Es zeigt sich hiernach bei denjenigen Elementen, deren Refractions-Aequivalente aus den Beobachtungen für den freien Zustand berechnet werden können, eine befriedigende Uebereinstimmung mit den von Landolt und mir abgeleiteten Werthen. Diefs ist der Fall bei H, Cl, O, S und C, während dagegen bei P eine erhebliche Abweichung auftritt. In Bezug auf die von Schrauf aus zusammengesetzten Körpern bestimmten Refractions-Aequivalente findet nur bei Br und J, weniger bei Si Uebereinstimmung statt; bei As und Sn zeigt sich eine starke Verschiedenheit, welche ohne Zweifel darin begründet ist, daß Schrauf die betreffenden Zahlen aus Arsenaethyl und Zinnaethyl berechnet hat, zwei Körpern, welche hinsichtlich Reindarstellung und Beobachtung sehr ungünstige Verhältnisse darbieten.

VII. *Ueber Tropfen und Blasen;* *von Frederick Guthrie,*

Prof. d. Chemie u. Physik am *Royal College* auf Mauritius.

(Ein vom Hrn. Prof. Quincke zunächst für die »Fortschritte der Physik« verfaßter Auszug aus zwei Abhandlungen des Verf. in den *Proceed. of the Roy Soc. Vol. XIII*, p. 444 und *Vol. XIV*, p. 22.)

Unter einem Tropfen versteht der Verf. eine Flüssigkeitsmasse die von der übrigen Flüssigkeit durch die Anziehung der Erde getrennt, und durch Anziehung ihrer kleinsten Theile zusammengehalten wird. Diese Definition schließt Dunst- oder Regentropfen aus, umfaßt jedoch nicht bloß Tropfen, die fallen, sondern auch solche, die steigen.

Die erste Abhandlung enthält eine Reihe interessanter Versuche über die Gröfse von Flüssigkeitstropfen, welche sich an einem festen Körper, in einem Gase oder in einer anderen Flüssigkeit bilden.

Was den ersten Fall betrifft, so fließt die Flüssigkeit

aus einem Gefäß mit constantem Niveau durch einen Heber auf eine mit Baumwolle bekleidete Kugel, von deren unterem Ende die Tropfen in einen Trichter und dann in ein passendes Gefäß fallen, in welchem sie gewogen werden. Das untere Rohr des Trichters ist seitlich gebogen, um das Spritzen der herabfallenden Tropfen zu vermeiden.

Das Niveau im ersten Gefäße wird constant erhalten, entweder durch ein mit Flüssigkeit gefülltes und umgestürztes Glasgefäß oder dadurch, daß man langsam Flüssigkeit über den Rand des Gefäßes überfließen läßt. Die letztere Methode verdient bei leicht beweglichen Flüssigkeiten den Vorzug.

Die Geschwindigkeit der Tropfenbildung wurde einerseits durch Höher- oder Tieferstellen des Gefäßes mit constantem Niveau, andererseits durch passende Belastung und Beugung des elastischen Glashebers regulirt.

Durch Versuche mit Cocosnufsöl ergab sich die Größe der Tropfen im Allgemeinen um so größer, je schneller die Tropfen sich folgten, je kürzer die zur Bildung der Tropfen nöthige Zeit war, wie dies übrigens früher schon von G. Hagen (Berl. Ber. 1845 S. 23) bei der Bildung von Wassertropfen beobachtet worden ist. Die Tropfen wurden an einer Elfenbeinkugel von $22^{mm},1$ Radius gebildet, deren Oberfläche mit Chlorwasserstoffsäure gewaschen und dadurch matt geworden war. Die folgende Zusammenstellung giebt die Entstehungszeit T in Secunden und daneben das mittlere Gewicht der einzelnen Tropfen in Grammen.

I.

Cocosnufsöl.

Entstehungszeit	Tropfengewicht	Entstehungszeit	Tropfengewicht
"	gr	"	gr
0,417	0,0826	0,533	0,0733
0,433	0,0807	0,600	0,0732
0,450	0,0818	0,750	0,0710
0,467	0,0792	1	0,0660
0,483	0,0793	2	0,0571
0,500	0,0802	4	0,0556
0,517	0,0802	12	0,0520

Temp. = 29° C.

Außer der eben erwähnten Abnahme der Tropfengröße, wenn die Tropfen langsamer auf einander folgen, ergeben sich aus diesen Versuchen noch zwei secundäre Maxima bei $T = 0,450$ und $0,500$ oder $0,517$. Das letztere dieser secundären Maxima ist dadurch ausgezeichnet, daß bei der zugehörigen Geschwindigkeit, mit der die Tropfen einander folgen, statt der Tropfen auch ein zusammenhängender Strahl von der Elfenbeinkugel abfließen kann. Dieser Strahl wird sofort erhalten, wenn man etwas Oel auf die Elfenbeinkugel zu der zutließenden Flüssigkeit noch hinzugießt. Durch leichte Erschütterungen löst sich der zusammenhängende Flüssigkeitsstrahl sofort wieder in Tropfen auf, und scheint die Erscheinung nach der Beschreibung des Verf. große Aehnlichkeit mit dem von Savart und Magnus (Berl. Ber. 1859 S. 76) an dicken Flüssigkeitsstrahlen beobachteten Erscheinungen zu haben.

Bei vielen Flüssigkeiten fehlen diese secundären Maxima, die nur bei öartigen Flüssigkeiten, wie Syrup, Glycerin etc. auftreten.

Läßt man Salzlösungen verschiedener Concentration von der Elfenbeinkugel herabtropfen, so ergibt sich aus dem Gewicht der einzelnen Tropfen und dem specifischen Gewichte der angewandten Salzlösung gleichzeitig das Volumen der einzelnen Tropfen, die bei diesen und den folgenden Versuchen in Zwischenräumen von 2" einander folgten. Die Versuche mit einer wässerigen Lösung S von Chlorcalcium, welche etwa 42,5 Proc. Ca Cl enthielt und successive mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, oder einer Lösung von 1, 2, 3 ... 7 Theilen Kalisalpeter in 22 Theilen Wasser ergeben folgende Resultate.

II.

Chlorcalcium.			Kalisalpeter.			
Spec. Gewicht	Gewicht der einzelnen Tropfen	Volumen	Spec. Gewicht	Gewicht der einzelnen Tropfen	Volumen	Gewicht von K N in einem Tropfen
	gr	CC.		gr	CC.	
1	0,1852	0,1852	1	0,1852	0,1852	
1,0039	0,1681	0,1675	1,0164	0,1861	0,1831	gr 0,0085
1,0084	0,1729	0,1715	1,0341	0,1791	0,1732	0,0163
1,0172	0,1726	0,1697	1,0511	0,1771	0,1685	0,0241
1,0383	0,1672	0,1610	1,0680	0,1692	0,1584	0,0307
1,0720	0,1910	0,1782	1,0832	0,1780	0,1644	0,0405
1,1721	0,1958	0,1674	1,0987	0,1825	0,1662	0,0498
1,2786	0,2113	0,1653	1,1130	0,1861	0,1672	0,0592
1,4939	0,2256	0,1510				

Temp. = 28° C.

Temp. = 23°.

Den wahrscheinlichen Grund der unregelmäßigen Abnahmen der Tropfengröße mit zunehmender Concentration der Chlorcalcium-Lösung sieht der Verf. in einer Bildung von Hydraten des Ca Cl . Er schließt daraus, daß eine Zunahme im Salzgehalt einen ähnlichen Einfluß auf die Tropfengröße hat, wie die Zunahme der Entstehungszeit bei einer homogenen Flüssigkeit.

Die Versuche mit Salpeterlösung zeigen ein Minimum der Tropfengröße bei einem specifischen Gewicht von 1,062, während die in einem Tropfen enthaltene Salzmenge nahezu proportional dem Salzgehalt der Flüssigkeit zunimmt. Die Regelmäßigkeit der Aenderung der Tropfengröße scheint dem Verf. auf das Nicht-Vorhandenseyn von Hydraten des Kalisalpeters hinzudeuten.

Der Verf. ließ ferner von einer halbkugelförmigen Platinschaale, deren Krümmungsradius 11^{mm},4 war, in Zwischenräumen von 2" Tropfen verschiedener Flüssigkeiten herabfallen, und bestimmte deren Gewicht und Volumen. Die Flüssigkeit floß durch Papierstreifen über den Rand der Schaale nach deren Boden. Beim Quecksilber wurden statt der Papierstreifen Platinstreifen benutzt, die ebenso, wie die ganze Platinschaale mit etwas Natrium-Amalgambaltigem Quecksilber

abgerieben worden, und dann mit reinem Quecksilber abgewaschen waren. Das Quecksilber benutzte in Folge dieser Operation das Platin, wie es scheint, weil dann die an der Platinoberfläche absorbierten Gasschichten (Sauerstoff) fehlten.

III.

Flüssigkeit	Chemische Zusammensetzung	Spec. Gewicht	Gewicht der Tropfen	Volumen
			gr	CC.
Wasser	HO	1	0,1483	0,1483
Glycerin	$C_6H_8O_6$	1,2452	0,1280	0,1028
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	1,0017	0,0381	0,0580
Quecksilber	Hg	13,5728	0,7870	0,0580
Benzol	$C_{12}H_6$	0,8645	0,0478	0,0553
Terpentinol	$H_{12}H_{16}$	0,8634	0,0433	0,0502
Alkohol	C_2H_5O	0,8163	0,0395	0,0496
Essigäther	$C_4H_8O, C_2H_5O_2$	0,8930	0,0415	0,0465
Essigsäure	$HO C_2H_3O_2$	1,0552	0,0454	0,0430

Temp. = 26° C.

Zu bemerken ist, daß die Flüssigkeiten in drei Gruppen zerfallen, deren Tropfen-Volumen sich nahe wie 1 : 2 : 3 verhalten.

Um den Einfluß der Krümmung der Kugelflächen auf die Größe der an denselben sich bildenden Tropfen kennen zu lernen, wurden die an Glasplatten oder an Glaskugeln von bekanntem Radius gebildeten Wassertropfen untersucht. Die einzelnen Versuche stimmten bei den kleineren Kugeln, die leichter benetzt erhalten werden konnten, besser unter einander überein, als bei den größeren Kugeln. Wie man aus der folgenden Zusammenstellung sieht, nimmt die Tropfengröße mit dem Krümmungsradius der Kugel ab.

IV.

Wasser.

Krümmungsradius	Tropfengewicht	Krümmungsradius	Tropfengewicht
mm	gr	mm	gr
∞	0,2655	11,5	0,1512
113,1	0,2481	11,2	0,1490
70,1	0,2262	10	0,1432
47,2	0,2126	7,5	0,1336
17,5	0,1750	7,1	0,1288
15,1	0,1676		

Temp. = 22°,5 C.

Der Verf. sieht den Grund dafür, daß die obere Basis des Tropfens sich um so mehr einem Maximalwerthe nähert, je größer der Krümmungsradius der Kugel ist, darin, daß der Schwerpunkt der dünnen Flüssigkeitsschicht, von welcher der Tropfen herabhängt, näher an dem Schwerpunkte des hängenden Tropfens selbst liegt; der Contact zwischen dünner Schicht und Tropfen sey ausgedehnter und inniger, so daß der Tropfen eine längere Zeit hindurch festgehalten werde und schwebe.

Dem Berichtersteller scheint die Entfernung der beiden Schwerpunkte von einander vollkommen unerheblich und der Grund einfach in der größeren Peripherie der oberen Basis des Flüssigkeitstropfens zu liegen, da nach der Theorie der Capillarität das Gewicht des Tropfens nahezu = der Capillaritätsconstante α multiplicirt mit der Länge jener Peripherie ist.

Dies beweisen die oben erwähnten Versuche von G. Hagen, sowie die Versuche des Verf. über Wassertropfen, die von horizontalen runden Scheiben aus dünnem Kupferblech herabfielen. Die Scheiben waren an vertikale Drähte gelöthet und durch momentanes Eintauchen in Salpetersäure und Abwaschen gereinigt worden. Die Gröfse der Tropfen nahm mit der Gröfse der Scheibe zu, wie folgende Zahlen zeigen.

V.

Wasser.

Radius der Kupfer- scheibe	G Tropfengewicht	$\frac{G}{2r\pi}$
mm	gr	
6,350	0,1632	0,0041
5,08	0,1421	0,0047
3,81	0,0967	0,0040
2,54	0,0733	0,0046
1,27	0,0411	0,0052
Mittel		0,00452

Tropft dieselbe Flüssigkeitsmenge von verschiedenen übereinander stehenden Glaskugeln von verschiedenem Durch-

messer herab, so folgen die Tropfen an der kleineren Kugel schneller auf einander, als an der größeren.

Die Größe der Wassertropfen war verschieden, je nach der Substanz der Kugel, an der sich die Tropfen bildeten; die Kugeln von Glas, Kork und Messing der folgenden Zusammenstellung hatten 7^{mm},1, die übrigen 7^{mm} Radius.

VI.

W a s s e r.

	Spec. Gewicht	Tropfengewicht
		gr
Antimon	6.80	0,1198
Schwefel	2	0,1202
Cadmium	8,70	0,1218
Zink	6,86	0,1225
Blei	11,44	0,1226
Phosphor	2,08	0,1227
Wismuth	9,90	0,1228
Zinn	7.29	0,1242
Kork		0,1242
Glas		0,1297
Messing		0,1322

Temp. = 23° C.

Tropfte warmes Wasser von einer Thermometerkugel herab, so war das Gewicht der Tropfen um so kleiner, je niedriger die Temperatur des Thermometers war.

VII.

W a s s e r.

Thermometerkugel von 7^{mm},4 Radius.

Temp.	Tropfengewicht
° C.	gr
40,3	0,1298
30,6	0,1307
20,4	0,1326

Versuche mit Terpenthinöl, Essigsäure, Alkohol, ergaben die Tropfengröße nahezu unveränderlich mit der Tempera-

tur, doch war auch hier eine geringe Abnahme der Tropfengröße mit steigender Temperatur zu erkennen.

Von Glas fiel Wasser in gleich großen Tropfen herab in atmosphärischer Luft, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlensäure. Den Grund der sehr geringen Unterschiede sucht der Verf. in einer Aenderung, welche die Cohäsion des Wassers durch absorbirtes Gas erfahre.

Der Verf. läßt die Tropfengröße von der specifischen Cohäsion der Flüssigkeit abhängen, und unterscheidet dabei Steifigkeit (*stubborn cohesion*) und Festigkeit (*persistent cohesion*), die er dadurch definirt, daß Talk wenig Steifigkeit und wenig Festigkeit, Glas viel Steifigkeit und wenig Festigkeit, Gold wenig Steifigkeit und viel Festigkeit, Eisen viel Steifigkeit und viel Festigkeit besitze. Bei Flüssigkeiten müsse man beide Arten Cohäsion in noch höherem Maasse unterscheiden. Von zwei verschiedenartigen Flüssigkeiten, die beide denselben Körper benetzen und von ihm herabtropfen, werde die Flüssigkeit mit größerer (*greatest*) Cohäsion schneller abtropfen, oder kleinere Tropfen bilden, als die andere. Anderseits werde die Flüssigkeit mit festerer (*stronger*) Cohäsion fester an der dünnen Flüssigkeitsschicht haften, die den festen Körper bedeckt, und dieß werde das Herabfallen des Tropfens verzögern, d. h. seine Größe vermehren. Die Zunahme der Cohäsion haben also zwei entgegengesetzte Einflüsse. Die Festigkeit (*persistent cohesion*) veranlasse, daß die Flüssigkeit Tropfenform annehme, die Steifigkeit (*stubborn cohesion*) verzögere das Herabfallen der Tropfen. Die Tropfengröße messe also nur die Differenz von Steifigkeit und Festigkeit, und nehme proportional der Steifigkeit zu, proportional der Festigkeit ab.

Bei Quecksilber, Wasser und Glycerin sey die Steifigkeit verglichen mit der Festigkeit verhältnißmäßig größer, als bei anderen Flüssigkeiten. Keinesweges dürfe man aber voraussetzen, daß die Festigkeit beim Quecksilber oder die Steifigkeit beim Alkohol ganz fehle.

Im Augenblick, wo ein Tropfen falle, sey seine Steifigkeit im Gleichgewicht mit zwei Kräften, der Festigkeit, die ihm Kugelform zu geben strebe, und der Anziehung der Erde. Da die Festigkeit bei derselben Flüssigkeit constant sey, so scheine es, als ob das Gewicht eines Tropfens als Maafs der Festigkeit gelten könne. Das sey aber nicht der Fall, da die Peripherie des Tropfens an der Stelle, wo er losreisse, keine constante Gröfse habe. Im Gegentheil müsse man zugeben, dafs bei gröfseren Tropfen diese hypothetische steife Oberfläche (*hypothetical surface of stubborn cohesion*) gröfser sey, als bei kleineren Tropfen. Ohne die Gestalt eines Tropfens zu kennen, sey aus dem Gewicht desselben nicht auf die Gestalt oder die Gröfse der Cohäsion der Flüssigkeit zu schliessen.

Wenn der Berichterstatter recht verstanden, so würden sich Steifigkeit und Festigkeit von einander unterscheiden wie die Elasticität und die Festigkeit bei festen Körpern, oder Capillarität und Zähigkeit bei Flüssigkeiten. Die erstere Eigenschaft hänge von der Anziehung ab, die die Theilchen einer Substanz im Zustande der Ruhe auf einander ausüben, die letztere dagegen von der Leichtigkeit, mit der die einzelnen Theilchen an einander verschoben und von einander getrennt werden können.

Mit blofsem Raisonnement ohne eingehende mathematische Betrachtungen läfst sich wohl von der äufserst complicirten Erscheinung der Tropfenbildung keine Erklärung geben. Nichts desto weniger mag hier noch gestattet seyn, einen Theil der Versuche mit der Theorie der Capillarität zu vergleichen.

Ist G das Gewicht eines Tropfens, der von einer horizontalen Kreisscheibe mit dem Radius r abfällt, so ist die Capillaritätsconstante α , d. h. die von der Längeneinheit (1^m) der Contactlinie gehobene Gewichtsmenge (mgr) Flüssigkeit gegeben nahezu durch

$$\alpha = \frac{G}{2r\pi}.$$

Dabei wird angenommen, daß der cylindrische Theil der Scheibe nur von einer unmerklich dünnen Flüssigkeitsschicht bedeckt ist, und keine Flüssigkeit nach dem Abfallen des Tropfens an der Scheibe zurückbleibt. Setzt man nach den Versuchen von G. Hagen (vergl. Abh. Berl. Akad. 1845. Ueber die Oberfläche der Flüssigkeiten S. 42) die an der unteren Basis der Scheibe zurückbleibende Flüssigkeitsmenge proportional der dritten Potenz des Radius, oder

$$\alpha \cdot 2r\pi = G + r^3x,$$

so ergibt sich aus den oben erwähnten Versuchen mit Kupferplatten nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$\alpha = 0^{\text{r}},0048353 \quad x = 0,000116.$$

Die beobachteten Gewichte lassen sich ziemlich gut durch diese Ausdrücke darstellen, indem sich findet

beob.	0 ^r ,1632	0 ^r ,1419	0 ^r ,0967	0 ^r ,0733	0 ^r ,0411
ber.	0 ^r ,1633	0 ^r ,1392	0 ^r ,1093	0 ^r ,0752	0 ^r ,0384.

Die vom Verf. beobachteten Werthe weichen von den einzelnen Bestimmungen Hagen's nicht bedeutend ab, auch der Mittelwerth $\alpha = 4^{\text{m}},8353$ ist von dem Mittelwerthe der Hagen'schen gleichartigen Versuche 5,4648 wenig verschieden, aber erheblich kleiner, als der Werth für α , den Gay-Lussac, (7,565), G. Hagen (7,558), der der Bericht-erstatte (8) durch die vertikale Steighöhe des Wassers in Glasröhren oder an Plaugläsern gefunden haben. Es läßt sich aber grade bei Wasser wegen der Veränderlichkeit der Capillaritätsconstante desselben schwer entscheiden, wodurch die Nicht-Uebereinstimmung der Theorie und des Versuches bedingt ist.

Berechnet man aus den obenerwähnten Beobachtungen unter der Annahme, daß das Gewicht der Tropfen verschiedener Flüssigkeiten proportional der Capillaritätsconstanten α sey, den Werth derselben, in dem man für Alkohol $\alpha = 2,509$ setzt, so findet man nahezu dieselben Werthe wie mit anderen Methoden (vergl. Berl. Ber. 1863 S. 71).

	berechnet aus dem Gewicht der Tropfen α mgr	beobachtet mit ande- ren Methoden α mgr
Wasser	9,421	8 (Q)
Glycerin	8,130	5,7 (W) bis 6,8 (M)
Buttersäure	3,690	2,807 (W)
Quecksilber	49,99	49,56 bis 55,21 (Q)
Benzol	3,036	2,998 (W)
Terpenthinöl	2,751	2,861 (F)
Alkohol	2,509	2,509
Essigäther	2,636	2,564 (W)
Essigsäure	2,884	2,973 (W)

NB. Es bedeuten die eingeklammerten Buchstaben die Beobachter, welche die Constanten bestimmt haben, (F) Frankenheim, (M) Mendéléef, (Q) Quincke, (W) Wilhelmy.

Nimmt man ferner nach den Versuchen von Brunner (Berl. Ber. 1857 S. 50) die Capillarconstante α des Wassers bei 20°, 30°, 40° resp. zu 7,374 7,228 und 7,089 an, so berechnen sich, die Tropfen wieder proportional der Capillarconstante angenommen, die Gewichte zu

0^{gr},1326 0^{gr},1299 0^{gr},1275,
während der Verf. fand
0^{gr},1326 0^{gr},1307 0^{gr},1298.

Berücksichtigt man, daß die vom Verf. untersuchten Substanzen nicht chemisch rein waren und die sogenannte Capillaritätsconstante bei derselben Flüssigkeit überhaupt Aenderungen zeigt, so ist die Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werthen wohl eine genügende zu nennen.

Möglich ist es auch, daß in einzelnen Fällen die Flüssigkeiten die feste Substanz nicht vollkommen benetzten und dadurch die Tropfengröße erheblich vergrößert wurde; wenigstens hat der Berichtersteller bei Versuchen, die er im Jahre 1857. mit einer Messingkugel von 6^{mm} Radius und Wasser anstellte, ein ähnliches Verhalten beobachtet, wenn das Wasser die Kugel nicht vollkommen benetzte. Ueberhaupt

hat es große Schwierigkeiten, kugelförmige Körper während der Dauer des Versuches gleichmäßig benetzt zu erhalten, und erhielt der Berichterstatter die besten Resultate, wenn er die ganze untere Fläche der Kugel (Uhrglas) mit Fließpapier bekleidete, und dadurch fortwährend benetzt hielt. Das Mittel aus mehreren Versuchen mit destillirtem Wasser bei 17° C. ergab, wenn sich die Tropfen mit constanter Geschwindigkeit folgten, folgendes Gewicht der einzelnen Tropfen.

Substanz der Kugel	Radius der Kugel	Gewicht der abfallenden Tropfen
	mm	gr
Messing	6	0,1235
Glas	128	0,1525
Fließpapier	128	0,1816

also Werthe, die denen des Verfassers sehr ähnlich sind.

Wilhelmy (Berl. Ber. 1863 S. 68) fand die Capillaritätsconstante α aus Versuchen an Platten aus Messing, größer als an Platten aus Glas, und an diesen wieder größer, als an Platten aus Zink. Dieselbe Reihenfolge haben diese drei Substanzen in der Tabelle VI.

Nimmt man die Capillaritätsconstante von Chlorcalciumlösung vom specifischen Gewichte 1,1721 zu 7,964 an, was nahezu mit dem Versuchen von Frankenheim übereinstimmt, so ergeben sich unter der Annahme, daß das Gewicht der Tropfen proportional der Capillaritätsconstante ist, aus der Tabelle II folgende Werthe von α :

Chlorcalcium		Kalisalpeter	
Spec. Gewicht	α	Spec. Gewicht	α
	mgr		mgr
1	7,523	1	7,523
1,0039	6,836	1,0164	7,566
1,0084	7,031	1,0341	7,283
1,0172	7,018	1,0511	7,201
1,0720	7,766	1,0680	6,880
1,1721	7,964	1,0832	7,238
1,2786	8,592	1,0987	7,422
1,4939	9,175	1,1130	7,566

Frankenheim fand durch die Steighöhen in Capillarröhren für Chlorcalciumlösung

Sp. G. = 1,119	$\alpha = 7,945$ ^{mgr}
1,178	7,964
1,336	8,618,

für Salpeterlösung

Sp. G. 1,137	$\alpha = 7,276$ ^{mgr}
--------------	---------------------------------

d. h. Werthe, die denen des Verf. sehr nahe liegen.

Der zweite Theil der Abhandlung beschäftigt sich mit Tropfen, die in anderen Flüssigkeiten als Luft entstehen, und je nachdem das specifische Gewicht des umgebenden Mittels kleiner oder grösser als das specifische Gewicht des Tropfens ist, fallen oder aufsteigen.

Die Glaskugel von 7^{mm},4 Radius, von der die Wassertropfen herabfielen, wurde in ein trichterförmiges Gefäß gebracht, und am Boden des Trichters ein mit einer Marke versehenes Probirröhrchen zum Auffangen der Tropfen befestigt. Trichter und Probirröhrchen wurden nach einander mit Luft, Terpenthinöl und Benzol gefüllt und der Wasserzufluß so regulirt, daß alle 5" ein Tropfen sich bildete. Dann waren in Luft 57, in Terpenthinöl 26,7 und in Benzol 7 Tropfen nöthig, um das Probirröhrchen bis zur Marke zu füllen. Die Tropfen-Volumina verhielten sich also in Luft, Terpenthinöl und Benzol wie 1:2, 14:8,14.

Da Terpenthinöl und Benzol nahe dasselbe specifische Gewicht hatten (0,863 und 0,864), so konnte von diesem der Unterschied in der Tropfengröße nicht allein herrühren. Bei demselben Zufluß des Wassers folgten sich die Tropfen schneller in Luft, als in Terpenthinöl.

Wenn Wassertropfen in Luft fallen, so bildet sich außer dem größeren Tropfen häufig noch ein kleinerer, der auf diesen folgt, und dieselbe Erscheinung zeigte sich noch auffallender in Benzol oder Terpenthinöl. Der Verf. sieht den Grund für die Bildung dieser secundären Tropfen in der Festigkeit (*persistent or retentive cohesion*) der Flüssigkeit, welche fast augenblicklich der abgefallenen Masse

Kugelförmig steht, und den aufsen gelegenen Flüssigkeitstheilchen nicht Zeit läßt, sich mit der Hauptmasse zu vereinigen.

Bei Quecksilber, bildeten sich sogar aufser dem Haupttropfen zwei secundäre Tropfen verschiedener Gröfse, wenn das Quecksilber von einer amalgamirten Kupferkugel von 12^{mm},8 Radius in Glycerin in Zwischenräumen von 4" herabtropfte. Die drei Tropfen wogen im Mittel

0^{gr},63447 0^{gr},01242 0^{gr},00229

oder zusammen 0^{gr},64918.

Eine große Reihe von Versuchen wurde bei 21°,3 C. an Quecksilbertropfen in verschiedenen Flüssigkeiten angestellt, die in Zwischenräumen von 5" einander folgten.

Die folgende Zusammenstellung giebt neben dem Medium, in welchem sich die Tropfen bildeten, das specifische Gewicht desselben und das relative Gewicht des einzelnen Tropfens in Luft oder dem betreffenden Medium.

	Spec. Gewicht	Gewicht	
		in Luft	in Flüssigkeit
Luft	0	^{gr} 0,7654	^{gr} 0,7654
Wasser	1	0,6975	0,6462
Glycerin	1,245	0,6151	0,5579
Benzol	0,864	0,5932	0,5601
Terpenthinöl	0,863	0,4350	0,4071

Der Verf. schließt daraus folgendes:

1. Die Tropfengröße der Flüssigkeit, welche unter gleichen Bedingungen durch verschiedene Medien tropft, hängt nicht allein von der Dichtigkeit dieses Mediums und der dadurch bedingten Gewichts-Änderung des Tropfens ab.

Da die Flüssigkeiten in der vorstehenden Tabelle dieselbe Reihenfolge haben wie in Tabelle III. S. 132, so folgt ferner:

2. Wenn in Luft die Tropfen einer Flüssigkeit A größer als die Tropfen einer Flüssigkeit B sind, so sind auch die Tropfen einer dritten Flüssigkeit C in A größer als in B.

3. Wenn eine Flüssigkeit A in einer Flüssigkeit B größere Tropfen als in einer Flüssigkeit C bildet, so bildet

auch eine Flüssigkeit *D* in *B* größere Tropfen als in *C* unter sonst gleichen Verhältnissen.

Bemerkenswerth ist ferner, daß Wasser in Luft die kleinsten, Quecksilber die größten Tropfen bildet.

Der Verf. benutzt nun die Verschiedenheit der Tropfengröße in sehr hübscher Weise, um den Procentgehalt des Gemisches zweier Flüssigkeiten, z. B. von Terpenthinöl und Benzol zu ermitteln, deren übrige physikalischen Eigenschaften (specifisches Gewicht, Siedepunkt, Dampfdichte, Brechungsvermögen) eine solche Bestimmung außerordentlich erschweren. Bezeichnet man ein Gemisch aus *m* Volumentheilen Benzol mit *n* Volumentheilen Terpenthinöl durch *B₁T₂*, so fand sich in dem oben beschriebenen Apparat, den der Verf. Stalagmometer (Tropfenmesser) nennt, die Anzahl Wassertropfen, die nöthig war, um ein gegebenes Volumen zu füllen,

$$\text{Tropfenzahl} = \begin{array}{cccccc} \text{in Luft} & T & B_1 T_2 & B_1 T_1 & B_2 T_1 & B \\ 101,7 & 50,2 & 37,7 & 33,3 & 31 & 14 \end{array}$$

Die Tropfengröße einer Flüssigkeit *A* in einem Gemische zweier anderen Flüssigkeiten *B* und *C* liegt in der Mitte zwischen der Tropfengröße in der reinen Flüssigkeit *B* oder der reinen Flüssigkeit *C*, und nähert sich um so mehr den Extremen, je mehr von der einen oder anderen Flüssigkeit in dem Gemisch enthalten ist.

Eine Zunahme in der Steiligkeit (*stubborn cohesion*) der tropfenden Flüssigkeit oder des Mediums, in welchem sich die Tropfen bilden, sowie der Dichtigkeit des letzteren bedingen eine Vergrößerung des Tropfens. Eine Zunahme der Festigkeit (*persistent cohesion*) der tropfenden Flüssigkeit oder des Mediums, in welchem sich die Tropfen bilden, sowie in der Dichtigkeit der ersteren bedingen dagegen eine Abnahme der Tropfengröße.

Der Verf. hat ferner auch aus der Oeffnung des aufwärts gebogenen Heberrohres Flüssigkeitstropfen in specifisch schwereren Flüssigkeiten aufsteigen lassen, und die Tropfenzahl beobachtet, die ein oben geschlossenes, und mit der

schwereren Flüssigkeit gefülltes Glasrohr bis zu einer bestimmten Marke füllte.

Stiegen Tropfen von Terpenthinöl, Benzol oder einem Gemische beider Flüssigkeiten in Wasser auf mit Zwischenräumen von 2'', so nahm folgende Tropfenzahl ein gleiches Volumen ein:

Temp. = 21°, 2 C.				
T	$B_1 T_2$	$B_1 T_1$	$B_2 B_1$	B
287	251,7	230	205,7	103,7.

Fielen Wassertropfen unter denselben Bedingungen (aus derselben Heberöffnung) in den leichteren Flüssigkeiten, so war die Tropfenzahl

256	219	177,5	163	86,2.
-----	-----	-------	-----	-------

Für die in Wasser aufsteigenden Tropfen eines Gemisches verschiedener Flüssigkeiten gilt also ein ähnliches Gesetz, wie für die in diesem Gemisch fallenden Wassertropfen. Die Zusammensetzung des Gemisches ist von größerem Einfluß auf die steigenden, wie auf die fallenden Tropfen. Auch secundäre Tropfen ließen sich neben den aufsteigenden Haupttropfen wahrnehmen.

Bezeichnet man mit Y , das Tropfenvolumen einer Flüssigkeit Y in dem Medium X und berücksichtigt, daß die Tropfenzahl vorstehender Versuche umgekehrt proportional dem Tropfenvolumen ist, so findet sich

$$\begin{aligned} \frac{W_B}{B_W} &= 1,203 & \frac{W_{B_2 T_1}}{(B_2 T_1)_W} &= 1,262 & \frac{W_{B_1 T_1}}{(B_1 T_1)_W} &= 1,296 \\ & & \frac{W_{B_1 T_2}}{(B_1 T_2)_W} &= 1,149 & \frac{W_T}{T_W} &= 1,121 \\ \frac{B_W}{T_W} &= 2,767 & \frac{B_W}{(B_1 T_2)_W} &= 2,127 & \frac{B_W}{(B_2 T_1)_W} &= 1,980 \\ & & \frac{B_W}{(B_2 T_1)_W} &= 1,983 & \frac{B_W}{B_W} &= 1 \\ \frac{W_B}{W_T} &= 2,969 & \frac{W_B}{W_{B_1 T_2}} &= 2,541 & \frac{W_B}{W_{B_1 T_1}} &= 2,059 \\ & & \frac{W_B}{W_{B_2 T_1}} &= 1,890 & \frac{W_B}{W_B} &= 1. \end{aligned}$$

Aus der ersten Horizontalreihe dieser Tabelle folgt, daß die fallenden Wassertropfen in der specifisch leichteren Flüssigkeit ein größeres Volumen haben, als die aufsteigenden Tropfen der specifisch leichteren Flüssigkeit in Wasser. Der Verf. schließt daraus das allgemeine (?) Gesetz:

1. Bezeichnen XYZ drei verschiedene Flüssigkeiten, und hat X ein größeres Tropfenvolumen in Z als Y , so hat auch Z ein größeres Tropfenvolumen in X als in Y .

2. Hat X ein größeres Tropfenvolumen in Y als in Luft, so hat X in Y ein größeres Tropfenvolumen, als Y in X .

3. Ist in Luft das Tropfenvolumen von X größer als das von Y , und das von Y größer als das von Z , so ist das Verhältniß der Tropfenvolumina von X in einer Mischung von Y und Z zu dem Tropfenvolumen der Mischung von Y und Z in X am größten, wenn das Verhältniß der Volumina von Y und Z in der Mischung 1 ist.

Aus den letzten beiden Horizontalreihen folgert der Verf. ferner, daß nahezu sey

$$\frac{W_B T_W}{W_T B_W} = \frac{W_B(B_1 T_2)_W}{W_{B_1 T_2} \cdot B_W} = \frac{W_B(B_1 T_1)_W}{W_{B_1 T_1} \cdot B_W} = \frac{W_B(B_2 T_1)_W}{W_{B_2 T_1} \cdot B_W} = 1.$$

Das Volumen von m Tropfen Benzol in Wasser und n Tropfen Terpenthinöl in Wasser ist kleiner, als das Volumen von $m+n$ Tropfen des Gemisches $B_m T_n$. Ebenso ist das Volumen von m Tropfen Wasser in Benzol und n Tropfen Wasser in Terpenthinöl kleiner, als das Volumen von $m+n$ Tropfen Wasser in dem Gemische $B_m T_n$.

Der Verf. folgert daraus, daß Mischung die Cohäsion verkleinere in ähnlicher Weise, wie der Schmelzpunkt eines Metallgemisches niedriger sey, als das Mittel aus den Schmelzpunkten der beiden Metalle.

Die zweite Abhandlung bildet eine Fortsetzung der ersten, indem der Verf. Blasen verschiedener Gase in verschiedenen Flüssigkeiten aufsteigen läßt und deren Größe untersucht.

Ein Heber läßt Wasser oder Quecksilber aus einem geschlossenen Gefäße ausfließen, verdünnt die über dieser

Sperrflüssigkeit befindliche Luft, und saugt dadurch Luft durch eine Röhrenleitung, in welche ein Probirröhrchen eingeschaltet ist, mit der Flüssigkeit in der das Aufsteigen der Gasblasen beobachtet werden soll. Das Probirröhrchen trägt einen doppelt durchbohrten Kork mit zwei Glasröhren; die eine derselben ragt nur eben in das Probirröhrchen hinein, die andere geht bis zum Boden desselben, ist dort vertical in die Höhe gebogen, und aus ihrer Oeffnung entweichen die Gasblasen in die darüber stehende Flüssigkeit. Das aus einem elastischen Sack in die Röhrenleitung eintretende Gas wird mit dem Dampfe der Flüssigkeit gesättigt, ehe es durch die Flüssigkeit des Probirröhrchens streicht. Der Abfluß der Sperrflüssigkeit durch den Heber und damit die Geschwindigkeit, mit welcher die Gasblasen einander folgen, wird durch einen Hahn regulirt. Mehrere am Ende und Anfang der Röhrenleitung angebrachte Pfropfen von Baumwolle erleichtern die Regulirung dieser Geschwindigkeit. Die Höhe der Sperrflüssigkeit in dem verschlossenen Gefäße war bei Beginn der einzelnen Versuche nahe dieselbe, und konnte man das Volumen der durch den Apparat hindurch gegangenen Gasblasen gleich dem Volumen der durch den Heber abgeflossenen Sperrflüssigkeit setzen.

Probirröhrchen mit Flüssigkeit und ein Theil der Röhrenleitung konnten in einem größeren Gefäße mit Wasser auf constanter Temperatur erhalten werden. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Gasblasen entwickelten, wurden mit einem Metronom bestimmt.

Diese Geschwindigkeit hat so gut, wie gar keinen Einfluß auf die Größe der Gasblasen unter sonst gleichen Bedingungen. Strich atmosphärische Luft bei 23° C. durch destillirtes Wasser, so entsprachen 1927 oder 1945 Luftblasen einem Volumen von 50 Cub.-Cent., je nachdem die Blasen in Zwischenräumen von 0",33 oder 1" einander folgten. Aenderte man die chemische Natur des Gases, so war die Anzahl der Blasen, welche in Zwischenräumen von 0",33 einander folgten und ein Volumen von 50 Cub.-Cent. einnahmen für

Stickstoff	2173
Asmosphär. Luft	2070
Kohlensäure	2035
Sauerstoff	2021,7
Wasserstoff	1981,3

Die Luftblasen waren also nahe gleich groß, wenn auch ein geringeres specifisches Gewicht, oder die größere Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit das Volumen der Blasen ein wenig zu verkleinern strebten.

Temperatur und Barometerstand konnten sich innerhalb der gewöhnlichen, durch die Witterung bedingten Extreme ändern, ohne daß ein Einfluß auf das Volumen der Gasblasen zu bemerken gewesen wäre. Dagegen nahm das Volumen bedeutend zu mit dem Radius der Röhren, durch welche die Gasblasen in die Flüssigkeit entwichen.

Wurde das Probirröhrchen mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt, so nahmen 100 Blasen Luft nach dem Durchgange durch die folgenden Flüssigkeiten das beistehende Volumen ein:

Quecksilber	41,2	Cub.-Cent.
Glycerin	11,45	
Wasser	8,60	
Buttersäure	5,82	
Essigsäure	5,72	
Alkohol	4,80	
Benzol	4,80	
Terpenthinöl	4,53	
Essigäther	3,72	

Temp. = 25° C. Barometerstand 764^{mm}.

Die Luftblasen folgten einander in Zwischenräumen von 2".

Der Verf. ist der Ansicht, daß die Steifigkeit (*stubborn cohesion*) der Flüssigkeit in welcher die Gasblasen aufsteigen, die Größe derselben zu vermehren, die Festigkeit (*retentive cohesion*) der Flüssigkeit dagegen dieselbe zu vermindern strebe. Da nun die Flüssigkeiten in vorstehender Tabelle nahezu in der Reihenfolge ihrer specifischen Gewichte

einander folgen, so scheine die Dichtigkeit einer Flüssigkeit mehr mit ihrer Steifigkeit als mit ihrer Festigkeit sich zu ändern.

Mögen auch die theoretischen Ansichten und Erklärungen des Verf. in manchen Punkten noch einer Modification bedürfen, so ist doch durch denselben die Kenntniß der Erscheinungen der Cohäsion der Flüssigkeiten in einer Weise erweitert worden, daß eine Fortsetzung dieser Untersuchungen als höchst wünschenswerth bezeichnet werden muß.

VIII. *Notiz über das krystallisirte Kaliumhydrat; von Em. Schöne.*

Das krystallisirte Kaliumhydrat ist zuerst von Walter¹⁾ analysirt, welcher die Formel fand:

Bei einer Wiederholung der Analyse ergaben mir 0,743 Grm. der Krystalle 0,580 Grm. KCl; bei einer zweiten erhielt ich aus 0,912 Grm.: 0,711 Grm. KCl. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 49,1 Proc. bis 49,2 Proc. K_2O . Dieses Ergebniss bestätigt die Formel Walter's, welche 51,1 Proc. K_2O verlangt (Walter fand 49,9 Proc.).

Ich habe bereits an einem anderen Orte²⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß die Behauptung Walter's, die Krystalle verlören im Vacuum $3\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser, mit dem von ihm gegebenen Versuchszahlen im Widerspruch stände. Als ich 1,806 Grm. 5 Tage lang, d. i. so lange, bis das Gewicht nicht mehr abnahm, im Vacuum beliefs, hatten sie 0,369 Grm. oder 20,5 Proc. an Gewicht verloren. Die Versuchszahlen Walter's, welcher 21,4 Proc. Gewichtsverlust erhielt, stim-

1) Pogg. Ann. Bd. XXXIX, S. 192.

2) *Bulletin de la Société Imp. des naturalistes à Moscou*, 1866, No. IV, p. 369.