

I.

Ueber die Compressibilität von Salzlösungen.

Von J. Schneider.

Hierzu Tafel I.

Salzlösungen sind in neuerer Zeit nach den verschiedensten Richtungen hin untersucht worden, namentlich in Bezug auf ihr elektrisches Leitungsvermögen, ihre Fluidität, Dampfspannung u. s. w. Angaben bezüglich ihrer Compressibilität finden sich dagegen nur spärlich in der Literatur *). Aus dem vorhandenen Material geht erstens hervor, daß durch Zusatz eines Salzes zu Wasser die Compressibilität des letzteren um so mehr vermindert wird, je größer die hinzugefügte Salzmenge ist, und zweitens, daß eine concentrirtere Lösung bei höherer Temperatur sich stärker zusammendrücken läßt als bei niederer Temperatur. Weitere Gesetzmäßigkeiten haben sich aus den bis jetzt vorliegenden Zahlen noch nicht gewinnen lassen. Auf den Rath des Herrn Professor Röntgen unternahm ich es deshalb, eine ganze Gruppe von Salzlösungen, die der Alkalien, in einer von ihm vorgeschlagenen Weise systematisch zu untersuchen, um eine etwaige Abhängigkeit der Compressibilität von der Natur der Säure oder Base des gelösten Salzes zu erkennen.

*) Canton, Philos. Trans. 54, p. 261 bis 263, 1764. Colladon und Sturm, Ann. de chim. et de phys. (2) 36, p. 155 bis 157, 1827. Grassi, Ann. de chim. et de phys. (3) 31, p. 464 bis 474, 1851. Buchanan, Nature 17, p. 439 bis 440, 1878. Tait, Proc. Roy. Soc. Edinb. 12, p. 223 bis 224, 1882/83.

Die Untersuchungsmethode war im Wesentlichen die bereits von Canton *) im vorigen Jahrhundert angewandte und von Oerstedt **) vervollkommnete. Anstatt eines Piezometers wie früher kamen jedoch gleichzeitig zwei derselben zur Anwendung. Nur durch diesen Kunstgriff war es möglich, die zum Theil so außerordentlich geringen, aber charakteristischen Unterschiede zwischen der Compressibilität einzelner Lösungen mit Sicherheit bestimmen zu können.

Die beiden Piezometer wurden von Herrn F. Müller in Bonn bezogen. Sie waren aus Glas, in Form und Gröfse nahe einander gleich und bestanden aus zwei Theilen (Fig. I): einem cylindrischen Gefäfs und einer Capillarröhre. Das erstere, welches gewöhnlich Birne genannt wird, war oben offen, unten halbkugelförmig begrenzt. Es besafs eine Länge von 22 cm, einen äußeren Durchmesser von fast 2 cm und eine Wandstärke von etwa 0,1 cm. Die Länge der Capillare betrug 40 cm, die Gröfse ihres inneren Durchmessers 0,06 cm. An dem einen Ende war sie umgebogen, mit dem andern in die Oeffnung der Birne als Stöpsel eingeschliffen. Durch diese Einrichtung wurde das Reinigen und Füllen des Piezometers in hohem Grade erleichtert. An der Capillare befand sich, durch zwei Gummiringe gehalten, eine mit Millimetertheilung versehene Milchglasscala, welche vor den einzelnen Versuchen an die nämliche Stelle der Capillare zu bringen war. Dies konnte ich leicht dadurch erreichen, daß ich eine auf der Capillare befindliche Marke vor jeder Versuchsreihe mit einem bestimmten Theilstrich der Scala zur Deckung brachte.

Das eine der Piezometer wurde ein für allemal mit destillirtem Wasser gefüllt und diente sowohl als Manometer wie auch als Thermometer, während das andere zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeiten bestimmt war. Das erstere soll im Folgenden der Kürze halber als P I, das letztere als P II bezeichnet werden.

*) Canton, Philos. Trans. 52, p. 640 bis 644, 1762.

**) Oerstedt, Denkschr. d. Copenh. Soc. 1822.

Da nach den Beobachtungen von Grassi mit der Variation des Druckes von einer bis zu acht Atmosphären keine Aenderung der Compressibilität der von ihm untersuchten Salzlösungen nachgewiesen ist und da sich auch aus meinen Versuchen eine solche nicht erkennen liefs, so wurde derselbe nicht von Atmosphäre zu Atmosphäre, sondern gewöhnlich auf einmal um acht Atmosphären variirt. Dieser Druckänderung entsprach in PI, wie sich aus einer Vergleichung mit einem Luftmanometer ergab, eine Niveauverschiebung von 6 cm. Welche Temperaturen durch die einzelnen Stellungen des Niveaus in PI bei atmosphärischem Druck angezeigt wurden, liefs sich durch Vergleichung mit einem Quecksilberthermometer ermitteln. Eine Temperaturänderung um 1° C. hatte eine Oberflächenverschiebung um 3 cm zur Folge. Meine Versuche stellte ich durchweg bei einer Temperatur von nahezu 18° C. an.

Ob zur Füllung von PI ausgekochtes oder unausgekochtes destillirtes Wasser genommen wurde, erwies sich als gleichgültig. Mehrere Versuche, bei denen PII erst mit luftfreiem, dann mit lufthaltigem Wasser gefüllt war, haben mir gezeigt, dafs beide dieselbe Compressibilität besitzen. Damit kann ich die Richtigkeit der von Canton *) gemachten Beobachtungen bestätigen und mufs das von Colladon und Sturm **) gefundene Resultat, dafs lufthaltiges Wasser merklich weniger compressibel sei als ausgekochtes, verwerfen. Betrüge die Aenderung nicht, wie die zuletztgenannten Beobachter fanden, 3 bis 4, sondern nur $\frac{1}{5}$ ‰, so hätte sie sich mir schon bemerkbar machen müssen.

Beide Piezometer konnten an einem für diesen Zweck construirten, gut gefirniften Messinggestell befestigt werden. Sie standen in demselben neben einander, während sie durch zwei die Birnen umgebenden Ringe in verticaler Stellung erhalten wurden. Die oberen zwischen Lederstückchen befind-

*) Canton, Philos. Trans. 52, p. 644, 1762.

**) Colladon und Sturm, Ann. de chim. et de phys. (2) 36, p. 140 bis 142, 1827.

lichen Theile der Capillarröhren waren, wie aus Fig. II zu ersehen ist, durch zwei Schraubchen an einen Messingwürfel des Gestells festgeklemmt. Diese Art der Befestigung erwies sich als sehr zweckmäfsig. Sie verhütete vollständig das Undichtwerden der Piezometer, welches vor ihrer Anwendung nicht immer ausgeschlossen blieb.

Die abwärtsgebogenen Enden der Piezometercapillaren liefsen sich durch kurze Schlauchstücke mit den Spitzen einer aus Capillarröhren gefertigten Gabel in Verbindung setzen. An den Stiel der letzteren war eine weitere cylindrische Röhre angeblasen, welche eine Länge von 8 cm und einen inneren Durchmesser von 1,7 cm hatte. Weshalb diese Gabel zur Anwendung kam, wird später erläutert werden.

Zur Anstellung von Versuchen wurde das erwähnte Gestell sammt den Piezometern in ein Magnus'sches Compressionsgefäfs gebracht und daselbst höheren Drucken ausgesetzt, welche sich durch die Oeffnung der Gabel auch in das Innere der Piezometer fortpflanzen konnten. Der Compressioncylinder, welcher einen inneren Durchmesser von 5,5 cm besafs, war soweit mit Quecksilber gefüllt, dafs die mit der Birne nach unten gekehrten Piezometer bis zur Capillare davon umgeben wurden. Der übrige Raum enthielt reines Wasser. Bei meinen anfänglichen Versuchen erfüllte dieses den ganzen Cylinder. Später fand ich es jedoch vortheilhaft, dasselbe theilweise durch Quecksilber zu ersetzen. Zwar ist nach den Beobachtungen von Joule bei 18° C. die durch einen bestimmten Druck erzeugte Temperaturerhöhung im Quecksilber etwa doppelt so grofs als die im Wasser. Allein da die specifische Wärme des ersteren nur den dritten Theil und seine Wärmeleitungsfähigkeit nach F. Weber mehr wie zehnmal so grofs ist als die des letzteren, so verschwindet die Compressionswärme bei der Anwendung von Quecksilber rascher als bei der ausschließlichen Benutzung von Wasser. Dem starken Auftrieb, welchen die beiden Piezometer im Quecksilber erfuhren, wurde das Gleichgewicht gehalten durch die 4 mm dicke Stange des Messinggestells, die oben gegen den Deckel des Compressionsgefäßes stiefs.

Das letztere stand in einem mit 35 Liter klarem Brunnenwasser gefüllten, prismatischen Behälter von Blech. Zwei einander gegenüberliegende Seitenwände desselben waren durch Glasplatten ersetzt. Die Temperatur dieses Bades erhielt ich während einer Versuchsreihe möglichst constant. Es war dies in genügender Weise nur dann zu erreichen, wenn in der umgebenden Luft die gewünschte Temperatur herrschte. Die Erfüllung der letzten Bedingung wurde ermöglicht durch die zweckentsprechende Regulirung zweier Gaslampen, welche in dem zur Beobachtung dienenden Kellerraum aufgestellt waren und daselbst monatelang Tag und Nacht brannten. Das Umrühren des Wasserbades durfte während der Versuche unterbleiben.

Die von zwei Sammellinsen erzeugten reellen Bilder der eben erwähnten Lampen fielen bei der Beobachtung auf diejenigen Stellen der Piezometercapillaren, an denen die Niveaus der Flüssigkeiten standen. Auf dem so beleuchteten Theile einer Skala konnte in einer Entfernung von 70 cm mit einem kleinen dreifach vergrößernden Fernrohr für kurze Distanzen der jeweilige Stand der Flüssigkeitsoberfläche auf zehntel Millimeter genau abgelesen werden. Zwanzigstel Millimeter wurden dabei noch zu schätzen versucht. Um die Skalen stets in der Richtung der Fernrohraxe besehen und dadurch bei der Ablesung Parallaxenfehler vermeiden zu können, war das Fernrohr an einem Stativ vertical verschiebbar.

Aus der Senkung, welche die Flüssigkeitsniveaus in PI und PII durch Compression erlitten, liefs sich, wie weiter unten gezeigt wird, ein Mafs für die scheinbare Compressibilität der in PII enthaltenen Flüssigkeit gewinnen.

Bevor die eben beschriebene Methode zur Erlangung definitiver Zahlenwerthe benutzt wurde, war es nöthig, sie richtig handhaben zu lernen und sich über ihre Fehlerquellen und deren eventuelle Gröfse Klarheit zu verschaffen. Die ihr anklebenden Fehler habe ich, wenn auch nicht gänzlich zu beseitigen, so doch auf ihre nothwendigste Grenze zu beschränken gesucht.

Wie bereits bemerkt, wurde aus der an P II für eine bestimmte Druckzunahme beobachteten Niveauverschiebung auf die Zusammendrückbarkeit der in diesem Piezometer befindlichen Flüssigkeit geschlossen. Es kann aber die Niveauänderung nur dann der Volumänderung oder der Compressibilität proportional sein, wenn die Verschiebung in einer überall gleichweiten Capillare stattfindet. Ich suchte deshalb in jeder der Piezometercapillaren ein möglichst cylindrisches Intervall als Beobachtungsfeld aus und calibrierte es mit daran befindlicher Skala nach der von Thiesen erweiterten Neumann'schen Methode *). Auf der Capillare von P I habe ich von 18 bis 28, auf der von P II von 0 bis 21 die zu jedem Centimeterstrich gehörigen Correctionen bestimmt. Mit welcher Sorgfalt dieses geschah, möge daraus erhellen, daß um die Methode in ihrem ganzen Umfange anwenden zu können, zur Calibrirung der Strecke auf P I 216, zu der auf P II 920 Ablesungen gemacht wurden. Auf Grund dieser Beobachtungen ergaben sich folgende Correctionstabellen :

P I		P II			
18	— 0,000	0	— 0,000	11	— 0,060
19	— 0,003	1	— 0,020	12	— 0,051
20	— 0,009	2	— 0,037	13	— 0,050
21	— 0,012	3	— 0,055	14	— 0,045
22	— 0,014	4	— 0,065	15	— 0,035
23	— 0,013	5	— 0,073	16	— 0,028
24	— 0,014	6	— 0,080	17	— 0,020
25	— 0,010	7	— 0,082	18	— 0,014
26	— 0,011	8	— 0,078	19	— 0,006
27	— 0,005	9	— 0,071	20	— 0,001
28	— 0,000.	10	— 0,066	21	— 0,000.

Hieraus sind die Correctionen für Punkte, welche nicht mit einem Centimeterstrich zusammenfielen, durch lineare Interpolation erhalten worden. Von der Richtigkeit dieser Tabellen habe ich mich noch dadurch überzeugt, daß ich die

*) Thiesen, Repert. f. Experimentalphys. 15, S. 285 bis 299, 1879.

einem gleichbleibenden Drucke entsprechende Volumänderung einer Flüssigkeit an Stellen mit möglichst verschiedenen Correctionen bestimmte und dafür die nämlichen Werthe erhielt. Fehler, welche durch die ungleichmäßige Weite meiner Capillaren hätten bedingt werden können, erscheinen demnach vollständig ausgeschlossen.

Wenn auch bei jeder einzelnen Flüssigkeit die Niveauänderung in einer cylindrischen Capillare der Volumänderung proportional gesetzt werden kann, so darf dieses doch nicht ohne Weiteres geschehen, sobald die Compressibilitäten verschiedener Flüssigkeiten mit einander verglichen werden sollen. In diesem Falle ist das Proportionalsetzen der Oberflächenverschiebung und der scheinbaren Zusammendrückbarkeit nur dann zulässig, wenn die an den Wänden der Capillare haften bleibenden Flüssigkeitsschichten bei allen die gleiche Dicke besitzen. Andernfalls würde hier, um die Werthe für verschiedene Flüssigkeiten vergleichbar zu machen, eine Correction unumgänglich nöthig sein. Viele Versuche haben mir indess gezeigt, daß bei den von mir untersuchten Concentrationen die Dicke der die Capillarwand benetzenden Schicht von der gelösten Substanz fast unabhängig und der des destillirten Wassers nahe gleich ist. Zu diesem Resultate gelangte ich dadurch, daß ich Fäden von verschiedenen Lösungen in der trocknen Capillare verschob und ihre durch die benetzte Längeneinheit hervorgerufene Verkürzung aus der Gesamtverkürzung und der befeuchteten Capillarenlänge berechnete. Für die verschiedensten Flüssigkeiten ergaben sich dabei so nahe übereinstimmende Werthe, daß eine besondere Correction an den von mir mitgetheilten Zahlen in dieser Beziehung überflüssig erschien. Auf der Strecke von 1 cm blieb in der Capillare von PII gewöhnlich soviel hängen, daß ein Flüssigkeitsfaden dadurch um 0,012 cm verkürzt wurde.

Wirkliche Fehler konnten sich indessen einschleichen, wenn die in der Capillare adhärende Flüssigkeitsschicht sich ungleichförmig gestaltete und tropfenartige Bildung zeigte. Die Compressibilität der betreffenden Lösung mußte hierbei

stets zu groß gefunden werden. Ich habe diese Fehlerquelle dadurch zu beseitigen gesucht, daß ich die Capillare vor jeder Versuchsreihe einer gründlichen Reinigung unterzog. Hierzu wurden Salpetersäure, Natronlauge, Alkohol und destillirtes Wasser benutzt.

Mit diesen Flüssigkeiten spülte ich auch von Zeit zu Zeit die Birne von P II aus. Beim Trocknen derselben mußten jedoch hohe Temperaturen möglichst vermieden werden. Nach zu starkem Erwärmen zeigten sich nämlich zuweilen in der Capillare von P II Niveauverschiebungen, welche nicht von Temperaturänderungen herrührten, sondern auf eine mit der Zeit erfolgende Contraction der Birne hindeuteten. Diese Niveauverschiebungen sind den Verlegungen des Null- und Siedepunkts eines Quecksilberthermometers, welches einer höheren Temperatur ausgesetzt gewesen ist, ganz analog. Sie waren in den meisten Fällen so gering, daß ihr Einfluss auf meine Bestimmungen unberücksichtigt bleiben konnte. Wurden sie beträchtlicher, so blieben die betreffenden Versuchsreihen unbenutzt.

Sehr oft mußte auch das aus den zuerst gemachten Beobachtungen gewonnene Resultat verworfen werden. Im Laufe der Untersuchung zeigte sich nämlich merkwürdiger Weise bei den ersten Versuchen der einzelnen Beobachtungsreihen eine gewisse Neigung, größere Werthe zu liefern. Manchmal betrug der Unterschied zwischen den aus dem ersten und den ihm folgenden Versuchen erhaltenen Zahlen 5 bis 6 Einheiten der dritten Decimalen. Die Ursache hiervon wurde zum Theil darin erkannt, daß das Piezometer beim Festklemmen des Stöpsels eine Deformation erlitt, die während der Compression, durch welche auch die eingeklemmten Lederstückchen eine Zusammenpressung erfuhren, wieder verschwinden konnte. Zuweilen, namentlich in denjenigen Fällen, in welchen ich noch eine der obigen entgegengesetzte, ungleichmäßige Niveauverschiebung beobachtete, mögen auch kleine Luftbläschen, die bei höherem Druck von der Lösung absorbirt wurden, die Veranlassung jener Wahrnehmung gewesen sein.

Viel störender war der Einfluß von Luftbläschen, wenn sie in solcher Gröfse und Zahl auftraten, daß sie während der Compression nicht mehr von der Lösung aufgenommen werden konnten. In diesem Falle mußte, da sich die gasförmigen Körper stärker zusammendrücken lassen wie die flüssigen, die dem Versuch unterworfenen Flüssigkeit compressibler erscheinen, als sie in Wirklichkeit war. Um durch diese Fehlerquelle nicht allzu sehr belästigt zu werden, habe ich stark mit Luft gesättigte Lösungen, bevor sie zur Untersuchung kamen, durch Erwärmen theilweise von den absorbirten Gasen befreit. Außerdem wurden beim Füllen des Piezometers alle an den Wänden sitzenden Luftbläschen möglichst sorgfältig entfernt und, erst nachdem dieses geschehen, die Birne mit der Capillare geschlossen. Von dem Vorhandensein resp. Nichtvorhandensein kleiner Gasbläschen konnte man sich leicht durch einen Versuch mit geringerem Druck überzeugen. Da nämlich die gasförmigen Körper anfänglich viel leichter zusammendrückbar sind, so mußte derselbe, wenn Luft im Spiele war, eine gröfsere Compressibilität als die übrigen Versuche ergeben. Eine gute Controle in dieser Hinsicht bot auch die genaue Besichtigung des Piezometers vor und nach einer jeden Versuchsreihe.

Während sich alle bisher erwähnten Fehler fast vollständig von den Versuchen fern halten liefsen, so war dieses nicht in derselben Weise bei demjenigen möglich, welcher jetzt zur Besprechung kommen soll. Die Flüssigkeiten in den Piezometern spergte ich, um den mit einem Quecksilberabschluß verbundenen, schwer controlirbaren Fehlern zu entgehen, gegen das äufsere Wasser durch Luft ab. Dieses geschah mit Hülfe der oben beschriebenen Gabel. Wie aus Fig. II. zu ersehen ist, hing der weitere Theil derselben mit der Oeffnung nach unten, so daß das ganze Glasstück mit Luft gefüllt bleiben mußte, wenn das Gestell mit den Piezometern in den Compressionscylinder eingesenkt wurde. Beim Comprimirn würde der auf die Aussen- und Innenwand der Piezometer wirkende Druck immer um gleichviel vergrößert worden sein, wenn das Wasser in der Gabel durch die Compression

der Luft nicht gestiegen wäre. Da jedoch letzteres der Fall war, so mußte die Druckzunahme innen um die Steighöhe des Wassers in der Gabel kleiner sein als die Druckzunahme außen. Diese Differenz in der Erhöhung des inneren und äußeren Drucks mußte, da die zwei Piezometer durch die Gabelcapillare mit einander in Verbindung standen, für beide die gleiche sein. Sie hatte eine geringe Zusammendrückung der Piezometer und damit eine Verkleinerung ihres Volumens zur Folge. Ich habe die letztere dadurch zu verringern gesucht, daß ich den Querschnitt des weiteren Gabeltheils möglichst groß und die abgesperrte Luftmenge möglichst klein wählte, ohne daß jedoch ein Eindringen der emporgetriebenen Wassersäule in die Capillarröhre der Gabel nöthig wurde. Die noch bleibende Volumverminderung rief bei meinen Versuchen in beiden Piezometercapillaren eine Niveauerhebung von 0,01 cm hervor. Die letztere liefs sich durch folgenden Versuch bestimmen. Zwischen der einen Capillarröhre und dem an sie anstoßenden Gabelende wurde ein Gasvertheiler eingeschaltet, dessen dritter Arm nach einer Luftpumpe führte. Mit dieser konnte das Wasser in der Gabel zu der Höhe von 7,5 cm, welche es bei einem Druck von 8 Atmosphären erreichte, emporgesaugt und die angegebene Niveauverschiebung beobachtet werden. Da dieselbe auch bei der Compression stattfand, so mußte sich die einem bestimmten Drucke entsprechende Niveauänderung in jedem Piezometer geringer zeigen, als sie wirklich hätte sein sollen. Der Fehler erhöhte sich beinahe auf das Doppelte durch das ebenfalls mit der Compression Hand in Hand gehende Sinken der Flüssigkeitsoberflächen in den Capillaren, wodurch der innere Druck eine weitere, dieser Senkung proportionale Verminderung erfuhr. Der Gesamtfehler mußte um so merklicher werden, je weniger compressibel eine Flüssigkeit war. Eine kurze Rechnung ergibt aber, daß durch ihn selbst auf den kleinsten der von mir gefundenen Werthe nur ein unbedeutender Einfluß geübt wird. Da er in keinem Falle die dritte Decimale meiner Zahlen um eine ganze Einheit zu ändern vermochte, so blieb er ganz außer Acht.

Eine Correction in dieser Richtung war jedoch kaum zu umgehen, sobald ich die Luft in der Gabel wie bei meinen früheren Versuchen durch Quecksilber abspernte. Die Niveauverschiebungen, welche das Emporsteigen einer Quecksilbersäule von 26 cm Höhe in der Capillare von PI und PII veranlaßte, betrugen nämlich nicht weniger als 0,47 resp. 0,45 cm. Um mich von der lästigen Correction, welche durch die Anwendung des Quecksilbers nöthig wurde, zu befreien, habe ich dasselbe bei meinen späteren Versuchen, denen die mitgetheilten Zahlen entstammen, durch Wasser ersetzt. Dieses durfte um so eher geschehen, als das letztere dem Quecksilber gegenüber durchaus keine ihm eigenthümlichen Nachtheile zeigte. Es haben dies namentlich die Versuche bewiesen, welche mit concentrirten Schwefelsäurelösungen vorgenommen wurden. Trotz der außerordentlichen Begierde, mit welcher die Schwefelsäure den Wasserdampf aufnimmt, verliefen dieselben mit der größten Regelmäßigkeit. Ebenso wenig wirkte es störend, daß die comprimirte Luft hierbei mit einer größeren Wasserfläche in Berührung kam, denn die während der Compression von dem Wasser absorbirte Luftmenge war so gering, daß dadurch kaum eine merkliche Druckänderung entstand.

Im Anschluß hieran sei bemerkt, daß die Berührung der comprimirten Luft mit den Flüssigkeiten in den Piezometern ebenfalls keine schädlichen Folgen hatte. Wenn auch wohl die obersten Flüssigkeitsschichten während der Compression soviel Luft aufnahmen, daß sie nach der Aufhebung des Druckes damit übersättigt waren, so schieden sich doch während einer Versuchsreihe niemals Luftbläschen aus. Dagegen zeigten sie sich zuweilen, wenn der Apparat nach dem Comprimiren stundenlang stehen blieb und so die gelöste Luft die zu ihrer Ausscheidung nöthige Zeit fand.

Ein anderer auch von einer bei der Compression entstehenden Druckdifferenz herrührender Fehler stellte sich als verschwindend klein heraus. Durch das Comprimiren wurde nämlich das Compressionsgefäß erweitert und in Folge dessen das Niveau des Quecksilbers ein wenig erniedrigt. Damit war

nothwendig eine Verminderung des äußeren Drucks auf die Piezometer verbunden. Die Senkung der Quecksilberoberfläche betrug nun, wie ein Versuch zeigte, höchstens 0,025 cm. Da aber eine Hebung oder Senkung der Birnen im Quecksilber um 1 cm eine Niveauänderung von nicht ganz 0,01 cm in der Capillare hervorrief, so mußte die Wirkung, welche die genannte Aenderung des äußeren Drucks bedingte, sich jeder Wahrnehmung entziehen.

Eine erhebliche Einbuße hätte die Genauigkeit der zu bestimmenden Zahlen durch die nicht ganz verschwindende Compressionswärme erleiden können. Es war deshalb durch Vorversuche zu ermitteln, welche Zeit verfließen mußte, damit ihr Einfluß den Grenzen der Beobachtungsfehler möglichst nahe rücken konnte. Dies geschah auf folgende Weise: Der Deckel des Compressionsgefäßes wurde durchbohrt und in die Durchbohrung ein Thermoelement eingekittet. Eine Löthstelle desselben befand sich im äußeren Bad, die andere reichte bis in das Quecksilber des Compressionscylinders. Die Enden des Elements wurden mit einem Galvanometer verbunden, dessen Ausschläge mit Spiegel und Skala beobachtet werden konnten. Einer Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen von $0,01^{\circ}$ C. entsprach ein Ausschlag von 5,4 Skalentheilen. Da die Nadel des Galvanometers in Folge des stürmischen Wetters während der Beobachtungen kleine Schwankungen um ihre Ruhelage ausführte, so konnte die Zeit, welche bis zum vollständigen Verschwinden der Compressionswärme verging, nicht direct gemessen werden. Ich erhielt dieselbe auf einem Umwege mit Hülfe des Newtonschen Erkältungsgesetzes. Nach diesem ist die Erkältungsgeschwindigkeit eines Körpers dem Temperaturüberschuß über seine Umgebung proportional. Ein mathematischer Ausdruck dafür ist die Gleichung

$$\tau = \tau' \cdot e^{-hz}.$$

Hierin bedeutet e die Basis der natürlichen Logarithmen, h eine Constante, z die Zeit, welche nöthig ist, damit sich der durch τ' bezeichnete Temperaturüberschuß des Körpers über seine Umgebung auf τ verringern kann. Durch Beobachtung der von Minute zu Minute erfolgenden Abnahmen

des Skalenausschlags, welche ihrer Kleinheit wegen den Verringerungen der Temperaturdifferenzen proportional sein mußten, fand ich als Mittel aus 8 Werthen $h = 0,166$. Nach Joule ist nun die durch 8 Atmosphären Druck bei 18° C. im Quecksilber erzeugte Compressionswärme gleich $0,022^{\circ}$ C. Um dieselbe bis auf $0,002^{\circ}$ C. verschwinden lassen zu können, sind, wie sich aus obiger Formel mit Benutzung des für h gefundenen Werthes ergibt, 14,4 Minuten erforderlich. Nach einer früheren Bemerkung würde zu der Temperaturdifferenz von $0,002^{\circ}$ C. eine Niveauänderung von 0,006 cm in P I gehören. Da Salzlösungen sich stärker ausdehnen als Wasser, so würde die Oberflächenverschiebung in P II, dem Ausdehnungscoefficient der darin befindlichen Flüssigkeit entsprechend, größer sein. Durch Vernachlässigung der rückständigen Compressionswärme muß also ein Fehler begangen werden, welcher die Compressibilität der Salzlösungen der des Wassers gegenüber zu klein erscheinen läßt. Derselbe ist seinem relativen Betrage nach um so größer, je weniger eine Flüssigkeit durch Druck und je mehr sie durch Wärme beeinflusst wird. Die kleinsten meiner Zahlen könnten durch ihn höchstens um 3 Einheiten d. h. um nicht ganz $\frac{1}{2}\%$ falsch sein. In Wirklichkeit war der Temperatenausgleich vollständiger und deshalb der Fehler geringer.

Daß nach einem Verlauf von 15 Minuten nach dem Eintritt oder der Aufhebung der Compression eine nahezu vollkommene Ausgleichung der Temperatur stattgefunden haben mußte, bestätigten namentlich die Beobachtungen an dem mit Schwefelsäure gefüllten P II. Als Thermometer benutzt, war dasselbe im Stande eine Temperaturänderung um $0,001^{\circ}$ C. durch eine Niveauverschiebung um 0,01 cm anzuzeigen. Eine hierher gehörige Beobachtungsreihe ist die folgende.

8. 1. 1886.

95,40 procentige H_2SO_4 .

	P I	P II	Beobachtungszeit
1.	18,465	1,90	$9^h 45'$
2.	25,56	6,98	$10^h —$
3.	18,50	2,33	0,5

	PI	PII	Beobachtungszeit
4.	18,49	1,97	10 ^h 15'
5.	18,485	1,96	30
6.	18,485	1,96	45
7.	25,40	6,90	11 ^h —
8.	25,31	6,845	15
9.	25,26	6,80	30
10.	18,53	2,32	31,5
11.	18,49	2,00	45
12.	18,48	1,955	12 ^h —
13.	18,47	1,925	15.

Zur Erläuterung dieser Zahlen sei bemerkt, daß, da das benutzte Fernrohr umkehrte, die Skalen an den Capillaren der Piezometer verkehrt und zwar so angebracht waren, daß einem höheren Stand der Flüssigkeitsoberfläche eine kleinere Zahl entsprach. Es werden demnach in der vorstehenden Beobachtungsreihe die Stellungen der Niveaus bei atmosphärischem Druck, welche ihre Nullstellungen heißen sollen, durch kleinere, bei vorhandener Compression durch größere Zahlen angezeigt werden. Nach der 1. und 6. Ablesung wurde sofort comprimirt und 15 Minuten später, als noch der Druck im Compressionscyliner war, erfolgten die 2. resp. 7. Beobachtung. Die 3. 4. 5. und 6. Ablesung, welche nach Aufhebung der ersten Compression in Zwischenräumen von 15 Minuten nach einander stattfanden, zeigen in eclatanter Weise, daß eine viertel Stunde nach verschwundenem Druck die Temperatur in dem Compressionsgefäfs sich mit der des umgebenden Bades wieder so vollständig ausgeglichen hatte, daß in den nächsten 30 Minuten sich selbst durch das außerordentlich empfindliche Schwefelsäurepiezometer nur eine kaum merkliche Temperaturänderung nachweisen liefs. Dasselbe bestätigen, wenn auch nicht so deutlich, alle folgenden Beobachtungen. Die successive Abnahme der 7. 8. und 9. Ablesung hat nicht in einer stetigen Temperatursteigerung, sondern in einer kleinen Verminderung des Druckes ihren Grund, da innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler das Verhältniß der geringen Niveauänderungen dem Verhältniß der

Compressibilitäten von Wasser und Schwefelsäure gleich ist. Die letzten Beobachtungen deuten eine nach dem Aufhören des Drucks eintretende Temperaturerhöhung an. Dieselbe rührt aber nicht von dem Verschwinden der übrigen Dilatationskälte her, sondern ist durch eine gegen Schluß der Versuche sich bemerkbar machende Erwärmung des Beobachtungsraumes und des Bades veranlaßt. Wie beträchtlich der durch einen unvollständigen Temperatúrausgleich bedingte Fehler unter Umständen sein kann, zeigen die 3. und 10. Beobachtung, welche möglichst bald nach der Entfernung des Druckes gemacht wurden. Darnach kann er für Schwefelsäure beinahe 8 % betragen. Eine Vergleichung der 1. und 13. Ablesung ergibt ferner, daß während der Dauer von $2\frac{1}{2}$ Stunden keine Verschiebung der Niveaus gegen einander stattgefunden hat, daß also, wie ich schon mittheilte, das absperrende Wasser in der Gabel durchaus keinen störenden Einfluß auf die Schwefelsäureoberfläche auszuüben vermochte.

Um die durch das Auftreten der Compressionswärme und Dilatationskälte ermöglichten Fehler zu vermeiden, mußte nach dem Vorgegangenen für die Dauer eines Versuches 30 Minuten angesetzt werden. Die für die mittlere Zeit gültigen Nullstellungen der Flüssigkeitsoberflächen, auf die es bei der Berechnung meiner Zahlen ankam, habe ich, wenn der Stand der Niveaus sich änderte, als mit den Mitteln aus den am Anfang und Schluß des Versuchs gemachten Beobachtungen zusammenfallend betrachtet. Es ist ersichtlich, daß ich hierzu nur dann berechtigt war, wenn die Temperaturänderung während eines Versuchs immer in demselben Sinne und möglichst gleichmäßig stattfand. Beide Bedingungen ließen sich um so weniger leicht erfüllen, je mehr das Zeitintervall wuchs, innerhalb dessen die Temperaturänderung erfolgte. Aus diesem Grunde war es auch angezeigt, die für den Temperatúrausgleich angesetzte Frist von 15 Minuten nicht unnöthiger Weise zu verlängern, da sich hierbei die möglichen Fehler vermehrten.

Wurden alle nothwendigen Vorsichtsmafsregeln innegehalten, dann ergaben, wie ich mich vielfach überzeugt habe,

Versuche bei höheren und niederen Drucken auch nach wiederholtem Einfüllen einer Flüssigkeit stets dieselben Resultate. Dies beweist, daß die Trennung der Birne und Capillare, durch welche vielleicht einiges Mißtrauen gegen die Zuverlässigkeit meiner Bestimmungen hätte wachgerufen werden können, nicht die geringsten Fehler im Gefolge hatte.

Die definitiven Versuche fanden auf Grund all dieser Ergebnisse in folgender Weise statt. Die mehrmals mit destillirtem Wasser ausgespülte und vorsichtig getrocknete Birne wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit bis zum Rande gefüllt und, nachdem alle Luftbläschen aus ihr entfernt waren, mit der Capillarröhre geschlossen. Vor dem jedesmaligen Aufsetzen der letzteren überzog ich deren Schliff mit ein wenig aus Paraffin und Vaseline bereitetem Fett und erzeugte hiermit durch festes Eindrücken der Capillare in die Stöpselöffnung der Birne einen durchaus dichten Verschluss. Stand die Lösung, wie es gewöhnlich der Fall war, in der Capillare zu hoch, so konnte durch Erwärmen mit der Hand leicht soviel von ihr entfernt werden, daß sich das Niveau bei 18° C. an einer geeigneten Stelle befand. Sobald dies geschehen, wurde das Piezometer an dem erwähnten Messinggestell befestigt, seine Capillarröhre mit der von PI durch die oben beschriebene Gabel verbunden und darauf das Ganze in das Bad des Compressionsgefäßes gebracht. Nachdem hier die beiden Piezometer die Versuchstemperatur möglichst vollständig angenommen, wurden sie in den Compressionscyliner eingesetzt und sogleich einmal kurze Zeit comprimirt, um eine etwaige Deformation der festgeklebten Piezometer zu beseitigen. Zwanzig bis dreißig Minuten später, nachdem sich die Temperatur inner- und außerhalb des Compressionsgefäßes völlig ausgeglichen hatte, konnte der Stand der beiden Flüssigkeitsoberflächen abgelesen und sodann auf 8 Atmosphären comprimirt werden. Letzteres geschah, um ein möglichst vollständiges Ablösen der Flüssigkeiten von den Capillarwänden zu erreichen, immer sehr behutsam. Nach einer Dauer von 15 Minuten wurde wieder abgelesen und sogleich der Druck langsam entfernt, um nach abermals

15 Minuten den neuen Stand der Niveaus zu beobachten. Er war entweder mit dem ersten identisch oder in Folge einer geringen Temperaturänderung nur wenig davon verschieden. Im letzteren Falle wurden, wie schon oben bemerkt, die aus der ersten und dritten Ablesung sich ergebenden Mittelwerthe als die in Rechnung zu ziehenden Nullstellungen der Niveaus angesehen. Versuche, bei denen starke Temperaturschwankungen, größere ungleichmäßige Verrückungen der Niveaus oder andere Unregelmäßigkeiten vorkamen, fanden keine Berücksichtigung. Diese zuweilen auftretenden Störungen konnten durch PI, welches von ihnen frei zu denken ist, da es während der ganzen Untersuchung geschlossen und auch sonst unversehrt blieb, genau controlirt werden. Zur Erlangung definitiver Zahlen sind gewöhnlich drei Versuche angestellt und aus ihren Ergebnissen Mittelwerthe gewonnen worden, welche in der unten gegebenen Tab. I aufgeführt sind. Meistens constatirte ich noch durch einen vierten Versuch mit geringerem Druck die An- oder Abwesenheit von Luftbläschen. Für diesen Versuch genügte es häufig, namentlich bei verdünnteren Lösungen, die für den Temperatúrausgleich angesetzte Zeit auf 10 Minuten zu reduciren. Eine Beobachtungsreihe von normalem Verlaufe sei hier als Beispiel mitgetheilt.

2. 1. 1886.

4,35 procentige Lithiumnitratlösung.

PI	PII	Beobachtungszeit
19,135	10,54	11 ^h 18'
25,735	16,91	33
19,145	10,57	34
19,135	10,545	48
25,64	16,83	12 ^h 3
19,15	10,58	4
19,125	10,535	18
22,515	13,805	28
19,13	10,545	29
19,12	10,53	38

PI	P II	Beobachtungszeit
25,985	17,155	12 ^h 53'
19,14	10,56	54
19,115	10,52	1 ^h 8.

Diese Beobachtungsreihe umfasst vier Versuche. In ihr sind außer den unbedingt nothwendigen Ablesungen auch noch solche enthalten, welche gleich nach Aufhebung des Druckes stattfanden. Da dieselben in Verbindung mit den auf sie folgenden Ablesungen ein Bild davon geben, wie stark die einzelnen Lösungen durch die Compressionswärme beeinflusst werden, so habe ich ihre Aufzeichnung fast niemals unterlassen. Bei concentrirteren Lösungen war dieser Einfluß durchweg größer als bei verdünnteren. Aus dem ersten Versuche ergibt sich, daß zu einer Verschiebung der Oberfläche in P I um 6,600 cm eine Verschiebung um 6,367 cm in P II gehört. Mit Benutzung der früher mitgetheilten Correctionstabellen findet man, daß bei gleichem Querschnitt an verschiedenen Stellen der Capillaren einer Senkung der Wasseroberfläche in P I um 6,593 cm eine Senkung des Lösungsniveaus um 6,409 cm entspricht oder daß ein Druck, der in P I eine Niveauverschiebung um 1 cm hervorbringt, die Oberfläche der Lösung um 0,972 cm herabdrückt. In gleicher Weise ergeben hierfür der 2. und 4. Versuch 0,974 resp. 0,973. Es resultirt daher der Mittelwerth 0,973. Denselben liefert auch der 3. Versuch mit geringerem Druck, zum Beweise, daß die gefundenen Zahlen von dem schädlichen Einfluß vorhandener Luftbläschen frei sind. Wenn P II ebenfalls mit Wasser gefüllt war, so entsprach derselben Druckänderung von 1 cm in P I eine Niveauverschiebung um 1,041 cm in P II.

Bei der Temperatur von 18° C. wurde durch Auswägung mit Wasser der Inhalt von P I gleich 59,33 cbcm, der von P II gleich 62,65 cbcm gefunden. Mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnete sich aus der Länge und dem Gewicht von 10 einzelnen Quecksilberfäden der mittlere Querschnitt für das calibrierte Intervall von P I zu 0,003555, ebenso der von P II zu 0,003604 □ cm. Bezeichnen wir das

Volum von P I durch v_1 , den Querschnitt seiner Capillarröhre durch q_1 , die Senkung der Oberfläche in dieser durch h_1 und die entsprechenden Größen bei P II mit v_2 , q_2 , h_2 , so ist, wenn $\Delta_1\gamma$ die scheinbare Compressibilität des Wassers in P I, $\Delta_2\gamma$ die in P II bedeutet

$$\Delta_1\gamma = \frac{q_1 h_1}{v_1 p}, \quad \Delta_2\gamma = \frac{q_2 h_2}{v_2 p}.$$

Da nun anzunehmen ist, daß beide Piezometer aus derselben Glassorte bestehen, so muß

$$\Delta_1\gamma = \Delta_2\gamma$$

$$\text{d. h. } \frac{h_1}{h_2} = \frac{v_1 q_2}{v_2 q_1}$$

sein. Aus den für v_1 , v_2 , q_1 und q_2 gefundenen Werthen ergibt sich für das Verhältniß der Niveauverschiebung bei gleichem Druck, vorausgesetzt daß beide Piezometer mit derselben Flüssigkeit gefüllt sind, die Zahl 1,0417, welche in guter Uebereinstimmung mit der direct beobachteten ist.

Bei der Berechnung der später mitzutheilenden Zahlen ist die scheinbare Compressibilität des Wassers in P II gleich 1 gesetzt. Sie geben demnach die scheinbare Compressibilität der untersuchten Lösungen, bezogen auf die des reinen Wassers. Für die als Beispiel angeführte Lithiumnitratlösung würde diese relative scheinbare Compressibilität aus der bereits berechneten Zahl 0,973 durch Division mit 1,041 gleich 0,935 erhalten werden. Dieser Werth gilt, wie aus dem Stand des Wasserniveaus in P I zu entnehmen ist, für die Temperatur von 17,81° C.

Die aus verschiedenen Versuchen erlangten Zahlen wichen gewöhnlich höchstens um drei Einheiten in der dritten Decimalen von einander ab. Kamen grössere Unterschiede vor, so vermehrte ich die Anzahl der zur Berechnung des Mittelwerths dienenden Versuche. Es darf mithin die letzte Stelle der angegebenen Werthe, namentlich bei den verdünnteren und stärker zusammendrückbaren Lösungen, auf einige Sicherheit Anspruch machen.

Zur Untersuchung kamen mit nur einer Ausnahme die Lösungen der Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate, Sulfate und Hydroxyde von Wasserstoff, Lithium, Ammonium, Natrium

und Kalium, sowie der Carbonate der beiden letztgenannten Elemente. Jodwasserstoff, welcher sich namentlich in concentrirterer Lösung stark zersetzte, Lithiumcarbonat, welches in Wasser nur wenig löslich ist, und kohlsaures Ammonium, das in der Lösung unter fortwährender Gasentwicklung zerfiel, wurden von der Untersuchung ausgeschlossen. Von den übrigen Substanzen zeigten nur die Jodide eine unbedeutende Zersetzung, welche sich durch eine schwach gelbliche Färbung der Lösungen bekundete. Bei Ammoniumjodid war dieselbe etwas stärker und auch in verdünnter Lösung wahrnehmbar.

Die Versuche nahm ich zuerst mit Lösungen vor, die ich mir aus den trocknen Salzen bereitet hatte. Die letzteren waren aus der Fabrik von E. Merk in Darmstadt bezogen worden. Da sie aber zum Theil eine unbestimmte Menge Wasser enthielten und bezüglich ihrer Reinheit Zweifel erweckten, so habe ich die ganze Untersuchung, die bereits im Sommer 1885 zum Abschlufs gekommen war, auf's Neue durchgeführt. Es geschah dies im Laufe des Wintersemesters 1885/86 und zwar mit Lösungen, die in der chemischen Fabrik von H. Trommsdorf in Erfurt dargestellt und daselbst ihrem Procentgehalt nach bestimmt worden waren. Die Genauigkeit dieser Bestimmungen liefs jedoch, wie sich nachträglich herausstellte, viel zu wünschen übrig, und es mußte deshalb zu einer abermaligen genaueren Festsetzung der Concentration der einzelnen Lösungen geschritten werden. Diese wurde zum Theil von Herrn cand. chem. Schön, dem ich mich für seine Hülfeleistung zu großem Dank verpflichtet fühle, im hiesigen chemischen Laboratorium, zum Theil von mir selbst vorgenommen. Die Untersuchung dieser neuen Lösungen bestätigte zwar im Allgemeinen das Resultat meiner früheren Versuche, allein ihre Zahlenwerthe sind zuverlässiger, da die Lösungen ihrem Procentgehalt nach genauer bekannt waren. Ausserdem aber stand mir bei diesen späteren Bestimmungen die durch Hunderte von Versuchen gewonnene Uebung und Erfahrung zur Seite. Neben den ursprünglichen Lösungen habe ich auch Versuche mit weniger concentrirten vorgenommen, welche aus den ersteren durch

Zusatz von Wasser bereitet worden sind. Von allen Lösungen wurde die Dichte bei 18° C. bestimmt und dazu ein Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer benutzt. Das letztere war wie alle übrigen bei der Untersuchung angewandten Thermometer mit einem Normalthermometer verglichen. Die für die Dichte angegebenen Zahlen beziehen sich auf den luftleeren Raum und dürften in der vierten Decimalen bis auf zwei Einheiten sicher sein.

Um die Lösungen ihrer Compressibilität nach in rationeller Weise vergleichen zu können, wurden nicht Lösungen von gleichem Procentgehalt untersucht, sondern solche, bei denen auf eine bestimmte Anzahl Wassermoleküle stets gleich viele Salzmoleküle kamen. Wenn p der Procentgehalt einer Lösung und m das Molekulargewicht des gelösten Salzes war, so wurde die Anzahl n der Salzmoleküle berechnet nach der Formel

$$n = \frac{1000000}{m} \cdot \frac{p}{100 - p}.$$

n gibt demnach die relative Anzahl der in 1 gr Wasser enthaltenen, oder die absolute Zahl der auf 55679 Moleküle Wasser kommenden Salzmoleküle.

Eine jede Substanz, Natrium- und Kaliumsulfat ausgenommen, untersuchte ich in zwei Concentrationen. Für die eine Concentration wählte ich $n = 1500$, für die andere $n = 700$.

Die gefundenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Rubrik gibt die chemische Formel der gelösten Substanz, die zweite ihr Molekulargewicht, die dritte den Procentgehalt der Lösung, die vierte die Anzahl der in Lösung befindlichen Salzmoleküle, die fünfte die Dichte der Lösung bei der Temperatur t , die sechste die Temperatur t , die siebente die relative scheinbare Compressibilität der Lösung, welche durch c bezeichnet ist, die achte die Temperatur t' , bei der die Compressibilität bestimmt wurde.

Zur Berechnung von m benutzte ich die von Loth. Meyer und Seubert angegebenen Atomgewichte. Die Lösungen waren so hergestellt, daß sie, die Richtigkeit der von Herrn Tromms-

dorf mitgetheilten Procentgehalte vorausgesetzt, meistens genau 1500 resp. 700 Salzmoleküle enthielten. Die hiervon abweichenden, in der vierten Columnne aufgeführten Molekülzahlen sind aus den Neubestimmten Procentgehalten berechnet worden.

Bezeichnen wir die absolute Compressibilität des Wassers mit γ_1 , die des Piezometerglases mit γ_2 und die irgend einer Lösung mit γ_3 , so geben die Zahlen in der siebenten Spalte die Werthe des Quotienten

$$\frac{\gamma_3 - \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2}.$$

Tabelle I.

	m	p	n	d	t	c	t'
HOH	17,96	—	—	0,9987	18,0 ⁰	1,000	18,00 ⁰
HBr	80,76	10,77	1495	1,0781	18,0	0,960	17,72
	—	5,23	684	1,0368	18,0	0,981	17,81
HCl	36,37	5,24	1520	1,0244	18,0	0,948	17,98
	—	2,51	707	1,0111	17,9	0,974	17,50
HNO ₃	62,89	8,84	1494	1,0458	17,9	0,958	17,92
	—	4,21	697	1,0212	17,9	0,981	17,94
H ₂ SO ₄	97,82	12,70	1487	1,0857	18,1	0,921	17,98
	—	6,57	719	1,0420	18,0	0,969	17,72
LiOH	23,97	3,39	1464	1,0380	18,0	0,798	17,82
	—	1,61	684	1,0178	18,0	0,897	18,04
LiJ	133,55	16,63	1494	1,1380	18,0	0,888	17,88
	—	8,49	695	1,0656	18,0	0,940	17,88
LiBr	86,77	11,78	1539	1,0895	18,0	0,866	17,64
	—	5,84	715	1,0422	18,0	0,933	17,71
LiCl	42,38	6,07	1524	1,0339	18,0	0,856	17,88
	—	2,93	712	1,0160	18,0	0,927	17,90
LiNO ₃	68,90	9,29	1486	1,0554	18,0	0,871	17,82
	—	4,35	694	1,0264	18,0	0,935	17,81
Li ₂ SO ₄	109,86	14,16	1502	1,1249	18,1	0,655	18,16
	—	7,14	700	1,0601	18,1	0,813	17,78
AmOH	34,97	4,66	1400	0,9889	18,0	0,974	17,64
	—	2,30	672	0,9938	18,0	0,992	17,91
AmJ	144,55	17,77	1495	1,1285	18,0	0,910	17,59
	—	9,14	696	1,0620	18,0	0,954	17,61
AmBr	97,77	12,81	1503	1,0745	18,0	0,910	17,91
	—	6,41	701	1,0357	18,0	0,953	17,94
AmCl	53,38	7,23	1459	1,0210	17,9	0,903	17,91
	—	3,51	682	1,0096	18,0	0,946	17,79

	m	p	n	d	t	c	t'
AmNO ₃	79,90	12,60	1804	1,0529	18,0 ⁰	0,893	17,94 ⁰
	—	10,87	1526	1,0452	18,0	0,906	18,30
	—	6,23	834	1,0255	18,0	0,945	17,68
	—	5,26	695	1,0211	18,0	0,954	17,75
Am ₂ SO ₄	131,84	16,22	1562	1,0968	18,0	0,732	17,78
	—	8,74	726	1,0495	18,0	0,849	17,81
NaOH	39,96	5,70	1513	1,0634	18,1	0,768	17,68
	—	2,74	705	1,0298	18,0	0,880	17,78
NaJ	149,54	18,75	1542	1,1647	18,1	0,859	17,99
	—	9,51	703	1,0781	18,1	0,924	18,00
NaBr	102,76	13,44	1511	1,1119	18,0	0,850	17,69
	—	6,87	718	1,0541	18,1	0,921	17,82
NaCl	58,37	8,27	1544	1,0585	18,0	0,833	17,95
	—	4,05	724	1,0278	18,1	0,914	18,13
NaNO ₃	84,89	11,41	1517	1,0791	17,9	0,851	17,87
	—	10,38	1364	—	—	0,868	17,52
	—	5,70	719	1,0383	18,1	0,920	17,79
Na ₂ SO ₄	141,82	10,22	706	1,0829	18,0	0,802	18,35
Na ₂ CO ₃	105,85	13,78	1510	1,1460	17,9	0,629	17,59
	—	6,94	704	1,0716	18,0	0,796	17,99
KOH	55,99	7,72	1475	1,0697	18,0	0,780	17,81
	—	3,71	688	1,0330	18,0	0,886	17,74
KJ	165,57	19,70	1482	1,1646	18,0	0,871	17,85
	—	10,27	691	1,0794	18,1	0,933	17,66
KBr	118,79	14,90	1474	1,1156	18,0	0,864	18,03
	—	13,93	1362	1,1041	18,0	0,872	18,13
	—	7,68	700	1,0545	18,0	0,930	18,05
KCl	74,40	9,90	1479	1,0636	18,1	0,850	18,09
	—	4,88	690	1,0300	18,0	0,920	17,92
KNO ₃	100,92	12,84	1480	1,0836	18,0	0,865	17,76
	—	6,45	684	1,0405	18,1	0,932	18,00
K ₂ SO ₄	173,88	9,30	589	1,0764	18,0	0,834	17,61
K ₂ CO ₃	137,91	16,94	1479	1,1577	18,0	0,642	17,81
	—	8,69	690	1,0778	18,0	0,801	18,03.

Um die in diesen Zahlen sich ausdrückende Gesetzmäßigkeit besser zu erkennen, gebe ich zwei weitere Tabellen, welche durch Interpolation aus der vorstehenden gewonnen worden sind. Die concentrirteren Lösungen enthalten nämlich nahezu 1500, die weniger concentrirten ungefähr 700 Salzmoleküle. Die Abweichungen sind jedenfalls so gering, daß die Aenderung des Salzgehaltes und die Variation der Compressibilität innerhalb dieser kleinen Intervalle einander

proportional gesetzt werden dürfen. Bei der Interpolirung ist die Verschiedenheit der Temperatur unberücksichtigt geblieben. Den Einfluß der letzteren habe ich bis jetzt noch nicht untersucht; er scheint mir aber für die geringen Temperaturschwankungen, welche sich bei den verschiedenen Versuchen zeigen, nur von untergeordneter Bedeutung zu sein. Für welches Salz eine Zahl gilt, ist leicht aus der Tabelle zu entnehmen. In derselben Spalte vertical aufwärtssteigend findet man nämlich die Base, seitlich links gehend die Säure des gelösten Salzes verzeichnet.

Tabelle II.
1500 Moleküle in Lösung.

	H	Am	Li	K	Na
OH	1,000	0,972	—	—	—
J	—	0,910	0,888	0,869	0,863
NO ₃	0,958	0,908	0,870	0,863	0,853
Br	0,960	0,910	0,869	0,862	0,851
Cl	0,949	0,901	0,858	0,848	0,837
OH	—	—	0,793	0,777	0,770
SO ₄	0,920	0,741	0,655	—	—
CO ₃	—	—	—	0,638	0,631

Tabelle III.
700 Moleküle in Lösung.

	H	Am	Li	K	Na
OH	1,000	0,992	—	—	—
J	—	0,954	0,940	0,932	0,924
NO ₃	0,981	0,954	0,934	0,930	0,922
Br	0,981	0,953	0,934	0,930	0,923
Cl	0,974	0,945	0,928	0,919	0,917
OH	—	—	0,895	0,884	0,881
SO ₄	0,970	0,853	0,813	(0,804)	0,803
CO ₃	—	—	—	0,798	0,797

Diese beiden Tabellen bringen zunächst eine interessante Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck. Der Compressibilität ihrer

Salzlösungen nach lassen sich nämlich die untersuchten Basis- und Säureradiale in zwei Reihen ordnen. Diese sind

H, Am, Li, K, Na ;

J, NO₃, Br, Cl, SO₄, CO₃.

Die größte Compressibilität zeigen die Wasserstoffverbindungen und Jodide, die geringste die Natriumsalze und Carbonate. Die Hydroxyde zerfallen in zwei Gruppen. Für Lithium, Natrium und Kalium ist OH zwischen Cl und SO₄ einzufügen, für Wasserstoff und Ammonium erhält es seinen Platz vor Jod. Den Bromiden und Nitraten ist nach meinen Beobachtungen dieselbe Compressibilität zuzuschreiben.

Eine andere Thatsache, welche den beiden Tabellen entnommen werden kann, ist folgende : Durch Zusatz eines Salzes zu Wasser wird die Compressibilität desselben vermindert und zwar ist die durch Hinzufügen der ersten Salz-moleküle hervorgerufene Veränderung der Zusammendrückbarkeit im Allgemeinen am größten. Eine Ausnahme in dieser Beziehung bilden Ammoniaklösung, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Trägt man also in einem rechtwinkligen Coordinatensystem auf der Abscissenaxe die Molekülzahlen der Lösungen, auf der Ordinatenaxe ihre Compressionscoëfficienten c auf, so erhält man für den Verlauf der Zusammendrückbarkeit schwach gekrümmte Curven, die ihre convexe Seite der Abscissenaxe zukehren. Nur bei Ammoniak, Salpeter- und Schwefelsäure ist das Gegentheil der Fall. Die Natrium-, Kalium- und Lithiumcurven fallen ziemlich nahe zusammen. Etwas weiter über den letzteren liegen die der Ammoniumsalze und von diesen noch etwas weiter entfernt die der Wasserstoffverbindungen. Die Lagerung ist demnach unabhängig von dem Atomgewicht der Base. Merkwürdiger Weise ist für diejenigen Salze, welche mit einem oder mehreren Wassermolekülen in Lösung gehen, nicht die geringste Abweichung von der ausgesprochenen Gesetzmäßigkeit zu verzeichnen.

Bei Ammonium-, Natrium- und Kaliumchlorid habe ich die Curven bis zu den Punkten für die gesättigten Lösungen

verfolgt. Sie verlaufen alle stetig gekrümmt und scheinen sich gewissen Grenzwerten zu nähern, durch welche vielleicht die Compressibilität der festen Salze angegeben wird.

Eine schwache Stütze für diese Vermuthung dürfte ein Versuch bieten, den ich mit gesättigter Kochsalzlösung und festem Chlornatrium vorgenommen habe. Das Piezometer wurde zum Theil mit pulverisirtem Natriumchlorid, zum Theil mit der gesättigten Lösung desselben erfüllt und die nunmehrige scheinbare Compressibilität beobachtet. Aus dieser liefs sich in Verbindung mit einigen andern leicht zu bestimmenden Gröfsen die des festen Salzes berechnen. Für dieselbe ergab sich 0,16, während für die der gesättigten Lösung 0,56 gefunden worden war. Auf gröfsere Genauigkeit können diese Werthe keinen Anspruch machen, da bei ihrer Bestimmung die sorgfältige Innehaltung aller nothwendigen Mafsregeln nicht beobachtet wurde. Sie zeigen aber, dafs die Zusammendrückbarkeit des festen Salzes kleiner ist als die der gesättigten Lösung. Es ist mithin die Möglichkeit vorhanden, dafs sich die Compressibilität einer Lösung mit wachsendem Procentgehalt der Compressibilität des festen Salzes beliebig nähert.

Von den Lösungen, welche in Bezug auf den Verlauf ihrer Compressibilitätscurve ein abweichendes Verhalten zeigen, habe ich die der Schwefelsäure in ihren stärkeren Concentrationen untersucht. Dieselben wurden aus der käuflichen reinen concentrirten Schwefelsäure dargestellt. Auf Grund der von F. Kohlrausch für Schwefelsäurelösungen mitgetheilten Zahlen ergab sich durch eine Dichtebestimmung der Procentgehalt der letzteren zu 95,40. Die concentrirteste Lösung wurde durch Destillation der käuflichen erhalten, ihr Procentgehalt ebenfalls aus der Dichte berechnet. Meine Resultate sind in der folgenden Tabelle mit den von Grassi gefundenen Zahlen zusammengestellt. Die Bezeichnungen sind die schon in vorangegangenen Tabellen benutzten. Zur Erläuterung ist nur noch hinzuzufügen, dafs die erste Columne die chemische Zusammensetzung der Lösung angibt und dafs durch γ_2' der Compressionscoefficient des Grassi-

schen Piezometers, durch t_1 die von Grassi angewandten Versuchstemperaturen bezeichnet werden sollen.

Tabelle IV.

	Nach Grassi				Nach Schneider			
	P	$\gamma_3 - \gamma_2'$ in Millionteln der Volumeinheit	γ_3	t_1	$\frac{\gamma_3 - \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2}$	t'	d	t
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \infty \text{H}_2\text{O}$	0,00	45,9	47,6	13,4	—	—	—	—
	0,00	44,5	46,2	18,0	1,000	18,0	0,9987	18,0
	6,57	—	—	—	0,969	17,7	1,0420	18,0
	12,70	—	—	—	0,921	18,0	1,0857	18,1
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$	37,70	29,9	31,5	14,6	—	—	—	—
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$	52,14	26,6	28,3	14,2	—	—	—	—
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	73,14	23,4	25,0	14,6	—	—	—	—
$3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$	76,57	—	—	—	0,591	17,3	1,6852	18,0
$3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	80,33	—	—	—	0,590	17,7	1,7288	18,0
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	84,49	22,5	24,2	13,6	0,620	18,0	1,7726	18,0
	95,40	—	—	—	0,710	18,0	1,8360	18,0
	98,70	—	—	—	0,786	17,7	1,8379	18,0

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, hatte Grassi für concentrirtere Schwefelsäurelösungen eine dem Wachsen des Procentgehaltes parallelgehende Abnahme der Compressibilität gefunden. Durch einen Zufall ist ihm aber hierbei entgangen, daß zwischen den beiden letzten der von ihm untersuchten Concentrationen eine Lösung sich befindet, für welche ein Minimum der Zusammendrückbarkeit zu constatiren ist. Dasselbe entspricht nach meinen Beobachtungen einem Procentgehalt von 78,45. Von dieser Concentration an nimmt mit wachsendem Säuregehalt auch die Compressibilität zu. Die Untersuchung dieser concentrirten Schwefelsäurelösungen hatte ihre besonderen Schwierigkeiten. Aus den durch Verdünnen mit Wasser hergestellten Lösungen schieden sich nämlich noch tagelang nach ihrer Darstellung kleine Gasbläschen aus, welche die Compressibilität leicht etwas zu groß finden ließen. Controlversuche mit Anwendung von halbem Druck und die Besichtigung des Piezometers nach einer jeden Versuchsreihe haben mir indeß gezeigt, daß die angegebenen

Zahlen von diesem Fehler vollständig frei sind. Da die Ausdehnungscoefficienten dieser concentrirten Schwefelsäurelösungen drei- bis viermal so groß sind als der des Wassers von 18° C., so war die unerlässliche Bedingung zur Erlangung von sicheren Werthen die, daß die Temperatur des Beobachtungsraumes nahezu constant erhalten wurde.

Vorversuche, die ich mit concentrirteren Salpetersäurelösungen ausgeführt habe, machen mir es wahrscheinlich, daß für Salpetersäure ähnlich wie für Schwefelsäure ein Minimum der Compressibilität zu verzeichnen ist.

Den vorletzten Tabellen ist weiter zu entnehmen, daß, um die Compressibilität des Wassers nur um eine Einheit der dritten Decimalen zu vermindern, einem Gramm Wasser beinahe hundert Ammoniakmoleküle hinzugefügt werden müssen. Setzen wir nun voraus, daß die Bestandtheile der atmosphärischen Luft die Zusammendrückbarkeit des Wassers in gleicher Weise wie das gasförmige Ammoniak beeinflussen, so kann man sich durch Rechnung eine Vorstellung von der eventuellen Größe dieses Einflusses verschaffen. Ein Cubikcentimeter Wasser kann nämlich nach Saussure bei atmosphärischem Druck und 18° C. höchstens 0,065 cbcm Sauerstoff und 0,042 cbcm Stickstoff lösen. Da nun die Dichte des ersteren bei 18° C. und 760 mm Barometerstand gleich 0,00152, die des letzteren unter gleichen Verhältnissen gleich 0,00118 ist, so kommen in dem mit Luft gesättigten Wasser von 18° C. auf einen Gramm Wasser 0,000050 gr = 1,8 Moleküle Stickstoff und 0,000099 gr = 2,8 Moleküle Sauerstoff, also im Ganzen nur 4,6 Moleküle gelöster Substanz. Der Einfluß derselben muß aber, selbst wenn er zehnmal größer als der des Ammoniaks sein sollte, unbemerkt bleiben. Sogar 4,6 Moleküle kohlen-saures Natrium, welches von den untersuchten Körpern die Zusammendrückbarkeit des Wassers am meisten vermindert, würden die dritte Decimale des Compressionscoefficienten nur um eine Einheit d. h. diesen selbst um $\frac{1}{10}\%$ verringern. Daß Luft in der Beeinflussung der Zusammendrückbarkeit des Wassers alle übrigen Substanzen überflügeln sollte, darf wohl kaum angenommen werden.

Neben meinen Versuchen zeigt also diese kurze Betrachtung zur Genüge, daß durch die in Wasser gelöste Luft durchaus keine Fehler bei der Bestimmung der Compressionscoëfficienten hervorgerufen werden können. Eine Unterscheidung zwischen der Compressibilität des lufthaltigen und luftfreien Wassers ist überflüssig. Ebenso wie auf Wasser, so mußte der Einfluß der Luft auch auf die von mir untersuchten Lösungen ein verschwindender sein. Es wurde deshalb bei den Versuchen gar keine Rücksicht darauf genommen, ob die Flüssigkeiten vollständig oder nur theilweise mit Luft gesättigt waren.

Um die von mir mitgetheilten relativen Zahlen in Werthe umwandeln zu können, durch welche die absolute Zusammenrückbarkeit gegeben wird, habe ich die scheinbare Compressibilität des Wassers von 18° C. in P II genauer bestimmt.

Durch den Deckel eines kurzen eisernen Cylinders ging eine wasserdicht eingesetzte Glasröhre. Das eine Ende derselben reichte beinahe auf den Boden des Cylinders, das andere war durch einen starken Gummischlauch mit einem trichterartigen Glasgefäß verbunden, welches an einem verticalstehenden Maßstab leicht verschoben werden konnte. Das Gefäß wurde mit Quecksilber gefüllt und dabei in eine solche Höhe gebracht, daß dieses durch den Schlauch zum Theil in den eisernen Cylinder eintrat. Nach seiner Füllung mit Wasser liefs sich derselbe durch einen zweiten Gummischlauch, welcher ebenfalls voll Wasser war, mit dem Compressioncylinder in Verbindung setzen. Dieser enthielt die beiden mit destillirtem Wasser gefüllten Piezometer und in ihm konnte durch Heben des erwähnten Quecksilbergefäßes ein gewisser Druck hervorgerufen werden. Der Maßstab, an welchem die Verschiebung vorgenommen wurde, gestattete eine Druckänderung bis zu 1,7 Atmosphären. Dieselbe liefs sich keineswegs aus der Hebung allein entnehmen, da während dieser immer ein weiterer Theil des Quecksilbers in den Eisencylinder eindrang. Um die Höhe der Quecksilbersäule zu erhalten, welche der wirklich erfolgten Druckänderung entsprach, war die in dem letzteren auftretende Niveauerhe-

bung von der Verschiebung, welche die Quecksilberoberfläche des beweglichen Glasgefäßes erlitt, abzuziehen.

Mit Benutzung der Ablesungen an PI ergab sich als Mittel aus sechs Versuchen, daß dem Druck einer auf 0° reducirten Quecksilbersäule von 129,68 cm Höhe in PII eine Niveausenkung um 1,309 cm entsprach. Diesem Betrage sind noch 0,007 cm zuzufügen, weil bei den Versuchen durch die in der Gabel emporsteigende Wassersäule sowie durch das Sinken des Wassers in der Capillare der innere Druck pro Flächeneinheit vermindert und dadurch die Niveauverschiebung um 0,007 cm zu klein beobachtet werden mußte. Da aber an der Wand der Capillare auf der Längeneinheit eine Wasserschicht hängen blieb, deren Verschwinden an der Oberfläche eine Niveausenkung um 0,012 cm hervorrief, so war von dem gefundenen Werth noch 0,016 cm zu subtrahiren. Aus der in dieser Weise gewonnenen Zahl berechnet sich nun mit Hülfe der oben angegebenen Dimensionen von PII die scheinbare Compressibilität des Wassers von $17,84^{\circ}$ C. zu 0,0000438. Dieser Werth ist von dem schädlichen Einfluß rückständiger Compressionswärme vollständig frei, da ich hier wie bei allen Versuchen zwischen den einzelnen Ablesungen 15 Minuten verstreichen liefs. Grassi fand, wie bereits aus Tabelle IV zu entnehmen ist, für die scheinbare Compressibilität des Wassers von 18° C. 0,0000445. Für die wirkliche Zusammendrückbarkeit hat er den Werth 0,0000462 angegeben. Nach den erst neuerdings von Pagliani und Palazzo *) angestellten Versuchen ist dagegen die absolute Compressibilität des Wassers bei 18° C. gleich 0,0000450. Unter Zugrundelegung des absoluten Compressionscoefficienten von Glas, welcher von Buchanan **) in naher Uebereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Werth zu 2,92 Milliontel bestimmt wurde, würde sich meinen Beobachtungen zufolge die absolute Compressibilität des Wassers von $17,84^{\circ}$ C. zu

*) Pagliani u. Palazzo, Ann. d. R. Inst. Tecnico Germano Sommeiller di Torino. 12. 1883/84.

**) Buchanan, Proc. Roy. Soc. Edinb. 10, p. 697 u. 698, 1878.

0,0000467 ergeben. Die Buchanan'sche Zahl gilt zwar zunächst nur für die Temperatur von 13° C. Sie konnte jedoch ohne Weiteres benutzt werden, da Grassi nachgewiesen hat, daß sich der Compressionscoefficient von Glas mit der Temperatur kaum merklich verändert. Mit Hülfe der für Wasser und Glas angegebenen Compressionscoefficienten können meine relativen Angaben leicht in absolute umgerechnet werden. Dieses hätte zu geschehen nach der Formel

$$\gamma_3 = 0,0000438 \cdot c + 0,0000029.$$

Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten müssen auch nach einer solchen Umrechnung vollständig erhalten bleiben.

Trotz vielfacher Bemühungen ist es mir nicht gelungen, einen Zusammenhang der Compressibilität mit anderen Eigenschaften der Salzlösungen aufzufinden.

Zunächst hätten wohl Beziehungen zwischen der Zusammendrückbarkeit und der Volumverminderung, welche bei der Lösung eines Salzes gewöhnlich eintritt, erwartet werden können. Allein außer der einen Thatsache, daß im Allgemeinen sowohl die Compressibilität wie die Contraction durch das Auflösen einer gleichen Anzahl von Salzmolekülen in verdünnten Lösungen stärker geändert werden als in concentrirteren, hat sich mir keine weitere Uebereinstimmung zwischen beiden Eigenschaften ergeben.

Deutlicher scheint sich die Abhängigkeit der Compressions- und Contractionscoefficienten bei der Untersuchung der Gemische von Salzlösungen zu zeigen. Es sind hierbei solche Mischungen zu unterscheiden, welche sich herstellen lassen, ohne daß eine Aenderung des Volums oder der chemischen Zusammensetzung stattfindet, sodann solche, bei denen entweder das eine oder das andere beobachtet wird, und außerdem solche, bei welchem beides der Fall ist. Leider sind meine Beobachtungen in Bezug auf Lösungen, welche mehrere Salze enthalten, noch zu wenig zahlreich, als daß sich daraus jetzt schon endgiltige Schlüsse ziehen ließen. Ich verzichte darum hier auf eine Wiedergabe der bisher in dieser Hinsicht gewonnenen Resultate.

Es sei noch bemerkt, daß die Versuche, welche dieser

Arbeit zu Grunde liegen, bereits zu Ende des Jahres 1884 begonnen und ausnahmslos in den Räumen des hiesigen physikalischen Instituts angestellt wurden.

Zum Schlusse möge es mir daher vergönnt sein, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Röntgen für die Bewilligung der dazu nothwendigen Mittel, sowie für die mir in hohem Mafse gewährte Unterstützung durch Rath und That auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank aussprechen zu dürfen.

Giefsen, im März 1886.



Fig. I.

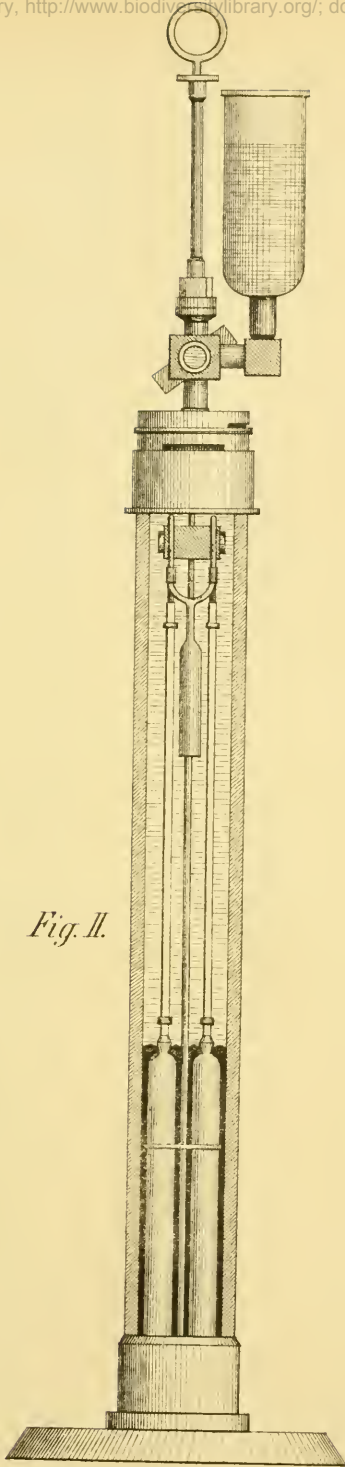


Fig. II.

1/5 der natürl. Grösse.

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: 1887

Band/Volume: [25](#)

Autor(en)/Author(s): Schneider J.

Artikel/Article: [Ueber die Compressibilität von Salzlösungen. 1-32](#)