.
 P. Volkmann, Annalen der Physik und Chemie, Neue Folge
11, 177; **14**, 260; **17**, 353.
-

Ueber Chlorkalk und Chlorklithion;

von *G. Lunge*.

In einem unter obigem Titel veröffentlichten Aufsatz bekämpft Kraut (diese Annalen **221**, 108 bis 124) die von Naef und mir früher (daselbst **219**, 129) aus unseren Versuchen gezogenen Schlüsse. Dabei sagt er auch, unsere Versuche seien fehlerhaft.

Eine Begründung für diesen Vorwurf ist von Kraut überhaupt nicht versucht worden, und ich vermag durchaus nichts zu finden, worauf er sich beziehen könnte, wenn es nicht wäre, dafs wir das Bleichlithion nicht „im Eis“ dargestellt hätten. Nun wären doch ohnehin unsere Versuche nicht darum falsch, weil sie unter etwas anderen Bedingungen als die seinigen angestellt waren; aber wir konnten gar nicht wissen, dafs er sein Bleichlithion „im Eis“ gemacht habe, da er hiervon bei der ausführlichen Beschreibung seiner Versuche (da-