

ANNALEN  
DER  
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH  
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XXVII.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT DREIUNDSECHZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG  
DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN  
H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON  
G. WIEDEMANN.

NEBST FÜNF FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1886.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

MAGY. KIR. KÖZPONTI MÉRTÉKÜGYI INTÉZET.

Könyvleltár 1. tétel.

Um eine noch grössere Anzahl von Spectralbezirken gleichzeitig zur Wirkung zu bringen, z. B. vier oder sieben, ersetze ich die ganze beschriebene Einrichtung durch ein System von planconvexen Cylinderlinsen, welche durch eine Metallfassung zusammengehalten werden. Die Linsen sind alle von gleicher Brennweite und von verschiedener Breite, welche den zu vergleichenden Spectralabschnitten entspricht; das Spectrum wird direct auf die Planflächen projicirt, in die Fassung des Instruments sind die hauptsächlichsten Fraunhofer'schen Linien eingeritzt, um die Adjustirung bewerkstelligen zu können. Die einzelnen Spectralbezirke ungleicher Dispersion und Breite werden durch die Cylinderlinsen in farbige Lichtstreifen gleicher Breite zusammengezogen. Diaphragma und Scala kommen bei dieser Modification des Spectrophors in Wegfall.

Für verschiedene Zwecke, z. B. um festzustellen, in welchem Grade die verschiedenen Spectralabschnitte bei der Zersetzung von Chlorophyllösungen wirksam sind, hat mir der zuletzt beschriebene Apparat wesentliche Dienste geleistet. Gegen die ersteren bietet er nur den Nachtheil, dass man zu jeder neu abzugrenzenden Combination von Spectralbezirken einen besonderen Satz von Cylinderlinsen anfertigen lassen muss.

---

### VIII. *Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen; von R. Eötvös.*

Vor ungefähr zehn Jahren habe ich eine Methode zur Beobachtung der Capillaritätsconstanten erdonnen, welche es ermöglichte, die Gestalt der Oberfläche ruhender Flüssigkeiten in ihrer ganzen Ausdehnung zu untersuchen, und die mir deshalb zur Prüfung der Resultate der Capillaritätstheorie als besonders geeignet schien. Letzteres war auch das Ziel, welchem ich ursprünglich zustrebte; doch erweiterte sich bald das Feld meiner Untersuchungen: die Erscheinungen der

Electrocapillarität, die Frage nach der sogenannten Wirkungssphäre drängten sich mir unwillkürlich auf und fanden theilweise auch ihre Lösung.

Unterdessen gelang es mir, die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten auf beliebig lange Zeit unverändert zu erhalten, sodass ich ihre wahren Werthe mit Sicherheit bestimmen konnte. Nach Beseitigung dieses hauptsächlichsten Hindernisses konnte ich mich, besonders angeregt durch die Untersuchungen des Hrn. van der Waals an die wichtigste Frage dieses Gebietes heranwagen, nämlich den Zusammenhang der Oberflächenspannung mit der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeiten zu suchen.

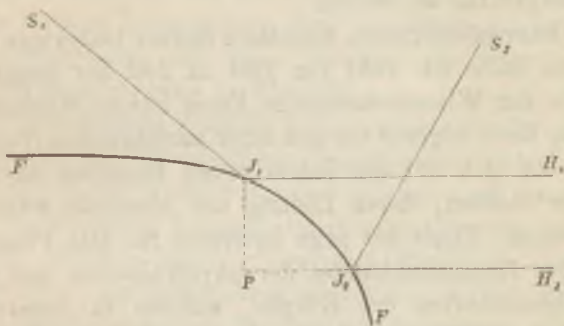
Die hauptsächlichsten Resultate meiner bisherigen Untersuchungen habe ich wohl von Zeit zu Zeit der ungarischen Academie der Wissenschaften in Form kurzer Mittheilungen vorgelegt, doch zögerte ich mit ihrer ausführlichen Veröffentlichung, da sich mir mit jedem neuen Resultate auch neue Aufgaben stellten, deren Lösung mir ebenfalls wünschenswerth schien. Doch das rege Interesse für alle Fragen bezüglich des Zusammenhanges der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper, welches in neuerer Zeit eine Reihe sorgfältiger Arbeiten hervorrief, veranlasst mich, die Resultate jenes Theiles meiner Untersuchungen, welcher sich auf diese Frage bezieht, im Auszuge zu veröffentlichen. Eine vollständigere Ausarbeitung meiner Untersuchungen soll später folgen.

#### I. Neue Methode zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten.

Zur Bestimmung der Capillaritätsconstante bediene ich mich seit dem Jahre 1875<sup>1)</sup> einer Methode, welche ich die Reflexionsmethode nennen will. Im wesentlichen besteht diese in Folgendem. Auf die Oberfläche  $FF$  der Flüssigkeit fallen zwei von den Lichtquellen  $S_1$  und  $S_2$  ausgehende Strahlenbündel  $S_1J_1$  und  $S_2J_2$ , welche, an derselben reflectirt, in das horizontal gestellte Fernrohr eines Kathetometers gelangen. Im Gesichtsfelde des Fernrohres erscheinen dann

1) Mitgetheilt in „Műgyetemi Lapok“, 1. 1875. Budapest.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXVII.

zwei horizontale Lichtstreifen, welche die Lage jener Theile der Oberfläche kennzeichnen, welche die von dem einen, resp. dem anderen einfallenden Lichtbündel herrührenden Strahlen in horizontaler Richtung reflectiren. Die Neigung der Oberfläche in den Punkten  $J_1$  und  $J_2$  lässt sich aus der Richtung der einfallenden Strahlen mit Hülfe des Reflexionsgesetzes bestimmen. Die verticale Entfernung  $J_1P$  dieser Punkte wird mit dem Kathetometer gemessen. Mit Hülfe dieser durch die Beobachtung bestimmter Grössen lässt sich die Capillaritätsconstante aus den für die betreffende Oberfläche durch die Theorie gegebenen Gleichungen berechnen.



Zur Erklärung möge das Beispiel der capillaren Cylinderoberfläche dienen, welches von einer Flüssigkeit längs der ebenen Seitenfläche eines grösseren Gefässes gebildet wird. Die Theorie gibt für dieselbe folgende Gleichung:

$$z = a \sqrt{2} \sin \frac{\vartheta}{2},$$

wo  $a$  die Quadratwurzel aus der Capillaritätsconstante,  $z$  die von der Niveauebene abwärts gerichtete verticale Ordinate und  $\vartheta$  den Winkel bedeutet, welchen die Normale der Oberfläche mit der Verticalen bildet. Bezeichnen wir nun mit  $z_1$ ,  $\vartheta_1$  und  $z_2$ ,  $\vartheta_2$  diese Grössen für zwei Punkte der Fläche, so erhalten wir für die Grösse  $a$  die Gleichung:

$$a = \frac{z_2 - z_1}{\sqrt{2} \left( \sin \frac{\vartheta_2}{2} - \sin \frac{\vartheta_1}{2} \right)},$$

worin  $z_2 - z_1$ , sowie auch  $\vartheta_2$  und  $\vartheta_1$  durch Messung bestimmt werden.

Diese hier in kurzen Umrissen angedeutete Methode habe ich sowohl an capillaren Cylinderflächen, als auch an Rotationsflächen verwerthet. Je nach den Umständen wählte ich die Richtung der einfallenden Strahlen so, dass sie ausserhalb oder innerhalb der Flüssigkeit zur Oberfläche gelangten. Im Falle von Rotationsflächen, wie sie in Röhren mit verhältnissmässig kleinen Durchmessern (etwa 5 bis 20 mm) entstehen, wo uns keine von der Theorie gegebenen Formeln zu Gebote stehen, bestimmte ich die Grösse  $\alpha$  durch vergleichende Messungen mit Hülfe von Flüssigkeiten, deren Capillaritätsconstanten mir schon bekannt waren.

Ich habe diese Methode bei einigen speciellen Untersuchungen auch noch in der Weise abgeändert, dass ich statt des Kathetometers ein horizontal verschiebbares, verticales Fernrohr benutzte und damit die horizontale Entfernung zweier Punkte messend, diese zur Berechnung der Constante  $\alpha$  verwerthete.

Die Vortheile dieser Methode bestehen in Folgendem:

1. Sie ist unabhängig von jeder Annahme bezüglich des Berührungswinkels, sowie auch von der Art der Benetzung der festen Gefässwände.

2. Ich konnte mit Hülfe derselben Messungen auch an Flüssigkeiten vornehmen, welche in zugeschmolzenen Glasgefässen enthalten, nur mit ihren eigenen Dämpfen in Berührung standen. Hierdurch erreichte ich eine kaum gehakte Constanz der Oberflächenspannung, womit das grösste Hinderniss bei Beobachtung capillarer Erscheinungen gehoben wurde. Messungen an der Oberfläche des Wassers in diesen Gefässen ergaben bei derselben Temperatur auch nach Jahren denselben Werth der Capillaritätsconstante.

3. Diese Methode ermöglichte, die Veränderung der Capillaritätsconstante auch bei Temperaturen zu verfolgen, welche weit über der Siedetemperatur der Flüssigkeit lagen, so z. B. bei Alkohol bis zu  $236^\circ$  C., bei Aethyläther bis zu  $190^\circ$  C. Auch war es möglich, die Capillaritätsconstante con-

densirter Gase, wie jene der Kohlensäure, der Schwefelsäure u. a. zu bestimmen.

4. Die Vergleichung der auf diese Weise gewonnenen Resultate mit den aus Beobachtungen der Steighöhe in capillaren Röhren gewonnenen ergeben auch einen Aufschluss über die Grösse des Contingenzwinkels.

## II. Rationelle Begründung des Zusammenhanges der Oberflächenspannung mit dem Molecularvolumen der Flüssigkeiten.

Vergleiche zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften verschiedener Körper können nicht, wie dies bisher in den meisten Fällen geschah, bei derselben, und zwar willkürlich gewählten Temperatur oder Druck, sondern nur bei solchen verschiedenen Temperaturen gemacht werden, welche für jeden der zu vergleichenden Körper einzeln durch die auf demselben Bezug habenden Grössen bestimmbar sind.

Auf welche Weise dies geschehen kann, zeigte van der Waals, indem er die Körper in übereinstimmenden Zuständen, d. h. bei solchen absoluten Temperaturen verglich, welche gleiche Theile ihrer absoluten kritischen Temperaturen waren. Allein die kritischen Temperaturen bieten einen sehr unsicheren Ausgangspunkt für ähnliche Untersuchungen nicht nur wegen der Schwierigkeit ihrer Bestimmung, sondern auch weil die Möglichkeit einer chemischen Dissociation bei diesen hohen Temperaturen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, ja sogar in manchen Fällen mehr als wahrscheinlich ist.

Um diesen Schwierigkeiten auszuweichen, ging ich von einer anders formulirten Definition der übereinstimmenden Zustände aus. Betrachten wir nämlich einen theilweise in flüssigem und theilweise in gesättigtem Dampfzustande befindlichen chemisch homogenen Körper als ein System von Molecülen gleicher Masse, so lässt sich der Zustand desselben durch die Art der Vertheilung seiner Molecüle im Raume bestimmen. Bezeichnet nun  $v$  das Molecularvolumen der Flüssigkeit, also den Mittelwerth des Raumes, den ein Molecül in der Flüssigkeit einnimmt, und  $u$  dasselbe des ge-

sättigten Dampfes, so kann das Verhältniss  $v/u$  zur Bestimmung des Zustandes dienen. Wenn nun dieses Verhältniss für zwei chemisch verschiedene Körper bei entsprechenden Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  denselben Werth hat, so sind sie auf ähnliche Weise aus ihren Moleculen zusammengesetzt. In solchen Zuständen ähnlicher Zusammensetzung besteht dann für die beiden Körper die Gleichung:

$$\frac{v_1}{u_1} = \frac{v_2}{u_2},$$

welche infolge der auf das Gasvolumen bezüglichen Sätze die Form:

$$\frac{v_1 p_1}{T_1} = \frac{v_2 p_2}{T_2}$$

annimmt, worin  $p_1$  und  $p_2$  die Spannkraften des gesättigten Dampfes der beiden Körper bei ihren absoluten Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  bedeuten. Aus diesen Gleichungen ist ersichtlich, dass die beiden Körper dann auch im Sinne der van der Waals'schen Festsetzung in übereinstimmenden Zuständen sich befinden.

Ich versuchte nun, Folgerungen aus der Annahme zu ziehen, dass Körper, welche sich im entsprechenden Zustande, also im Zustande ähnlicher Zusammensetzung befinden, auch im mechanischen Sinne ähnlich seien, nämlich bezüglich der zwischen ihren entsprechenden Theilen wirkenden Kräfte und deren Energien.

Betrachten wir nämlich einen Theil der Oberfläche einer Flüssigkeit, welcher durch  $n$ -Moleculen bedeckt wird, so ist die auf denselben vom Dampfe ausgeübte Druckkraft:

$$n p_1 v_1^{2/3}.$$

Andererseits ergibt sich die der Oberflächenspannung entsprechende Kraft längs einer Linie, in welcher sich  $m$ -Moleculen aneinander reihen, als:

$$m v_1^{1/3} \cdot \alpha_1,$$

worin  $\alpha_1$  die Oberflächenspannung, d. h. die auf die Einheit bezogene Oberflächenenergie bezeichnet.

Bilden wir nun diese Grössen für die entsprechenden, also aus derselben Anzahl der Moleculen gebildeten Theile eines zweiten Körpers, so erhalten wir für dieselben:

$$n p_2 v_2^{2/3} \quad \text{und} \quad m v_2^{1/3} \alpha_2.$$

Aus obiger Annahme folgt dann für übereinstimmende Zustände:

$$\frac{\mu v_1^{1/2} \alpha_1}{\pi p_1 v_1^{3/2}} = \frac{\mu v_2^{1/2} \alpha_2}{\pi p_2 v_2^{3/2}} \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha_1}{p_1 v_1^{1/2}} = \frac{\alpha_2}{p_2 v_2^{1/2}}.$$

Durch ähnliche Betrachtungen bezüglich der Energien einander entsprechender Theile ergibt sich für übereinstimmende Zustände die Beziehung:

$$\frac{\mu_1 L_1}{\alpha_1 v_1^{2/3}} = \frac{\mu_2 L_2}{\alpha_2 v_2^{2/3}},$$

worin  $\mu_1$  und  $\mu_2$  die Moleculargewichte,  $L_1$  und  $L_2$  die latenten Dampfwärmen bezeichnen.

Bei der Ableitung dieser Sätze habe ich vorausgesetzt, dass die Molecüle der Flüssigkeit mit denen des Dampfes gleiche Massen haben. Flüssigkeiten, für welche dies zutrifft, will ich schlechthin einfach zusammengesetzte nennen. Durch Einführung dieser Benennung können die oben gewonnenen Sätze auf folgende Weise zusammengefasst werden: Besteht für irgend zwei einfach zusammengesetzte Flüssigkeiten bei ihren absoluten Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  die Gleichung:

$$(1) \quad \frac{v_1 p_1}{T_1} = \frac{v_2 p_2}{T_2},$$

so bestehen für dieselben Temperaturen auch die folgenden:

$$(2) \quad \frac{\alpha_1}{p_1 v_1^{1/2}} = \frac{\alpha_2}{p_2 v_2^{1/2}} \quad \text{und} \quad (3) \quad \frac{\mu_1 L_1}{\alpha_1 v_1^{2/3}} = \frac{\mu_2 L_2}{\alpha_2 v_2^{2/3}}.$$

Ferner erhalten wir durch Verbindung der Gleichungen (1) und (2) auch noch:

$$(4) \quad \frac{\alpha_1 v_1^{2/3}}{T_1} = \frac{\alpha_2 v_2^{2/3}}{T_2} \quad \text{und} \quad (5) \quad \frac{\alpha_1^3}{p_1^2 T_1} = \frac{\alpha_2^3}{p_2^2 T_2}.$$

Die Gl. (3) enthält einen von Waterston schon im Jahre 1858, aber in unvollkommener Weise, nämlich für beliebige Temperaturen ausgesprochenen Satz. Auch van der Waals stellte zwei hierauf bezügliche Sätze auf, von denen der eine sich nur dadurch von dem durch die Gl. (5) ausgesprochenen unterscheidet, dass darin Druck und Temperatur auf den kritischen Zustand bezogen sind. Dieser letztere Umstand erklärt es auch, warum ihm die Bestätigung nicht gelingen konnte:



Aus den oben abgeleiteten Beziehungen, namentlich jener in Gl. (4) enthaltenen, habe ich noch weitere Folgerungen gezogen, welche den engen und einfachen Zusammenhang des Molecularvolumens mit der Oberflächenspannung noch deutlicher zeigen.

Infolge der Betrachtungen des Hrn. van der Waals gelangen zwei Körper, welche bei den absoluten Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  in übereinstimmenden Zuständen sind, wieder in solche, wenn die Zuwächse ihrer Temperaturen mit  $T_1$  und  $T_2$  proportional sind. Für übereinstimmende Zustände folgt daher aus der Gl. (4):

$$T_1 \frac{d}{dt} \left( \frac{\alpha_1 v_1^{3/2}}{T_1} \right) = T_2 \frac{d}{dt} \left( \frac{\alpha_2 v_2^{3/2}}{T_2} \right), \text{ woraus:}$$

$$(6) \quad \frac{d}{dt} (\alpha_1 v_1^{3/2}) = \frac{d}{dt} (\alpha_2 v_2^{3/2})$$

folgt. Ich habe den Werth dieses Quotienten für Aethyläther in Temperaturintervallen von 0 bis 190° C. sorgfältig bestimmt und konnte keine Veränderlichkeit desselben mit der Temperatur nachweisen. Ist aber dies für einen Körper der Fall, so muss dasselbe infolge der Gl. (6) auch für alle anderen einfach zusammengesetzten Körper in entsprechenden Temperaturintervallen gelten. Untersuchungen an diesen Körpern zeigten auch die Constanz dieses Quotienten innerhalb noch weiterer Temperaturgrenzen.

So gelangte ich zu dem folgenden Satze: Der Quotient  $d/dt(\alpha v^{3/2})$  hat für alle einfach zusammengesetzten Flüssigkeiten denselben von der Temperatur unabhängigen Werth, wenigstens bei Temperaturen, welche höher sind, als die in der Mitte zwischen dem absoluten Nullpunkt und der absoluten kritischen Temperatur gelegene.

Selbstverständlich ist damit eine Constanz nur insofern gemeint, als sich dieselbe durch die Genauigkeit meiner bisherigen Beobachtungen nachweisen lässt; dabei ist es nicht ausgeschlossen, dass noch genauere Versuche, namentlich innerhalb weiterer Temperaturgrenzen, eine Abhängigkeit dieser Grösse von der Temperatur zeigen würden. Den Werth dieser Constante fand ich — wie nachstehend ausführlich gezeigt werden soll, gleich 0,227, wobei das Mole-

cularvolumen  $v$  durch das Verhältniss des Moleculargewichtes zu der Dichte berechnet wurde, ferner als Einheit der Oberflächenspannung in üblicher Weise jene diente, welche in der Oberfläche der Flüssigkeit längs einer Linie von 1 mm eine Kraft gleich dem Gewichte eines Milligramms bewirkt. Nach dem obigen kann man nun auch:

$$(7) \quad \alpha v^{2/3} = 0,227 (T - T)$$

schreiben, wo  $T$  jene Temperatur bezeichnet, bei welcher  $\alpha v^{2/3}$  gleich Null ist. Nach meinen Untersuchungen an Aether, Alkohol, Kohlensäure u. a. scheint diese Temperatur mit der kritischen zusammen zu fallen oder wenigstens nicht weit davon entfernt zu sein.

### III. Experimentelle Bestätigung.

Zur experimentellen Bestätigung obiger Sätze stand mir ein sehr reiches Material, und zwar die Resultate von Beobachtungen an 160 verschiedenen, theils organischen, theils anorganischen Flüssigkeiten, zur Verfügung. Ich selbst bestimmte den Werth der Oberflächenspannung für eine Reihe von Flüssigkeiten, namentlich auch für einige condensirte Gase; ausserdem benutzte ich dazu die von R. Schiff in seinen beiden auf die Capillaritätsconstanten bezüglichen Abhandlungen angegebenen Resultate. Die Vergleichung dieser letzteren mit meinen eigenen zeigte nur geringe Abweichungen.

Die erste Frage war, ob die Beobachtungen für Temperaturen, bei welchen die Gleichung (2) besteht, auch die Richtigkeit der Gleichungen (3), (4), (5) und (6) bestätigen. Mit Ausnahme einiger Körper, wie des Wassers, der Alkohole und der Fettsäuren, ergab sich eine befriedigende Uebereinstimmung; die Abweichungen betragen höchstens fünf Procente bei Berechnung der Oberflächenspannung aus meinen eigenen Beobachtungen, sowie auch aus jenen, die in der ersten Abhandlung von Schiff<sup>1)</sup> enthalten sind. Die in der zweiten Abhandlung<sup>2)</sup> desselben Verfassers befindlichen

1) R. Schiff, Lieb. Ann. **223**. p. 47. 1884; Beibl. S. p. 457. 1884.

2) R. Schiff, Beibl. **9**. p. 559. 1885.

Werthe geben etwas grössere Abweichungen, wie dies auch leicht erklärlich ist, da darin die Werthe der Capillaritätsconstanten für die Siedetemperaturen aus empirischen Formeln durch Extrapolation berechnet wurden.

Das Hauptresultat meiner theoretischen Betrachtungen bestätigte sich ebenfalls. Ich bestimmte den Werth des Quotienten  $d/dt(\alpha v^{2/3})$  und fand diesen beispielsweise:

für Aethyläther . . . von	6 bis	62° C.	...	0,228
” ” . . . ”	62 ”	120 ”	...	0,226
” ” . . . ”	120 ”	190 ”	...	0,221
” Aethylenbromid . . . ”	20 ”	99 ”	...	0,227
” ” . . . ”	99 ”	213 ”	...	0,232
” Chloroform . . . . . ”	20 ”	60 ”	...	0,230
” Quecksilbermethyl . . . ”	20 ”	99 ”	...	0,228
” Kohlenstoffoxychlorid ”	3 ”	63 ”	...	0,231
” Kohlendioxyd . . . . . ”	3 ”	31 ”	...	0,228
” Schwefelkohlenstoff . . . ”	22 ”	78 ”	...	0,237
” Schwefelsäure . . . . . ”	2 ”	60 ”	...	0,230

Werthe; welche von diesen um nicht mehr als 0,02 abweichen, ergeben sich auch aus den von Schiff gewonnenen Beobachtungsergebnissen.

Die oben angeführten Körper, nämlich das Wasser, die Alkohole und die Fettsäuren, bilden auch hier die Ausnahmen. Diese unterwarf ich einer genaueren Prüfung; den theoretischen Erörterungen gemäss können dieselben durch die Annahme erklärt werden, dass die betreffenden Körper im untersuchten Temperaturintervalle nicht einfach zusammengesetzt seien, dass also ihre Molecüle im flüssigen Zustande nicht die gleiche Masse wie im Dampfzustande haben. Es ist dies entweder auf die Weise möglich, dass die Flüssigkeit aus solchen gleichen Molecülen besteht, welche gleiche Vielfache der dampfbildenden Molecüle sind, oder aber dass die Flüssigkeit aus einem Gemenge solcher verschiedener Molecüle besteht, welche verschiedene Vielfache der dampfbildenden sind.

Ist aber bei einer Flüssigkeit in irgend einem Temperaturintervalle das erstere der Fall, so muss voraussichtlich beim Uebergang zu anderen Temperaturen der zweite Fall eintreten. Jedenfalls muss dann bei der Erwärmung bis zur

kritischen Temperatur eine Zersetzung der zusammengesetzten Molecüle der Flüssigkeit in solche des Dampfes stattfinden, da ja bei dieser Temperatur beide gleich werden.

Bei dieser Art physikalischer Zersetzung, welche von der chemischen Dissociation wohl zu unterscheiden ist, bleibt es noch immer möglich, dass die zusammengesetzten Molecüle einer Flüssigkeit auch innerhalb grösserer Temperaturintervalle unverändert bleiben, oder dass ihre Zersetzung plötzlich, vielleicht bei der kritischen Temperatur selbst, vor sich geht.

Ich untersuchte nun das Verhalten des Aethylalkohols, und zwar bis zu seiner kritischen Temperatur, und fand als Werth des Quotienten  $d/dt(\alpha v^{2/3})$ :

von 21 bis 78° C. . . .	0,104	von 138 bis 168° C. . . .	0,183
„ 78 „ 108 „ . . .	0,136	„ 168 „ 199 „ . . .	0,202
„ 108 „ 138 „ . . .	0,159	„ 199 „ 236 „ . . .	0,226

Diese Zahlen scheinen dafür zu sprechen, dass die Molecüle dieser Flüssigkeit bei niederen Temperaturen zusammengesetzt sind und bei der Erwärmung eine stetig vor sich gehende Zersetzung erleiden, welche bei der Temperatur von 200° C. beendet ist, da von dieser Temperatur an der Quotient den normalen Werth annimmt, entsprechend dem aus der Dampfdichte sich ergebenden Moleculargewichte.

Für Wasser ergeben sich mit Zugrundelegung der Formel  $H_2O$  Werthe, welche auffallend klein sind; versuchsweise berechnete ich daher den Werth des Quotienten mit Hülfe der Annahme doppelter Molecüle, und es ergaben sich für denselben folgende Werthe:

von 3 bis 40° C. . . .	0,159	von 100 bis 150° C. . . .	0,228
„ 40 „ 100 „ . . .	0,180	„ 150 „ 210 „ . . .	0,227

Dem entsprechend wären die Molecüle des flüssigen Wassers zwischen 100° und 210° C. gleich den doppelten Molecülen des Dampfes, bei niederen Temperaturen aber noch grösser. Für Temperaturen über 210° C. konnte ich keine Beobachtungen mehr anstellen, da bei diesen die das Wasser enthaltenden Glasgefässe angegriffen wurden.

Aus der Reihe der Fettsäuren untersuchte ich besonders

die Essigsäure und erhielt mit Zugrundelegung der Formel  $C_2H_4O_2$  die Werthe:

von	21	bis	107° C.	. . .	0,132
„	107	„	160	„	. . . 0,132
„	160	„	230	„	. . . 0,138

Benutzen wir aber die Formel  $2C_2H_4O_2$ , so wird der Werth des Quotienten 0,211; es scheint demnach, dass die Molecüle der Essigsäure dieser zweiten Formel entsprechen, was wegen der anomalen Dampfdichte derselben auch wahrscheinlich ist.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich auch an Quecksilber Messungen vorgenommen habe; ich erhielt für dasselbe zwischen  $0^\circ$  und  $300^\circ$  C. den Werth 0,18. Dazu ist aber zu bemerken, dass sich dabei das Quecksilber in einem Temperaturintervalle befand, welches ausserhalb jener Grenzen liegt, innerhalb deren die Gültigkeit meines Satzes ausgesprochen wurde.

Auch Gemische von Aether und Schwefelkohlenstoff unterwarf ich der Untersuchung und fand die oben abgeleiteten Sätze auch durch diese bestätigt, wobei als Molecularvolumen der Mittelwerth  $v_1 + kv_2 : 1 + k$  der beiden Molecularvolumina  $v_1$  und  $v_2$  genommen wurde bei dem Mischungsverhältnisse  $k$ .

---

**IX. Ueber die Abweichung des Sauerstoffs von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze bei niedrigen Drucken; von Christian Bohr in Kopenhagen.**

(Hierzu Taf. IV Fig. 18 u. 19.)

Bei einer Reihe absorptiometrischer Bestimmungen, die ich im Laufe der letzten Jahre über die Dissociation des locker gebundenen Sauerstoffes im Oxyhämoglobin ausgeführt habe, zeigten die unter niedrigen Sauerstoffdrucken angestellten Versuche immer Unregelmässigkeiten, die sich trotz aller angewendeten Mühe nicht entfernen liessen. Indem ich nach dem Grunde dieser Unregelmässigkeiten forschte, wurde ich darauf geführt, denselben zu suchen in der für alle