

Am Schlusse meiner Arbeit habe ich die angenehme Pflicht zu erfüllen, in erster Linie meinem hochverdienten, unvergesslichen Lehrer, Hrn. Prof. Dr. v. Beetz, dem ich sowohl die Anregung zu dieser Arbeit, als mannigfache Unterstützung während ihrer Ausführung verdanke, sowie auch dessen Assistenten, Hrn. Dr. Adolf Blümcke, für manch fördernde Bemerkung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

IX. Ueber den Einfluss von Temperatur und Concentration auf die Fluidität von Flüssigkeitsgemischen¹⁾; von Karl Noack.

(Hierzu Taf. II Fig. 14–16.)

Aethylalkohol und Wasser.

Bekanntlich hat schon Poiseuille in seiner berühmten Experimentaluntersuchung über die Bewegung der Flüssigkeiten in engen Röhren²⁾ eine Beobachtungsreihe mitgetheilt, aus der hervorgeht, dass eine Mischung von 73,512 Gewichtstheilen Alkohol mit 76,487 Gewichtstheilen Wasser bei einer Temperatur von 10° C. eine grössere innere Reibung besitzt, als alle übrigen Gemische. Wenn der von Poiseuille benutzte Alkohol wirklich absolut war, so hätten demnach die Lösungen von Alkohol in Wasser ein Zähigkeitsmaximum bei einer Zusammensetzung von 49,01 Gewichtsprocenten Alkohol oder einer Dichtigkeit von 0,9209 bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C. Poiseuille selbst gibt das specifische Gewicht dieses Gemisches zu 0,9293 bei 10° C. an und gibt der Vermuthung Ausdruck, dass dieses Zähigkeitsmaximum in Beziehung stehe mit dem von Rudberg³⁾ bei 55 Volumprocenten oder 47,29 Gewichtsprocenten beobachteten Contractionsmaximum.

Zu ähnlichem Resultat kam 15 Jahre später Graham⁴⁾,

1) Aus der „Festschrift der 38. Versammlung deutscher Philologen u. Schulmänner“, Giessen 1855, auszugsweise mitgetheilt vom Verf.

2) Poiseuille, Mém. de l'Inst. de Paris; 9. p. 433. 1846.

3) Rudberg, Pogg. Ann. 13. p. 496. 1828.

4) Graham, Phil. Trans. 151. I. p. 273. 1861.

welcher ein Zähigkeitsmaximum bei einem Gehalt der Flüssigkeit von 46,00 Gewichtsprocenten und einer Temperatur von 20° C. beobachtete; er gibt das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei 15° C. zu 0,9271 an. Auch hier findet sich, wie bei Poiseuille, der Hinweis auf die Zusammensetzung der Flüssigkeit nach der Formel $C_2H_5.OH + 3H_2O$.

Immerhin zeigen aber die beiden Angaben eine nicht unbeträchtliche Differenz von drei Gewichtsprocenten, die wohl kaum ohne weiteres auf die abweichenden Untersuchungstemperaturen zurückzuführen sein dürfte, während andererseits freilich die Möglichkeit einer geringeren Verschiebung der Stelle des Zähigkeitsmaximums mit wechselnder Temperatur umsoweniger bestritten werden kann, als Sprung¹⁾ bei Salzlösungen eine analoge Erscheinung beobachtet hat.

Zur Beantwortung dieser noch offenen Frage glaube ich in den folgenden Blättern einen kleinen Beitrag liefern zu können, der auch in anderer Beziehung nicht uninteressantes Beobachtungsmaterial bietet, da eine Reihe neuerer Untersuchungen über Analogien zwischen galvanischem Leitungsvermögen und der Fluidität alkoholischer Salzlösungen eine genaue Kenntniss der inneren Reibung des Lösungsmittels unbedingt verlangen.

Von diesem Gesichtspunkt aus habe ich nach der Poiseuille'schen Methode in der von G. Wiedemann²⁾ vorgeschlagenen Verbesserung eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt.

Da es galt, die Fluidität alkoholischer Flüssigkeiten innerhalb weiterer Temperaturgrenzen zu prüfen, so musste von vornherein von einer Anwendung der Coulomb'schen Methode abgesehen werden, wenn dieselbe auch vielleicht aus anderen Gründen den Vorzug vor der Poiseuille'schen verdient hätte, denn es gestattet jene kein gleichmässiges Erwärmen der Versuchsobjecte, und kann ferner die Verdunstung der Flüssigkeiten bei einigermaßen hohen Temperaturen nicht wirksam verhindert werden. Im übrigen

1) Sprung, Pogg. Ann. 159. p. 1. 1876.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99. p. 215. § 8. 1856.

erweist sich die Poiseuille'sche Methode als so bequem, dass man sie unbedingt wählen wird, wenn es sich, wie hier, um sehr zahlreiche Beobachtungen handelt.

Der Apparat, wie er nach einer Reihe von Vorversuchen endgültig zusammengestellt und während der ganzen Dauer der Untersuchung benutzt wurde, ist in Fig. 14 in schematischer Zeichnung wiedergegeben. In einem Glaskasten, der das Wasserbad enthält, befinden sich die Haupttheile, die beiden möglichst identischen Kugelhöhen *A* und *B* nebst der sie verbindenden Capillaren *C*. Die grösseren Kugeln sind zwischen zwei Marken auf das Sorgfältigste calibriert und enthalten das Flüssigkeitsvolumen, für welches die Ausflusszeit bestimmt werden soll. Die beiden kleineren Kugeln haben lediglich den Zweck, das Absetzen von festen Theilchen zu ermöglichen und so zu verhindern, dass solche in die Capillare *C* gelangen.

Die Capillaren wurden durch übergestreifte Kautschukschläuche, die gut mit Seidenfaden umwickelt wurden, in leicht ersichtlicher Weise an den Kugelhöhen befestigt.

Da die Versuchsflüssigkeiten vor der Benutzung und der Bestimmung des specifischen Gewichtes unter der Luftpumpe von absorbirter Luft möglichst befreit und zudem filtrirt worden waren, so hatte es bei dieser Einrichtung kein Bedenken, dieselbe Flüssigkeitsmenge mehrmals zwischen den Kugeln hin- und hergehen zu lassen; nach vier bis sechs Versuchen wurde aber immer die Flüssigkeit nach Trennung und Austrocknen der einzelnen Theile erneuert.

Es mögen an dieser Stelle sogleich die nöthigen Angaben über das Volumen der Kugeln und die Dimensionen der Capillaren Platz finden, welche Grössen durch mehrmaliges Auswägen mit Quecksilber bestimmt wurden.

Es ergab sich für das Volumen der Kugel *A* bei 0° C. der Werth 8,0210 ccm und ebenso für die Kugel *B* 8,4729 ccm als Mittel von je fünf Messungen.

Von Capillaren waren vier Grössen in Hinsicht auf kreisrunden Querschnitt und überall gleiches Kaliber mit grosser Sorgfalt ausgewählt worden; dieselben werden im Folgenden mit den römischen Ziffern I, II, III, IV bezeich-

net werden. Für ihre Durchmesser fand ich folgende Werthe: für I $d = 0,033\,495$ cm, für II $d = 0,023\,872$ cm, für III $0,040\,112$ cm, für IV $d = 0,032\,385$ cm; diese Zahlen sind, wie die Kugelvolumen, auf 0° reducirt.

Die respectiven Längen sind: für I $l = 13,51$ cm, für II $l = 12,145$ cm, für III $l = 17,99$ cm, für IV $l = 18,995$ cm.

Zur Abkühlung des im Obigen beschriebenen Apparates wurde der Glaskasten bis oben mit fein gestossenem Eis gefüllt, in dem nur zwei Canäle die Beobachtung der Marken an *A* und *B* ermöglichten; beleuchtet wurde dabei das Röhrensystem von hinten durch eine kleine Lampe, die durch das Eis hinreichend viel diffuses Licht nach innen sandte. Die Erwärmung des Wasserbades geschah durch Einleiten von Dampf mittelst der Röhre *R* (Fig. 14). Bei einiger Uebung gelang es meist ohne allzugrosse Mühe durch Regulirung des Dampfzuflusses, die Temperatur in beliebiger Höhe nahezu constant zu erhalten. Eine kleine Aenderung der Temperatur während des Versuchs hatte um deswillen wenig zu bedeuten, da die Temperatur bei Beginn und Schluss jedes Versuches abgelesen und von beiden Angaben das Mittel genommen wurde. Zudem blieben die vorkommenden Differenzen immer unter $0,5^\circ$ C.

Die Temperaturbestimmung geschah mit Hülfe eines in Zehntelgrade eingetheilten Normalthermometers *T*, dessen Angaben an der Hand einer mehrfach revidirten Correctionstabelle verbessert wurden unter Berichtigung des Fehlers, der vom herausragenden Quecksilberfaden herrührt. Die Kugel berührte immer die Capillare. Die Ablesungen geschahen mit Fernrohr.

Der constante Druck, unter dem der Ausfluss stattfinden sollte, wurde durch folgenden Apparat hervorgebracht.

Eine Vorlage *V* mit zwei diametral gegenüberstehenden Tuben, die etwas mehr als einen Liter fasst, wurde mittelst einer über zwei Rollen gehenden Kette an der Decke des Beobachtungsraumes aufgehängt und das Ende *k* der Kette über dem Experimentirtisch eingeklemmt. So konnte diese Vorrichtung beliebig gehoben, gesenkt und in jeder gewünschten Lage festgestellt werden.

Die Vorlage wurde als Mariotte'sche Flasche benutzt. Zu diesem Zweck wurde der obere Tubus durch einen sehr gut schliessenden Kautschukpfropfen verschlossen, durch den eine unten umgebogene und zu einer Glasspitze ausgezogene Glasröhre führt. Der untere Tubus war ebenso durch einen Kautschukstopfen mit durchgehender kürzerer Glasröhre verschlossen. An letzterer war ein starker Gummischlauch befestigt, der zu dem in bequemer Höhe über dem Tisch angebrachten Glashahn *H* führte, und der gerade lang genug war, um ein Heben der Vorlage bis zur Decke zu gestatten. Das Ganze war mit einer concentrirten Chlorzinklösung gefüllt, die ein specifisches Gewicht von etwa 1,6 hatte.

Von dem Glashahn *H* aus führte ein kürzerer Schlauch nach der starkwandigen Röhre *S*, die oben spitzwinklig umgebogen, unten zu einer Spitze ausgezogen ist. Diese Glasröhre führte durch den Verschluss des mittleren Tubus einer dreihalsigen Woulf'schen Flasche *W* von etwa $1\frac{1}{2}$ l Capacität und war lang genug, um den Boden der Flasche zu erreichen. Der Verschluss bestand aus einem in Wachs ausgekochten Kork von 5 cm Länge, der mit demselben Stoff in den Flaschenhals eingekittet war, und in dessen Bohrung sich die eingefettete Röhre *S* mit einiger Reibung völlig luftdicht verschieben liess. Die Flasche diente als Windkessel.

Die beiden anderen Tuben waren durch festgebundene Gummistopfen verschlossen. Durch den einen führte ein kurzes Glasrohr, das durch einen Gummischlauch mit einem weitröhrigen offenen Quecksilbermanometer *M* verbunden war; durch den zweiten ein Glasrohr mit Hahn *H'*, welches durch einen zweiten Schlauch mit den Kugelhöhen *A* und *B* abwechselnd in Verbindung gesetzt werden konnte.

Nach einer Reihe von Messungen musste die herabgeflossene Chlorzinklösung selbstverständlich wieder gehoben werden. Zu diesem Zweck wurden einfach die Hähne *H* und *H'* geschlossen, die Mariotte'sche Flasche *V* so weit wie möglich herabgelassen, die Flasche *W* über das Niveau von *V* gehoben und auf ein Wandbrettchen gestellt. Oeffnete man nun zuerst den Verschluss von *V*, dann den Glashahn *H*, so wurde durch den in *W* noch vorhandenen Ueber-

druck zunächst ein Theil der Flüssigkeit sehr rasch von W nach V getrieben, während das Quecksilber im Manometer beständig sank. War der Ueberdruck nahezu verschwunden, so öffnete ich den Glashahn H' , worauf sich die Flasche W nach Art eines Hebers völlig entleerte; das ganze Verfahren erforderte nur wenige Minuten.

Ich wende mich zu den Grössen, die durch den Versuch bestimmt werden müssen.

Die von Meyer¹⁾ verbesserte Poiseuille'sche Formel für den inneren Reibungscoefficienten in absolutem Maass lautet:

$$\eta = \frac{\pi \cdot \delta \cdot p \cdot d^4 \cdot z \cdot g}{27 \cdot l \cdot v}$$

Es bedeuten hierin: p den wirkenden Quecksilberdruck, unter dem der Ausfluss stattfindet, gemessen in Centimetern, in welchem Maass auch alle anderen Längen gegeben sind; δ das specifische Gewicht des Quecksilbers; d den Röhrendurchmesser und l die Röhrenlänge; v die ausgeflossene Flüssigkeitsmenge in Cubikcentimetern und z die dazu erforderliche Zeit in Secunden; schliesslich g die Beschleunigung der Schwere für Giessen im Betrage von 981,05 cm. Es erschien mir übrigens aus praktischen Gründen zweckmässig, nicht η selbst, sondern dessen reciproken Werth, die Fluidität zu berechnen.

Es musste also nach obiger Formel bei jedem einzelnen Versuch der Druck im Manometer und wegen der Dichtigkeit δ die Temperatur an einem daneben hängenden Thermometer bestimmt werden. Sodann handelte es sich um die Ausflusszeit t , die an einem mit Auslösung und Arretirung versehenen Chronoskop gemessen wurde. Drittens musste das Thermometer des Wasserbades und wegen der Correction für den herausragenden Faden auch das daran angebrachte Hülftsthermometer abgelesen werden. Die Grössen l , d und v dagegen waren ein für allemal bestimmte, und sind ihre Werthe bereits oben angegeben.

Bei seinen Versuchen mit Salzlösungen hat Sprung der Formel für η noch das von Hagenbach²⁾ aufgestellte

1) Meyer, Wied. Ann. 2. p. 387. 1877.

2) Hagenbach, Pogg. Ann. 109. p. 385 ff. 1860.

Correctionsglied $(Sv/2^{10/3}\pi l).1/z$ für grössere Ausflusssgeschwindigkeit hinzugefügt, worin S das specifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit bedeutet. Da bei meinen Versuchen die Grenzen, zwischen welchen sich die Werthe des Reibungscoëfficienten bewegen, einander beträchtlich näher liegen, als bei jenen, und zudem durch Verwendung verschiedener Capillaren und Drucke immer ein möglichst langsamer Ausfluss angestrebt wurde, so glaube ich, von derartigen Correctionen absehen zu können, zumal dieselben wegen der wechselnden Werthe von d p l v sehr mühsam und umständlich werden würden. In der That sind diese Correctionen bei der nöthigen Vorsicht sehr unbedeutend und betragen fast durchweg unter 1 Proc.; z. B. bei einem Versuch mit 500" Ausflusszeit nur 0,2 Proc.; der höchste vorkommende Werth bei einem Versuch mit 216" Aufflusszeit, auf den man so wie so nicht viel Gewicht legen wird, beträgt 1,2 Proc.

Es wurden im ganzen 13 Versuchsreihen ausgeführt mit Mischungen von verschiedener Concentration zwischen reinem Wasser und absolutem Alkohol. Der letztere war von Kahlbaum in Berlin bezogen; nur die neunte Versuchsreihe wurde mit Alkohol aus einer hiesigen Droguerie angestellt, der von Merck in Darmstadt stammte. Jede Versuchsreihe umfasste das ganze Intervall von 0 bis 60°, und zwar von 5 zu 5°.

Ver- suchs- reihe	Gewichts- Proc. Alkohol	Spec. Gew. $d_{4^{\frac{1}{2}}}$	a	b	c	Zahl d. Ver- suche
1	0,0	1,00000	55,218	2,0484	0,007 847	38
2	8,21	0,98644	34,902	1,5131	0,013 226	36
3	16,60	0,97537	22,052	1,2168	0,013 904	30
4	25,23	0,96451	15,481	1,9384	0,015 587	39
5	34,58	0,94953	13,662	0,7752	0,015 675	30
6	38,98	0,94117	13,828	0,7438	0,015 158	30
7	43,99	0,93113	14,150	0,7232	0,014 684	28
8	49,12	0,92020	14,978	0,7281	0,013 985	28
9	53,36	0,91078	15,823	0,7558	0,013 286	30
10	64,64	0,88492	19,583	0,7119	0,014 396	34
11	75,75	0,85850	24,554	0,8402	0,012 740	32
12	87,45	0,82921	34,008	0,9593	0,012 707	32
13	99,72	0,79474	55,504	1,0755	0,013 059	32

Bezüglich der Versuche selbst muss auf das Original verwiesen werden, an dieser Stelle mögen die Interpolationsformeln genügen, die aus jenen nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Benutzung sämtlicher Beobachtungen aufgestellt wurden. Dieselben sind von der Form $F = a + bt + ct^2$, und ihre Coëfficienten finden sich in vorstehender Tabelle. In der letzten Columnne ist die Zahl der Versuche angegeben, die jedesmal zur Berechnung der Formel gedient haben.

Mit Hülfe dieser Zahlen wurden die Werthe der Fluidität der 13 Mischungen von 5 zu 5° berechnet. Die Resultate sind in folgender Tabelle (p. 297) in der Weise zusammengestellt, dass jede Zeile Werthe bei derselben Temperatur und derjenigen Concentration enthält, wie sie die Ueberschrift der betreffenden Columnne angibt.

Um den Verlauf der Aenderungen, welche die Fluidität mit wechselnder Temperatur und Concentration erleidet, besser verfolgen zu können, wurden mit diesen Zahlen zwei Curventafeln, Fig. 15 und 16, construirt, von denen die erste den Verlauf von F mit wachsender Temperatur für reines Wasser und fünf Mischungen (8,21, 34,58, 53,36, 87,45, 99,72 Proc.) veranschaulicht, indem die Temperaturen als Abscissen, die Fluiditäten als Ordinaten eingetragen sind, während in der zweiten die Abscissen den Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten, die Ordinaten ebenfalls die Fluiditäten darstellen, sodass durch dieselbe der Verlauf mit wechselnder Zusammensetzung, und zwar für alle Temperaturen von 5 zu 5° erläutert wird. In Fig. 15 sind diejenigen Curven, die sich auf Mischungen mit vorwiegend Wasser beziehen, ausgezogen, die anderen punktirt.

Bei der Betrachtung von Fig. 15 springt zunächst der fast geradlinige Verlauf derjenigen Curve ins Auge, die sich auf destillirtes Wasser bezieht; doch ist die Abweichung von der geraden Linie immerhin erheblich genug, um die Anwendung einer linearen Interpolationsformel, wie sie Rosencranz¹⁾ vorgeschlagen hat, zu verbieten.

1) Meyer, Wied. Ann. 2. p. 387. 1877.

Berechnete Werthe der Fluidität bei veränderlicher Concentration und Temperatur														
Temperatur	Gehalt an Alkohol in Gewichtsprocenten													Temperatur
	0	8,21	16,60	25,23	34,58	38,98	43,99	49,12	53,36	64,64	75,75	87,45	99,72	
0	55,22	34,90	22,05	15,48	13,66	13,83	14,15	14,98	15,82	19,58	24,55	34,01	55,50	0
5	65,66	42,80	28,48	20,56	17,93	17,93	18,13	18,97	19,93	23,50	29,08	39,12	61,21	5
10	76,49	51,35	35,61	26,42	22,98	22,78	22,85	23,66	24,71	28,14	34,24	44,87	67,57	10
15	87,71	60,57	43,43	33,06	28,82	28,40	28,30	29,06	30,15	33,50	40,04	51,26	74,58	15
20	99,32	70,45	51,95	40,48	35,44	34,77	34,49	35,13	36,25	39,58	46,47	58,28	82,24	20
25	111,33	80,99	61,16	48,68	42,84	41,90	41,41	41,92	43,02	46,38	53,55	65,93	90,55	25
30	123,73	92,20	71,07	57,66	51,02	49,79	49,06	49,41	50,45	53,90	61,26	74,22	99,52	30
35	136,53	104,06	81,67	67,42	59,99	58,43	57,45	57,59	58,55	62,13	69,60	83,15	109,15	35
40	149,72	116,58	92,98	77,96	69,75	67,83	66,57	66,48	67,31	71,09	78,58	92,71	119,42	40
45	163,29	129,77	104,97	89,28	80,28	78,00	76,43	76,06	76,74	80,77	88,21	102,91	130,35	45
50	177,26	143,62	117,67	101,37	91,61	88,92	87,02	86,34	86,83	91,17	98,46	113,74	141,93	50
55	191,63	158,13	131,06	114,25	103,71	100,59	98,34	97,33	97,58	102,28	109,36	125,21	154,16	55
60	206,40	173,30	145,14	127,90	116,60	113,03	110,40	109,01	109,00	114,12	120,89	137,31	167,05	60

Demnächst zeigt sich als wesentlicher Unterschied derjenigen Curven, die Mischungen mit vorherrschendem Alkoholgehalt entsprechen, vor den anderen die Thatsache, dass erstere anfänglich langsamer ansteigen und erst bei höherer Temperatur mehr Uebereinstimmung mit dem Verlaufe der letzteren zeigen.

Ein ganz unerwartetes Resultat gewinnt man bei der Vergleichung der Curve des reinen Wassers mit der des absoluten Alkohols; letzterer hat nämlich bei 0° eine um wenig grössere Fluidität, als destillirtes Wasser; schon bei $0,4^{\circ}$ dagegen stimmen beide Flüssigkeiten in ihrer Fluidität überein, und bei 60° verhalten sie sich sogar wie 4:5. Die übliche Angabe der Lehrbücher, dass die Reibung des Alkohols beträchtlich grösser sei, als die des Wassers, ist demnach nur bedingt richtig. Dabei darf man nicht übersehen, dass ich immerhin noch keinen im strengen Sinne absoluten Alkohol verwendete. Durch lineare Interpolation aus den Fluiditäten 34,01 bei 87,45 Proc. und 55,50 bei 99,72 Proc. an Alkohol findet man für absoluten Alkohol bei einer Temperatur von 0° die jedenfalls richtigere Angabe $F = 56,00$.

Ausserdem zeigt aber schon diese Darstellung der Resultate zur Genüge, dass keineswegs bei allen Temperaturen das Minimum der Fluidität auf eine und dieselbe Concentration fällt, da beispielsweise bei etwa 27° die Mischungen von 34,6 und 53,4 Proc. die nämliche Fluidität haben, während bei niederen Temperaturen der ersteren, bei höheren der letzteren die geringere Fluidität zukommt.

Dieses Wandern des Minimums ist auch schon aus der tabellarischen Zusammenstellung p. 297 ersichtlich, aber ganz überzeugend tritt es aus der graphischen Darstellung, Fig. 16, zu Tage, wo die tiefsten Stellen der Curven mit einem \odot kenntlich gemacht sind.

Der Verlauf derselben ist freilich bei den niederen Temperaturen gerade in der Nähe dieses Punktes ein so gleichförmiger, dass schon ein kleiner Fehler bei den zu Grunde liegenden Zahlen eine wesentliche Aenderung im Resultate herbeiführen könnte. An der Thatsache der Verschiebung selbst würde aber hierdurch nichts geändert wer-

den, da sich dieselbe zwischen 0 bis 60° über mehr als 15 Proc. erstreckt, d. h. das Minimum der Fluidität fällt bei 60° auf eine um beiläufig 15 Proc. alkoholreichere Mischung, als bei 0°. Uebrigens sind grössere Fehler bei den zu Grunde liegenden Zahlen schon deshalb ausgeschlossen, weil es keine Einzelbeobachtungen sind, sondern Mittel aus allen zu einer Versuchsreihe gehörigen Grössen.

Was nun den Zusammenhang dieses Minimums der Fluidität mit dem Maximum der Contraction betrifft, so muss zunächst constatirt werden, dass letzteres unabhängig von den Aenderungen der Temperatur bei einem Procentgehalt von 46 Gewichtsprocenten liegt. Dies geht deutlich aus den Angaben von Mendelejeff¹⁾ hervor, dessen Beobachtungen wenigstens das Temperaturintervall von 0 bis 30° umfassen; die Contraction selbst nimmt freilich mit wachsender Temperatur stetig ab.

Trotzdem würde man an einem engeren Zusammenhang der beiden Erscheinungen festhalten können, indem man sich auf Grund der erwähnten Thatsachen etwa folgende Vorstellung von dem ganzen Vorgang bildet. Bei einer gewissen Temperatur werde destillirtem Wasser allmählich mehr und mehr Alkohol zugesetzt; es entsteht das Hydrat $C_2H_5O.HO + 3H_2O$, das sich in dem überschüssigen Wasser löst und die Fluidität desselben mit zunehmender Menge mehr und mehr vermindert. Hat man 46 Proc. Alkohol zugesetzt, so beobachtet man die Fluidität des flüssigen Hydrates selbst, die grösser ist, als die des Wassers sowohl, wie die des Alkohols. Setzt man weiter Alkohol zu, so erhält man eine alkoholische Lösung des Hydrats, deren Fluidität mit wachsender Verdünnung, d. h. bei fortwährendem Zusatz von Alkohol, ununterbrochen steigt bis zu der des reinen Alkohols. Bei einer höheren Temperatur dagegen ist ein Theil des Hydrats im Zustande der Dissociation mit beständiger Neubildung, sodass eine Mischung von genau 46 Proc. Alkohol doch aufgefasst werden könnte als eine Lösung des Hydrats in Wasser und Alkohol zugleich und demgemäss

1) Mendelejeff, Pogg. Ann. 138. p. 103, 230. 1869.

eine grössere Fluidität hätte, als dieselbe Mischung bei niederer Temperatur, und da die alkoholischen Lösungen des Hydrates durchweg geringere Fluidität besitzen, als die wässerigen, so müsste demnach das Minimum nach der Seite des überwiegenden Alkohols rücken.

Dieser Anschauung widerspricht nur ein Umstand, nämlich, dass zwischen 0 und 30° das Minimum der Fluidität sogar bei Concentrationen unter 46 Proc. liegt, und damit scheint mir vorläufig wenigstens eine engere Beziehung zwischen beiden Erscheinungen ausgeschlossen. Uebrigens dürfte es wohl verfrüht sein, lediglich auf Grund dieser einen Untersuchung am Alkohol allgemeinere Betrachtungen in dieser Beziehung anstellen zu wollen, vielmehr müssen zuvor noch andere Flüssigkeiten, die analoge Erscheinungen zeigen, zur Vergleichung herangezogen werden. Ich behalte mir vor, hierüber demnächst weiteres zu berichten, sobald die betreffenden Versuche abgeschlossen sein werden.

Giessen, im Mai 1885.

X. Ueber das Dispersionsäquivalent von Schwefel; von A. Schrauf.

Die nachfolgenden Zeilen wurden durch die Erkennung der Thatsache hervorgerufen, dass in einzelnen organischen Verbindungen vom Typus $C_n H_n S_p$ die optischen Werthe des chemisch gebundenen Schwefels mit der Refraction und Dispersion des freien Schwefels übereinstimmen. Dadurch ward auch eine erneute Prüfung der auf Dispersion bezüglichen Formeln veranlasst.

§ 1. Mit dem Ausdruck Dispersionsäquivalent habe ich¹⁾ 1863 die Function PBd^{-2} bezeichnet, in welcher P das Moleculargewicht, d die Dichte und B das zweite Glied der Cauchy'schen Dispersionsformel bedeutet. Der Gesamt-

1) Schrauf, Pogg. Ann. 118. p. 468. 1863.