die Concentration kann zwar die absolute Gröfse der Wärmemengen, welche zwei Körper einander durch Strahlung mittheilen, nicht aber das Verhältniß dieser Wärmemengen ändern.

II. *Ueber die Abhängigkeit des Capillaritäts-Coëfficienten der Flüssigkeiten von ihrer Zusammensetzung; von Ludwig Wilhelmy.*

(Vorgetragen in der Sitzung der physikalischen Gesellschaft vom
13. November 1863.)

I.

Bevor ich mich zu dem eigentlichen Gegenstande dieser Untersuchung wende, will ich noch die Resultate einiger Beobachtungen mittheilen, welche ich zur Vervollständigung meiner früheren Arbeit über den Capillaritäts-Coëfficienten des Alkohols (Pogg. Ann. Bd. 119, S. 117) angestellt habe. — Um die Veränderungen, welche dieser Coëfficient bei Anwendung von festen Wänden verschiedener Substanz erfährt, in weiterer Ausdehnung zu ermitteln, liefs ich mir noch 2 Platten aus galvanisch niedergeschlagenem Kupfer und aus Platin anfertigen und in der früher beschriebenen Weise mit Theilungen versehen. Ich wählte dabei die Plattendicke bedeutend geringer — eben nur grofs genug, um ein Verbiegen der Platten bei den Beobachtungen zu verhüten — weil dadurch, wie man leicht übersieht, der Einstellungsfehler entsprechend vermindert, die Genauigkeit der Beobachtungen also erheblich gesteigert wird.

Die Dimensionen der Platten waren, wenn dieselbe Bezeichnung wie in meinem früheren Aufsatz angewendet wird, folgende:

Platte VII. Kupfer $l = 108,35^{\text{mm}}$, $d = 0,2335$.

Abstand des unteren Randes von Strich 1	4,8975 Mllm.
von Strich 2	9,8710
von Strich 3	14,9430
von Strich 4	19,8395
von Strich 5	24,7735

Platte VIII. Platin $l = 107,875$ Mllm., $d = 0,20433$.

Abstand des unteren Randes von Strich 1	5,1825 Mllm.
von Strich 2	10,2000
von Strich 3	15,2675
von Strich 4	20,3050
von Strich 5	25,3525

Der Alkohol, welchen ich bei den Beobachtungen verwendete, war der Alkohol absolutus des Handels (spec. Gew. = 0,80213 bei 22°), weil mir wasserfreier leider augenblicklich nicht zu Gebot stand. Ich glaubte mich um so eher mit demselben begnügen zu können, weil sich bei meiner früheren Untersuchung eine constante Differenz im Werthe des Capillaritäts-Coëfficienten bei einem solchen, verglichen mit wasserfreiem Alkohol, noch nicht gezeigt hatte. Die Resultate, welche ich durch die früher angewendete Beobachtungs-Methode erhielt, ergaben durch die Berechnung nach den an der citirten Stelle mitgetheilten Formeln nachstehende Werthe des Capillaritäts-Coëfficienten α für Alkohol:

Beobachtungsreihe III. Temperatur $21^{\circ},8$.

Strich.	Kupferplatte.	Platinplatte.
2.	2,465	2,460
	2,437	2,460
	2,451	2,460
3.	2,488	2,478
	2,474	2,492
	2,481	2,485
4.	2,502	2,533
	2,502	2,533
	2,502	2,533
5.	2,530	2,563
	2,516	2,553
	2,523	2,558

Diese Zahlen, welche das Gewicht des pro Mllm. der Berührungslinie zwischen der Flüssigkeit und Platte gehobenen Alkohol-Volums in Mgr. angeben, bedürfen aber unter der früher gemachten Annahme einer Verdichtung des Alkohols an der Platten-Oberfläche — für welche auch hier die damals angeführten Gründe sprechen — einer Correction, um dieselben, nach Eliminirung dieses durch Verdichtung zurückgehaltenen Antheils, mit den aus dem gewöhnlichen Capillaritäts-Bestimmungen abgeleiteten vergleichbar zu machen. — Führt man die l. c. S. 199 hergeleitete Berechnung aus, so erhält man als Verdichtungs-Coëfficienten des Alkohols

für die Kupferplatte $\beta = 0,002566$

für die Platinplatte $\beta = 0,00641$,

wobei also β das Gewicht des pro Quadratmllm. der Platte verdichteten Alkohols in Mgr. angiebt. Hiermit berechnen sich endlich die berichtigten Werthe des Capillaritäts-Coëfficienten aus den an den einzelnen Strichen angestellten Beobachtungen folgendermaßen:

Für Kupfer

bei Strich 2. $\alpha' = 2,406$

bei Strich 3. $\alpha' = 2,413$

bei Strich 4. $\alpha' = 2,411$

bei Strich 5. $\alpha' = 2,410$

Mittel: $\alpha' = 2,410$.

Für Platin

bei Strich 2. $\alpha' = 2,395$

bei Strich 3. $\alpha' = 2,387$

bei Strich 4. $\alpha' = 2,403$

bei Strich 5. $\alpha' = 2,395$

Mittel: $\alpha' = 2,395$.

Hiernach wird nun unter Hinzunahme der in unserer älteren Arbeit erhaltenen Zahlen die Reihenfolge der Werthe des Capillaritäts-Coëfficienten des Alkohols für verschiedene feste Körper folgende:

Ohne Berücksichtigung der Verdichtung.

An der Silberplatte	$\alpha = 2,711$
„ „ Messingplatte	$\alpha = 2,677$
„ „ Glasplatte	$\alpha = 2,552$
„ „ Platinplatte	$\alpha = 2,509$
„ „ Kupferplatte	$\alpha = 2,489$
„ „ Zinkplatte	$\alpha = 2,451$
„ „ Aluminiumplatte	$\alpha = 2,432.$

Mit Berücksichtigung der Verdichtung.

An der Messingplatte	$\alpha = 2,448$
„ „ Silberplatte	$\alpha = 2,444$
„ „ Kupferplatte	$\alpha = 2,410$
„ „ Platinplatte	$\alpha = 2,395$
„ „ Zinkplatte	$\alpha = 2,326$
„ „ Glasplatte	$\alpha = 2,325$
„ „ Aluminiumplatte	$\alpha = 2,307.$

Da mir für den Augenblick keine anderen Metalle im Zustande chemischer Reinheit und in einer für die betreffenden Versuche geeigneten Form und Menge zu Gebote standen, so konnte ich nach dieser Richtung hin meiner Untersuchung keine weitere Ausdehnung geben. Zugleich schien es aber auch erwünscht, die für den Alkohol gefundenen Resultate in Bezug auf den Einfluss, welchen Gestalt und Substanz des festen Körpers auf den Werth des Capillaritäts-Coëfficienten haben, auch für andere Flüssigkeiten zu bestätigen. Ich habe zu dem Ende dieselbe Beobachtungsreihe wie für den Alkohol auch für Amyl Alkohol und für Buttersäure bereits durchgeführt, spare mir aber die Mittheilung der Ergebnisse dieser Beobachtungen, welche, um dies hier gleich vorläufig anzuführen, mit dem beim Alkohol gefundenen durchaus in Uebereinstimmung sind, für eine spätere Gelegenheit, um mich zunächst dem in der Ueberschrift dieses Aufsatzes hervorgehobenen Gegenstande zuzuwenden.

II.

Bei der nahen Beziehung, welche zwischen dem Zusammenhang der kleinsten Theile einer Flüssigkeit und der Höhe ihrer Siedepunktstemperatur bestehen zu müssen scheint, wird man leicht auf den Gedanken geführt, dafs auch zwischen dem geeigneten Maafse für jenen — wenn anders ein solches aufgestellt werden kann — und der chemischen Zusammensetzung, wenigstens innerhalb gewisser Reihen organischer Verbindungen analoger Beschaffenheit, eine ähnliche Abhängigkeit bestehen müsse, wie sie zwischen Siedetemperatur und Zusammensetzung, von Kopp und anderen Forschern auf dem Gränzgebiete der Chemie und Physik, bereits nachgewiesen worden ist.

Die Frage, welche man sich hier zunächst vorlegen mufs, ist offenbar diese: durch welche experimentelle Methode kann man zu Zahlenwerthen für jenen Zusammenhang der kleinsten Theile, oder, mit einer kürzeren Bezeichnung, für die innere Cohäsion der Flüssigkeiten gelangen? — Bei wiederholtem Nachdenken über diesen Punkt erschienen mir alle bisher zur Ausführung gebrachten Beobachtungsweisen, welche etwa hierher hätten bezogen werden können, so die bekannte Methode, benetzbare Platten von Flüssigkeits-Oberflächen abzureißen, das zuerst von Coulomb, dann von Moritz, neuerdings von Meyer angewendete Verfahren, Scheiben im Innern der Flüssigkeit drehende Schwingungen ausführen zu lassen, für den in Rede stehenden Zweck nicht brauchbar, da sie vielmehr zur Bestimmung von charakteristischen Coëfficienten führen, denen man eine andere Bedeutung für das physikalische Verhalten der Flüssigkeiten beilegen mufs. — Dagegen schien mir als Maafs der Cohäsion innerhalb einer Flüssigkeit das Gewicht der an der linearen Einheit der Berührungscurve bei capillarer Erhebung getragenen Flüssigkeitssäule betrachtet werden zu können, und ich glaubte durch die von mir angewendete, an einer anderen Stelle dieser Annalen beschriebene, directe Methode zur Bestimmung dieser Gewichte für verschiedene Flüssigkeiten zu solchen Maafsen der inneren

Cohäsion für letztere gelangen zu können. Freilich fand ich bei genauerer Erwägung diese Erwartung streng genommen nicht bestätigt, denn an der Stelle, wo sich die Belastung bis zum Maximum der Tragfähigkeit gesteigert hat, und wo bei einer Vermehrung des Gewichts das Losreißen eintreten müßte, ist einerseits die Dichte der Flüssigkeit wahrscheinlich nicht die normale des Flüssigkeitsinnern, vielmehr bei verschiedener Wandsubstanz und bei verschiedenen Flüssigkeiten verschiedentlich gesteigert. Sodann wird hier auch die Größe des Zugs nach Oben, welcher dem zur Bewegung nach Unten sollicitirenden Gewicht das Gleichgewicht hält, nicht allein durch den specifischen Werth der von jedem Molekül aus wirkenden Kräfte, sondern zugleich, und zwar in sehr wesentlicher Weise, von der Anordnung der Moleküle auf der krummen Oberfläche des Meniscus bedingt. Aber, wenn auch der Gedanke aufgegeben werden mußte, hier ein reines und leicht bestimmbares Maafs der inneren Cohäsion der Flüssigkeiten aufstellen zu können, so blieb doch immer die Kenntnifs der sich auf solche Weise ergebenden Werthe, welche ich an einer früheren Stelle als Capillaritäts-Constanten bezeichnete (besser als Capillaritäts-Coëfficienten, da sie ja, wie ich zeigte, nicht constant sind) von Interesse und zugleich eine gewisse Abhängigkeit auch zwischen diesen und der chemischen Zusammensetzung bei Reihen verwandter chemischer Verbindungen wahrscheinlich. Diefs war für mich der Beweggrund, die in Rede stehenden Bestimmungen für eine größere Anzahl solcher Verbindungen, so viel ich mir deren von genügender Reinheit und in erforderlicher Menge verschaffen konnte, auszuführen.

Die Beobachtungen wurden in der früher beschriebenen Weise angestellt, und zwar hier nur mit Platten aus zwei Substanzen, Glas und Platin, da die anderen Metalle von einigen der angewendeten Flüssigkeiten angegriffen worden wären. Eigentlich hätte es hier, wo es nur auf eine Vergleichung des capillaren Verhaltens verschiedener Flüssig-

keiten zu derselben festen Substanz ankam, genügt nur eine der beiden Platten zur Bestimmung zu benutzen; dafs die zweite hinzugefügt wurde, geschah, um zugleich für eine gröfsere Reihe von Verbindungen zu ermitteln, ob auch bei ihnen der Einflufs der festen Wand sich geltend machen würde. Freilich waren in dieser Beziehung Glas und Platin nicht gerade glücklich gewählt, da für diese auch beim Alkohol nur geringe Unterschiede des Capillaritäts-Coëfficienten gefunden wurden, doch mußte aus dem oben angeführten Grunde bei ihnen stehen geblieben werden.

Weil Messing von einigen der in Untersuchung genommenen Flüssigkeiten angegriffen wird, durften auch die bisher angewendeten Klemmen aus diesem Metalle nicht mehr benutzt werden. Statt deren verfertigte ich mir zweckmäfsig gestaltete Klemmen aus ziemlich starkem Platindraht mit aufwärts gebogener Spitze, welche als Index diente. Diese konnten auf den Platten beliebig verschoben werden und hafteten auf denselben durch die Elasticität des Drahtes.

So wurden für acht flüssige organische Verbindungen verschiedener Zusammensetzung die in Tabelle I zusammengestellten Werthe der Capillaritäts-Coëfficienten an Glas und Platin erhalten.

Tabelle I.

		Strich 1	Strich 2	Strich 3	Strich 4	Mittel	Wegen der Verdichtung corrigirte Mittel.
1. Amyl-Alkohol $\rho = 0,8181$ bei $16^{\circ},4$	Glasplatte	2,491	2,698	2,661	2,676	2,630	Str. 1. 2,393
		2,564	2,698	2,588	2,676		» 2. 2,470
		2,430	2,645	2,630	2,707		» 3. 2,374
		2,547	2,630	2,568	2,728		» 4. 2,393
		2,584	2,640	2,698	2,754		
		2,523	2,662	2,629	2,708		2,427
	Platinplatte	2,489	2,525	2,558	2,572	2,525	Str. 1. 2,438
		2,489	2,512	2,540	2,581		» 2. 2,443
		2,475	2,498	2,535	2,525		» 3. 2,453
		2,484	2,512	2,544	2,559		» 4. 2,445
							2,445

		Strich 1	Strich 2	Strich 3	Strich 4	Mittel	Wegen der Verdichtung corrigirte Mittel
2. Essigsäure $\rho = 1,0511$ bei 24°	Glasplatte	2,967 2,972 <u>2,970</u>	3,111 3,111 <u>3,111</u>	3,111		3,064	Str. 1. 2,923 » 2. 3,020 » 3. 2,976 <u>2,973</u>
	Platinplatte	2,946 2,938 2,984 3,005 <u>2,968</u>	2,985 3,007 3,016 3,003	2,991		2,987	Str. 1. 2,959 » 2. 2,986 » 3. 2,965 <u>2,970</u>
3. Essigäther $\rho = 0,8814$ bei $24^{\circ},6$	Glasplatte	2,568 2,630 2,442 2,524 <u>2,541</u>	2,480 2,512 2,527 2,640 2,668 2,632 <u>2,577</u>	2,645 2,589 2,511 2,606 2,606 2,591		2,570	Str. 1. 2,538 » 2. 2,572 » 3. 2,583 <u>2,564</u>
	Platinplatte	2,442 2,480 2,434 <u>2,452</u>	2,478 2,478 2,455 2,470	2,500 2,542 2,525 2,522		2,481	Str. 1. 2,425 » 2. 2,417 » 3. 2,442 <u>2,428</u>
4. Valeriansäure von Delffs $\rho = 0,9348$ bei 24°	Glasplatte	2,828				2,828	
	Platinplatte	2,613				2,613	
4'. Valeriansäure I Siedpunkt 140° bis 177° $\rho = 0,9479$ bei $18^{\circ},2$	Glasplatte	2,523 2,523 <u>2,523</u>	2,601 2,683 <u>2,642</u>	Siedpunkt der reinen Säure $174^{\circ},5$		2,583	
	Platinplatte	2,640 2,623 <u>2,632</u>	2,679 2,679 2,665 <u>2,674</u>			2,653	

		Strich 1	Strich 2	Strich 3	Strich 4	Mittel	Wegen der Verdichtung corrigirte Mittel
4". Valeriansäure II bis zum Siedp. 140° $d = 1,0141$ bei 17°,8	Glasplatte	2,723	2,933			2,822	
		2,712	2,917				
		2,718	2,925				
	Platinplatte	2,819	2,839			2,829	
		2,819	2,839				
		2,819	2,839				
5. Buttersäure I Siedp. 157 bis 167° $d = 0,9692$ bei 18°,8	Glasplatte	2,784	2,877	richtiger Sied- punkt 156°		2,807	
		2,681	2,882				
		2,733	2,880				
	Platinplatte	2,789	2,818			2,787	
		2,743	2,795				
		2,766	2,807				
5'. Buttersäure II Siedp. über 168° $d = 0,9446$ bei 19°	Glasplatte	2,594	2,942	2,860		2,810	
		2,715	2,839	2,869			
		2,705	2,890	2,858			
		2,724	2,858	2,852			
		2,724	2,858	2,860			
		2,692	2,877				
	Platinplatte	2,821	2,834	2,835		2,837	
		2,807	2,843	2,840			
		2,835	2,856	2,844			
		2,835	2,847	2,844			
		2,825	2,845	2,841			
6. Aether Siedp. 36°,5 $d = 0,7250$ bei 14°,2	Glasplatte	1,819	1,993	2,049	2,065	1,985	Str. 1. 1,761
		1,819	2,008	2,039	2,055		» 2. 1,856
		1,819	2,008	2,039	2,055		» 3. 1,818
		1,844	1,983	2,075	2,081		» 4. 1,826
		1,825	1,998	2,051	2,064		1,815
	Platinplatte	1,888	1,934	1,982	2,032	1,983	Str. 1. 1,819
		1,888	2,026	1,982	2,074		» 2. 1,860
		1,832	2,021	2,045	2,102		» 3. 1,821
		1,911	1,947	1,947	2,069		» 4. 1,829
		1,880	1,982	2,001	2,069		1,832

		Strich 1	Strich 2	Strich 3	Strich 4	Mittel	Vwegen der Verdichtung corrigirte Mittel
7. Aceton Siedp. 60° s = 0,8124 bei 14°,2	Glasplatte	2,590	2,703	2,703	2,937	2,748	Str. 1. 2,628
		2,776	2,704	2,755	2,990		» 2. 2,538
		2,781	2,704	2,755	2,745		» 3. 2,543
		2,642	2,580	2,755	2,847		» 4. 2,615
		2,697	2,673	2,742	2,860		2,581
	Platinplatte	2,550	2,567	2,516	2,516	2,595	Str. 1. 2,579
		2,596	2,609	2,621	2,488		» 2. 2,593
		2,623	2,611	2,650	2,665		» 3. 2,575
		2,591	2,641	2,650	2,599		» 4. 2,522
		2,590	2,615	2,609	2,567		2,567
8. Benzin Siedpunkt 81° s = 0,87667 bei 18°,6	Glasplatte	3,017	3,074			2,998	
		2,956	3,017				
		2,935	2,991				
		2,969	3,027				
	Platinplatte	2,997	3,063			3,050	
		3,044	3,085				
		3,040	3,067				
		3,027	3,072				

Hierbei ist in Betreff der in Untersuchung genommenen Flüssigkeiten und der mitgetheilten Zahlen Folgendes zu bemerken:

Die Flüssigkeiten 1 bis 4 verdanke ich der Gefälligkeit des Hrn. Prof. Delffs, 1, 2 und 4 waren chemisch rein, 3 zeigte nach zweimaliger Destillation über Magnesia noch eine schwach saure Reaction. — Die übrigen flüssigen Verbindungen entnahm ich der chemischen Fabrik von Merck in Darmstadt. — Hr. Hofrath Bunsen hatte die Güte, in seinem Laboratorium durch fractionirte Destillation die von mir benutzten Quantitäten, deren Siedepunkte in allen Fällen den normalen der reinen Verbindung möglichst nahe kommen, aus den käuflichen Fabrikaten darstellen zu lassen. — Bei der Valeriansäure mußte leider das reine De-

stillat (Siedepunkt 172 bis 177°) mit dem nächstvorhergehenden (Siedepunkt 140 bis 170°) nachgehends vermischt werden, da die Quantität für sich genommen zur Ausführung der Beobachtungen nach meiner Methode zu gering ausgefallen war. Die für die, mit Valeriansäure I bezeichnete Flüssigkeit erhaltenen Werthe können also nicht für die reine Säure in Anspruch genommen werden.

Die Buttersäure I kommt der reinen Buttersäure, deren Siedepunkt bei 156° angegeben wird, ziemlich nahe.

Leider war in den meisten Fällen die Flüssigkeitsmenge, welche mir zu Gebote stand, so gering, daß nur kleine Plattenstücke eingetaucht, also nur an den untersten Theilstreichen beobachtet werden konnte. In diesen Fällen konnte die der Verdichtung an der Oberfläche entsprechende Correctur nicht ausgeführt werden, daher fallen dann die so erhaltenen Zahlen immer etwas größer aus, als sie seyn müßten, wenn sie nur das Gewicht des capillar gehobenen Flüssigkeitsvolums ausdrückten, mithin auch größer als diejenigen Werthe, welche aus der, nach der gewöhnlichen Methode beobachteten, capillaren Erhebung sich durch Rechnung ergeben. — Da wo die Anzahl der Beobachtungen die Berechnung der Verdichtung an der Platten-Oberfläche gestattete, wurde dieselbe ausgeführt und zur Correction der Capillaritäts-Coëfficienten in der in meinem früheren Aufsatz angeführten Weise benutzt. Die Werthe der Verdichtungs-Coëfficienten β , welche auf diese Weise erhalten wurden, waren folgende:

	an Glas	an Platin
β für Aceton	0,01290	0,002202
β für Amyl Alkohol	0,012422	0,004494
β für Essigsäure	0,00875	0,001697
β für Aether	0,01186	0,01180
β für Essigaether	0,00051	0,00521.

Es muß indessen bemerkt werden, daß manche dieser Zahlen nur geringes Vertrauen verdienen, weil die Anzahl der Beobachtungen, die bei der Berechnung benutzt werden konnten, nur gering war.

Somit war also, mit Hinzurechnung des Alkohols, für neun verschiedene Flüssigkeiten der Capillaritäts-Coëfficient an Glas nach meiner Methode bestimmt worden. Diese Anzahl erschien indessen immer noch zu gering, um in genügender Weise einen Ueberblick über die Abhängigkeit des Werthes dieses Coëfficienten von der chemischen Zusammensetzung gewinnen zu können; andererseits lag aber auch in der Methode selbst, welche zur Anwendung gröfserer Flüssigkeitsmengen nöthigt, wie man sie sich im Zustande chemischer Reinheit nur in seltenen Fällen verschaffen kann, ein Hindernifs für eine weitere Ausdehnung der Untersuchung.

Es war mir daher sehr erfreulich, aus den Arbeiten der HH. Mendéléeff ¹⁾ und Bède ²⁾, welche für eine längere Reihe von Flüssigkeiten capillare Bestimmungen nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt haben, Material zu dem vergleichenden Studium der Capillaritäts-Coëfficienten entnehmen zu können, und zwar durfte ich dies mit um so gröfserem Vertrauen, da sich in den Fällen, wo wir dieselben Flüssigkeiten in Untersuchung gezogen hatten, zwischen den von mir gefundenen und den aus den Beobachtungen der genannten Forscher abgeleiteten Werthen eine sehr gute Uebereinstimmung zeigte. Zwischen den Resultaten der Letzteren und den meinigen findet nämlich folgende einfache Beziehung statt:

Aus ihren Beobachtungen ergeben sich in bekannter Weise unmittelbar für die verschiedenen Flüssigkeiten die Werthe der von Poisson mit a^3 bezeichneten Constanten, und es mufs dann nach der Capillaritätstheorie ³⁾, wenn s das specifische Gewicht der Flüssigkeit, das Product $\frac{a^3 s}{2}$

1) *Comptes rendus* Tome 50, p. 52 und Tome 51, p. 97.

2) *Mém. couronnés par l'Acad. de Belgique* XXX. (5) 1.

3) Siehe z. B. bei Wertheim *Ann. de Ch. et Phys* (3) Tome 63,

$$p. 159 \text{ wo: } s \int_0^{\infty} y dx = \frac{s H^2}{2}. \text{ Darin ist } H \text{ die Erhebungs-Ordinate}$$

an einer ebenen Wand, welche wie Desains zeigt (*Ann. de Ch. et Phys.* (3) Tome 51, p. 431) $= a$ ist.

gleich seyn der von mir als Capillaritäts-Coëfficient α bezeichneten Zahl, welche das Gewicht des an einem Mllm. der Berührungslinie der Flüssigkeit mit einer Glaswand gehobenen Flüssigkeitsvolums angiebt. (In meinem früheren Aufsatz — Pogg. Ann. Bd. 119, S. 186 — ist irrthümlich allgemein $\alpha = \frac{a^2}{2}$ gesetzt, was nur für Wasser richtig ist, wo $s = 1$.)

Bei Mendéléeff finden sich die Werthe von a^2 unmittelbar vor; aus den Daten, welche Bède mittheilt, müssen dieselben erst berechnet werden. Bède findet nämlich, daß für Glasröhren von 0,05 bis 1 Mllm. Radius das Product $(h + \frac{r}{3})r$, worin h die Höhe des tiefsten Punktes des Meniscus, einen constanten Werth erhält. Er theilt dann die Werthe dieses Products, welche sich innerhalb der erwähnten Gränzen der Röhrenweite bei seinen einzelnen Beobachtungen ergaben, mit. Aus diesen habe ich die Mittel gezogen, die dann bekanntlich sehr nahe $= a^2$ gesetzt werden dürfen.

Bei Mendéléeff finden sich auch die von ihm selbst bestimmten specifischen Gewichte der Flüssigkeiten, welche er benutzt hat (diese sind nicht immer ganz identisch mit den von mir bestimmten), die Berechnung des Products $\frac{a^2 s}{2}$ konnte daher sofort ausgeführt werden. — Bède giebt leider nur beim Alkohol und Aether die specifischen Gewichte bei 0°, woraus denn nach den bekannten Ausdehnungsformeln die specifischen Gewichte für die Versuchstemperatur berechnet wurden. In allen Fällen wurden auch für die Berechnung bei Bède die specifischen Gewichte von Mendéléeff benutzt, oder, falls von Letzterem keine Bestimmung vorlag, die beigesetzten, welche den Angaben anderer Forscher entnommen waren. Hierdurch entsteht jedenfalls eine gewisse Unsicherheit für die nach Bède berechneten Zahlen, um so mehr, da auch nicht immer die specifischen Gewichte, welche genau der Beobachtungstemperatur entsprechen, angewendet werden konnten. — Ich stelle nun

Tabelle II.

	* H = 1 O = 16 C = 12	$\frac{a^2}{2}$ Mendéléeff	$\frac{a^2}{2}$ Bède	$\frac{a^2 s}{2}$ Mendéléeff	$\frac{a^2 s}{2}$ Bède	α VWilhelmy	α corrigirt VWilhelmy	s
Methyl-Alkohol	C ₁ H ₄ O	6,016 bei 15°	0,8065 bei 15°	6,00 bei 14°	2,426	2,419		
Aethyl-Alkohol	C ₂ H ₆ O	5,944 "	0,7958 "	5,75 " "	2,365	2,342	2,552	2,325
Amyl-Alkohol	C ₅ H ₁₂ O	6,006 "	0,8142 "	5,96 " 16	2,445	2,426	2,630	2,427
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	5,576 " 15°,6	1,0607 "	5,56 " 12,5	2,957	2,948	3,064	2,973
Buttersäure	C ₄ H ₈ O ₂	5,746 " 16	0,9673 "	.	2,779	.	2,807	.
Valeriansäure	C ₅ H ₁₀ O ₂	5,655 " 15,5	0,9558 "	.	2,703	.	2,828	.
Essigsäures Aethyl	C ₄ H ₈ O ₂	5,684 " 10,4	0,8981 "	5,62 " 11,7	2,552	.	2,570	2,564
Buttersäures Aethyl	C ₆ H ₁₂ O ₂	5,727 " 14,5	0,8894 "	.	2,547	.	.	.
Ameisensäures Amyl	C ₆ H ₁₂ O ₂	5,929 " 12,1	0,8809 "	.	2,611	.	.	.
Essigsäures Amyl	C ₇ H ₁₄ O ₂	5,959 " 10,8	0,8762 "	.	2,611	.	.	.
Buttersäures Amyl	C ₈ H ₁₆ O ₂	6,037 " 11,4	0,8682 "	.	2,621	.	.	.
Valeriansäures Amyl	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	6,050 " 12,1	0,8596 "	.	2,600	.	.	.
Benzoesäures Aldehyd	C ₇ H ₆ O	7,929 " 12,3	1,0504 "	.	4,164	.	.	.
Cumensäures Aldehyd	C ₁₀ H ₁₂ O	7,526 " 12,7	0,9751 "	.	3,669	.	.	.
Oxalsäures Aethyl	C ₄ H ₄ O ₄	6,147 " 10,9	1,0824 "	5,75 " 15,8	3,327	3,112	.	.
Essigsäure-Anhydrid	C ₄ H ₆ O ₃	6,121 " 12,7	1,0792 "	.	3,303	.	.	.
Milchsäure	C ₃ H ₄ O ₃	6,713 " 12,8	1,2485 "	.	3,936	.	.	.
Salicylige Säure	C ₇ H ₆ O ₃	7,640 " 10,1	1,1725 "	.	4,769	.	.	.
Gaultheria-Säure	C ₈ H ₈ O ₃	6,945 " 11,1	1,1845 "	.	4,113	.	.	.
Benzin	C ₆ H ₆	6,817 " 15	0,8441 "	.	2,877	2,760	2,998	0,87667 " 18,6
Toluene	C ₇ H ₈	6,654 " "	0,8564 "	.	2,849	.	.	.
Xylene	C ₈ H ₁₀	6,626 " "	0,8309 "	.	2,752	.	.	.
Cymene	C ₁₀ H ₁₄	6,586 " 15,7	0,8652 "	.	2,849	.	.	.
Amylene	C ₈ H ₁₀	5,380 " 16,5	0,6517 "	.	1,753	.	.	.
Cetene	C ₁₆ H ₃₂	7,002 " 15,2	0,7893 " 15°,2	.	2,763	.	.	.
Aethyl-Bromür	C ₂ H ₅ Br	3,436 " 15	1,4189 " 15	3,55 " 14,7	2,438	2,518	.	.
Aethyl-Chlorür	C ₂ H ₅ Cl	.	.	4,46 " 0	.	1,982	.	.
Aethyl-Iodür	C ₂ H ₅ J	3,014 " 15	1,9309 " 15	2,94 " 16	2,910	2,838	.	.
Amyl-Chlorür	C ₅ H ₁₁ Cl	5,616 " 15,3	0,8744 " 15,3	.	2,455	.	.	.
Amyl-Bromür	C ₅ H ₁₁ Br	4,317 " 15,7	1,2059 " 15,7	.	2,603	.	.	.
Amyl-Iodür	C ₅ H ₁₁ J	3,825 " 15,8	1,5087 " 15,8	.	2,885	.	.	.
Benzoesäures Methyl	C ₈ H ₈ O ₂	7,112 " 12,3	1,0921 " 12,3	.	3,883	.	.	.
Benzoesäures Aethyl	C ₉ H ₁₀ O ₂	6,986 " 14,1	1,0517 " 14,1	.	3,674	.	.	.
Benzoyl-Chlorür	C ₇ H ₅ OCl	6,679 " 13,8	1,2179 " 13,8	.	4,067	.	.	.
Aethyl-Amyl-Oxyd	C ₇ H ₁₄ O	5,820 " 14,7	0,8036 " 14,7	.	2,338	.	.	.
Aceton	C ₃ H ₆ O	6,133 " 15	0,8008 " 15	.	2,456	2,486	2,748	2,581
Ameisensäures Aethyl	C ₃ H ₆ O ₂	.	.	5,60 " 16,4	0,940	2,632	.	.
Essigsäures Methyl	C ₃ H ₆ O ₂	.	.	5,47 " 16	0,944	2,582	.	.
Chloroform	C ₂ H ₂ Cl ₃	.	.	3,80 " 12,5	1,480	2,812	.	.
Flüssigkeit d. Holländer	C ₂ H ₄ Cl ₂	.	.	5,21 " 16,2	1,250	3,256	.	.
Aether (nach Brunner) 1)	C ₄ H ₁₀ O ₂	4,933 " 15	0,728 " 15	5,21 " 15,8	0,7430 bei 0	1,796 (Brunner)	1,985	1,815
								0,7250 " 14,2

in der Tabelle II sowohl die von Mendéléeff an der citirten Stelle mitgetheilten, als auch die aus den von Bède gegebenen Zahlen in der erwähnten Weise berechneten Werthe von a^2 , ferner unter Beifügung der zur Berechnung benutzten specifischen Gewichte die Werthe des Products $\frac{a^2 s}{2}$, welche sich aus den Beobachtungen von Mendéléeff und Bède ergeben, zusammen, und daneben die von mir gefundenen Zahlen für die Capillaritäts-Coëfficienten der Flüssigkeiten an Glas.

(Hier folgt die Tabelle II.)

Es ergibt sich daraus, dafs erstens die Beobachtungen von Bède und Mendéléeff recht gut übereinstimmen, sodann aber auch, wie schon oben erwähnt, dafs da, wo ich dieselbe Flüssigkeit in Untersuchung genommen, wie einer der beiden Genannten, mein Capillaritäts-Coëfficient α nahe zusammenfällt mit dem aus den Beobachtungen jener berechneten $\frac{a^2 s}{2}$. Die nicht corrigirten Werthe meines α sind indessen immer um 0,1 bis 0,2 gröfser, als diefs $\frac{a^2 s}{2}$, wie diefs im Voraus erwartet werden mufste, da in den ersteren noch das Gewicht der an der Plattenwand verdichteten Flüssigkeitsmenge enthalten ist. Hätte ich in allen Fällen diese Correctur anbringen können, so würde dieser Unterschied wahrscheinlich durchgehends beseitigt worden seyn. Da aber meine uncorrigirten Werthe alle nahezu um gleich viel zu grofs ausfallen, so wird diefs bei ihrer Vergleichung zur Ermittlung des Einflusses der chemischen Zusammensetzung von keinem weiteren Nachtheil seyn.

Benutzt man nun bei dieser Vergleichung die Beobachtungen aus allen drei Versuchsreihen, wobei man ihnen gleiche Zuverlässigkeit beimifst, so gelangt man, indem man Verbindungen die sich in einfacher Weise durch Aufnahme einzelner Molecüle oder bestimmter Molecular-Gruppen in das complexe Molecül unterscheiden, nebeneinander stellt, zu einigen allgemeinen Sätzen über die Beziehung zwischen

der Zusammensetzung und dem Werthe der Capillaritäts-Coëfficienten der Flüssigkeiten für Glas. Ich lasse diese Sätze, neun an der Zahl, von denen die ersteren sechs eine allgemeinere, die letzten drei eine mehr beschränkte Geltung haben, indem sie sich nur auf Verbindungen von verwandtem chemischen Charakter beziehen, der Reihe nach folgen. Zugleich füge ich jedem dieser Sätze die aus den Beobachtungsergebnissen entnommenen thatsächlichen Beweise bei, wobei ich auch einige zu entgegengesetzten Folgerungen führende Beziehungen nicht verschweigen will, deren geringe Anzahl wohl nicht genügen wird, die Beweiskraft der zustimmenden Fälle zu beeinträchtigen.

1. Aufnahme von C in das Molecül erhöht den Capillaritäts - Coëfficienten.

		$\frac{a^2 s}{2}$ (Mendé- léeff)	$\frac{a^2 s}{2}$ (Bède)	α nicht corrigirt (VWil- helmy)
Alkohol	C ₂ H ₆ O	2,365	2,342	2,552
Aceton	C ₃ H ₆ O	2,456	2,486	2,748
Essigs. Aethyl	C ₄ H ₈ O ₂	2,552		2,570
Benzoës. Methyl	C ₈ H ₈ O ₂	3,883		
Amylene	C ₈ H ₁₀	1,753		
Xylene	C ₈ H ₁₀	2,752		
Valeriansäure	C ₅ H ₁₀ O ₂	2,703		2,828
Benzoës. Aethyl	C ₉ H ₁₀ O ₂	3,674		

Abweichend verhalten sich:

Milchsäure	C ₃ H ₆ O ₃	3,936	
Essigsäure - Anhydrit	C ₄ H ₆ O ₃	3,303	

2. Aufnahme von O in das Molecül erhöht den Capillaritäts - Coëfficienten.

Aceton	C ₃ H ₆ O	2,456	
Ameisens. Aethyl	C ₃ H ₆ O ₂		2,632
Milchsäure	C ₃ H ₆ O ₃	3,936	
Amylene	C ₈ H ₁₀	1,753	
Valeriansäure	C ₅ H ₁₀ O ₂	2,703	
Benzoës. Aldehyd	C ₇ H ₆ O	4,164	
Salicylige Säure	C ₇ H ₆ O ₂	4,769	

		$\frac{a^2 s}{3}$ (Mendé- lèeff)	$\frac{a^2 s}{2}$ (Bède)	α nicht corrigirt (Wil- helmy)
Benzoës. Methyl	$C_9 H_8 O_2$	3,883		
Gaultheria Säure	$C_9 H_8 O_3$	4,113		

3. Gleichzeitige Aufnahme von C und O erhöht den
Capillaritäts-Coëfficienten

Methyl-Alkohol	$C H_4 O$	2,426	2,419	3,064
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	2,957	2,948	
Alkohol	$C_2 H_6 O$	2,365		
Milchsäure	$C_3 H_4 O_3$	3,936		
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	2,779		
Gaultheria-Säure	$C_8 H_8 O_3$	4,113		
Amylene	$C_5 H_{10}$	1,753		
Oxalsäures Aethyl	$C_6 H_{10} O_4$	3,327		

4. Aufnahme von H in das Molecül erniedrigt den
Capillaritäts-Coëfficienten.

Benzoës. Aldehyd	$C_7 H_6 O$	4,164		
Aethyl-Amyl-Oxyd	$C_7 H_{16} O$	2,338		
Salicylige Säure	$C_7 H_6 O_2$	4,769		
Essigs. Amyl	$C_7 H_{14} O_2$	2,611		
Benzoës. Aethyl	$C_9 H_{10} O_2$	3,674		
Butters. Amyl	$C_9 H_{18} O_2$	2,621		

5. Aufnahme von O unter gleichzeitiger Abgabe von H erhöht den
Capillaritäts-Coëfficienten.

Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	2,779		
Essigsäure Anhydrit	$C_4 H_6 O_3$	3,303		
Amyl Alkohol	$C_5 H_{12} O$	2,445		2,630
Valeriansäure	$C_5 H_{10} O_2$	2,703		2,807
Aethyl-Amyl-Oxyd	$C_7 H_{16} O$	2,338		
Essigs. Amyl	$C_7 H_{14} O_2$	2,611		
Xylene	$C_8 H_{10}$	2,752		
Benzoës. Methyl	$C_8 H_8 O_2$	3,883		
Cymene	$C_{10} H_{14}$	2,849		
Cumens. Aldehyd	$C_{10} H_{12} O$	3,669		

6. Aufnahme von Cl Br und I in das Molecül erhöht den Capillaritäts-Coëfficienten bei gleichzeitiger Abgabe von H, aber auch innerhalb gewisser Gränzen, wenn zugleich H aufgenommen oder O abgegeben wird.

		$\frac{a^2 s}{2}$ (Mendé- léeff)	$\frac{a^2 s}{2}$ (Bède)	α nicht corrigirt (VWil- helmy)
Aethyl-Chlorür	C ₂ H ₅ Cl		1,982	
Flüss. d. Holländer	C ₂ H ₄ Cl ₂		3,256	
Aethyl-Chlorür	C ₂ H ₅ Cl		1,982	
Chloroform	C ₂ H ₂ Cl ₄		2,812	
Aethyl-Amyl-Oxyd	C ₇ H ₁₅ O	2,338		
Benzoyl-Chlorür	C ₇ H ₅ OCl	4,067		
Aether	C ₂ H ₅ O ₂		1,892	
Aethyl-Chlorür	C ₂ H ₅ Cl		1,982	
Aethyl-Bromür	C ₂ H ₅ Br		2,518	
Aethyl-Iodür	C ₂ H ₅ J		2,838	
Amylene	C ₃ H ₁₀	1,753		
Amyl-Alkohol	C ₅ H ₁₂ O	2,445		
Amyl-Chlorür	C ₅ H ₁₁ Cl	2,455		
Amyl-Bromür	C ₅ H ₁₁ Br	2,603		
Amyl-Iodür	C ₅ H ₁₁ J	2,885		

Abweichend von der Regel:

Flüssigkeit der Holländer	C ₂ H ₄ Cl ₂		3,256	
Chloroform	C ₂ H ₂ Cl ₄		2,812	

7. Aufnahme von $n C + 2n H$ in das Molecül verändert den Capillaritäts-Coëfficienten nicht bei Verbindungen verwandten chemischen Charakters.

Methyl-Alkohol	C H ₄ O	2,419	2,426	
Aethyl-Alkohol	C ₂ H ₆ O	2,342	2,365	2,552
Amyl-Alkohol	C ₅ H ₁₂ O	2,426	2,445	2,630
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	2,957		3,064
Buttersäure	C ₄ H ₈ O ₂	2,779		2,807
Valeriansäure	C ₅ H ₁₀ O ₂	2,703		2,828
Essigsaures Methyl	C ₃ H ₆ O ₂		2,582	
Essigsaures Aethyl	C ₄ H ₈ O ₂	2,552		
Ameisens. Amyl	C ₆ H ₁₂ O ₂	2,611		
Essigs. Amyl	C ₇ H ₁₄ O ₂	2,611		
Butters. Amyl	C ₉ H ₁₈ O ₂	2,621		
Valerians. Amyl	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	2,600		

		$\frac{\alpha^2 s}{2}$ (Mendé- léeff)	$\frac{\alpha^2 s}{2}$ (Bède)	α nicht corrigirt (Vvil- helmy)
Benzin	$C_6 H_6$	2,877		
Toluene	$C_7 H_8$	2,849		
Xylene	$C_8 H_{10}$	2,752		
Cymene	$C_{10} H_{14}$	2,849		
Benzoës. Aldehyd	$C_7 H_6 O$	4,164		
Cumens. Aldehyd	$C_{10} H_{12} O$	3,669		
Benzoës. Methyl	$C_8 H_8 O_2$	3,883		
Benzoës. Aethyl	$C_9 H_{10} O_2$	3,674		

8. Aufnahme von O bei gleichzeitiger Aufnahme oder Abgabe des Complexes $nC + 2nH$ giebt eine Erhöhung des Capillaritäts-
Coëfficienten.

Essigsäure - Anhydrit	$C_4 H_6 O_3$	3,303	
Oxals. Aethyl	$C_6 H_{10} O_4$	3,327	
Amylene	$C_5 H_{10}$	1,753	
Valerians. Methyl	$C_{10} H_{20} O_2$	2,600	
Cumens. Aldehyd	$C_{10} H_{12} O$	3,669	
Benzoës. Methyl	$C_8 H_8 O_2$	3,883	

Diese Regel gilt, wie die vorige, nur für Verbindungen verwandten Charakters, daher folgende Ausnahmen:

Salicylige Säure	$C_7 H_6 O_7$	4,769	
Gaultheria Säure	$C_8 H_8 O_3$	4,113	
Cetene	$C_{18} H_{32}$	2,763	
Ameisens. Amyl	$C_6 H_{12} O_2$	2,611	

Dagegen folgt der Regel:

Cetene	$C_{18} H_{32}$	2,763	
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	2,957	

9. Isomere Verbindungen haben nur bei verwandtem chemischen Charakter gleiche Capillaritäts- Coëfficienten.

Butters. Aethyl	$C_8 H_{12} O_2$	2,547	
Ameisens. Amyl	$C_6 H_{12} O_2$	2,611	
Ameisens. Aethyl	$C_3 H_6 O_2$		2,632
Essigs. Methyl	$C_3 H_6 O_2$		2,582
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	2,779	2,807
Essigs. Aethyl	$C_4 H_8 O_2$	2,552	2,570

Schließlich will ich noch darauf hinweisen, daß Mendéléeff bereits bemüht war, eine Beziehung zwischen der Zusammensetzung der von ihm zu capillaren Bestimmungen benutzten Flüssigkeiten und der Cohäsion zu ermitteln. Er machte es sich aber selbst unmöglich, die hier aufgestellten einfachen Gesetze aufzufinden, dadurch, daß er die Producte $\frac{a^2 s}{2}$, welche der richtige Ausdruck für die Cohäsion auf der linearen Einheit der Flüssigkeit an der Gefäßwand sind, mit dem Atomgewichte A der letzteren multiplicirte. Er glaubte auf diese Weise die moleculare Cohäsion zu erhalten, und wollte von dieser dann Anwendung machen zur Herleitung der Gesetze chemischer Actionen.

Dies war aber einerseits nicht der richtige Weg zur Auffindung des Zusammenhanges der einzelnen Molecüle, vielmehr hätten, um letzteren zu bestimmen, jene Producte mit dem Durchmesser des Atomvolums, also mit $\left(\frac{A}{s}\right)^{\frac{1}{3}}$ multiplicirt werden müssen. Andererseits kam auch, da ja A bereits von der chemischen Zusammensetzung abhängt, durch diese Multiplication ein weiterer Factor in das Product, welcher die ursprüngliche Beziehung nothwendig verändern und in den meisten Fällen ganz verdecken mußte. — Man erkennt dies leicht bei mathematischer Bezeichnung. Ist nämlich die Cohäsion $C = f(z)$, das Atomgewicht $A = \varphi(z)$, so mußte $A \cdot C = \varphi(z) \cdot f(z) = F(z)$ eine von $f(z)$ ganz verschiedene Beziehung darstellen, konnte möglicherweise von der Zusammensetzung z ganz unabhängig werden. Man kann sich daher unter diesen Umständen nicht darüber wundern, daß Mendéléeff auf die einfachen Verhältnisse, welche hier obwalten, nicht aufmerksam wurde.

III.

Nach Erledigung meines Hauptgegenstandes will ich nun noch die mitgetheilten Beobachtungsergebnisse benutzen, um daran die Frage nach dem Einfluß der Substanz der festen Wand, soweit dies hier, wo nur zwei verschiedene Platten, eine Glasplatte und eine Platinplatte, zur Anwendung ka-

men, möglich ist, zu erörtern. — Ich stelle daher die an beiden Platten erhaltenen Mittelwerthe für die verschiedenen Flüssigkeiten in Tabelle III nochmals zusammen:

Tabelle III.

Uncorrigirte Werthe des Capillaritäts-Coëfficienten.

	an Glasplatte	an Platinplatte
Alkohol	2,552	2,509
Amyl - Alkohol	2,603	2,536
Aether	1,985	1,983
Essigsäure	3,064	2,987
Essigäther	2,570	2,481
Aceton	2,748	2,595
Valeriansäure	2,828	2,613
Buttersäure	2,807	2,787
Benzin	2,998	3,005

Corrigirte Werthe des Capillaritäts-Coëfficienten.

Alkohol	2,325	2,395
Amyl - Alkohol	2,427	2,445
Aether	1,815	1,832
Essigsäure	2,973	2,970
Essigäther	2,564	2,428
Aceton	2,581	2,567

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dafs, wenn man die uncorrigirten Werthe vergleicht, der Capillaritäts-Coëfficient für Glas immer gröfser ist, als der für Platin (nur bei Benzin sind beide nahezu gleich). Bringt man aber die Berichtigung für die Oberflächenverdichtung an, so kehrt sich, wie es scheint, das Verhältnifs um, da die Verdichtung an der Glasplatte meist gröfser ist, als an der Platinplatte, doch zeigen sich hier mehrfache Abweichungen; auch kann über die Gröfse der Oberflächenverdichtung, weil von den angewendeten Flüssigkeiten zu geringe Mengen zu Gebote standen, in manchen Fällen gar nicht, in anderen nicht mit genügender Sicherheit geurtheilt werden. Die genauere Untersuchung der Oberflächenverdichtung wird mich übrigens in einem späteren Aufsätze beschäftigen, welcher ausschliesslich diesem hier nur beiläufig behandelten Gegenstande gewidmet seyn soll.