2. *Dichte-Bestimmungen an äusserst verdünnten Lösungen; von Friedrich Kohlrausch.*

Bei Gelegenheit von Dichtebestimmungen, deren Fehlergrenze etwa $\pm 10^{-6}$ betrug, erwähnten Hallwachs und ich, dass es nicht unmöglich erscheine, die Genauigkeit noch weiter zu steigern.¹⁾ Eine so wichtige Grösse wie das specifische Gewicht einmal darauf zu untersuchen, wie genau dieselbe unter den günstigsten Umständen bestimmt werden kann, ist an sich gerechtfertigt. Dies geschieht in der vorliegenden Mittheilung.

Die Versuche ergeben, dass eine Fehlergrenze bis auf eine Einheit der 7. Decimale erreichbar ist.

Für sehr verdünnte Lösungen würde dies von Bedeutung sein. Der vollständigen Verwerthung des Erfolges scheinen sich freilich gerade in den interessanteren Fällen andere Hindernisse in den Weg zu stellen.

Selbstverständlich hat nun eine gesteigerte Genauigkeit der Wägungen nur so weit einen Werth, als die Kenntniss der Ausdehnung durch die Wärme gleichen Schritt hält. Hierin liegt für die ebengenannte Genauigkeit eine grosse Beschränkung. Ein Ueberschlag zeigt nämlich sofort, dass die Temperaturänderungen im allgemeinen auf weniger als $0,001^{\circ}$ bekannt sein müssten, was hier nicht leicht zu erreichen sein wird. Dies Hinderniss besteht für alle Flüssigkeiten, mit Ausnahme verdünnter wässriger Lösungen. Und auch bei diesen ist man auf das Temperaturintervall beschränkt, in welchem der Auftrieb des Senkkörpers durch die Temperatur wenig beeinflusst wird, mit anderen Worten, wo die Ausdehnung des Senkkörpers derjenigen der Lösung nahe gleich ist.

1) Kohlrausch u. Hallwachs, Gött. Nachr. 1893 p. 350; Wied. Ann. 50. p. 118. 1893 und 53. p. 15. 1894. Bei den Citaten ist immer Bd. 53 gemeint.

Nimmt man einen gläsernen¹⁾ Senkkörper, so erstreckt sich das Intervall, innerhalb dessen eine Unsicherheit der Temperatur auf einige Tausendstel Grad zulässig ist, auf etwa 4 bis gegen 8°.

Die andauernde Kälte des vorigen Winters gestattete, in einem unteren Raum des Strassburger physikalischen Instituts geeignete Temperaturen hinreichend lange zu erhalten. Wie man im Folgenden sehen wird, konnte man dann die 7. Decimale der Dichte noch mit einiger Sicherheit bestimmen. Dies genügt, um z. B. noch in $\frac{1}{5000}$ Normallösungen das Molecularvolumen des gelösten Körpers in befriedigender Weise zu ermitteln.

1. Matter Platindraht als Aufhängefaden.

Die zuerst zu überwindende Schwierigkeit bestand auch hier wieder in der Auffindung eines geeigneten Aufhängefadens für den Glaskörper. Ein einzelner Cocon, den wir damals anwandten, war hier nicht brauchbar. Denn der Senkkörper hatte eine Masse von etwa 1 kg, und wenn sein Gewicht auch bis auf einen kleinen Betrag durch den Auftrieb compensirt war, so ist die Festigkeit des Cocons doch der Trägheit der Masse bei kleinen Stössen nicht gewachsen. Ein Bündel von mehreren Fäden andererseits zeigte, wie zu erwarten war, Ungleichheiten in der capillaren Ansaugung.

Ueber die Grösse der Fehler, welche aus dem ungleichmässigen Benetzungszustande eines blanken Drahtes entspringen, ist schon früher gesprochen worden (l. c. p. 15).

Es wurde nun erwogen, dass die geringe und deswegen veränderliche Benetzung eines gewöhnlichen Metalldrahtes wohl mit der grossen Dichtigkeit der Oberfläche zusammenhängen und an lockerer Fläche sich bessern werde. Man überzog demgemäss einen feinen Platindraht ($\frac{1}{25}$ cm Dicke) electrolytisch mit Platinschwarz. Die Unsicherheit der Benetzung wurde indessen hierdurch zunächst nicht verbessert; die Schwankungen des Auftriebes betrugen mehr als 1 mg, der Meniscus zeigte sich auch dem Auge von sehr veränderlicher

1) Für Silber, welches auch aus anderen Gründen einige Vorzüge bieten würde, wäre 6—10° die günstige Temperaturlage.

Gestalt und die Schwankungen waren, wie bei einem gewöhnlichen Drahte, stark gedämpft. Dieser Draht war schwarz glänzend.

Nun weiss man, dass platinirte Flächen beim Erhitzen, von Schwarz zu Grau übergehend, den Glanz verlieren. *Man glühte den platinirten Draht aus*, und das half.

Die Platinirung war bis zu völligem Schwarz fortgesetzt worden, das Ausglühen geschah ganz kurze Zeit in einer kleinen Bunsenflamme, weil der Draht sonst durchbrannte.

Wie vollkommen ein solcher Draht unseren Zwecken entsprechen kann, zeigen die folgenden Schwingungen einer leichten Bunge'schen Waage von 7 sec Schwingungsdauer und 4,5 Scth./mg Empfindlichkeit. Der Draht war mit einem Stückchen Platin von 0,1 g belastet.

Aus je drei Umkehrpunkten der ersten Zeilen sind die Ruhelagen in Zeile 3 berechnet.

7,5	8,3	8,7	9,0	9,3	9,6	9,8	10,0	Scth.
12,8	12,4	12,0	11,7	11,4	11,2	11,1	10,9	„
10,35	,45	,45	,45	,42	,42	,42	,42	Scth.

Frisch angestossen:

7,6	8,2	8,5	8,8	9,2
13,2	12,7	12,3	11,9	
10,45	,57	,52	,50	,47

Die Mittel sind 10,44 und 10,49, wovon die Einzelwerthe sich höchstens um 0,09 Scth. oder 0,02 mg unterscheiden.

Wer auf die Unregelmässigkeiten und die starke Dämpfung bei glatten Metalldrähten in Wasser geachtet hat, wird den grossen Vorzug des geglühten platinirten Drahtes anerkennen. Die Waage schwingt kaum anders, wenn sie nur Luftdämpfung hat.

Bei den späteren Beobachtungen mit dem grossen Glaskörper brauchte fast niemals eine Beobachtungsreihe verworfen zu werden, ausser wenn man nach dem Rühren oder nach Temperaturveränderungen nicht hinreichend gewartet hatte.

Da es nicht immer sofort gelingt, dem Draht eine gute Beschaffenheit zu geben, so ist es zweckmässig, denselben in der eben angegebenen Weise zu prüfen, bez. eine gute Stelle

auszusuchen. Den Draht vor der Benutzung zu wässern, erscheint günstig.

Jedenfalls entspringt die Gleichförmigkeit des Benetzungszustandes bei dem matten Platin aus dem Umstande, dass letzteres vom Wasser wirklich, und zwar einerseits rasch, andererseits mit hinreichender Dauerhaftigkeit benetzt wird; ein Verhalten, welches im Gegensatz zu demjenigen gewöhnlicher Metallflächen an sich Interesse bietet.

Die Güte der Benetzung spricht sich noch in Folgendem aus. Die scheinbare Wasserverdrängung durch ein 99,0 mg schweres Stückchen Platin, welches an einen matten Platindraht von 0,04 mm Dicke angehängt war, betrug 3,60 mg. Berechnet man die Verdrängung aus dem spec. Gewicht 22 des Platins, so kommt heraus 4,50 mg. Demnach wird von dem Drahte capillar getragen das Gewicht 0,90 mg. Der Umfang des Drahtes $0,040 \cdot \pi = 0,126$ mm würde bei vollkommener Benetzung $7,8 \cdot 0,126 = 0,98$ mg tragen, also ein nur wenig grösseres Gewicht.

2. Die Constanz des capillar gehobenen Flüssigkeitsgewichtes.

Die eigenthümlichen Resultate an einigen sehr verdünnten Lösungen (§ 5) erregten den Verdacht, dass der Meniscus an dem Draht in diesen Lösungen ein anderer sein könne, als im Wasser.

Man wird oft bemerkt haben, dass die Einstellungen einer Waage mit Senkkörper in Lösungen, besonders in Säurelösungen, regelmässiger sind, als im reinen Wasser; blanke Drähte benetzen sich in den ersteren offenbar besser als im Wasser.

Da der Wasser-Meniscus eines Drahtes von $\frac{1}{25}$ mm Dicke etwa 1 mg wiegt und da es für unsere Zwecke auf 0,1 mg ankommt, so war der matte Draht auf einen etwaigen Unterschied seines Meniscus in Wasser und in verdünnten Lösungen zu prüfen. Dies geschah durch die vorige Anordnung, bei welcher der Draht durch ein Stückchen Platin unter Wasser belastet war, indem man dem Wasser nach und nach einige Tropfen einer starken Lösung zusetzte.

Da der ganze archimedische Auftrieb nur etwa 4 mg betrug, so sind die nur einige Tausendstel Milligramm betragenden

Änderungen desselben, welche die geänderte Dichtigkeit der Flüssigkeit bewirkte, fast verschwindend.

Die Änderungen der capillar gehobenen Menge durch Zusatz der Lösung zum Wasser erweisen sich als sehr klein; sie entsprechen einer geringfügigen Vermehrung Δp des Auftriebes, würden also eine Verkleinerung der Capillarconstante oder eine Verminderung der Benetzung durch Zusatz der Körper zum Wasser bedeuten.

MgSO ₄	0,001	0,002	0,005	0,011	H ₂ SO ₄	0,002 norm
Δp	= 0,011	0,035	0,058	0,071		0,055 mg
Archim. Correction =			-0,002	-0,003		
Δp corrig =	0,011	0,035	0,056	0,068		0,055 mg
- $\Delta \alpha$	= 0,09	0,28	0,44	0,54		0,44 mg/mm

$\Delta \alpha$ ist die Änderung der Capillarconstante, welche aus Δp und dem Umfange des Drahtquerschnittes 0,126 mm sich berechnen würde, wenn man die Vermehrung des Auftriebes auf die Capillarconstante zurückführt.¹⁾ Jedenfalls sind die Änderungen so klein, dass sie für unsere praktischen Zwecke ausser Betracht bleiben.

3. Anordnung der Versuche.

Die Anordnung war, mit Ausnahme der grösseren Dimensionen, dieselbe, wie bei den Versuchen mit Hallwachs (l. c. p. 16). Der Glaskörper hatte 915,59 g und 910,69 ccm (anstatt dort 133 und 129). Diesen grösseren Dimensionen entsprechend betrug die angewandte Wassermenge (welcher allmählich starke Lösungen mit Pipetten zugesetzt wurden) jetzt 4953 ccm (anstatt früher 1980). Die zugesetzten Mengen beginnen mit 1 ccm einer Normallösung, sodass die schwächste beobachtete Concentration etwa $\frac{1}{5000}$ normal war.

Die zu untersuchende Dichte musste unter 1,005 bleiben.

Das 38 cm hohe und 16 cm weite starkwandige Becherglas war mit Filz umhüllt.

Die Temperatur der Lösungen änderte sich während einer Versuchsreihe nur wenig und sehr langsam. Dies war wegen

1) Was aber nach Quincke's Beobachtungen an stärkeren Lösungen nicht wahrscheinlich ist (Pogg. Ann. 160. p. 563. 1877).

eines nicht vorgesehenen Umstandes nothwendig. Denn wenn die Temperatur zwischen $5,4^{\circ}$ und $6,3^{\circ}$ auch in der Nähe derjenigen lag, bei welcher Wasser und Glas dieselbe Ausdehnung hatten, sodass selbst $0,01^{\circ}$ Aenderung den Auftrieb um höchstens $0,1$ mg änderte, so war es doch nöthig, dass der Temperaturunterschied zwischen Glaskörper und Flüssigkeit erheblich kleiner blieb.

Der Glaskörper war nun so dickwandig hergestellt, dass eine Füllung mit nur wenig Quecksilber ausreichte, ihm das nothwendige kleine Uebergewicht über das verdrängte Wasser zu geben. Infolge der Dickwandigkeit theilte eine Temperaturänderung der Lösung sich dem Glase nur langsam mit. $0,004^{\circ}$ Unterschied zwischen Glaskörper und Flüssigkeit aber würden einem Wägungsfehler von $0,1$ mg entsprechen, d. h. einer Einheit der 7. Decimale.

In diesem Umstande, welcher durch einen dünnwandigen Glaskörper mit mehr Quecksilber leicht zu vermeiden ist, lag fast die einzige Schwierigkeit. Man musste die Temperatur im Wasser und den sehr verdünnten Lösungen sehr constant halten, was aber auch gelang. Die Beobachtungen am Zucker fanden in $3\frac{1}{2}$ Stunden mit nur $0,03^{\circ}$ Aenderung statt.

Im übrigen verliefen die Beobachtungen ganz glatt. Strömungen, wenn man nur nach dem Rühren hinreichend gewartet hat, sind bei einer Temperatur von $5-7^{\circ}$ nicht zu befürchten und zeigten sich auch nicht.

4. Prüfung der Genauigkeit.

Zur Beurtheilung des Verfahrens dient die folgende Beobachtungsreihe an Wasser und den verdünntesten Zuckerlösungen. Aus je zwei Umkehrpunkten P des Waagezeigers werden mit dem Dämpfungsverhältniss $1,50$ die Ruhelagen E berechnet. Deren Mittel gibt die Belastung, welche der Einstellung $10,00$ entspricht, mit Hülfe der Empfindlichkeit $0,70$ mm/mg. Die Ablesungen des Zeigers geschahen mit einem Fernrohr.

1. Wasser.

Belastung	5215,80' mg				5217,81 mg			
	Temperatur 5,942°		5,941°		5,938°		5,938°	
	P	E	P	E	P	E	P	E
	21,2	11,00	12,7	10,96	12,7	9,37	10,4	9,56
	4,2	10,98	9,8	10,94	7,15	9,49	9,0	9,54
	15,5	10,92	11,7	10,95	11,05	9,52	9,9	9,54
	7,8	11,04	10,45	10,96	8,5	9,55	9,3	9,54
	13,2	10,98	11,3	10,97	10,25	9,56	9,7	9,52
	9,5	10,94	10,75	10,99	9,1	9,55	9,4	
	11,9	10,94	11,15		9,85	9,52		
	10,3	10,94			9,3			
	11,4	10,96						
Mittel	= 10,97 mm		10,96 mm		9,54 mm		9,54 mm	
Red. auf 10,00 mm	= + 1,39 mg		+ 1,37 mg		- 0,66 mg		- 0,66 mg	
„ „ 5,93°	= - 0,02 „		- 0,02 „		- 0,02 „		- 0,02 „	
	5217,17 mg		5217,15 mg		5217,13 mg		5217,13 mg	
Abweichg. v. Mittel (vgl. p. 192)	±		- 0,02		- 0,04		- 0,04 „	

Vor der ersten und vor der dritten Reihe war gerührt worden. Der anfängliche Gang der Zahlen in der dritten Reihe entspringt daraus, dass die Bewegungen in der Flüssigkeit sich noch nicht ganz beruhigt hatten. Die anfänglichen Zahlen werden deshalb nicht berücksichtigt.

Man sieht, wie die Regelmässigkeit der Schwingungen kaum derjenigen einer gedämpften Magnetnadel nachsteht, und, was besonders für den Aufhängedraht spricht, dass man Bögen von nur einigen Zehnteln des Scalentheils noch gut verwenden kann. Die einzeln berechnete Einstellung weicht höchstens um 0,1 mg vom Mittel ab; der mittlere Einzelfehler bleibt kleiner als $\pm 0,05$ mg und kann ganz auf Ablesefehler zurückgeführt werden.

Sechs weitere Beobachtungen in Wasser gaben mit einer Belastung von 5216,80 mg, bei einem ebenso regelmässigen Verlauf der Schwingungen wie oben,

	5,935°	5,933°	5,933°	5,932°	5,930°	5,928°
auf 10,00 mm	10,31	10,34	10,30	10,26	10,20	10,26 mm
auf 5,93°	+0,44	+ 0,49	+0,43	+0,37	+0,29	+0,37 mg
	-0,01	- 0,01	-0,01	±	±	± „
	5217,23	7,23	7,22	7,17	7,09	7,17 „
	+0,06	+ 0,11	+0,05	±	-0,08	± „

Das Mittel aus diesen und den vorigen Zahlen ist 5217,17 mg mit einer mittleren Abweichung der einzelnen Bestimmung $E = +0,058$ mg und des Mittels $E = \pm 0,020$ mg.¹⁾

2. Ebenso fand sich in einer Zuckerlösung von der Concentration $m = 0,0002034$ g-Aequ./Liter

Belastung 5192,76 mg				5191,76 mg			
	2,906°	5,926°	5,925°	5,925°	5,924°	5,923°	5,923°
	9,52	9,54	10,21	10,24	10,19	10,25	10,25 Scth.
auf 10,00 mm	-0,69	-0,66	+0,30	+0,34	+0,27	+0,36	+0,25 mg
auf 5,93°	+0,01	+0,01	+0,01	+0,01	+0,01	+0,02	+0,02 „
	<u>5192,08</u>	<u>2,11</u>	<u>2,07</u>	<u>2,11</u>	<u>2,04</u>	<u>2,14</u>	<u>2,03 „</u>
	$\pm$	+3	-1	+3	-4	+6	-5 „
Mittel 5192,08 mg				$E = \pm 0,034$			
				$E = \pm 0,013$ mg.			

3. $m = 0,0006076$; die Zahlen ebenso reducirt wie oben:

	5,922°	5,922°	5,920°	5,920°	5,920°
	5142,50	2,55	2,53	2,54	2,58 mg
auf 5,93°	+0,01	+0,01	+0,02	+0,02	+0,02 „
	<u>5142,51</u>	<u>2,56</u>	<u>2,55</u>	<u>2,56</u>	<u>2,60 mg</u>
Mittel 5142,56 mg		$E = \pm 0,032$		$E = \pm 0,015$ mg.	

4. $m = 0,002011$

	5,920°	5,920°	5,920°	5,917°	5,876°
	4970,43	0,46	0,46	0,44	0,50 mg
auf 5,93°	+0,02	+0,02	+0,02	+0,03	+0,09 „
	<u>4970,45</u>	<u>0,48</u>	<u>0,48</u>	<u>0,47</u>	<u>0,59 mg</u>
Mittel 4970,48		$E = \pm 0,042$		$E = \pm 0,019$ mg.	

Die vorletzte Beobachtung war nach 1 Stunde, die letzte nach 3 Stunden Pause erhalten worden. Die letzte ist mit dem Gewicht $\frac{1}{2}$ berücksichtigt.

5. $m = 0,010009$

6. $m = 0,02950$

	5,932°	5,933°	5,945°	5,946°
	3990,85	0,83 mg	1606,61	6,58 mg
	-0,01	-9,01 „	-0,15	-0,15 „
	<u>3990,84</u>	<u>0,82 mg</u>	<u>1606,46</u>	<u>6,43 mg</u>
Mittel 3990,83 mg		1606,44 mg.		

1) Nach den Einzelfehlern der vorigen Seite sollten diese Abweichungen kleiner ausfallen; allein es ist zu beachten, dass in den letzteren auch die Abweichungen der Waage bei wiederholtem Arretiren und Auslösen stecken, die von gleicher Ordnung sind, wie die Fehler der einzelnen Beobachtung.

Es kann hiernach nicht bezweifelt werden, dass das Verfahren den Auftrieb auf weniger als $\pm 0,1$ mg, also die 7. Decimale des specifischen Gewichtes auf eine Einheit genau finden lässt.

Die grosse Masse des Senkkörpers von fast 1 kg zeigt sich, trotz der durch sie bedingten grossen Schwingungsdauer (24 sec bei einer Empfindlichkeit von 0,7 p/mg), vortheilhaft, nämlich durch den sehr regelmässigen Verlauf der Schwingungen. Das Dämpfungsverhältniss wird beinahe constant gefunden im Gegensatz zu demjenigen bei kleinen Massen (p. 187), und weit vollkommener, als mit dem Körper von 130 g, den Hallwachs und ich gebrauchten.

Dieser Vortheil würde in höheren Temperaturen wohl durch stärkere Einwirkung von Strömungen in der grossen Flüssigkeitsmenge aufgehoben werden, sodass man über einen Senkkörper von 100—200 g für gewöhnlich nicht hinausgehen wird. Aber unter den jetzigen Verhältnissen, bei einer Temperatur von etwa 6°, ist auch von Strömungen gar keine Rede, sobald man nach dem Rühren hinreichend (2 min reichlich) gewartet hat.

Bemerkt möge schliesslich werden, dass länger dauernde Beobachtungsreihen mit so grossen Senkkörpern durch den Barometerstand beeinflusst werden. Man wird die erforderliche Correction empirisch ermitteln.

5. Allgemeines. Die Depression der Verdichtung in sehr verdünnten Säurelösungen.

Ausser Zucker wurde Magnesiumsulfat, Essigsäure und Schwefelsäure beobachtet. Während der Zucker, wegen seines von vorn herein wahrscheinlichen Verhaltens geringer Molecularcontractionen auch in äusserster Verdünnung, die beste Prüfung des Verfahrens liefert, bietet die Untersuchung der genannten Säuren selbständiges Interesse. Denn von der Schwefelsäure haben Hallwachs und ich gezeigt, dass ihr Molecularvolumen in grosser Verdünnung rasch erheblich abnimmt. Es würde darauf ankommen, zu sehen, welcher Grenze die Werthe sich annähern.

Weiter fragt es sich, ob die Abnahme des Molecularvolumens mit wachsender Verdünnung einen Zusammenhang mit

der electrolytischen Dissociation hat. Die in unserer früheren Arbeit gegebenen Beispiele, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Monochloressigsäure schienen dies zu ergeben. Drude und Nernst haben seitdem den Zusammenhang zwischen Contraction und freien Ionen theoretisch zu entwickeln versucht.¹⁾

Nach unseren früheren Bestimmungen zeigen sowohl Körper, wie HCl, NaCl, welche auch in stärkerer Lösung gut leiten, als andererseits Zucker und Essigsäure, die nicht oder schlecht leiten, ein mit der Verdünnung wenig veränderliches Molecularvolumen. Die damaligen Mittel reichten bei der Essigsäure nicht aus, um die Dichte in so grosser Verdünnung, dass das moleculare Leitvermögen beträchtlich wird, noch ausreichend genau zu bestimmen.

Es ist selbstverständlich eine Frage von grosser Bedeutung, ob eine Molecularverdichtung auch bei einem solchen, nur in äusserster Verdünnung gut leitenden Körper, mit der electrolytischen Leitung Hand in Hand geht.

Leider aber scheinen die Versuchsergebnisse zu ergeben, dass diese Frage sich nicht so leicht entscheiden lässt, obwohl die Genauigkeit der Dichtebestimmung jetzt ausreichen würde. Es scheint, dass bei den Säuren in äusserster Verdünnung hier *ein ähnliches complicirtes Verhalten oder eine ähnliche Störung eintritt, wie bei der Untersuchung des Leitvermögens. Die moleculare Verdichtung wächst nur bis zu einem gewissen Verdünnungsgrade und nimmt weiterhin wieder ab.* Die Ursache hiervon wird eine ähnliche oder dieselbe sein, wie bei dem electrischen Leitvermögen.

Es ist nicht grundsätzlich ausgeschlossen, dass eine gelöste Wasserstoffverbindung mit dem Wasser selbst in eine Wechselwirkung tritt, welche in äusserster Verdünnung das Verhalten anders erscheinen lässt, als in stärkeren Lösungen, und welche bei den Salzen ausbleibt; es ist aber auch wahrscheinlich, dass diejenigen Verunreinigungen, welche auch das reinste in der Luft hergestellte Wasser enthält, eine solche Wirkung äussern.

Bei der Anwesenheit von Ammoniak und Kohlensäure im

1) Drude u. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 15. p. 79. 1894.

Wasser werden die ersten Spuren der Säure (oder des Alkali) nur eine Umsetzung des gelösten Salzes unter Freiwerden von NH_3 oder CO_2 bewirken, womit eine verhältnissmässig kleine Verdichtung verbunden sein kann.

Das angewandte Wasser war vor dem Gebrauch evacuirt und recht rein, aber doch bei den geforderten 5 l in offenem Gefässe weniger rein, als man dasselbe in kleinen verschliessbaren Gefässen haben kann. Sein Leitvermögen lag zwischen 1,5 und $2,5 \cdot 10^{-10}$ Hg, sodass also merkliche verunreinigende Mengen vorhanden waren.

Sieht man das „Wasser“ etwa als eine 0,00002 normale Lösung von Ammoniumcarbonat an, so würde eine Lösung von 0,0002 Essigsäure hierin 0,00002 Ammoniumacetat aus dem äquivalenten Carbonat bilden, womit wohl eine unmerkliche Dichtevermehrung verbunden ist. Die beobachtete Verdichtung durch die Essigsäure könnte also um 10 Proc. zu klein ausfallen.

Es wird grosse Schwierigkeiten machen, mit wesentlich reinerem Wasser zu arbeiten und das Hinderniss bis zur Entscheidung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Verdichtung und Electricitätsleitung für Körper wie Essigsäure zu beseitigen oder die Frage für Körper wie Schwefelsäure etc. wesentlich weiter zu verfolgen, als dies in der Arbeit mit Hallwachs geschehen ist.

Unter diesen Umständen ist ein anderes, aber selbst verschuldetes Hinderniss weniger bedauerlich, welches sich bei der Untersuchung der *Schwefelsäure* herausstellte und welches in dem Gebrauch eines Rührers aus Nickelblech lag. Vorversuche hatten scheinbar ergeben, dass von verdünnter Schwefelsäure Nickel so wenig angegriffen wurde, dass man dieses Material mit der Lösung in Berührung bringen dürfte. Man stellte deswegen den grossen Rührer um der Kosten willen aus Nickel her, aber das erwies sich hinterher doch als unzulässig. Der Grund davon kann darin liegen, dass das nothwendige häufige Rühren bei den Versuchen die Auflösung in unerwarteter Weise beförderte; ferner auch darin, dass die Lösungsgeschwindigkeit mit steigender Verdünnung doch nicht so stark abnimmt, wie man erwartete, oder endlich, dass das Nickel, so lange die Oberfläche neu war, dem Angriff einen

grösseren Widerstand entgegengesetzt hatte, als nachdem durch den Gebrauch die Fläche allmählich corrodirt worden war.

Schon in $\frac{1}{2000}$ normaler Schwefelsäure scheint während einer Reihe von sechs aufeinanderfolgenden Dichtigkeitsbestimmungen, d. h. binnen etwa 25 min, der Auftrieb des Glaskörpers um etwa 0,2 mg gewachsen zu sein.

Eliminiren dieses Umstandes ist sehr schwierig. Man wird an den Beobachtungen der Schwefelsäure (Tab. I) eine Correction angebracht finden, welche aus den Umständen schätzungsweise abgeleitet worden ist. Gegen 1 Proc. Unsicherheit mag aber der mit $(s - 1)/m$ bezeichneten molecularen Dichtigkeitsvermehrung, besonders in der Gegend der 0,001 normalen Lösung, anhaften.

Aber wie gesagt, der Nachtheil dieser Unsicherheit ist unbedeutend, weil die mehr oder weniger zufällige Depression der Anfangswerthe die letzteren ohnehin entstellt, sodass es sich kaum lohnen wird, die Beobachtungen nach Wiedereintritt einer kalten Jahreszeit mit einem Platinrührer zu wiederholen.

6. Die Beobachtungsergebnisse.

Nachdem in § 4 die Reduction der Wägungen gezeigt worden ist, können die Resultate (Tab. I) kurz in derselben Weise wie früher¹⁾ gegeben werden.

Der Gehalt m ist in g-Aequ./Liter gegeben.²⁾

Das bei der Temperatur t' beobachtete Gewicht g' des Senkkörpers ist unter g_t für jede Reihe auf eine gemeinsame Temperatur t umgerechnet. Als Grundlage diente dabei eine von Hrn. Scheel mündlich auf 7 Decimalen mitgetheilte Tabelle über die Ausdehnung des Wassers. Nach derselben war der räumliche Ausdehnungscoefficient des Glaskörpers durch Beobachtungen in Wasser von verschiedener Temperatur zu 0,0000270 ermittelt und hiernach eine Curve für dessen

1) Kohlrausch u. Hallwachs, l. c. p. 26.

2) Dasselbe m bezeichnet also nicht dieselbe Lösung wie früher, sondern eine verdünntere Lösung, nämlich eine solche, welche bei der jetzigen niederen Temperatur in der Volumeneinheit dieselbe Menge des Körpers enthält wie früher bei 18°.

Auftrieb gezeichnet worden, aus der für Wasser und die verdünntesten Lösungen die Correction entnommen wurde.

Bei den stärkeren Lösungen, für welche die Genauigkeit der Correction von geringerer Bedeutung ist, half man sich nach dem vorhandenen Material durch Interpoliren.

Das spezifische Gewicht s ist auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen; $(s-1)/m$ gibt also die moleculare Dichtigkeitsvermehrung der Lösung gegen Wasser.

Unter H_2SO_4 Nr. I ist bereits an g' , von 0,002 an, eine Gewichtsverminderung um 1,40 mg corrigirt, welche die Lösung 0,001 nach einer dreistündigen Pause aufwies. In der letzten Spalte ist versucht worden, die Fehler durch Nickelauflösung in der Schwefelsäure während der Beobachtungen (vor. Seite) zu corrigiren.

Tabelle I.

Zucker $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ bei $t = 5,93^\circ$

$m \left(\frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}} \right)$	t'	g'	g_t	s	$\frac{s-1}{m}$
Wasser	5,936°	$\frac{g}{5,21718}$	$\frac{g}{5,21717}$	1,0000000	
0,0002034	5,925	5,19209	5,19210	1,00002754	0,1354
0,0006076	5,921	5,14254	5,14256	1,00008194	0,13484
0,002011	5,920	4,97045	4,97047	1,0002709	0,13469
0,010009	5,932	3,99084	3,99083	1,0013466	0,13454
0,029501	5,945	1,60659	1,60644	1,0039648	0,13440
1,0025	6,0	$s = 1,1325$		1,1325	0,1322

Magnesiumsulfat $\frac{1}{2} \text{MgSO}_4$ bei $t = 6,29^\circ$

Wasser	6,297°	5,21836	5,21831	1,0000000	
0,0001953	6,289	5,20680	5,20681	1,0001263	0,0647
0,0005834	6,288	5,18389	5,18390	1,0003778	0,06476
0,001931	6,289	5,10424	5,10425	1,0012525	0,06485
0,004840	6,304	4,93463	4,93452	1,0031162	0,06438
0,009634	6,305	4,65563	4,65551	1,0061799	0,06415
0,02889	6,308	3,54484	3,54465	1,0018378	0,06361
0,04800	6,257	2,4521	2,4525	1,0030370	0,06327
0,06697	6,270	2,3740	1,3743	1,0042210	0,06303
0,9626	6,5	$s = 1,0572$		1,0572	5,942
4,813	7,1	$s = 1,2610$		1,2612	5,427

Essigsäure $C_2H_4O_2$ bei $t = 5,50^\circ$

$m \left(\frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}} \right)$	t'	g'	g_t	s	$\frac{s-1}{m}$
Wasser	5,397°	5,21591	5,21548	1,0000000	
0,000203 ₀	5,425	5,21417	5,21387	1,0000017 ₇	0,0087 ₁
0,000505 ₇	5,446	5,21111	5,21090	1,0000050 ₃	0,0099 ₅
0,001011	5,483	5,20615	5,20609	1,0000103 ₁	0,0102 ₀
0,002025	5,496	5,19634	5,19633	1,0000210 ₃	0,0103 ₉
0,005050	5,521	5,16799	5,16804	1,0000520 ₉	0,0103 ₁
0,010036	5,547	5,12146	5,12156	1,0001031	0,01028
0,04993	5,596	3,75548	4,75548	1,0005051	0,01012
0,009904	5,578	4,3085	4,3080	1,0009964	0,01006
1,001	6,3	$s = 1,0097_3$		1,0098	0,0097 ₉
5,004	6,3	$s = 1,0444$		1,0448	0,0089 ₅

Schwefelsäure $\frac{1}{2} H_2SO_4$ Nr. I bei $t = 5,96^\circ$

$m \left(\frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}} \right)$	t'	g'	g_t	s	$\frac{s-1}{m}$
Wasser	5,925°	5,21731	5,21739	1,0000000	
0,000203 ₃	5,967	5,20942	5,20941	1,0000088	0,0431 ₀ 0,0429 ₉
0,000607 ₂	5,993	5,19330	5,19322	1,0000266	0,0437 ₁ 0,0433 ₆
0,001011	6,019	5,07728	5,17712	1,0000442	0,0437 ₄ 0,0433 ₇
0,002010	5,910	5,13805	5,13816	1,0000870	0,0432 ₃ 0,0429 ₆
0,005037	5,941	5,0231	5,0232	1,0002132	0,0423 ₂ 0,0421 ₂
0,010026	5,967	4,8387	4,8387	1,0004158	0,0414 ₃ 0,0413 ₃
0,03006	6,000	4,1402	4,1401	1,0011830	0,0393 ₅ 0,0392 ₉
0,04994	6,025	3,4742	3,4738	1,0019146	0,0383 ₃ 0,0382 ₉
0,09908	5,887	1,8752	1,8755	1,0036697	0,0370 ₄ 0,0370 ₁

Schwefelsäure Nr. II bei $t = 6,02^\circ$

Wasser	6,017°	5,21702	5,21703	1,0000000	
0,000203 ₃	6,022	5,20907	5,20906	1,0000087 ₅	0,0430 ₃ 0,0429 ₂
0,000607 ₂	6,028	5,19267	5,19265	1,0000268	0,0441 ₀ 0,0438 ₅
0,001011	6,024	5,17626	5,17625	1,0000448	0,0441 ₂ 0,0437 ₅
0,002010	6,019	5,13674	5,13674	1,0000881	0,04386 0,0435 ₄
1,0018	6,15	$s = 1,0335_4$		1,0335 ₆	0,03350 0,0335 ₀
5,009	6,15	$s = 1,1576$		1,1576	0,03147 0,03147

Aus den Zahlen Tab. I wird das Molecularvolumen φ des gelösten Körpers berechnet, d. h. das Volumen in Cubikcentimetern, welches ein Grammäquivalent einnimmt, unter der Fiction, dass das Wasser sein Volumen nicht ändere. Es ist also, wenn A das Aequivalentgewicht¹⁾,

$$\varphi = A - 1000 \frac{s-1}{m}.$$

1) Kohlrausch u. Hallwachs, l. c. p. 37.

Neben diese Molecularvolumina, welche für nahe 6° beobachtet worden sind, werden diejenigen für 18° aus der Untersuchung mit Hallwachs ¹⁾ gesetzt.

Tabelle II.

Molecularvolumen φ in Lösung.

m g-Aeq. Liter	Zucker $A = 341,1$		Magnesiumsulf. $A = 60,23$		Essigsäure $A = 60,00$		Schwefelsäure $A = 49,04$	
	6,0°	18°	6,3°	18°	5,5°	18°	6,0°	18°
0,0002	207		-4,5		(51,3)		(6,1)	
0,0006	207,3		-4,5		(50,0)		(5,5)	
0,001	207,32	209	-4,6		(49,8)		(5,5)	
0,002	207,41	209	-4,6	-3,4	49,61		5,9	6,9
0,005	207,48	209,5	-4,14	-3,21	49,69	50,7	6,92	7,94
0,01	207,56	209,59	-3,91	-2,65	49,72	50,88	7,71	9,32
0,03	207,70	209,71	-3,37	-2,15	49,85	51,0	9,75	11,80
0,05	207,8	209,77	-3,03	-1,74	49,88	51,04	10,75	12,77
0,1	208,0	209,89	-2,45	-1,21	49,93	51,10	12,03	14,05
1	209,9	211,5	+0,9	+1,68	50,21	51,34	15,54	16,96
5		215,9	+6,0	+6,58	51,05	52,14	17,57	18,52

Bei *Zucker* zeigt sich auch in den schwächsten Lösungen das langsame Anwachsen von $(s - 1)/m$ oder Sinken von φ mit steigender Veränderung. Selbst bei der $1/5000$ normalen Lösung kommt noch ein guter Werth heraus, welcher sich bis auf einen kleinen, etwa einer Einheit der siebenten Decimale von s entsprechenden Unterschied an die früheren anschliesst.

Die kleine Schwankung in den ersten Zahlen für *Magnesiumsulfat* reicht nicht weiter als die möglichen Fehler und mag auf die letzteren zurückkommen, obwohl auch eine kleine Depression der Verdichtung durch Aenderung der Constitution bei diesem Körper nicht unmöglich ist.

Bei der *Essigsäure* sieht man die Depression der Verdichtung deutlich in den ersten drei Werthen. Das eingefüllte Wasser ferner hatte ein Leitvermögen $1,5 \cdot 10^{-10}$ bei 18° gehabt. Es ist unmöglich, die Abweichung der ersten Zahlen in Tab. I oder II auf Beobachtungsfehler zurückführen zu wollen.

Es möge zur Illustration noch ein Vorversuch mit Essig-

1) K. u. Hallwachs, l. c. p. 39.

säure in einem weniger guten Wasser ($k = 5 \cdot 10^{-10}$) angeführt werden. Man erhielt bei $6,4^\circ$

$m = 0,001$	$\frac{s-1}{m} = 0,00903$	Aus Tab. I	0,01020
0,002	0,00965		0,01039
0,005	0,01002		0,01031

Die anfängliche Depression ist hier viel grösser und das Maximum der Verdichtung $(s-1)/m$ wird später erreicht, als bei dem reinen Wasser.¹⁾

In den Zahlen für die *Schwefelsäure* spricht sich die Depression unmittelbar nicht so stark aus, wie bei der *Essigsäure*. Dies hat aber seinen Grund darin, dass die Curve für die Schwefelsäure in starkem Ansteigen nach dem Nullpunkt zu begriffen ist, welches sich mit der Depression mischt. Die zweite Beobachtungsreihe stimmt mit der ersten, soweit es die Umstände hier erwarten lassen.

Der Ueberschuss des Molecularvolumens bei 6° über dasjenige bei 18° liegt für die verdünnten Lösungen (wenn man von den anfangs unsicheren Werthen der Säuren absieht) in den verhältnissmässig engen Grenzen 1,1 bis 2,0. Bei Zucker und Essigsäure ändert er sich wenig, bei Schwefelsäure und Magnesiumsulfat wird er für die starken Lösungen deutlich kleiner.

Die ersten Zahlen von Tab. II rechtfertigen die Behauptung, dass das Molecularvolumen durch die hier angewandten Mittel der Dichtebestimmung selbst für $1/5000$ normale Lösungen noch mit grosser Annäherung gefunden werden kann.

Charlottenburg, Juli 1895.

1) Es wird Manchen so wie mich selbst überraschen, wenn es auch bei näherer Ueberlegung ganz begreiflich ist, dass das „specifische Gewicht“ des Wassers selbst, mit solchen Mitteln bestimmt, wie hier, bereits die Verunreinigungen guten destillirten Wassers stark ausgeprägt wiedergiebt. Der Auftrieb des Senkkörpers war in dem oben erwähnten Wasser vom Leitvermögen 5 um 7 mg grösser, als in den übrigen, guten Wassern, welche ihrerseits von einem Mittelwerth nur um etwa ± 1 mg abweichen. Das specifische Gewicht des ersteren, auf die anderen bezogen, berechnet sich also zu 1,000007. Das würde etwa $1/1000$ Proc. eines gewöhnlichen Salzes als Verunreinigung entsprechen, einer Zahl, die der Ordnung nach richtig sein dürfte.