

VI.

Experimental - Untersuchungen über die Steighöhen von Wasser und Alkohol.

Von Karl Noack.

1. Die Steighöhen von Wasser und Alkohol zwischen den Temperaturen von 0° bis 190° Celsius.

Die Untersuchungen von Sondhaufs*), Frankenheim**), Brunner***), Wolf†) haben das Resultat ergeben, daß die Aenderung der capillaren Steighöhe einer Flüssigkeit resp. der specifischen Cohäsion a^2 , d. h. der Steighöhe in einer Röhre vom Halbmesser 1, nichts weniger wie proportional der Aenderung ihrer Dichtigkeit mit der Temperatur erfolgt, daß vielmehr die Abnahme von a^2 in weit rascherem Verhältniß stattfindet, als es jenes Ergebniß der Theorien von Laplace, Gaußs und Poisson ††) verlangt,

*) Sondhaufs, de vi quam calor habet in fluidorum capillaritatem. Vratisl. 1841.

**) Frankenheim und Sondhaufs, über die Capillarität flüssiger Körper bei verschiedenen Temperaturen (Journal für praktische Chemie. Bd. 23 (1841), S. 401 ff.).

Frankenheim, über die Anhängigkeit einiger Cohäsionserscheinungen von der Temperatur (Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 72 (1847)).

***) Brunner, Untersuchung über die Cohäsion der Flüssigkeiten (Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 70).

†) Wolf, Vom Einfluß der Temperatur auf die Erscheinungen in Haarröhrchen (Ann. der Phys. und Chem. Bd. 101 u. 102).

††) Laplace, *œuvres* 4, p. 505 ff. Gaußs, *principia generalia theoriæ figuræ fluidorum in statu æquilibrii*. Comm. soc. reg. tom. 7, p. 88, Gött. 1832; Poisson, *nouvelle théorie de l'action capillaire*, p. 106. Paris 1831.

die bekanntlich alle drei übereinstimmend zu dem Schluß kommen, daß sich die capillare Steighöhe einer Flüssigkeit direct proportional ihrer Dichtigkeit bei wechselnder Temperatur ändere *).

Allein die Theorien gehen von der Voraussetzung aus, daß die beiden in Berührung stehenden Flüssigkeiten während der ganzen Versuchsreihe dieselben sind. Im Hinblick auf die bei diesen Versuchen befolgten Methoden ist es aber einleuchtend, daß diese Bedingung durchaus nicht erfüllt ist, vielmehr ist die zweite Flüssigkeit, d. h. der Dampf der ersten, so bedeutenden Aenderungen ausgesetzt, daß die erhaltenen Resultate durchaus nicht als Beweis für die Unrichtigkeit der genannten Theorien geltend gemacht werden dürfen. Es kann daher aus den Aenderungen der Steighöhen noch kein Schluß gezogen werden auf die Aenderungen der Oberflächenspannung α_{12} , z. B. zwischen Wasser und Luft (resp. Dampf von niederer Spannung), da man bei anderen Temperaturen durchaus nicht dieselbe Gröfse mißt, sondern die Oberflächenspannung zwischen Wasser und Dampf von beträchtlicher Dichte.

Die oben angeführten Untersuchungen führten mit ziemlicher Uebereinstimmung zu dem Ergebnifs, daß innerhalb der Fehlergrenzen die Aenderung von a^2 im Intervall von 0° bis 100° indirect proportional der Temperaturzunahme zu setzen sei. Doch führen alle an, daß genauer genommen die Curven, welche den Verlauf von a^2 mit der Temperatur darstellen, schwach gegen die Temperaturachse gekrümmt seien.

Folgendes sind für Wasser und Alkohol die Ergebnisse :

*) Poisson a. a. O. p. 107 : „l'expérience montre, en effet, que pour un même liquide à différentes températures, l'élévation du point C croit proportionnellement à la densité; ce qui donne lieu croire que la force repulsive de la chaleur, ou du moins sa variation, que nous avons négligée, n'a qu'une influence insensible sur l'intégrale etc.“

1. Wasser.

$$a^2 = 15,373 - 0,02938 t \text{ (Sondhaufs, a. a. O. S. 25),}$$

$$a^2 = 15,420 - 0,02944 t \text{ (Fr. u. S., a. a. O. S. 421),}$$

$$a^2 = 15,366 - 0,02881 t \text{ (Frankenh., a. a. O. S. 195),}$$

$$a^2 = 15,332 - 0,02864 t \text{ (Brunner, a. a. O. S. 515),}$$

$$a^2 = 15,769 - 0,02865 t \text{ (Wolf, a. a. O. S. 577).}$$

2. Alkohol.

$$a^2 = 6,061 - 0,01441 t \text{ (Sondhaufs, a. a. O. S. 31),}$$

$$a^2 = 6,050 - 0,01269 t \text{ (Fr. u. S., a. a. O. S. 423),}$$

$$a^2 = 6,050 - 0,011640 t - 0,000051120 t^2 \text{ (Franken-}$$

heim, a. a. O. S. 201),

während nach Rosetti sich die Aenderung der Dichte des Wassers durch die Formel wiedergeben läßt

$$d = 0,99987 - 0,0004101 t$$

und Kopp für den Aethylalkohol in demselben Intervall die Zahlen

$$d = 0,80950 - 0,0009287 t$$

gibt.

Dafs aber die Abnahme der Steighöhe von Flüssigkeiten, die unter dem Druck ihres Dampfes erwärmt werden, für höhere Temperaturen eine weit raschere sein muß, wird auf das schlagendste durch den Versuch von Wolf nachgewiesen*), wonach bei einer Temperatur von 191° C. die Steighöhe von Aethyläther gleich 0 wird, während seine lineare Formel*) für die Abhängigkeit der Steighöhe von der Temperatur 217° C. liefern würde.

Was die von Wolf zwischen 190 und 200° beobachtete Depression der Aethersäule bei fortwährend concavem Meniskus anlangt, so scheint Drion**) die richtige Erklärung abgeben zu haben, indem er eine kleine Temperaturdifferenz der innersten Flüssigkeit und der äulseren annimmt, die bei der starken Ausdehnung der Flüssigkeit in der Nähe des kritischen Punktes wohl ausreichen kann, um die Erscheinung

*) A. a. O. S. 583.

**) Annales de chim. et de phys. 1859, tom. 56, p. 228.

zu erklären. Diese Vermuthung wird durch die Versuche von Ladenburg*) bestätigt, der keine derartige Depression bemerkt, weil den Flüssigkeiten Zeit gelassen war eine durchweg gleichmäßige Temperatur anzunehmen.

Man ersieht aus dem Gesagten, daß die Aenderung der Steighöhen mit der Temperatur durchaus noch nicht festgestellt ist, vielmehr eine Erweiterung der Temperaturgrenzen entschieden wünschenswerth erscheint.

Allein die experimentellen Schwierigkeiten, mit denen man zu kämpfen hat, und die geringe Uebereinstimmung unter den Resultaten machen die Untersuchung zu keiner angenehmen. So ist z. B. die einzig brauchbare von den bis jetzt vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der Steighöhe einer Flüssigkeit bei hohen Temperaturen und zwar schon bei solchen, die noch nicht deren Siedepunkt überschreiten, mit einem Fehler behaftet, dessen Correction die Genauigkeit der Resultate sehr illusorisch macht. Ich meine die Methode, wonach die Flüssigkeit mit eingetauchter Capillarröhre in eine starkwandige sogenannte Aufschlußröhre eingeschmolzen wird. Das störende bei dieser Methode ist die Berücksichtigung der Erhebung der Flüssigkeit in dem zwischen Capillarrohr und äußerer Wand gebildeten ringförmigen Raum. Die von Wolf**) vorgeschlagene Berichtigung der nach dieser Methode gefundenen Steighöhen ist ganz angemessen, basirt aber auf der schwerlich häufig erfüllten Voraussetzung, daß die Abnahme der Steighöhe mit wachsender Temperatur schon annähernd bekannt ist.

Einfacher und exacter ist wohl folgendes Verfahren: Zwei ungleich weite Glasröhren von den Radien r und r' seien in eine Flüssigkeit eingetaucht, die in denselben bis zu den Höhen h und h' bei einer und derselben Temperatur ansteigt; sei ferner α der Ausdehnungscoefficient des Glases und $\varphi(t)$ die specifische Cohäsion a^2 der Flüssigkeit als Function ihrer Temperatur, so hat man

*) Ber. d. chem. Ges. zu Berlin 1878, S. 818.

**) Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 102, S. 582.

$$h = \frac{\varphi(t)}{r(1 + \alpha t)} \qquad h' = \frac{\varphi(t)}{r'(1 + \alpha t)}$$

wobei das Correctionsglied der Formel

$$a^2 = rh + \frac{r^2}{3}$$

als Gröfse zweiter Ordnung vernachlässigt ist. Es ergibt sich hieraus

$$\frac{h - h'}{h'} = \frac{r' - r}{r} = \frac{1}{c}$$

d. h. das Verhältniß der Höhendifferenz zu einer der Höhen ist bei allen Temperaturen eine constante Gröfse. Hat man also bei irgend einer Temperatur die Höhendifferenz $h - h' = d$ und eine der Höhen h' gemessen, so findet man die Höhe h_t bei jeder anderen Temperatur t aus der Differenz d_t nach der Formel

$$h_t = d_t (1 + c).$$

Dieses Resultat läfst sich aber im Wesen auf den Fall übertragen, wo eine Capillarröhre in die Flüssigkeit eintaucht, die in einer etwas weiteren Röhre enthalten ist; die obige zweite Röhre ist dann ersetzt durch den ringförmigen Raum zwischen Capillarröhre und äufserer Wand.

Man hat also auch in diesem Fall nur jede Höhendifferenz mit einem ein für allemal empirisch zu bestimmenden constanten Factor zu multipliciren, um die wahre Erhebung zu erhalten.

Um nun auf die Untersuchungen selbst zu kommen, so sei zuerst über die Einrichtung des Apparates folgendes bemerkt (hierzu Tafel 1) :

In Glasröhren von 20 cm Länge und 14 mm innerem Durchmesser und 2,5 bis 3 mm Wandstärke wurden etwa 4 bis 5 cm Wasser resp. Alkohol (vom spec. Gewicht 0,8105 bei 10° C.) eingefüllt und dann mittelst zweier federnder Drahringe von der Tafel I, Figur 3 dargestellten Form die Capillarröhre im innern befestigt. Der hierzu benutzte Draht war sehr reiner Kupferdraht. Durch diese Art der Befestigung konnte die Centrirung in durchaus befriedigender Weise erreicht werden; der untere Ring ruhte auf der Ver-

jüngung der umhüllenden Röhre, so daß das Ende der Capillarröhre zwei bis drei Millimeter von deren unterem Ende entfernt war. Nun wurde die Röhre, ohne vorher zu evacuiren, zugeschmolzen, da es sich gezeigt hatte, daß die evacuirten Röhren wegen der unvermeidlichen Deformation beim Zuschmelzen nicht die nöthige Widerstandsfähigkeit hatten. Die so präparirten Röhren hatten dann als Probe im Luftbad eine Erhitzung von 200° C. und etwa halbstündiger Dauer zu bestehen; daß ein großer Theil hierbei verunglückte, ist leicht begreiflich.

Von den so präparirten Röhren kamen im Lauf der Untersuchung nur drei zur Verwendung, eine mit Alkohol und zwei mit Wasser gefüllte; dieselben werden im Folgenden mit I, II (destillirtes Wasser) und III (Alkohol) bezeichnet werden.

Betreffs der Erwärmung der Röhren schlug ich nun einen anderen Weg ein, wie der seither befolgte. Es schien mir nämlich für meinen Zweck wichtiger, wenige möglichst genaue Angaben zu erhalten, als Resultate bei sehr vielen Temperaturen zu gewinnen, die, wenn auch als Mittel von drei oder vier Ablesungen, mir doch nicht die erreichbare Genauigkeit zu haben schienen. Ich erwärmte daher die Röhren im Dampf siedender Flüssigkeiten und zwar von

Schwefelkohlenstoff (46,5° C.),

Aethylalkohol (78,2° C.),

Wasser (100° C.),

Amylalkohol (119° bis 132,5° bei verschiedener Concentration),

Terpentinöl (155,5° bis 157,5° ebenso),

Anilinöl (186,5° und 190° C.).

Von letzterem benutzte ich zwei Sorten, die verschiedene Siedepunkte hatten.

Diese Flüssigkeiten wurden in einer kupfernen Destillirblase erwärmt, die in zwei Ringen fest an einem eisernen Stativ befestigt war. Auf dem Boden des Stativs war ebenfalls unverrückbar ein Gasbrenner angebracht. In dem die Destillirblase schließenden Tubulus war mittelst eines starken

Korkpfropfes die Verjüngung eines 4 cm starken Glascyllinders befestigt, in welchem mittelst eines Drahtgestelles die zugeschmolzenen Röhren senkrecht aufgehängt werden konnten. Oben war der Cylinder geschlossen durch einen Kork, durch den ein Geißler'sches Thermometer und eine etwa 12 mm weite Glasröhre eingeführt waren. Letztere stand mittelst eines kurzen Schlauches von vulkanisirtem Kautschuk mit einem Kühlrohr in Verbindung, das schräg aufwärts an einem eigenen Stativ befestigt war.

Wurde nun die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so umströmte ihr Dampf den die Röhre umhüllenden Glascyllinder, condensirte sich dann in dem Kühlrohr und strömte sofort in die Destillirblase zurück. Durch ein an der unteren Seite des verschließenden Korkes angebrachtes Blechscheibchen war die zurückströmende Flüssigkeit genöthigt an einer bestimmten Stelle der Wand herabzurinnen, so daß eine durch etwa auftropfende Flüssigkeit erfolgende Abkühlung des Hauptrohres vermieden wurde.

Durch diese Einrichtung des Rückflusses konnte es allein gelingen, ohne Unterbrechung und ohne allzugroße Mengen von Flüssigkeit anwenden zu müssen, für die Dauer der Versuche ganz constante Temperaturen zu erzielen, wie es zur Erreichung zuverlässiger Resultate unbedingt erforderlich war. Welche Genauigkeit durch das Verfahren erreicht wurde, ist aus den Tabellen ersichtlich.

Die eigenthümliche Einrichtung, daß der ganze Apparat mit dem Stativ unverrückbar verbunden und die Communication mit dem Kühlrohr allein durch einen Gummischlauch hergestellt war, wurde durch die Nothwendigkeit bedingt, den ganzen Apparat neigen zu können, um vor jeder Ablesung eine vollständige Benetzung der Capillarröhre zu erzielen. Diese Neigung des Apparates, die um die hintere Kante des Stativbodens stattfand, wurde durch einen über mehrere Rollen gehenden Bindfaden bewirkt, dessen eines Ende am oberen Theile des Stativs befestigt war, während das andere zu dem Tisch des Kathetometers führte. Letzteres war in $1\frac{1}{2}$ bis 2 Meter Entfernung aufgestellt und durch eine mit

Fenster versehene Kiste vor Verletzungen durch die etwa stattfindenden Explosionen geschützt.

Ein Mißsstand darf hierbei nicht unerwähnt bleiben. Es war dieß der Mangel eines geeigneten Fundamentes für das Kathetometer; doch glaube ich den daraus entspringenden Fehler dadurch möglichst verringert zu haben, daß ich das Kathetometer so aufstellte, daß es nie mit dem Beobachter auf einen und denselben Balken des Fußbodens zu stehen kam. Außerdem wurde seine Stellung immer erst dann regulirt, wenn der Beobachter seinen Platz eingenommen hatte, den er dann für gewöhnlich während einer ganzen Versuchsreihe nicht zu verlassen brauchte, da auch der Gaszufluß zum Brenner von hier aus regulirt werden konnte.

Die Beobachtungen wurden nun in der Art angestellt, daß, nachdem der Apparat in Gang gesetzt und die Temperatur eine gleichmäßige geworden war*), der Apparat geneigt wurde. Vermöge der eigenen ziemlich bedeutenden Schwere kehrte er dann sofort beim Nachlassen des Zuges in die Ruhelage zurück. Alsdann wurden möglichst rasch die beiden Ablesungen des Niveaus in der weiteren Röhre (d. h. streng genommen des tiefsten Punktes der Flüssigkeitsoberfläche in derselben) und der Kuppe in der Capillarröhre gemacht. Vor jeder neuen Ablesung wurde dann erst wieder der Apparat geneigt.

Um den Fehler festzustellen, mit dem die Ablesungen der Steighöhen in Folge der Brechung durch die verschiedenen Glaswände behaftet waren, wurden eine Anzahl Vorversuche gemacht, die für denselben einen völlig verschwindenden Werth ergaben.

Auf diese Weise wurden bei jeder Temperatur zwanzig Ablesungen gemacht, mit Ausnahme von zwei Beobachtungsreihen mit Wasser, bei denen nach der sechsten Ablesung Explosionen eintraten; vor Beginn der Ablesungen, nach der fünften, zehnten, fünfzehnten und nach der letzten wurde

*) Der Apparat hatte für gewöhnlich nach zwanzig Minuten eine constante Temperatur angenommen.

vom Platze aus mittelst des Kathetometers die Temperatur des Apparates abgelesen; von diesen fünf Ablesungen wurde das Mittel genommen; differirten dieselben um mehr wie einen halben Grad, so wurde die ganze Reihe verworfen; doch ereignete sich diese Unannehmlichkeit nur dreimal.

Es muß hier noch eines Umstandes Erwähnung geschehen, der schon von Cagniard Latour*) bemerkt wurde; bei den höheren Temperaturen wird das Glas in starkem Mafß von dem Wasser angegriffen; die vom Wasser berührten Theile waren nach Beendigung der Versuche stark blind geworden, doch nicht so sehr, daß dadurch die Möglichkeit der Ablesung wäre beeinträchtigt worden. Diesem Umstande ist es auch jedenfalls zuzuschreiben, daß zwei Röhren mit Wasser explodirten, während die mit Alkohol gefüllte Röhre einen weit höheren Druck ohne Schaden aushielt. Glücklicherweise konnten bei beiden Explosionen noch Stücke der umhüllenden Röhren aufgefunden werden, so daß die später zu besprechenden Messungen noch ausgeführt werden konnten. Die Capillarröhren, welche sich im Mittelpunkt der Explosion befanden, kamen beidemal völlig unverseht davon.

In den nun folgenden Versuchsergebnissen beziehen sich die römischen Ziffern über jeder Colonne auf das zum Versuch benutzte System von Röhren (vgl. S. 123), während die arabischen Ziffern, die Nummern der einzelnen Versuchsreihen, zur leichteren Orientirung beigefügt sind.

Folgendes sind die Ergebnisse :

*) Annales de chimie et de physique, t. 21 (1822), p. 182.

I. Wasser.

Höhendifferenz bei den Temperaturen :

1° C.	46,5°	78,2°	78,2°	98,4°	99,5°	100°	119°	122°	129,5°	155,5°	186,5°	190°
I. 1.	I. 3.	I. 5.	II. 19.	I. 7.	II. 12.	II. 18.	II. 14.	II. 15.	I. 9.	II. 21.	I. 11.	II. 23.
49,9	46,4	43,4	40,9	41,0	39,1	38,6	37,8	36,7	36,1	32,8	31,4	30,4
49,7	46,3	43,5	40,9	40,9	39,0	38,6	37,8	36,7	36,1	32,8	31,8	30,3
49,8	46,2	43,5	40,9	40,9	39,0	38,6	38,0	36,7	36,0	32,8	31,6	30,3
49,8	46,2	43,3	40,8	40,8	39,0	38,7	38,1	36,7	36,0	32,8	31,4	30,4
49,7	46,3	43,3	40,8	41,0	39,1	38,6	37,9	36,8	36,0	32,8	31,2	30,3
49,7	46,3	43,5	40,8	41,0	39,0	38,7	37,8	36,7	36,0	33,1	31,4	30,4
49,9	46,3	43,3	40,8	41,0	39,1	38,7	37,9	36,6	36,0	33,1	31,4	30,4
49,8	46,2	43,4	40,8	41,0	39,1	38,6	37,9	36,7	36,0	33,1	31,4	30,4
49,8	46,3	43,4	40,8	41,0	39,1	38,5	37,9	36,8	36,0	33,1	31,4	30,4
50,0	46,3	43,3	40,8	41,0	39,1	38,5	38,0	36,8	36,0	33,0	31,4	30,4
50,0	46,5	43,3	40,8	41,1	39,0	38,5	38,0	36,7	36,0	33,0	31,4	30,4
50,0	46,4	43,3	40,7	41,1	39,0	38,6	38,0	36,7	36,0	33,0	31,4	30,4
50,0	46,4	43,2	40,7	41,0	39,0	38,5	38,0	36,6	36,0	33,0	31,4	30,4
50,0	46,4	43,3	40,8	41,0	39,0	38,5	38,2	36,6	36,0	33,0	31,4	30,4
50,1	46,4	43,2	40,8	40,9	39,1	38,5	38,2	36,6	36,0	33,0	31,4	30,4
50,0	46,4	43,3	40,7	40,9	39,0	38,5	37,9	36,8	36,0	33,0	31,4	30,4
49,8	46,3	43,3	40,7	40,8	39,0	38,4	37,9	36,7	36,0	33,0	31,4	30,4
49,9	46,4	43,3	40,7	40,8	39,0	38,5	38,1	36,7	36,0	33,0	31,4	30,4
49,9	46,5	43,3	40,8	40,7	39,0	38,5	38,1	36,7	36,0	33,0	31,4	30,4
50,0	46,3	43,3	40,8	40,8	39,1	38,5	38,0	36,7	36,0	33,0	31,4	30,4

2. Alkohol.

Höhendifferenz bei den Temperaturen :

1°	46,5°	78,2°	78,2°	98,4°	98,7°	119°	122,5°	130,5°	157,2°	190°
III. 2.	III. 4.	III. 6.	III. 20.	III. 8.	III. 13.	III. 10.	III. 16.	III. 17.	III. 22.	III. 24.
50,8	45,6	41,3	40,9	37,7	37,7	34,2	33,6	32,1	25,5	17,3
50,8	45,7	41,6	40,9	37,7	37,8	34,2	33,5	32,1	25,4	17,3
50,7	45,6	41,5	40,9	37,7	37,7	34,3	33,6	32,1	25,5	17,3
50,8	45,5	41,4	40,9	37,7	37,7	34,4	33,6	32,1	25,6	17,3
50,5	45,5	41,4	41,0	37,7	37,6	34,3	33,7	32,1	25,5	17,4
50,6	45,5	41,4	40,9	37,7	37,7	34,2	33,5	32,1	25,6	17,4
50,5	45,5	41,3	41,0	37,7	37,6	34,3	33,5	32,0	25,5	17,3
50,8	45,5	41,4	40,9	37,8	37,8	34,2	33,5	32,0	25,4	17,4
50,8	45,6	41,4	41,0	37,7	37,6	34,2	33,6	32,0	25,6	17,3
50,8	45,5	41,4	41,0	37,7	37,5	34,2	33,6	32,0	25,5	17,8
50,8	45,6	41,3	40,9	37,7	37,6	34,2	33,5	32,0	25,5	17,4
50,8	45,6	41,4	40,9	37,7	37,7	34,2	33,5	32,1	25,5	17,2
50,8	45,5	41,3	40,9	37,7	37,7	34,2	33,5	32,0	25,4	17,3
50,7	45,6	41,3	40,9	37,7	37,6	34,2	33,6	32,0	25,4	17,3
50,4	45,5	41,3	40,9	37,7	37,7	34,2	33,5	32,0	25,5	17,3
50,7	45,5	41,4	40,9	37,7	37,6	34,2	33,5	32,1	25,4	17,3
50,9	45,6	41,3	41,0	37,7	37,5	34,2	33,6	32,1	25,5	17,3
50,7	45,6	41,4	40,9	37,7	37,7	34,2	33,6	32,1	25,5	17,2
50,6	45,5	41,4	40,9	37,7	37,6	34,3	33,6	32,1	25,5	17,3

Die Temperaturen von 119° bis 130° wurden erzielt durch Amylalkohol von verschiedener Concentration; die zwischen 155,5° und 157° durch Terpentinöl; die Temperaturen von 186,5° und 190° lieferten zwei verschiedene Sorten Anilinöl; die constante Temperatur von 1° wurde dadurch erhalten, daß ein Strom kalten Wassers durch den Apparat geleitet wurde.

Als Mittel aus sämtlichen Beobachtungen ergaben sich folgende zusammengehörige Temperaturen und Höhendifferenzen :

1. *Wasser.*

Temp.	Höhendiff.	wahrscheinl. Fehler	Röhren- Nr.	Versuchs- Nr.
1°	49,89	0,018	I.	1.
46,5	46,34	0,014	I.	3.
78,2	43,34	0,013	I.	5.
78,2	40,80	0,008	II.	19.
98,4	40,94	0,015	I.	7.
99,5	39,05	0,004	II.	12.
100	38,55	0,012	II.	18.
119	37,97	0,018	I.	9.
122,5	36,70	0,007	II.	14.
129,5	35,89	0,016	II.	15.
155,5	32,96	0,017	II.	21.
186,5	31,48	0,059	I.	11.
190	30,35	0,016	II.	23.

2. *Alkohol.*

Temp.	Höhendiff.	wahrscheinl. Fehler	Röhren- Nr.	Versuchs- Nr.
1	50,69	0,020	III.	2.
46,5	45,56	0,010	III.	4.
78,2	41,38	0,013	III.	6.
78,2	40,93	0,004	III.	20.
98,4	37,70	0,005	III.	8.
98,7	37,65	0,010	III.	13.
119	34,23	0,005	III.	10.
122,5	33,55	0,010	III.	16.
130,5	32,05	0,007	III.	17.
157,3	25,49	0,008	III.	22.
190	17,31	0,006	III.	24.

Zur Ermittlung der wahren Steighöhe nach der S. 122 besprochenen Methode mußte nun noch die Erhebung der Flüssigkeit in dem ringförmigen Raum über das äußere Niveau für die drei angewandten Röhren bei je einer Temperatur gemessen werden.

Zu diesem Zweck wurde von jeder Röhre ein Stück mit darin befestigter Capillarröhre in eine Glasschale mit Flüssigkeit getaucht (I und II in destillirtes Wasser, III in Alkohol vom specifischen Gewicht 0,8105) und die Steighöhe im weiteren Rohr direct gemessen. Hierbei war die flache oben abgeschliffene Glasschale über den Rand mit Flüssigkeit gefüllt, so daß ihr Niveau vor einem hellen Hintergrund sich als ganz scharfe Linie abgrenzte. Durch jedesmaliges tieferes Eintauchen und Wiederherausziehen wurde eine völlige Benetzung erzielt und dann erst die Ablesung vorgenommen; so erhielt ich bei 16° Cels. folgende Resultate :

H ö h e n.		
I. (Wasser)	II. (Wasser)	III. (Alkohol)
3,4	4,0	1,7
3,4	4,0	1,7
3,4	4,0	1,7
3,4	4,0	1,7
3,4	4,0	1,7

woraus sich ergibt :

$$\text{I. } 3,40$$

$$\text{II. } 4,00$$

$$\text{III. } 1,70$$

Nach S. 122 hat man demnach für System I.

$$d_{16} = 48,720,$$

wie man aus d_1 und $d_{46,5}$ S. 129 durch Interpolation findet; ferner ist

$$h'_{16} = 3,40,$$

folglich

$$c = 0,069,$$

für System II.

$$d_{16} = 45,86^*)$$

$$h'_{16} = 4,00,$$

folglich

$$c = 0,087,$$

für System III.

$$d_{16} = 49,00$$

durch Interpolation wie bei I; ferner

$$h'_{16} = 1,70,$$

folglich

$$c = 0,035.$$

Hiernach erhält man nun als wahre Steighöhen der Flüssigkeiten :

1. *Wasser.*

Temp.	Steighöhe	wahrscheinl. Fehler	Röhren- Nr.	Versuchs- Nr.
1°	53,34	0,019	I.	1.
46,5	49,55	0,015	I.	3.
78,2	46,33	0,014	I.	5.
78,2	44,34	0,008	II.	19.
98,4	43,78	0,016	I.	7.
99,5	42,43	0,004	II.	12.
100	41,90	0,013	II.	18.
119	40,60	0,019	I.	9.
122,5	39,88	0,007	II.	14.
129,5	38,93	0,017	II.	15.
155,5	35,82	0,018	II.	21.
168,5	33,66	0,063	I.	11.
190,5	32,98	0,017	II.	23.

*) Die Berechnung von d_{16} geschah in diesem Falle durch die Proportion

$$\frac{d_{18}}{d_{78}} \text{ (I)} = \frac{d_{16}}{d_{78}} \text{ (II)}.$$

Die Zulässigkeit dieser Methode ergibt sich direct aus der Darstellung S. 122.

2. *Alkohol.*

Temp.	Steighöhe	wahrscheinl. Fehler	Röhren- Nr.	Versuchs- Nr.
1	52,42	0,021	III.	2.
46,5	47,15	0,008	III.	4.
78,2	42,82	0,013	III.	6.
78,2	42,36	0,004	III.	20.
98,4	39,02	0,005	III.	8.
98,7	38,97	0,010	III.	13.
119	35,43	0,005	III.	10.
122,5	34,73	0,010	III.	16.
130,5	33,18	0,007	III.	17.
157,3	26,38	0,008	III.	22.
190	17,92	0,006	III.	24.

Nun blieb als letzte Messung noch die Bestimmung der Durchmesser der capillaren Röhren der drei Systeme übrig. Hierzu benutzte ich eine Theilmaschine, die mittelst des Nonius am getheilten Schraubenkopf 0,001 der Höhe eines Schraubenganges direct abzulesen gestattete. Die Höhe eines Schraubenganges wurde zu 0,9091 mm bestimmt.

Von jeder Röhre wurden nun innerhalb des Intervalles, in dem sich die Flüssigkeitssäule zwischen den Temperaturen 0° bis 190° bewegt hatte, fünf Querschnitte durch je drei Messungen untersucht und von diesen 15 Angaben das Mittel genommen.

So erhielt ich bei 15° C. folgende auf Millimeter reducirte Angaben :

- I. $r = 0,292$
- II. $r = 0,304$
- III. $r = 0,120$.

Unter Berücksichtigung des Ausdehnungcoëfficienten des Glases ($\alpha = 0,000008$) wurde nun nach der Formel

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

folgende Tabelle der specifischen Cohäsion berechnet.

1. *Wasser.*

Temp.	a ²	wahrscheinl. Fehler	Versuchs- Nr.
1°	15,599	0,054	1.
46,5	14,496	0,050	3.
78,2	13,558	0,047	5.
78,2	13,509	0,067	19.
98,4	12,815	0,044	7.
99,5	12,993	0,064	12.
100	12,772	0,063	18.
119	11,888	0,041	9.
122,5	12,152	0,040	14.
129,5	11,872	0,039	15.
155,5	10,929	0,054	21.
186,5	9,866	0,038	11.
190	9,643	0,033	23.

2. *Alkohol.*

Temp.	a ²	wahrscheinl. Fehler	Versuchs- Nr.
1	6,290	0,048	2.
46,5	5,659	0,042	4.
78,2	5,139	0,039	6.
78,2	5,083	0,038	20.
98,4	4,687	0,035	8.
98,7	4,681	0,032	13.
119	4,256	0,032	10.
122,5	4,172	0,030	16.
130,5	3,986	0,029	17.
157,3	3,171	0,024	22.
190	2,157	0,016	24.

Die Berechnung dieser Tabellen aus der Formel S. 132 involviret die Voraussetzung, daß der Randwinkel sich nicht mit der Temperatur ändert. Daß dies in der That der Fall sein sollte, ist sehr wenig wahrscheinlich und wird in der That durch die Versuche von Quincke widerlegt. So lange aber das Gesetz der Aenderung nicht bekannt ist, muß man sich wohl mit obiger Annahme begnügen.

Es wurde nun weiterhin der Versuch gemacht, aus diesen Angaben eine empirische Formel für die Abhängigkeit der Größe a² von der Temperatur aufzustellen.

In Ermangelung irgend eines sicheren Anhaltspunktes für die Form der zu wählenden Gleichung, schien es am

zweckmäßigsten, die gewöhnliche Darstellung nach steigenden Potenzen der Temperatur t zu wählen.

Die erhaltenen Resultate mögen zuerst für Wasser mitgeteilt werden.

Eine vorläufige Untersuchung der Zahlen S. 133 ergibt eine so bedeutende Abweichung des Werthes a^2 für 119^0 von den übrigen, wie Tafel 2 erkennen läßt*), daß es entschieden angezeigt erscheint, diesen Werth unberücksichtigt zu lassen. Geschieht dies, so erhält man aus den übrigen nach der Methode der kleinsten Quadrate die kubische Formel

$$a^2 = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 \dots\dots\dots 1a$$

$$A = 15,6305,$$

$$B = -0,0224197, \quad \text{lg. } 0,3506304 - 2,$$

$$C = -0,000062721, \quad \text{lg. } 0,7974164 - 5,$$

$$D = 0,00000084773, \quad 0,9282597 - 8,$$

oder die quadratische

$$a^2 = A + Bt + Ct^2 \dots\dots\dots 1b$$

$$A = 15,6473 \pm 0,0365,$$

$$B = -0,0242333 \pm 0,0007177,$$

$$C = -0,000037863 \pm 0,000003353,$$

$$\text{lg. } A = 1,1944383,$$

$$\text{lg. } B = 0,3844124 - 2,$$

$$\text{lg. } C = 0,5782180 - 5.$$

Da sich nun ergab, daß die Differenzen der beobachteten Werthe von a^2 von den aus diesen Gleichungen berechneten, für die quadratische Formel 1b geringer ausfallen, wie für die kubische 1a, während die Vorzeichen durchweg dieselben sind, so durfte der quadratischen Formel der Vorzug gegeben werden**).

In folgender Tabelle (S. 135) sind für dieselbe die be-

*) Auf Tafel 2 stellen die ausgezogenen Curven die Abhängigkeit der specifischen Cohäsion a^2 als Ordinaten von der Temperatur t als Abscissen dar, während die punktirten Linien sich auf die Oberflächenspannung α beziehen. Die schwarzen Curven gelten für Wasser, die rothen für Alkohol.

***) Zum Beleg diene folgende Zusammenstellung :

rechneten, beobachteten Werthe und die Differenzen zusammengestellt :

Temp.	a ² beobachtet	a ² berechnet	Differenz	wahrscheinl. Fehler
1	15,599	15,623	+ 0,024	0,054
46,5	14,496	14,439	- 0,057	0,050
78,2	13,558	13,521	- 0,037	0,047
78,2	13,509	13,521	+ 0,012	0,067
98,4	12,815	12,896	+ 0,081	0,044
99,5	12,933	12,861	- 0,072	0,064
100	12,772	12,845	+ 0,074	0,063
122,5	12,159	12,110	- 0,049	0,041
129,5	11,872	11,874	+ 0,002	0,040
155,5	10,929	10,963	+ 0,034	0,039
186,5	9,866	9,811	- 0,055	0,038
190	9,643	9,676	+ 0,033	0,033

Hieraus ergibt sich der in der Anmerkung angeführte wahrscheinliche Fehler eines aus der Formel 1 b berechneten Werthes a²:

$$\pm 0,0391.$$

Dafs die Uebereinstimmung eine befriedigende ist, bestatigt ein Blick auf Tafel 2.

Temp.	a ² beobachtet	a ² ber. aus 1 a	Diff. mal 10 ³	a ² ber. aus 1 b	Diff. mal 10 ³
1	15,599	15,608	+ 9	15,623	+ 24
46,5	14,496	14,461	- 35	14,438	- 57
78,2	13,558	13,512	- 47	13,521	- 37
78,2	13,509	13,512	+ 2	13,521	+ 12
98,4	12,815	12,898	+ 81	12,896	+ 81
99,5	12,933	12,862	- 71	12,861	- 72
100	12,772	12,846	+ 74	12,845	+ 74
122,5	12,159	12,099	- 61	12,111	- 49
129,5	11,872	11,859	- 13	11,874	+ 21
155,5	10,929	10,946	+ 17	10,963	+ 34
186,5	9,866	9,818	- 48	9,811	- 55
190	9,643	9,688	+ 45	9,676	+ 33

Hieraus findet man als wahrscheinlichen Fehler von a²

$$\pm 0,0408 \text{ (fur Formel 1 a),}$$

$$\pm 0,0391 \text{ (fur Formel 1 b).}$$

Ungemein viel wichtiger, wie die specifische Cohäsion a^2 , würde die Abhängigkeit der Gröfse α_{12} von der Temperatur sein, die die Oberflächenspannung zwischen den sich berührenden Flüssigkeiten 1 und 2 misst. Allein wie schon oben (S. 119) gezeigt wurde, wird bei der hier befolgten Methode durchaus nicht die Oberflächenspannung zwischen denselben Flüssigkeiten gemessen. Gleichwohl erscheint es mir unerläßlich, auch den Verlauf von α in Betracht zu ziehen und mag also nur ausdrücklich betont werden, daß die hier gegebenen Constanten sich nur auf Wasser (resp. Alkohol) umgeben vom eigenen Dampf bei der jedesmaligen Temperatur beziehen, und die Werthe α_{12} bei verschiedenen Temperaturen eine durchaus verschiedene Bedeutung haben.

Es bedarf wohl kaum einer Erwähnung, wesshalb zur Darstellung der Abhängigkeit der Capillarkräfte von der Temperatur nur die Gröfse α maßgebend sein kann; der Grund liegt einfach darin, daß a^2 nicht nur Function der mit der Temperatur variablen Molekularkräfte, sondern auch des gleichzeitig sich ändernden specifischen Gewichts der Flüssigkeit ist, während in α dieser letztere fremde Einfluß eliminirt ist*).

Allein gerade die Darstellung von α ist auf directem Weg unmöglich, weil die Aenderung der Dichte einer unter dem Drucke des eigenen Dampfes stehenden Flüssigkeit bis jetzt noch nicht untersucht worden ist**).

Um trotzdem eine angenäherte Vorstellung von dem Verlauf der Abhängigkeit der Gröfse α von der Temperatur t zu erhalten, habe ich einen Weg eingeschlagen, der, wie ich ausdrücklich betonen muß, keine Garantie für vollständige Richtigkeit des Resultates bietet. Ich benutzte nämlich die

*) Letzterer Umstand springt sofort in die Augen, wenn man sich der physikalischen Erklärung von α als das Gewicht der von der Einheit der Contactlinie gehobenen Flüssigkeit erinnert.

***) Der Aethyläther macht hiervon eine Ausnahme; er ist unter den fraglichen Verhältnissen untersucht von M. Avenarius, Bul. de l'acad. des sciences de St. Pétersbourg 1878, t. 24, p. 525.

von Hirn *) gegebenen Zahlen für die Wasservolumina bei den Temperaturen

$$0^{\circ} \quad 100^{\circ} \quad 120^{\circ} \quad 140^{\circ} \quad 160^{\circ} \quad 180^{\circ} \quad 200$$

unter einem Druck von 11,26 m Quecksilber. Hierzu kam noch die Erwägung, daß die Curve der α mit der Curve der a^2 den Schnittpunkt in der Temperaturachse gemein haben muß, da für eine gewisse Temperatur, den absoluten Siedepunkt nach Mendelejeff, oder die kritische Temperatur der Flüssigkeit nach Andrews, nicht nur a^2 , sondern auch α verschwinden muß**).

Für diese Temperatur findet man aus Formel 1 b, indem man $a^2 = 0$ setzt,

$$T = 398 \pm 6 \text{ ***}).$$

Unter Benutzung dieser Angabe erhält man für α nach der Methode der kleinsten Quadrate die Formel

$$\begin{aligned} \alpha &= A + Bt + Ct^2 \\ A &= 7,887 & B &= -0,017874 \\ C &= -0,000004752. \end{aligned}$$

*) Hirn, Ann. de chim. et de phys. Ser. 4, t. 10.

***) Das Verschwinden von a^2 bei einer bestimmten Temperatur wurde zuerst von Frankenheim (Journ. für prakt. Chemie Bd. 23, S. 435) vermuthet und mit den Versuchen von Cagniard Latour in Verbindung gesetzt; eine eingehendere Betrachtung widmete Mendelejeff (Ann. der Phys. u. Chem. Bd. 141 (1870), S. 620 ff.) dem Gegenstand. Er scheint jedoch die erwähnte Stelle bei Frankenheim nicht gekannt zu haben.

****) Zur Vergleichung mag hier Folgendes Platz finden: Cagniard Latour hat eine directe Bestimmung des absoluten Siedepunkts vorgenommen und giebt als Resultat die Temperatur „du zinc fondant“, d. i. 423° C. an (Ann. de chim. etc. t. 21, p. 182). Auffallend ist übrigens die viel höhere Zahl 706° C., die aus der Regnault'schen Formel für innere Verdampfungswärme hervorgeht (Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl. S. 267); was die Grenze ± 6 anlangt, so wurde diese aus den wahrscheinlichen Fehlern $\rho \sigma \tau$ der Constanten von 1 b, S. 134, nach einem nicht ganz exacten Verfahren bestimmt, von dem ich übrigens glaube, daß es in diesem Fall ein hinreichend genaues Resultat liefert, nämlich nach der Formel

$$F(a^2) = \sqrt{\rho^2 + (\sigma t)^2 + (\tau t^2)^2} = 0,3190$$

für $t = 398^{\circ}$ C. (Vg. Dienger, Methode der kleinsten Quadrate § 6, S. 46).

Hieraus, sowie aus Tafel 2 ist ersichtlich, daß die Aenderung der Oberflächenspannung α fast proportional der Temperaturzunahme erfolgt. Will man sich daher mit der linearen Form begnügen, so hat man zu setzen

$$\alpha = 7,733 - 0,019880 t$$

oder

$$\alpha = 0,019880 (T - t),$$

wo für T der oben gefundene Werth 398⁰ zu setzen ist.

Um für den Alkohol dieselbe Rechnung durchzuführen, können sämtliche Beobachtungen benutzt werden. Man findet nach der Methode der kleinsten Quadrate für die spezifische Cohäsion a^2 die quadratische Formel

$$a^2 = A + Bt + Ct^2 \dots \dots \dots 2,$$

$$A = 6,279 \pm 0,022,$$

$$B = -0,009859 \pm 0,000444,$$

$$C = -0,000061939 \pm 0,000002084,$$

$$\lg. A = 0,7978995,$$

$$\lg. B = 0,9938563 - 3,$$

$$\lg. C = 0,7919641 - 5.$$

Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der beobachteten und der mit Hülfe der Formel 2 berechneten Werthe von a^2 nebst den Differenzen.

Temp.	a^2 beobachtet	a^2 berechnet	Differenz	wahrscheinl. Fehler
1 ⁰	6,290	6,269	- 0,021	0,048
46,5	5,659	5,627	- 0,032	0,043
78,2	5,139	5,129	- 0,010	0,039
78,2	5,083	4,709	+ 0,046	0,038
98,4	4,687	4,709	+ 0,022	0,035
98,7	4,681	4,702	+ 0,021	0,035
119	4,256	4,229	- 0,028	0,032
122,5	4,172	4,142	- 0,030	0,031
130,5	3,986	3,938	- 0,048	0,030
157,5	3,171	3,196	+ 0,025	0,024
190	2,157	2,170	+ 0,013	0,016

Es ergibt sich hieraus als wahrscheinlicher Fehler von a^2
 $\pm 0,0231$.

Um die Oberflächenspannung α darzustellen als Function

der Temperatur, wurde ein ähnliches Verfahren eingeschlagen, wie oben, man hat nämlich vor allem für

$$t = 0 \qquad \alpha = 2,575,$$

ferner ergibt sich aus der Gleichung $a^2 = 0$ als absolute Siedetemperatur des Alkohol

$$t = 248 \pm 3,7$$

und zwar verdient dieser Werth ein ungemein größeres Vertrauen, wie der für Wasser gefundene, da die Versuche viel näher an fragliche Temperatur heranreichen *). Man hat also weiter für

$$t = 249 \qquad \alpha = 0.$$

Außerdem sind durch die Untersuchungen von Amagat **) die Compressionscoefficienten des Alkohols für zwei Temperaturen bestimmt, nämlich bei

$$14^{\circ} \text{ C.} \quad 0,000101$$

$$99,4^{\circ} \text{ C.} \quad 0,000202.$$

Unter Benutzung dieser Constanten und der von Hirn ***) gegebenen Zahlen für die Ausdehnung des Alkohols unter constantem Druck findet man als Dichtigkeit des Alkohols bei diesen beiden Temperaturen unter dem Druck des eigenen Dampfes

$$14^{\circ} \quad 0,807450$$

$$99,4^{\circ} \quad 0,725976.$$

Hieraus ergeben sich die zwei weiteren Werthe von α

$$14^{\circ} \quad \alpha = 2,472$$

$$99,4^{\circ} \quad \alpha = 1,700.$$

Aus diesen vier Werthen von α bei den Temperaturen 0° , 14° , $99,4^{\circ}$, 249° ist folgende Formel für α berechnet :

*) Cagniard Latour (a. a. O. S. 181) fand direct die fast gleiche Zahl $258,5^{\circ} \text{ C.}$ — Die Regnault'schen Beobachtungen über innere Verdampfungswärme des Alkohols gestatten nicht einen Schluß auf die absolute Siedetemperatur zu ziehen (Zeuner, a. a. O. S. 268). Nur soviel läßt eine graphische Darstellung der in Tabelle 3 b des Werkes gegebenen Zahlen erkennen, daß derselbe weit höher zu liegen käme, wie die Erfahrung lehrt.

**) Amagat, Ann. de chim. et de phys. 1877, p. 534.

***) Hirn, a. a. O.

$$\alpha = A + Bt + Ct^2$$

$$A = 2,579 \qquad B = -0,007798$$

$$C = -0,000010279.$$

Will man sich mit einer linearen Formel begnügen, so hat man zu setzen

$$\alpha = 2,628 - 0,010389 t.$$

Allein hier sowohl, wie beim Wasser halte ich es entschieden für unzulässig einer der beiden Formeln den Vorzug zu geben; erst durch eingehendere Untersuchungen über die Dichtigkeit von Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen unter dem Druck des eigenen Dampfes könnte dazu die Berechtigung verliehen werden.

2. Die Capillaritätsconstanten von Gemischen aus Wasser und Alkohol.

Ueber die Capillarität von Flüssigkeitsgemischen liegen so gut wie keine Untersuchungen vor, wiewohl mehrfach und neuerdings wieder auf den Einfluß hingewiesen wurde, den die Capillarität auf Aräometermessungen hat*) und in jüngster Zeit ist gerade für Weingeist das Gewicht der Tropfen zur Bestimmung des Procentgehaltes an Alkohol in Vorschlag gebracht worden.

Dafs zur Beurtheilung dieser Fragen eine genauere Kenntnifs der Capillaritätsconstanten von Wasser-Alkohol-Gemischen nothwendig wird, liegt auf der Hand.

Allein wenn man sich in der Literatur umblickt, so findet man merkwürdigerweise nur die Beobachtungen von Gay-Lussac, die Poisson in seiner „nouvelle théorie de l'action capillaire“ mittheilt, und ferner eine Reihe von Angaben in der bekannten Arbeit von Poiseuille über den Ausfluß von Flüssigkeiten aus capillaren Röhren**).

*) Langberg, Pogg. Ann. Bd. 16, S. 299.

***) Poisson, a. a. O. S. 294 ff. — Poiseuille, Ann. der Ph. u. Ch. Bd. 58, S. 437.

Diese Gleichgültigkeit ist um so auffallender, als Poisson's Formel mit den Angaben von Gay-Lussac durchaus nicht übereinstimmt, und ferner weil Poiseuille's Arbeit einen Zusammenhang zwischen der Contraction eines Gemisches von Wasser und Alkohol und der specifischen Cohäsion vermuthen läßt.

Um diese Frage zu erledigen unternahm ich die folgenden Untersuchungen, allein man wird finden, daß die Resultate nicht in der gewünschten Weise ausfielen, indem die Beobachtungsfehler vielfach eine unliebsame GröÙe erreichen. Gleichwohl glaube ich die Resultate veröffentlichen zu sollen, da alles gethan wurde um möglichst genaue Resultate zu erhalten und die Ergebnisse immerhin von einigem Interesse sein werden.

Vor allem möge das Wichtigste über die Art und Weise, wie die Versuche angestellt wurden, mitgetheilt werden.

Das Gemisch von Alkohol und Wasser, dessen Zusammensetzung jedesmal mit einem Alkoholometer nach Tralles und einem Aräometer für specifisches Gewicht bestimmt und auf 0° reducirt wurde, befand sich in einem Glasgefäß mit gut eben geschliffenem Rand (vgl. Tafel 3) und zwar war das Gefäß so hoch gefüllt, daß die Flüssigkeitsoberfläche etwa 2 mm über den oberen Rand hervorragte, gerade wie bei den S. 130 beschriebenen Versuchen. Der Vorzug dieser Methode liegt in der außerordentlich großen Schärfe der Ablesung, die dieses Arrangement gestattet.

Seitlich tauchte in die Flüssigkeit ein Thermometer herab, um die jedesmalige Temperatur des Gemisches in bestimmten Zwischenräumen bequem ablesen zu können.

In der Mitte wurde das Capillarrohr befestigt und zwar in folgender Weise : über dem Gefäß war an einem Stativ eine leicht bewegliche Rolle angebracht und darüber eine seidene Schnur geschlungen, deren eines Ende nach dem Tisch des Kathetometers ging in ganz ähnlicher Weise, wie S. 125 beschrieben wurde, während am anderen Ende senkrecht über dem Gefäß mit Flüssigkeit eine Klemme von Messingdraht befestigt war. In diese Klemme konnte nun

jede von den 6 Röhren eingehängt werden, mit denen experimentirt wurde und die im Folgenden mit I bis VI bezeichnet sind. Jede Röhre trug aufer dieser ihrer Nummer eine mit dem Diamant eingeritzte Marke; das Material war bei allen die nämliche Sorte Manganglas.

Auf diese Weise war es ermöglicht eine in der Klemme befestigte Röhre, die vorher mit Salpetersäure gewaschen, mit destillirtem Wasser, Alkohol und Aether ausgespült war und schliesslich über einer Flamme getrocknet worden war, vom Kathetometer aus bis über die Marke in die Flüssigkeit einzutauchen; alsdann wurde unter Vermeidung jeder Erschütterung die Röhre soweit emporgezogen, daß sich die Kuppe gerade an der Marke befand, und nun das Niveau der Flüssigkeit und die Kuppenhöhe abgelesen.

In dieser Weise wurden mit allen sechs Röhren je fünf Ableesungen immer nach vorherigem Eintauchen in einer und derselben Mischung gemacht, und nach der fünften Ableesung die Temperatur notirt und schliesslich von den so erhaltenen sieben Temperaturen das Mittel genommen.

Im Ganzen kamen zwölf Gemische zur Verwendung, die zwischen Alkohol von 99,5 Volumprocenten und destillirtem Wasser schwanken.

Ueber das Kathetometer gilt das S. 125 gesagte. Was die Temperatur während einer Versuchsreihe anlangt, so war dieselbe so constant, daß keine Differenzen vorkamen, die 1° überstiegen.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

Steighöhen eines Gemisches von ... Procent Tr.													
Proc.	99,5	89,4	75,9	59,5	48,3	38,9	29,0	21,5	19,5	17,2	9	0	Proc.
Temp.	19 ^o	19 ^o	18,5 ^o	15,5 ^o	14,5 ^o	14 ^o	14,6 ^o	15 ^o	15 ^o	14 ^o	14 ^o	15 ^o	Temp.
I.	3,1	3,2	3,2	3,4	3,4	3,7	4,1	4,6	4,8	5,0	6,1	8,6	I.
	3,0	3,1	3,2	3,4	3,4	3,7	4,2	4,6	4,7	4,9	6,1	8,4	
	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,6	4,0	4,6	4,7	4,9	6,0	8,5	
	3,1	3,2	3,1	3,4	3,5	3,6	4,1	4,6	4,7	5,1	6,1	8,4	
	2,9	3,1	3,2	3,3	3,6	3,7	4,2	4,5	4,8	5,0	6,0	8,5	
II.	5,2	5,2	5,2	5,4	5,6	6,1	6,6	7,6	7,9	8,0	9,7	13,3	II.
	5,0	5,3	5,3	5,4	5,7	6,0	6,8	7,5	7,9	8,0	9,7	13,4	
	5,2	5,3	5,2	5,5	5,7	6,0	6,8	7,5	7,8	8,1	9,7	13,4	
	5,1	5,1	5,3	5,4	5,7	6,1	6,8	7,5	7,8	8,1	9,7	13,5	
	5,1	5,2	5,2	5,4	5,7	6,1	6,7	7,5	7,8	8,1	9,8	13,4	
III.	6,1	6,2	6,5	6,5	6,6	7,1	7,9	9,1	9,1	9,5	11,4	15,7	III.
	6,0	6,2	6,1	6,4	6,6	7,1	8,0	8,8	9,2	9,5	11,6	15,8	
	6,1	6,1	6,4	6,6	6,7	7,1	8,0	8,9	9,2	9,5	11,5	15,8	
	6,0	6,1	6,4	6,6	6,7	7,1	8,0	8,9	9,2	9,5	11,5	15,7	
	6,1	6,3	6,1	6,6	6,7	7,2	8,0	9,0	9,2	9,6	11,5	15,7	
IV.	7,3	7,5	7,6	7,7	8,0	8,5	9,6	10,7	11,0	11,4	13,7	18,8	IV.
	7,2	7,5	7,6	7,7	8,1	8,7	9,5	10,7	11,0	11,5	13,8	18,7	
	7,0	7,4	7,5	7,9	8,0	8,6	9,5	10,7	11,0	11,4	13,8	18,8	
	7,2	7,4	7,7	7,8	8,1	8,4	9,7	10,5	11,1	11,5	13,8	18,8	
	7,3	7,4	7,6	7,7	8,0	8,6	9,5	10,8	11,0	11,5	13,7	18,9	
V.	8,8	9,0	9,0	9,4	9,7	10,3	11,5	12,9	13,2	13,6	16,4	22,3	V.
	8,6	8,8	9,1	9,3	9,8	10,4	11,6	12,7	13,3	13,8	16,4	22,4	
	8,8	9,0	9,1	9,5	9,7	10,3	11,4	12,9	13,3	13,8	16,5	22,4	
	8,8	8,9	9,2	9,5	9,7	10,3	11,5	12,8	13,2	13,8	16,5	22,4	
	8,6	8,8	9,1	9,6	9,7	10,3	11,4	12,8	13,3	13,8	16,5	22,5	
VI.	18,1	18,8	19,1	19,8	20,3	20,7	24,0	26,6	27,4	28,6	34,3	46,8	VI.
	18,1	18,7	19,2	19,8	20,3	20,6	24,1	26,6	27,7	28,6	34,3	46,9	
	18,1	19,0	19,2	19,8	20,3	20,6	24,1	26,7	27,5	28,5	34,4	47,0	
	18,1	18,7	19,3	19,8	20,4	20,6	24,1	26,7	27,3	28,7	34,5	46,9	
	18,3	18,9	19,2	19,8	20,4	20,5	24,0	26,8	27,4	28,7	34,5	46,9	

Die folgenden Tabellen enthalten die aus je 5, mit einer und derselben Röhre in derselben Flüssigkeit gemachten Ablesungen, berechneten Mitteln nebst den wahrscheinlichen Fehlern :

Röhren-Nr.	99,5 Proc.		89,4 Proc.		75,9 Proc.		59,5 Proc.		48,3 Proc.		38,9 Proc.	
	Höhe	w. Fehler	Höhe	w. Fehler	Höhe	w. Fehler	Höhe	w. Fehler	Höhe	w. Fehler	Höhe	w. Fehler
	190		190		18,50		15,50		14,50		14,00	
I.	3,01	0,02	3,11	0,02	3,17	0,01	3,35	0,02	3,46	0,02	3,66	0,02
II.	5,14	0,02	5,23	0,02	5,23	0,02	5,45	0,01	5,67	0,02	6,05	0,02
III.	6,06	0,02	6,17	0,02	6,31	0,05	6,54	0,02	6,66	0,01	7,14	0,01
IV.	7,21	0,03	7,46	0,03	7,61	0,01	7,78	0,02	8,03	0,01	8,57	0,02
V.	8,72	0,03	8,92	0,03	9,11	0,02	9,45	0,03	9,72	0,02	10,38	0,01
VI.	18,15	0,02	18,86	0,04	19,21	0,02	19,76	0,04	20,34	0,02	20,59	0,02

Röhren-Nr.	29,0 Proc.		21,5 Proc.		19,5 Proc.		17,2 Proc.		9 Proc.		0 Proc.	
	Höhe	w. Fehler	Höhe	w. Fehler	Höhe	w. Fehler	Höhe	w. Fehler	Höhe	w. Fehler	Höhe	w. Fehler
	14,60		150		150		140		140		150	
I.	4,13	0,02	4,60	0,02	4,76	0,01	4,99	0,02	6,07	0,01	8,49	0,03
II.	6,75	0,02	7,52	0,01	7,84	0,02	8,07	0,01	9,72	0,01	13,39	0,03
III.	7,98	0,01	8,97	0,03	9,19	0,02	9,53	0,01	11,50	0,01	15,77	0,01
IV.	9,55	0,03	10,68	0,03	11,00	0,01	11,45	0,02	13,76	0,01	18,81	0,02
V.	11,50	0,02	12,83	0,02	13,24	0,01	13,76	0,02	16,47	0,01	22,41	0,01
VI.	24,07	0,01	26,69	0,03	27,50	0,05	28,64	0,02	34,40	0,03	46,90	0,03

Wie man sieht sind die wahrscheinlichen Fehler sämtlicher Mittel weit größer, wie in der ersten Untersuchung. Wie ich glaube ist die Erklärung für diesen an sich auffallenden Umstand darin zu suchen, daß die Röhren in jenem Fall, nachdem sie einmal eingeschmolzen, keiner Verunreinigung mehr ausgesetzt waren, wenn auch nur durch adhärirende Luft, vielmehr während der ganzen Reihe von zwanzig Beobachtungen ganz unter den gleichen Bedingungen standen, während hier an offener Luft naturgemäfs die Verhältnisse sehr schwankend waren, obgleich die Röhren in Salpetersäure aufbewahrt wurden und daher immer bei Beginn der Versuche möglichst rein waren.

Nach Beendigung sämtlicher Versuchsreihen wurde zur Bestimmung der Röhrendurchmesser geschritten. Die hierbei eingeschlagene Methode war folgende: Die einzelnen Röhren wurden an der Marke durchschnitten und in der S. 132 beschriebenen Weise an dieser Stelle acht Durchmesser gemessen; von diesen acht Zahlen wurde dann das Mittel genommen. Da die Röhren sehr sorgfältig ausgewählt waren, so differirten die einzelnen Werthe nur sehr wenig. Im Folgenden sind die daraus berechneten und auf 0° reducirten Halbmesser zusammengestellt :

- I. $r = 1,685.$
- II. $r = 1,090.$
- III. $r = 0,948.$
- IV. $r = 0,793.$
- V. $r = 0,664.$
- VI. $r = 0,323.$

Mit Hülfe dieser Radien wurde nun die specifische Cohäsion, wie früher, nach der Formel

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

berechnet; die Resultate sind im Folgenden gegeben.

Röhren-Nr.	99,5 Proc.		89,4 Proc.		75,9 Proc.		59,5 Proc.		44,3 Proc.		38,9 Proc.	
	a ²	w. Fehler	a ²	w. Fehler	a ²	w. Fehler	a ²	w. Fehler	a ²	w. Fehler	a ²	w. Fehler
I.	6,02	0,05	6,19	0,04	6,29	0,04	6,58	0,05	6,76	0,06	7,12	0,05
II.	6,00	0,04	6,09	0,04	6,10	0,04	6,33	0,04	6,58	0,04	6,99	0,04
III.	6,04	0,03	6,15	0,04	6,28	0,06	6,50	0,04	6,61	0,03	7,07	0,04
IV.	5,93	0,04	6,12	0,03	6,24	0,03	6,34	0,03	6,57	0,03	7,00	0,04
V.	5,93	0,05	6,07	0,05	6,19	0,05	6,42	0,05	6,60	0,05	7,01	0,05
VI.	5,90	0,07	6,12	0,08	6,24	0,08	6,42	0,08	6,60	0,08	6,68	0,08

Röhren-Nr.	29 Proc.		21,5 Proc.		19,5 Proc.		17,2 Proc.		9 Proc.		0 Proc.	
	a ²	w. Fehler	a ²	w. Fehler	a ²	w. Fehler	a ²	w. Fehler	a ²	w. Fehler	a ²	w. Fehler
I.	7,90	0,05	8,70	0,05	8,96	0,05	9,35	0,06	11,18	0,06	15,25	0,09
II.	7,15	0,05	8,60	0,06	8,94	0,05	9,19	0,06	10,99	0,07	14,99	0,09
III.	7,86	0,04	8,80	0,05	8,96	0,05	9,01	0,05	11,20	0,06	15,25	0,08
IV.	7,78	0,04	8,67	0,05	8,93	0,04	9,29	0,06	11,12	0,05	15,13	0,07
V.	7,78	0,06	8,67	0,07	8,94	0,07	9,29	0,07	11,08	0,08	15,03	0,11
VI.	7,80	0,10	8,65	0,10	8,92	0,11	9,28	0,10	11,15	0,14	15,18	0,19

Es zeigen diese Angaben eine so geringe Uebereinstimmung der mit den einzelnen Röhren gewonnenen Resultate, daß man fast auf den Gedanken kommen kann, die Formel für a^2 reiche selbst für eine solche Annäherung nicht aus; es scheint eben, als ob auch bei benetzenden Flüssigkeiten der Randwinkel nicht schlechtweg gleich Null gesetzt werden dürfe.

Im Folgenden sind nun die aus den sechs Gruppen berechneten Mittel zusammengestellt, nebst gleichzeitiger Angabe des auf 0^0 reducirten specifischen Gewichts :

Proc.	a^2	wahrsch. F.	spec. Gew.	Temp.
99,5	5,970	0,120	0,796	19
89,4	6,123	0,119	0,835	19
75,9	6,226	0,127	0,874	18,5
59,5	6,439	0,125	0,914	15,5
48,3	6,621	0,129	0,936	14,5
38,9	6,979	0,131	0,953	14
29,0	7,815	0,146	0,966	14,6
21,5	8,681	0,163	0,974	15
19,5	8,942	0,162	0,975	15
17,2	9,235	0,176	0,978	14
9,0	11,120	0,202	0,987	14
0,0	15,136	0,277	0,999	15

Nun handelte es sich darum, die Reduction von a^2 auf 0^0 C. vorzunehmen. Streng genommen hätte hierzu für jedes Gemisch die Gleichung S. 134 bestimmt werden müssen, allein es fand sich, daß ein weit bequemerer, ja der einzig mögliche Weg folgender war :

Aus den Gleichungen S. 134 und 138 ergibt sich, daß zwischen den Temperaturen 0^0 bis 20^0 die specifische Cohäsion a^2 für Alkohol und Wasser bei 0^0 C. aus der bei t^0 (unter Voraussetzung linearer Aenderungen) durch die Reducionsformel bestimmt werden kann :

$$a_0^2 = a_t^2 \left\{ \frac{1}{1 - 0,00177 t} \right\} \text{ Alkohol,}$$

$$a_0^2 = a_t^2 \left\{ \frac{1}{1 - 0,00160 t} \right\} \text{ Wasser.}$$

Nimmt man für Alkohol wie für Wasser das Mittel aus beiden, d. h. die Formel

$$a_0^2 = a_t^2 \left\{ \frac{1}{1 - 0,00168 t} \right\}$$

so überzeugt man sich leicht, daß die hierdurch entstehenden Differenzen weit geringer wie die wahrscheinlichen Fehler ausfallen; man wird daher die Formel mit einer gewissen Berechtigung zur Reduction eines Gemisches von Wasser und Alkohol anwenden dürfen.

Auf Grund derselben erhält man für a^2 folgende Tabelle, der zugleich die zugehörigen Werthe der Oberflächenspannung

$$\alpha = \frac{1}{2} a^2 \cdot s,$$

wo s das spezifische Gewicht bedeutet, beigefügt sind :

Proc.	a^2	α
99,5	6,167	2,454
89,4	6,325	2,640
75,9	6,426	2,808
59,5	6,611	3,021
48,3	6,787	3,176
38,9	7,147	3,405
29,0	8,011	3,869
21,5	8,906	4,337
19,5	9,173	4,472
17,2	9,457	4,624
9,0	11,388	5,620
0,0	15,700	7,850

Es wurden nun zunächst nach der Methode der kleinsten Quadrate die Coëfficienten der Poisson'schen Gleichung

$$\alpha = fp^2 + f_1 (100 - p) p + f_2 (100 - p)^2,$$

wo p die Volumprocente Alkohol sind, berechnet; es ergab sich, daß man für die Coëfficienten zu setzen hat

$$f = 0,000291,$$

$$f_1 = 0,00017217,$$

$$f_2 = 0,00068891,$$

während die Größen, die Poisson angiebt, reducirt auf Volumprocente und α , folgende sind :

$$f = 0,000250,$$

$$f_1 = 0,0002396,$$

$$f_2 = 0,0007574.$$

Die durch die obige Gleichung dargestellte Curve ist auf Tafel 4 roth eingetragen nebst den beobachteten Werthen α ; man sieht sofort, daß dieselbe den Verlauf von α auch nicht entfernt wiederzugeben vermag. Es mußte deshalb eine andere Form zur Darstellung des Verlaufs von a^2 und α mit dem Procentgehalt an Alkohol gewählt werden und wurden daher zunächst die Coëfficienten einer cubischen Gleichung :

$$a^2 = A + Bp + Cp^2 + Dp^3$$

berechnet. Es ergab sich

$$A = 15,2176, \quad B = -0,419493,$$

$$C = 0,00656468, \quad D = -0,000033051,$$

und für α

$$\alpha = A' + B'p + C'p^2 + D'p^3,$$

$$A' = 7,5942, \quad B' = -0,215155,$$

$$C' = 0,00333247, \quad D' = -0,000017114.$$

Beide Curven sind ebenfalls auf Tafel 4 eingetragen, nebst den beobachteten Werthen a^2 (die ausgezogenen Curven; — für a^2 , — für α). Folgende Tabelle enthält außerdem eine Zusammenstellung der beobachteten und mit Hülfe obiger Gleichung berechneten Werthe von a^2 nebst den Differenzen und wahrscheinlichen Fehlern. Es ergibt sich daraus als wahrscheinlicher Fehler von a^2

$$\pm 0,060.$$

Proc.	a^2 beobachtet	a^2 berechnet	Differenz	wahrsch. F.
99,5	5,912	6,167	+ 0,255	0,120
89,5	6,566	6,325	- 0,241	0,119
75,9	6,744	6,426	- 0,318	0,127
59,5	6,536	6,611	+ 0,075	0,125
48,3	6,547	6,787	+ 0,240	0,129
38,9	6,888	7,147	+ 0,259	0,131
29,0	7,767	8,011	+ 0,244	0,146
21,5	8,905	8,906	+ 0,001	0,163
19,5	9,289	9,173	- 0,116	0,162
17,2	9,776	9,457	- 0,319	0,176
9,0	11,950	11,388	- 0,562	0,202
0,0	15,218	15,700	+ 0,482	0,277

Allein aus der Tafel sowohl, wie aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dafs auch diese Formel den Verlauf von a^2 nicht befriedigend darstellt. Es wurde daher noch der Versuch gemacht, denselben durch eine Gleichung von der Form

$$a^2 = A \cdot B \frac{P}{C + p}$$

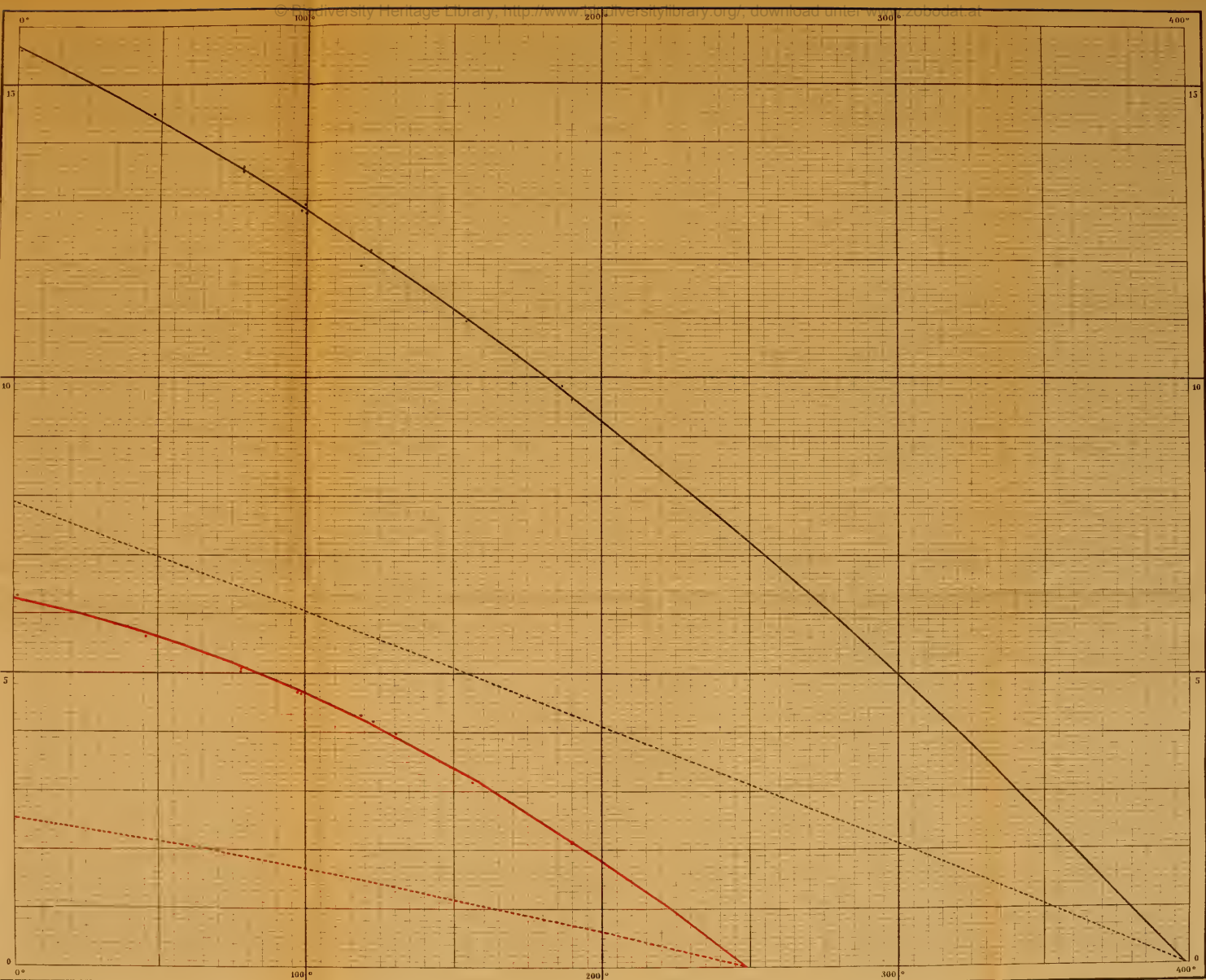
auszudrücken. Da aber hier die Differenzen weit gröfser ausfielen, so begnügte ich mich, die Curve, welche die beobachteten Punkte auf Tafel 4 verbindet, zu construiren (die punktirten Linien; schwarz a^2 , roth α), indem ich auf eine empirische Formel verzichtete.

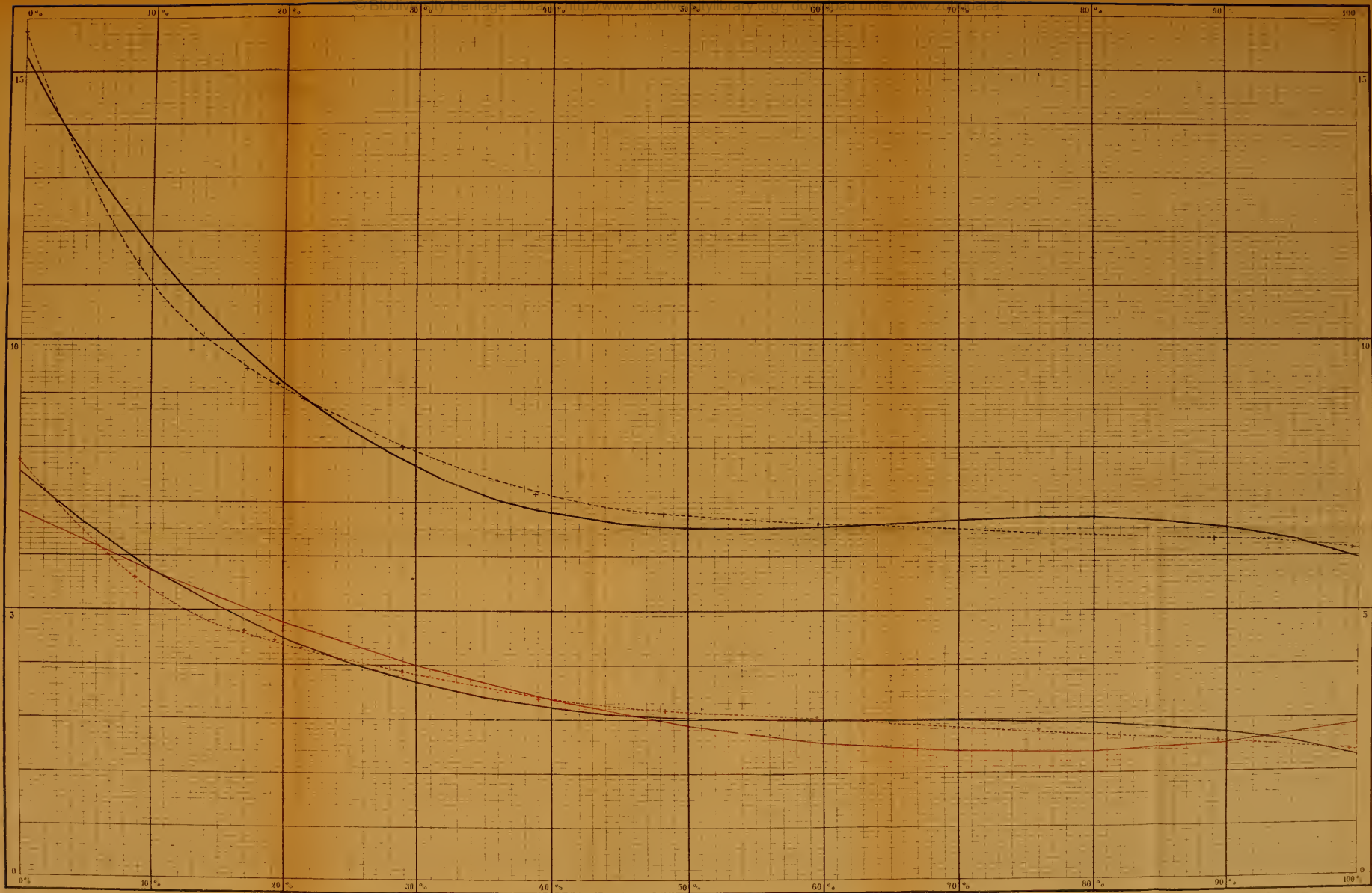
Es wurde oben auf einen wahrscheinlichen Zusammenhang des Contractionsmaximums von Wasser und Alkohol, das Mendelejeff*) für die Zusammensetzung $C_2H_2O + 3H_2O$, also bei 60 Proc., nachgewiesen hat, mit der specifischen Cohäsion hingewiesen, eine Vermuthung, die durch die Untersuchungen von Poiseuille**) über die Ausflufsgewindigkeit aus capillaren Röhren erregt wird. Nach dieser Seite hin haben die Versuche ein negatives Resultat ergeben, indem sich ein solcher Zusammenhang in den Beobachtungen nicht zeigt.

Selbstverständlich ist damit nicht ausgeschlossen, dafs eine Wiederholung der Versuche mit einem besseren Kathetometer zu einem anderen Resultat führen kann, das hier durch die Gröfse der Beobachtungsfehler verdeckt wird.

*) Ann. der Ph. u. Ch. Bd 138, S. 263.

**) Daselbst, Bd. 58 (1843), S. 438.





ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde](#)

Jahr/Year: 1880

Band/Volume: [19](#)

Autor(en)/Author(s): Noack Karl

Artikel/Article: [Experimental - Untersuchungen über die Steighöhen von Wasser und Alkohol. 118-150](#)