verhältnissmässig kleinen Oberfläche der gläsernen Messröhren nur wenig ins Gewicht fallenden chemischen Wirkungen durch Gegenversuche zu bestimmen und in Rechnung zu ziehen.

Heidelberg, 15. August 1886.

**II. Ueber Compressibilität und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten;
von W. C. Röntgen und J. Schneider,
mitgetheilt von W. C. Röntgen.**

(Hiersu Taf. II Fig. 1—7.)

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche bilden einen Abschnitt einer in Aussicht genommenen grösseren Experimentaluntersuchung über physikalische Eigenschaften von Flüssigkeiten. Wir beabsichtigten anfänglich von einer grösseren Anzahl von chemisch wohl definirten Flüssigkeiten und zwar zunächst von wässerigen Lösungen, eine Reihe von physikalischen Constanten, wie z. B. die Compressibilität, die Oberflächenspannung, die Dampfspannung, die Viscosität etc. etc. in einer möglichst sorgfältigen und exacten Weise zu bestimmen. Wenn wir nun schon jetzt unsere Versuche über die zuerst genannten Constanten veröffentlichen, so ist der Grund dafür darin zu suchen, dass wir infolge der Unzuverlässigkeit der Bezugsquelle, von welcher wir die nöthigen Chemikalien erhielten, genöthigt sind, die Arbeit auf längere Zeit zu unterbrechen. Wir fanden nämlich am Schlusse der Versuche über Compressibilität und Oberflächenspannung durch eine vorgenommene chemische Analyse, dass die Reinheit unserer Flüssigkeiten, auf welche wir uns anfänglich verlassen zu können glaubten, nicht derart war, dass sich mit denselben eine Fortsetzung der Untersuchung in der angedeuteten Richtung gelohnt hätte.

Die untersuchten Flüssigkeiten.

Es sollten aus nicht näher zu erörternden Gründen die wässerigen Lösungen der Jodide, Bromide, Chloride,

Nitrate, Hydroxyde, Sulfate und Carbonate von Wasserstoff, Ammonium, Lithium, Kalium und Natrium untersucht werden. Von diesen musste aber der Jodwasserstoff und das Ammoniumcarbonat wegen der rasch eintretenden Zersetzung, sowie das Lithiumcarbonat wegen seiner geringen Löslichkeit ausgeschlossen werden.

Von jeder Substanz wurden, mit Ausnahme der weniger löslichen Sulfate von K und Na, zwei verschieden concentrirte Lösungen untersucht, von einigen sogar mehrere, sodass im ganzen ungefähr 80 verschiedene Lösungen zur Untersuchung gelangten. Aus Vorversuchen hatte sich ergeben, dass das Verhalten der Lösungen verschiedener Substanzen in Bezug auf Compressibilität und Oberflächenspannung in übersichtlicherer Weise zu Tage tritt, wenn man nicht Lösungen gleichen Procentgehaltes, sondern solche mit einander vergleicht, welche auf eine bestimmte Anzahl Molecüle Wasser eine für alle Substanzen gleich bleibende Anzahl Molecüle des gelösten Körpers enthalten, oder, was dasselbe heisst, solche Lösungen, bei denen auf 1 g Wasser ein für alle Substanzen gleich bleibendes Vielfaches des Moleculargewichtes der betreffenden Substanz kommt. Aus praktischen Gründen wählten wir dieses Vielfache für die concentrirteren Lösungen zu 1500/1 000 000 und für die verdünnteren zu 700/1 000 000. So enthielten z. B. die beiden Li_2SO_4 -Lösungen auf je 1 g Wasser:

$$\frac{1502 \times 109,86}{1\,000\,000} = 0,1650 \text{ g, resp. } \frac{700 \times 109,86}{1\,000\,000} = 0,0769 \text{ g}$$

wasserfreies Salz, und die beiden AmBr-Lösungen auf je 1 g Wasser:

$$\frac{1503 \times 97,77}{1\,000\,000} = 0,1469 \text{ g, resp. } \frac{701 \times 97,77}{1\,000\,000} = 0,0685 \text{ g Salz.}$$

Nimmt man an, dass 1 g Wasser $1\,000\,000/17,96 = 55637$ Molecüle enthält ($17,96 = \text{Moleculargewicht von } \text{H}_2\text{O}$), was erlaubt ist, da nur relative Werthe in Betracht kommen, so sollten bei unseren Lösungen auf diese Anzahl Wassermolecüle 1500, resp. 700 Molecüle der gelösten Substanzen kommen, und wir wollen deshalb von 1500 und 700-moleculigen Lösungen sprechen. Molecülzahl (n), Procentgehalt (p)

und Moleculargewicht (m) der gelösten Substanz hängen durch die Gleichung zusammen:

$$n = \frac{1\,000\,000}{m} \frac{p}{100 - p}.$$

Eine erste vollständige Versuchsreihe wurde im Winter 1884/85 und im Sommer 1885 mit Lösungen gemacht, welche wir uns aus den von Hrn. E. Merck in Darmstadt bezogenen Materialien selbst herstellten. Erst nachträglich kamen Bedenken sowohl gegen die Reinheit derselben, als namentlich gegen die Genauigkeit der aus Wägungen allein und ohne chemische Analyse festgestellten Gehalte der Lösungen an wasserfreier Substanz. Anstatt nun eine chemische Untersuchung vorzunehmen, zu welcher das hiesige physikalische Institut wenig geeignet ist, entschlossen wir uns, die ganze Arbeit nochmals mit sicher gestellten Lösungen von vorn anzufangen. Um solche zu erhalten, wandten wir uns brieflich an Hrn. Trommsdorff in Erfurt und äusserten den Wunsch, uns chemisch reine Lösungen von genau bestimmtem Gehalt zu liefern. Hr. Trommsdorff erklärte sich bereit, diese herzustellen zu lassen. Wir erhielten dann auch von ihm Lösungen, denen immer die analytischen Belege beigelegt waren, und wir stellten aus denselben, ihre Richtigkeit voraussetzend, die Lösungen der oben angegebenen Concentrationen her. Im Vertrauen auf die Zuverlässigkeit der Trommsdorff'schen Angaben arbeiteten wir weiter, bis einige auffällige Abweichungen von gefundenen Gesetzmässigkeiten einen Zweifel aufkommen liessen. Eine sofort angestellte chemische Prüfung ergab, dass dieser Zweifel nur allzusehr berechtigt war, und es blieb, da wir die ganze, recht mühsame Arbeit nicht zum dritten mal anfangen wollten, nichts anderes übrig, als eine sorgfältige chemische Analyse aller Lösungen vorzunehmen. Dies geschah denn auch, und wir wurden dabei von Hrn. Cand. chem. Schön in sehr dankenswerther Weise unterstützt. Das Resultat derselben war, dass der Gehalt verschiedener Lösungen von Trommsdorff falsch angegeben war, und dass auch einige derselben bezüglich ihrer Reinheit zu wünschen übrig liessen. Die Abweichungen von dem erforderlichen Gehalt waren aber meistens

nicht so gross, dass wir nicht mit Hülfe einfacher Berechnungen die für die Compressibilität und die Oberflächenspannung direct beobachteten Werthe auf 1500, resp. 700 molecülige Lösungen hätten umrechnen können, und dass die so berechneten Werthe nicht volles Vertrauen verdienten. Da wir auch gefunden hatten, dass eine geringe Quantität von gelösten fremden Substanzen die beiden Constanten nur äusserst wenig beeinflusst, so werden die constatirten Verunreinigungen kein weiteres Bedenken erregen können, wenn man sich nur darauf beschränkt, die gefundenen Werthe dieser Constanten zu dem weiter unten specieller angegebenen Zweck der Untersuchung zu benutzen. Zu weitergehenden Schlüssen, als die von uns aus den Beobachtungen gezogenen, dürften diese Werthe aber nicht geeignet sein.

Die untersuchten Lösungen waren keineswegs vollständig luftfrei; dieselben waren durch vorsichtiges Erwärmen in geschlossenen Gefässen nur in dem Maasse von absorbirter Luft befreit, dass bei längerem Stehen keine Bläschen an der Gefässwand sich bildeten. Von dem Einfluss der absorbirten Luft auf die beiden Constanten wird weiter unten die Rede sein.

Von allen Lösungen wurde mit Hülfe eines Geissler'schen Pyknometers bei der Temperatur von $18,0^{\circ}$ in sehr sorgfältiger Weise die Dichte bestimmt; das eingeschliffene Thermometer war mit einem pariser Normalthermometer verglichen worden. Fast alle Dichten stimmen mit den von anderen sorgfältigen Beobachtern gefundenen vorzüglich überein; ihre Werthe findet man in der auf p. 185 u. ff. abgedruckten Tabelle.

Versuche über Compressibilität.

Als Compressibilität oder wirkliche Compressibilität einer Flüssigkeit bezeichnen wir den Werth $-1/v \cdot \Delta v / \Delta p$, wo v das Volumen und Δv die bei constanter Temperatur durch die Druckänderung Δp erzeugte Volumenänderung der Flüssigkeit bedeutet.

Es ist bekannt, welche Schwierigkeiten die experimentelle Bestimmung dieses Werthes bietet, und es werden

wohl diese Schwierigkeiten die Ursache sein, weshalb die Bestimmung der Constante der Elasticität von Flüssigkeiten viel seltener Gegenstand zuverlässiger Untersuchungen gewesen ist, als die Bestimmung jener Constante von festen Körpern; wäre es doch sonst nicht erklärlich, weshalb man den Flüssigkeiten, die sich durch ihre Homogenität und scharfe Definirbarkeit vortheilhaft von den festen Körpern unterscheiden, nicht den Vorzug gegeben hätte. In experimenteller Hinsicht gehört die Regnault'sche Methode gewiss nicht zu den schwierigeren, dieselbe ist aber meines Erachtens nicht ganz einwurfsfrei, weil dabei in einer nicht immer vollständig zu rechtfertigenden Weise von den Gesetzen der Elasticität fester Körper Gebrauch gemacht werden muss. Nun lassen sich wohl andere Methoden ersinnen, die frei sind von jenem möglichen Fehler, aber alle, die wir prüften, waren nicht im Stande, genügend genaue Resultate zu liefern; deshalb gaben wir den anfänglich gemachten Plan, die wirkliche Compressibilität zu bestimmen, auf und versuchten, die Canton-Oerstedt'sche Methode so auszubilden, dass wir mit derselben genaue relative Werthe der scheinbaren Compressibilität erhalten konnten. Sei γ_1 die Compressibilität des Materials, aus welchem das Piëzometer gefertigt ist, γ_2 diejenige des Wassers und γ_3 die einer Lösung, alle drei bei der Temperatur von $18,0^\circ$ gemessen, so bestimmten wir den Werth:

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

Wie wir glauben, sind wir darin etwas weiter gekommen als unsere Vorgänger, und deshalb wird eine ausführlichere Beschreibung der Methode gerechtfertigt sein.

Derselben eigenthümlich ist zunächst die Druck- und Temperaturmessung. Wir sagten uns, dass es erforderlich, aber auch hinreichend wäre, wenn die Druckmessung denselben Grad von Genauigkeit erreichte, wie die Messung der durch den Druck erzeugten Volumenänderungen. Als Manometer verwendeten wir deshalb ein mit Wasser gefülltes Glasgefäß von derselben Form und Einrichtung, wie das zur Aufnahme der verschiedenen Flüssigkeiten dienende

Piëzometer; die beiden Gefässe waren dicht nebeneinander im Compressionscylinder aufgestellt. Fig. 1 verdeutlicht diese Anordnung.

Das Manometer wird im Folgenden als Piëzometer I und das zur Aufnahme der Lösungen bestimmte Piëzometer mit II bezeichnet werden. Beide bestehen aus einem ungefähr 2 cm weiten und 22 cm hohen cylindrischen Glasgefäss, auf welches mittelst Schliff eine ungefähr 0,06 cm weite, 40 cm lange, oben umgebogene Capillarröhre aufgesetzt ist; beide sind in einer aus der Zeichnung leicht zu entnehmenden Weise an einem eisernen Gestell befestigt. Die Befestigung geschah absichtlich nur am oberen Ende der Capillaren, da, wo dieselben umgebogen sind; andere Befestigungsarten erwiesen sich als unbrauchbar und auch die beschriebene verlangte, dass jedesmal nach dem Einsetzen des mit einer neuen Flüssigkeit gefüllten Piëzometers der Druck im Compressionscylinder einige mal erhöht wurde, um zu verhindern, dass die Befestigung auf den Stand der Flüssigkeit in der Capillare einen Einfluss ausübte.

Hinter jeder Capillare, unmittelbar gegen dieselbe anliegend, war je ein Milchglasstreifen mit Millimetertheilung angebracht, dessen Stellung bezüglich der Capillare durch correspondirende Marken controllirt werden konnte.

Die Flüssigkeiten in den Piëzometern waren in einer nachher zu beschreibenden Weise durch Luft und nicht etwa durch Quecksilber von dem im Compressionscylinder enthaltenen Wasser abgesperrt; eine Druckänderung in diesem Cylinder machte sich somit durch eine Verschiebung der freien Oberfläche der Piëzometerflüssigkeiten in den Capillaren bemerkbar, und als Maass für diese Druckänderung diente die in dem bei allen Versuchen mit Wasser gefüllten Piëzometer I beobachtete Verschiebung. Als Druckeinheit figurirte bei jeder Messung der Compressibilität der Druck, welcher nöthig war, um im Piëzometer I das Niveau um 1 cm zu verschieben.

Das Piëzometer I diente ausserdem gleichzeitig als sehr empfindliches Thermometer, mit welchem man während einer Versuchsreihe den Verlauf der Temperatur im Inneren des

Compressionscylinders genau controlliren konnte, was sich als unumgänglich nothwendig erwies. Auch liess sich mit demselben die Frage entscheiden, welche Zeit die so sehr störenden, durch Druckänderungen erzeugten Temperaturänderungen in der Piëzometerflüssigkeit (Compressions-, resp. Dilatationswärme) brauchten, um als vollständig verschwunden betrachtet werden zu können.

Dieser Verwendung eines zweiten Piëzometers zu Druck- und Temperaturmessungen haben wir es hauptsächlich zu verdanken, dass es uns gelungen ist, die kleinen Unterschiede in den Compressibilitäten verschiedener Flüssigkeiten genau zu erkennen und zu messen.

Der Compressionscylinder enthielt so viel Quecksilber, dass die Piëzometer bis an den Hals darin eingetaucht waren; der übrige Raum war mit destillirtem Wasser gefüllt. Durch das Quecksilber sollte der Einfluss der Compressionswärme möglichst verringert werden; zwar ist nach Joule die bei 18° durch Druckzunahme in Quecksilber hervorgerufene Temperaturerhöhung ungefähr zweimal so gross, wie die in Wasser, da aber die specifische Wärme des Quecksilbers klein und das Temperaturleitungsvermögen desselben gross ist im Vergleich zu denselben Grössen des Wassers, so war zu erwarten, dass die durch Druckänderungen entstehenden Temperaturdifferenzen durch Quecksilber viel rascher ausgeglichen wurden, als durch Wasser. Die Versuche bestätigten diese Erwartung, da dieselben viel regelmässiger verliefen nachdem Quecksilber angewendet wurde, als vorher.

Um äussere Temperaturschwankungen von dem Compressionscylinder fern zu halten, stand derselbe in einem mit einer Glaswand versehenen und mit ungefähr 30 l Wasser gefüllten paralleleipedischen Gefäss. Der Apparat befand sich in einem grossen Kellerraum des physikalischen Instituts, in welchem während des ganzen Wintersemesters 1885/86 die Temperatur mit Hülfe von passend vertheilten und regulirten Gasflammen Tag und Nacht möglichst constant = $18,0^{\circ}$ gehalten wurde. Die Erfahrung lehrte, dass man es hierin ziemlich weit bringen, dass man Temperatur-

schwankungen von $0,01^{\circ}$ im Inneren des Compressionscylinders innerhalb mehrerer Stunden ohne zu grosse Schwierigkeiten vermeiden konnte.

Abweichend von verschiedenen früheren Beobachtern wandten wir zur Absperrung der Piëzometerflüssigkeit von dem Wasser nicht Quecksilber, sondern Luft an. Die Anwendung von Quecksilber hat nämlich verschiedene Nachteile; erstens wird dasselbe von einigen der untersuchten Flüssigkeiten angegriffen, zweitens schiebt sich leicht bei wiederholter Compression eine Flüssigkeitsschicht von veränderlicher Dicke zwischen die Wand der Capillare und das Quecksilber, und wird dadurch die Genauigkeit der Messung der durch den Druck erzeugten Volumenänderung mitunter sehr erheblich beeinträchtigt; und drittens wird, wenn man den Quecksilberverschluss etwa in der von Magnus vorgeschlagenen Weise durch Eintauchen der Capillare in ein Gefässchen mit Quecksilber bewerkstelligt, ein nicht unbedeutlicher Fehler dadurch entstehen können, dass die bei Druckzunahme in der Capillare aufsteigende Quecksilbersäule den Druck im Inneren des Piëzometers gegen den äusseren verringert. Diese Unzuträglichkeiten bringt nun die Anwendung von Luft nicht mit, dagegen wäre zu befürchten, dass Luft während der Compression von der Flüssigkeit absorbiert würde und sich nach Aufheben des Druckes in der Form von Bläschen in der Capillare ausschiede, was selbstverständlich eine Messung der Compressibilität unmöglich machen würde. Auch könnte man einwenden, dass die Luft zur Absperrung von solchen Flüssigkeiten, die begierig Wasserdämpfe anziehen, kein geeignetes Mittel wäre, da dieselben aus der stets mit dem Wasser des Compressionscylinders in Berührung befindlichen Luft Wasser aufnehmen würden, und so das Volumen der im Piëzometer eingeschlossenen Flüssigkeit stets zunehmen müsste. Der Versuch entscheidet aber zu Gunsten der Luft; ein Ausscheiden von absorbirter Luft in der Form von Bläschen war erst bei viel höheren Drucken, als wir anwandten (ungefähr 8 *Atm.*), zu bemerken, und die Versuche mit concentrirter Schwefelsäure zeigen, dass eine merkliche Wasseraufnahme während eines Versuches nicht stattfand.

Da das Wasser des Compressionscyinders nicht in die Capillaren eindringen durfte, wurde folgende Vorkehrung getroffen: die abwärts gebogenen Enden der Capillaren wurden durch Kautschukröhrchen mit einer aus engen Röhren geformten Gabel verbunden (vgl. Fig. 1), deren Stiel an eine möglichst weite Glasröhre angeblasen war. Dieselbe enthielt Luft, und ihre Dimensionen waren so gewählt, dass die bei Atmosphärendruck am unteren Rand der Röhre stehende Wasseroberfläche bei dem stets nahezu gleich bleibendem Ueberdruck beinahe die Gabel erreichte. Beide Capillaren standen somit mit demselben abgesperrten Luftvolumen und nicht etwa jede mit einem besonderen in Verbindung; es war dies deshalb nöthig, weil sonst die im Inneren der beiden Piézometer herrschenden Drucke leicht verschieden ausfallen könnten. Anfänglich war die Luft von dem Wasser des Compressionsgefässes durch Quecksilber abgesperrt; das in den Stiel der Gabel aufsteigende Quecksilber verminderte aber den inneren Druck in den Piézometern so bedeutend gegen den äusseren, dass dadurch eine nicht unbeträchtliche Correction nöthig wurde. Um diese zu umgehen, liessen wir den Quecksilberverschluss bei den definitiven Versuchen weg. —

Ich gehe nun dazu über, detaillirtere Angaben zu machen.

Das Volumen der Piézometer bis zu einem gewissen Theilstrich der Scala wurde bei 18,0° durch Wägung mit Wasser bestimmt und für Piézometer I 59,33 ccm, für Piézometer II 62,65 ccm gefunden.

Die beiden Capillaren wurden mit den daran befestigten Scalen nach der von Thiesen erweiterten Neumann'schen Methode ¹⁾ calibriert, und zwar die des Piézometers I auf einer Strecke zwischen dem 18. und 28. Centimeterstrich und des Piézometers II vom 0. bis zum 21. Centimeterstrich. Die für jeden auf diesen Strecken liegenden Centimeterstrich geltenden, aus 216, resp. 920 Ablesungen gewonnenen Correctionen in Centimetern sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

1) Thiesen, Carl's Repert. 15. p. 285. 1879.

Correctionstabelle.

Piézometer I.		Piézometer II.			
Theilstr.	Correct.	Theilstr.	Correct.	Theilstr.	Correct.
18	$\pm 0,000$	0	$\pm 0,000$	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	$\pm 0,000$	10	$-0,066$	21	$\pm 0,000$

Die Correctionen für die zwischenliegenden Millimeterstriche wurden durch lineare Interpolationen erhalten.

Von der Richtigkeit dieser Werthe haben wir uns noch in folgender Weise überzeugt. Es wurden mit einer und derselben Flüssigkeit verschiedene Compressionsversuche angestellt, die sich dadurch voneinander unterschieden, dass die Oberfläche der Flüssigkeit im Piézometer II sich bei den verschiedenen Versuchen an Stellen mit verschiedenen Correctionen befand; die durch denselben Druck erzeugte Volumenänderung musste dann nach Anbringen der betreffenden Correctionen gleich ausfallen; dies war thatsächlich der Fall.

Für die calibrirten Intervalle ergab sich aus Längenmessung und Wägung von je zehn einzelnen eingezogenen Quecksilberfäden mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate der mittlere Querschnitt der Capillare I zu $0,003\,555\text{ qcm}$ und der Capillare II zu $0,003\,604\text{ qcm}$.

Aus den mitgetheilten Zahlen ergibt sich ein Werth, der für das Folgende von Bedeutung ist, nämlich das Verhältniss der in beiden Piézometern durch denselben Druck erzeugten Niveausenkungen, wenn beide mit Wasser gefüllt sind. Seien v_1 und v_2 die Inhalte der Piézometer I und II, q_1 und q_2 die Querschnitte der entsprechenden Capillaren, h_1 und h_2 die durch denselben Druck p erzeugten, corrigirten Niveauverschiebungen, und β die scheinbare Compressi-

bilität des Wassers, so muss unter Voraussetzung einer gleichen Compressibilität des Glases von beiden Piézometern:

$$\beta p v_1 = h_1 q_1 \quad \text{und} \quad \beta p v_2 = h_2 q_2,$$

woraus folgt: $\frac{h_1}{h_2} = \frac{v_1 q_2}{v_2 q_1}.$

Setzt man die gefundenen Werthe ein, so ergibt sich:

$$\frac{h_1}{h_2} = 1,0417.$$

Aus Compressionsversuchen, bei welchen die Piézometer mit Wasser gefüllt waren, ergab sich für dieses Verhältniss direct der Werth 1,041, der in guter Uebereinstimmung ist mit dem aus den Volumen berechneten und auch immer benutzt wurde.

Das als Manometer fungirende Piézometer I wurde nur selten geöffnet, dagegen von Zeit zu Zeit mit einem Quecksilberthermometer verglichen. Eine Temperaturänderung von $1,0^\circ$ entsprach einer Niveauverschiebung von 3,0 cm. Das Piézometer II wurde vor jeder neuen Füllung geöffnet und sowohl die Birne, als auch insbesondere die Capillare sorgfältig mit Alkohol, Salpetersäure, Natronlauge und destillirtem Wasser gereinigt. Beim Trocknen durfte dasselbe kaum erwärmt werden, da sonst immer Nullpunktverschiebungen durch die lang andauernde thermische Nachwirkung eintraten. Die Verbindung der Capillare mit dem weiteren Theil des Piézometers durch einen eingeschliffenen Stöpsel hat gar keine Nachtheile gehabt und bot den Vortheil einer bequemen und raschen Reinigung und Füllung.

Bei dem Füllen des Piézometers mit der zu untersuchenden Flüssigkeit musste besonders darauf geachtet werden, dass im Inneren desselben keine Luftblasen sitzen blieben oder sich nach einiger Zeit aus der Flüssigkeit ausschieden; denn beim Vorhandensein von solchen Bläschen erhält man, auch wenn sie äusserst klein sind, einen öfters beträchtlich zu grossen Werth für die Compressibilität der betreffenden Flüssigkeit.

Nach dem Einsetzen der Capillare in die Stöpselöffnung stand die Flüssigkeit in der Capillare meistens zu hoch; es wurde dann so viel durch Erwärmen mit der Hand heraus-

getrieben, dass das Niveau bei 18° sich an passender Stelle befand. Darauf verband man beide Piëzometer mit dem Gestell, setzte die Gabel an und brachte beide zur Ausgleichung der Temperatur zunächst in das Wasser des prismatischen Behälters. Nach Verlauf von einiger Zeit setzte man die Piëzometer in den Compressionscyliner ein, verschloss denselben und wartete nochmals etwa 20—30 Minuten. Ergab sich aus den inzwischen öfters gemachten Ablesungen der Niveaustände beider Piëzometer, dass ein genügendes Temperaturgleichgewicht eingetreten war, so schritt man zu dem ersten Compressionsversuch.

Ueber diese Ablesungen ist folgendes zu erwähnen. Dieselben geschahen mit Hülfe eines von dem Compressionsapparat ungefähr 70 cm entfernten Fernröhrchens von dreifacher Vergrößerung, welches zur Vermeidung der Parallaxe an einer verticalen Stange leicht verschiebbar angebracht war. Zur Beleuchtung der Scalen dienten zwei weit entfernte Gasflammen, von denen durch Linsen je ein Bild auf die Stelle der Scala entworfen wurde, wo sich augenblicklich das Niveau der Flüssigkeit in der Capillare befand. Bei der Ablesung wurden noch $\frac{1}{20}$ mm mit ziemlicher Sicherheit geschätzt.

Nach vielen Vorversuchen ergab sich für die Compressionsversuche folgende Regel. Nachdem die Temperaturdifferenzen im Inneren des Compressionscyliners genügend ausgeglichen und die Niveaustände abgelesen waren, wurde mit Hülfe der Pumpe comprimirt, bis ein Ueberdruck von ungefähr 8 Atmosphären erreicht war; dies geschah immer sehr behutsam, sowohl um rasche Deformationen zu vermeiden, als auch namentlich deshalb, um ein möglichst vollständiges Ablösen der in den Capillaren sinkenden Flüssigkeiten von den Wänden zu erreichen. 15 Minuten nach der Compression wurde wiederum abgelesen und darauf der Druck langsam aufgehoben. Sofort nachher wurde eine dritte Ablesung gemacht, und eine vierte folgte 15 Minuten später. Ergab sich nun, dass die vierte Ablesung wenig von der ersten differirte, und dass ausserdem die Differenz dieser Ablesungen am Piëzometer I sich zu der Differenz derselben

am Piëzometer II ungefähr wie die Ausdehnungscoëfficienten der beiden Flüssigkeiten verhielten, so war der Versuch brauchbar. Anderenfalls musste wegen zu starker oder zu unregelmässiger Aenderung der Temperatur der Versuch verworfen werden. Auf den ersten Versuch folgte unmittelbar ein zweiter und ein dritter, und meistens zum Schluss noch ein vierter bei geringerem Druck.

Als Beispiel einer solchen normal verlaufenden Versuchsreihe führen wir die folgende an.

2. Jan. 1886.

4,35 procentige Lithiumnitratlösung.

Reihenfolge d. Ables.	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobacht. Zeit
1	19,135 cm	10,540 cm	11 ^h 18 ^m
2	25,735 "	16,910 "	33
3	19,145 "	10,570 "	34
4	19,135 "	10,545 "	48
5	25,640 "	16,830 "	12 3
6	19,150 "	10,580 "	4
7	19,125 "	10,535 "	18
8	22,515 "	13,805 "	28
9	19,130 "	10,545 "	29
10	19,120 "	10,530 "	38
11	25,985 "	17,155 "	53
12	19,140 "	10,560 "	54
13	19,115 "	10,520 "	1 8

Die Temperatur im Compressionscylinder betrug 17,81°. Die Ablesungen 2, 5, 8 und 11 wurden bei Ueberdruck, die anderen bei Atmosphärendruck gemacht.

Bevor ich nun mittheile, wie diese und die bei den übrigen Versuchen erhaltenen Zahlen zur Berechnung der Compressibilität verwerthet wurden, muss ich auf die Fehler, mit welchen dieselben behaftet sein können, zu sprechen kommen.

Wohl die wichtigste Fehlerquelle ist die durch die Compression, resp. Dilatation entstehende Erwärmung und Abkühlung. Es ist durchaus nöthig, dass man durch besondere Versuche feststellt, wieviel Zeit nach der Compression, resp. Dilatation verlaufen muss, um die noch übrig bleibenden

Temperaturungleichheiten als verschwindend klein mit Rücksicht auf die gewünschte Genauigkeit betrachten zu können. Wir haben dies in zweierlei Weisen gethan. Zuerst wurde jene Zeit mit Hülfe eines durch den Deckel des Compressionsgefäßes in das Quecksilber desselben isolirt eingeführten Thermoelementes bestimmt. Aus acht Versuchen ging hervor, dass die durch eine Druckerhöhung von acht Atmosphären erzeugte Temperaturerhöhung ungefähr 14 Minuten braucht, um auf einen Werth herabzusinken, der mit dem Piézometer nicht mehr beobachtet werden konnte. Wir müssen aber eingestehen, dass diese thermoelectrischen Bestimmungen nicht den gewünschten Grad von Genauigkeit erreichten und unbedingt hätten wiederholt werden müssen, wenn wir nicht auf einem zweiten Wege zu demselben Resultate gelangt wären.

Ueber den Verlauf der Temperatur im Inneren des Compressionscylinders bekommt man nämlich Aufschluss, wenn man bei den Compressionsversuchen den Gang der beiden Piézometerstände verfolgt und miteinander vergleicht. Eine zur Entscheidung über die vorliegende Frage sehr geeignete Versuchsreihe ist die folgende:

8. Jan. 1886.

95,40 procentige Schwefelsäurelösung.

Reihenfolge d. Ables.	Stand im Piézom. I	Stand im Piézom. II	Beobacht. Zeit
1	18,465 cm	1,900 cm	9 ^h 45 ^m
2	25,560 "	6,980 "	10 0
3	18,500 "	2,330 "	0,5
4	18,490 "	1,970 "	15
5	18,485 "	1,960 "	30
6	18,485 "	1,960 "	45
7	25,400 "	6,900 "	11 0
8	25,310 "	6,845 "	15
9	25,260 "	6,800 "	30
10	18,530 "	2,320 "	31,5
11	18,490 "	2,000 "	45
12	18,480 "	1,955 "	12 0
13	18,470 "	1,925 "	15

Die Ablesungen 3, 4, 5 und 6 zeigen nun, dass die durch die Dilatation entstandene Temperaturerniedrigung nach 15 Minuten (von 10^h 0,5^m bis 10^h 15^m) schon soweit

verschwunden war, dass sich der Stand der Flüssigkeiten in den Capillaren in den nächsten 15 Minuten (von 10^h 15^m bis 10^h 30^m) kaum, und in der darauf folgenden Viertelstunde (von 10^h 30^m bis 10^h 45^m) gar nicht mehr änderte, wiewohl das mit Schwefelsäure gefüllte Piëzometer ein ungemein empfindliches Thermometer ist. Dasselbe Resultat ergeben auch die anderen Beobachtungen; so hat sich z. B. die Temperatur von 11^h 0^m bis auf 11^h 30^m nicht mehr geändert, nachdem der Apparat 15 Minuten lang nach der um 10^h 45^m erzeugten Compression gestanden hatte; denn die Niveauänderungen von 25,400 auf 25,260, resp. von 6,900 auf 6,800 rühren von einer Undichtigkeit des Apparates oder noch wahrscheinlicher von der elastischen Nachwirkung des Compressionsgefässes her; dass dem so ist, folgt daraus, dass die beiden Aenderungen sich ungefähr wie die Compressibilitäten der beiden Flüssigkeiten verhalten, und ein Verschwinden von Compressionswärme sich durch eine Zunahme und keine Abnahme der Ablesungen hätte bemerkbar machen müssen. Auch aus den Ablesungen 11, 12 und 13 lässt sich wieder dasselbe schliessen; die successive Abnahme derselben ist veranlasst durch eine gegen das Ende der Versuche eingetretene Temperaturerhöhung des Beobachtungsraumes.

Berücksichtigt man, dass der stark concentrirten Schwefelsäurelösung von allen untersuchten Flüssigkeiten der weitest aus grösste Ausdehnungscoëfficient zukommt, so wird es gerechtfertigt erscheinen, wenn wir auf Grund der beschriebenen und ähnlicher Versuche die Zeit, welche nach jeder Compression, resp. Dilatation verlaufen musste, um die entstandenen Temperaturänderungen als verschwindend klein betrachten zu können, auf 15 Minuten festsetzten. Länger zu warten schien uns, abgesehen davon, dass es überflüssig gewesen wäre, deshalb nicht rathsam, weil mit der Dauer des Versuches die Gefahr steigt, dass sich andere Fehler bemerkbar machen. Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass, wenn auch geringe Mengen von Compressionswärme im Apparat zurück geblieben wären, die Genauigkeit der von uns für die relative Compressibilität gefundenen Werthe deshalb nicht geringer wäre; denn da dieser Rest von Compressionswärme

den Stand beider Piëzometer nahezu in gleichem Maasse beeinflussen müsste, und wir das Verhältniss der in den Piëzometern gleichzeitig erzeugten Niveauverschiebungen zu berechnen hatten, wird der Werth dieses Verhältnisses sicherlich von diesem Einflusse frei sein.

Eine zweite Fehlerquelle bestand in der Aenderung der Temperatur der Piëzometer, welche durch Temperaturschwankungen im Beobachtungsraum während eines Versuches erzeugt wurden. Das ziemlich grosse Wasserbad übertrug diese Schwankungen zwar nur langsam und in sehr abgeschwächtem Maasse, es war aber selten der Fall, dass die am Anfang und am Ende eines Versuches bei Atmosphärendruck gemachten Ablesungen der Piëzometerstände infolge von geringen Temperaturänderungen nicht etwas voneinander differirten. Um von diesem Fehler frei zu werden, wurde bei der Berechnung der relativen scheinbaren Compressibilität folgendermassen verfahren. Seien a_1 , a_2 und a_3 drei aufeinander folgende Ablesungen der Niveaustände; a_2 werde bei höherem Druck, a_1 und a_3 bei Atmosphärendruck abgelesen, und zwar a_1 15 Min. vor und a_3 15 Min. nach a_2 ; so wurde aus a_1 und a_3 das Mittel genommen und dieses Mittel als den Stand des Niveaus angesehen, welcher zur Zeit der Ablesungen a_2 vorhanden gewesen wäre, wenn nicht zwischen durch comprimirt worden wäre. Zu dieser Annahme waren wir offenbar nur dann berechtigt, wenn während der Zeit, welche zwischen a_1 und a_3 vergeht, die Temperatur sich gleichmässig geändert hatte; ob dies wirklich der Fall gewesen war, konnte man erst am Schlusse einer jeden Versuchsreihe sagen, und daher kommt es, dass manche Versuchsreihe wegen eines unregelmässigen Temperaturverlaufes nachträglich verworfen werden musste.¹⁾

1) Die besprochene Fehlerquelle ist der Grund, weshalb es unumgänglich nothwendig war, die Temperatur des Beobachtungsraumes mehrere Monate hindurch nahezu constant zu erhalten. Eine von grösseren Temperaturänderungen begleitete Unterbrechung der Arbeit erfordert immer, dass man einen bis zwei Tage nach der Wiederherstellung der Temperatur von 18° warten muss, bevor ein Compressionsversuch mit Aussicht auf Erfolg angestellt werden kann.

Für die Versuche mit den 700 und 1500 molecüligen Lösungen reichte diese Art und Weise, sich von dem Fehler einer inconstanten Temperatur zu befreien, aus; würde man aber mit derselben Genauigkeit die Compressibilität einer Flüssigkeit bestimmen wollen, deren Ausdehnungscoëfficient beträchtlich grösser ist, als der des Wassers, so müssten andere und bessere Vorkehrungen zum Constanthalten der Temperatur getroffen werden. Haben doch schon z. B. die Versuche mit concentrirten Schwefelsäurelösungen (vgl. unten) nicht mehr Anspruch auf dieselbe Genauigkeit, wie die anderen Versuche.

Eine dritte Fehlerquelle lag in der Erscheinung, dass bei dem durch den Ueberdruck erzeugten Sinken von dem Niveau in den Capillaren ein Theil der Flüssigkeit an der Wand der Capillaren hängen blieb. Dadurch steht das Niveau bei der Compression zu tief. Dieser Fehler kann nun in regelmässiger und in unregelmässiger Weise auftreten. Er ist dann regelmässig und messbar, wenn die Wand der Capillare mit einer überall gleich dicken Flüssigkeitshaut bedeckt wird, dagegen unregelmässig und nicht zu bestimmen, wenn hier und da kleine Tröpfchen hängen bleiben. Im letzteren Falle half nur, aber dann auch immer, eine gründliche Reinigung der Capillare und namentlich das Entfernen von jeder Spur von Fett aus derselben. Da durch eine solche Tropfenbildung die Versuche absolut unbrauchbar gemacht wurden, war es durchaus nöthig, dass man bei jedem Versuche die Capillare mittelst des Fernröhrchens sorgfältig absuchte und sich überzeigte, dass keine Tröpfchen vorhanden waren. Waren solche da, so musste der Apparat auseinander genommen und gereinigt werden.

War dagegen die Wand der Capillare mit einer Flüssigkeitsschicht von gleichmässiger Dicke überzogen, wie es bei den brauchbaren Versuchen der Fall sein musste, so konnte man den daraus entstehenden Fehler eliminiren. Zu diesem Zwecke wurde durch besondere Versuche die Menge der Flüssigkeit bestimmt, welche bei der Verschiebung eines Flüssigkeitsfadens in der Capillare auf der Längeneinheit haften blieb. In die von der Birne entfernte, trockene Ca-

pillare wurde ein Flüssigkeitsfaden eingesaugt und nachdem seine Länge gemessen war, auf einer gemessenen Strecke in dem trockenen Theile der Röhre fortbewegt. Aus der Verschiebung und der nochmals gemessenen Länge ergab sich dann die durch Benetzung der Längeneinheit der Wand verursachte Verkürzung des Fadens. Bei diesen Versuchen stand die Capillare vertical, und es vergingen zwischen den beiden Längenmessungen, wie zwischen den Ablesungen bei den Compressionsversuchen 15 Minuten. Aus mehreren solchen Bestimmungen ergab sich nun, dass von den verschiedenen Lösungen ungefähr gleich viel an der Wand haften blieb, und zwar auf der Strecke von 1 cm der Capillare II so viel, dass dadurch ein Flüssigkeitsfaden um 0,012 cm verkürzt wurde.

Es ist nun leicht einzusehen, dass das gefundene Resultat, dass von allen Lösungen ungefähr gleich viel auf der Längeneinheit der Capillarwand haften blieb, für unsere Versuche sehr günstig ist; denn da wir zunächst nur relative Compressibilitäten bestimmten, die aus dem Verhältniss der durch den gleichen Druck erzeugten Niveausenkungen von verschiedenen Lösungen in dem Piëzometer II berechnet wurden, so sind infolge dieses Resultates jene Werthe von dem erwähnten Fehler auch dann frei, wenn man denselben bei der Berechnung unberücksichtigt lässt. Wenn es sich dagegen um eine Bestimmung der absoluten Compressibilität handelt (vgl. p. 197), dann darf derselbe nicht vernachlässigt werden.

Auf die mitunter sehr beträchtlichen Fehler, welche durch das Vorhandensein von kleinen Luftbläschen im Piëzometer entstehen könnten, habe ich schon oben hingewiesen; insbesondere waren es die Schwefelsäurelösungen, welche uns in dieser Beziehung Schwierigkeiten machten; denn aus denselben schieden sich noch Tage lang nach ihrer Herstellung fortwährend kleine Gasbläschen aus. Um sich von der Abwesenheit solcher Bläschen zu überzeugen, wurden die Piëzometer vor und nach jeder Versuchsreihe mit der Lupe untersucht, und ausserdem diente zu diesem Zwecke der fast bei jeder Reihe gemachte Versuch mit geringerem

Ueberdruck. Sobald nämlich Luftbläschen vorhanden waren, so zeigte sich dies dadurch, dass die Compressibilität bei kleinerem Druck scheinbar grösser war, als bei höherem Druck; ist doch die Compressibilität eines Gases dem Drucke umgekehrt proportional, dagegen diejenige einer Flüssigkeit nicht merklich vom Drucke abhängig.

Beiläufig sei bemerkt, dass die Frage, wie sich die Compressibilität einer Flüssigkeit mit dem Drucke ändert, ausserhalb des Rahmens der Untersuchung lag. Die mitzutheilenden Werthe beziehen sich alle auf einen Ueberdruck von ungefähr 8 Atmosphären.

Anfänglich wurde bei unseren Versuchen zur Absperrung der Luft in den Piézometern von dem Wasser des Compressionscylinders Quecksilber benutzt; dasselbe stieg bei der Compression in die Gabel (vgl. p. 173 und Fig. 1) auf und verminderte dadurch den Druck im Inneren der Piézometer gegen den äusseren nicht unbeträchtlich; eine darauf bezügliche Bestimmung ergab, dass durch das Steigen des Quecksilbers allein das Niveau in den Piézometern sich bei 8 Atm. um ungefähr 0,46 cm höher einstellte. Um diese grosse Correction nicht immer anbringen zu müssen, liessen wir das Quecksilber weg, setzten eine Gabel mit möglichst weitem Stiel an und sperrten ein möglichst kleines Luftvolumen ein. Dadurch wurde der von dem Aufsteigen des Wassers in die Gabel herrührende Correction auf 0,01 cm für beide Piézometer herabgesetzt.

Fast eben so gross ist ein anderer, in ganz ähnlicher Weise entstehender Fehler; das durch den Druck erzeugte Sinken der Flüssigkeitsoberfläche in der Capillare hat auch zur Folge, dass der innere Druck gegen den äusseren kleiner wird. Beide Fehler addiren sich somit und lassen die beobachtete Compression um etwas zu klein erscheinen. Ihr Einfluss auf die Bestimmungen der relativen Compressibilität ist nur gering und macht sich nur bei den wenigst compressiblen Flüssigkeiten bemerkbar. Es wäre aber nicht gestattet, dieselben bei der Berechnung der absoluten Compressibilität zu vernachlässigen.

Dass aus der Berührung der in den Piézometern ent-

haltenen Flüssigkeit mit der feuchten Luft in den Capillaren kein nennenswerther Fehler entstanden ist, geht am besten hervor aus einem Vergleiche der ersten und letzten Ablesungen der auf p. 178 mitgetheilten Versuche mit concentrirter Schwefelsäure. Während der Stand in Piëzometer I von 18,465 auf 18,470 gesunken war, sank derselbe im Piëzometer II von 1,900 auf 1,925; die Aenderungen verhalten sich ungefähr wie die Ausdehnungscoëfficienten des Wassers und der benutzten Schwefelsäure. Jedenfalls hat die Schwefelsäure keine merkliche Wassermenge aus der feuchten Luft aufgenommen, trotzdem die Versuche im ganzen $2\frac{1}{2}$ Stunden dauerten.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass andere Fehlerquellen sich als so gering erwiesen, dass ihre Berücksichtigung unnöthig erschien.

Mit Berücksichtigung all dieser Vorsichtsmaassregeln und Fehlerquellen war es uns möglich, den erforderlichen Grad von Genauigkeit zu erreichen; die berechneten relativen Werthe der scheinbaren Compressibilität dürften wohl nur selten in der dritten Decimale um eine Einheit fehlerhaft sein.

Wie diese Werthe aus den Beobachtungen berechnet wurden, mag an dem auf p. 177 mitgetheilten Beispiel einer Versuchsreihe erläutert werden. Das Mittel aus den Ablesungen 1 und 4 ist 19,135, resp. 10,543. Subtrahirt man diese Werthe von den Ablesungen 2, so ergibt sich, dass einer Senkung des Niveaus im Piëzometer I von 6,600 cm eine Senkung von 6,367 cm im Piëzometer II entspricht. Die Correction für das ungleiche Caliber der Capillaren bestimmt sich aus der Tabelle auf p. 174 für Piëzometer I bei 19,135 zu $-0,004$ cm, bei 25,735 zu $-0,011$; die von 6,600 zu subtrahirende Correction beträgt somit $0,007$ cm. Für Piëzometer II findet man in ähnlicher Weise als zu addirende Correction der beobachteten Verschiebung $0,042$. Folglich beträgt die durch die Druckeinheit (vgl. p. 170) im Piëzometer II erzeugte corrigirte Depression der Flüssigkeitsoberfläche $6,409/6,593 = 0,972$. Aus den Ablesungen 4, 5 und 7

findet man auf demselben Wege den Werth 0,974; aus den Ablesungen 10, 11 und 13 den Werth 0,972, und der Versuch mit geringerem Drucke liefert dasselbe. Das Mittel aus den drei angegebenen Werthen ist 0,973. Wäre nun das Piëzometer II nicht mit LiNO_3 -Lösung, sondern mit Wasser gefüllt gewesen, so hätte man (vgl. p. 175) den Werth 1,041 gefunden, folglich ist die relative, scheinbare Compressibilität $c = (\gamma_3 - \gamma_1)/(\gamma_2 - \gamma_1)$ der 4,35 procentigen LiNO_3 Lösung $= 0,973/1,041 = 0,935$.

Die in dieser Weise berechneten Werthe der relativen scheinbaren Compressibilität verschiedener Lösungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Columnne enthält die Molecularformel der gelösten Substanz; die zweite das Moleculargewicht (m); die dritte den von Hrn. Schön und uns gefundenen Procentgehalt der Lösung (p); die vierte die Anzahl der in 1 g Wasser gelösten Molecüle:

$$\left(n = \frac{1\,000\,000}{m} \frac{p}{100 - p} \right);$$

die fünfte die Dichte der Lösung (d) bei der in der sechsten Columnne angegebenen Temperatur (t); die siebente die relative scheinbare Compressibilität (c) und die achte die Temperatur, bei welcher die Compressibilität bestimmt wurde, mit Hülfe des Piëzometers I gemessen (t').

I. Tabelle der relativen scheinbaren Compressibilität.

	m	p	n	d	t	c	t'
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
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
HOH	17,96	—	—	0,9987	18,0	1,000	18,00
H_2SO_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

	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>n</i>	<i>d</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>t'</i>
AmJ	144,55 —	17,77 9,14	1495 696	1,1285 1,0620	18,0 18,0	0,910 0,954	17,59 17,61
AmNO ₃	79,90 — — —	12,60 10,87 6,23 5,26	1804 1526 834 695	1,0529 1,0452 1,0255 1,0211	18,0 18,0 18,0 18,0	0,893 0,906 0,945 0,954	17,94 18,30 17,68 17,75
AmBr	97,77 —	12,81 6,41	1503 701	1,0745 1,0357	18,0 18,0	0,910 0,953	17,91 17,94
AmCl	53,38 —	7,23 3,51	1459 682	1,0210 1,0096	17,9 18,0	0,903 0,946	17,91 17,79
AmOH	34,97 —	4,66 2,80	1400 672	0,9889 0,9938	18,0 18,0	0,974 0,992	17,64 17,91
Am ₂ SO ₄	181,84 —	16,22 8,74	1562 726	1,0968 1,0495	18,0 18,0	0,732 0,849	17,78 17,81
LiJ	133,55 —	16,63 8,49	1494 695	1,1380 1,0656	18,0 18,0	0,888 0,940	17,88 17,88
LiNO ₃	68,90 —	9,29 4,35	1486 694	1,0554 1,0264	18,0 18,0	0,871 0,935	17,82 17,81
LiBr	86,77 —	11,78 5,84	1539 715	1,0895 1,0422	18,0 18,0	0,866 0,933	17,64 17,71
LiCl	42,38 —	6,07 2,93	1524 712	1,0339 1,0160	18,0 18,0	0,856 0,927	17,88 17,90
LiOH	23,97 —	3,39 1,61	1464 684	1,0380 1,0178	18,0 18,0	0,798 0,897	17,82 18,04
Li ₂ SO ₄	109,86 —	14,16 7,14	1502 700	1,1249 1,0601	18,1 18,1	0,655 0,813	18,16 17,78
KJ	165,57 —	19,70 10,27	1482 691	1,1646 1,0794	18,0 18,1	0,871 0,933	17,85 17,66
KNO ₃	100,92 —	12,84 6,45	1480 684	1,0836 1,0405	18,0 18,1	0,865 0,932	17,76 18,00
KBr	118,79 — —	14,90 13,93 7,68	1474 1362 700	1,1156 1,1041 1,0545	18,0 18,0 18,0	0,864 0,872 0,930	18,03 18,13 18,05
KCl	74,40 —	9,90 4,88	1479 690	1,0636 1,0300	18,1 18,0	0,850 0,920	18,09 17,92
KOH	55,99 —	7,72 3,71	1475 688	1,0697 1,0330	18,0 18,0	0,780 0,886	17,81 17,74
K ₂ SO ₄	173,88	9,30	589	1,0764	18,0	0,834	17,61
K ₂ SO ₃	137,91 —	16,94 8,69	1479 690	1,1577 1,0778	18,0 18,0	0,642 0,801	17,81 18,03

	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>n</i>	<i>d</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>t'</i>
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
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
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
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
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

Aus diesen Werthen wurden nun durch Interpolation die relativen scheinbaren Compressibilitäten von Lösungen berechnet, die auf 1 g Wasser genau 1500, resp. 700 Molecüle gelöster Substanz enthalten. Da innerhalb kleiner Intervalle die Aenderung der Compressibilität der Aenderung der Molecülzahl proportional gesetzt werden darf, so wurde linear interpolirt; nur in einem Fall dürfte dieses Verfahren Bedenken erwecken, nämlich bei der Berechnung der relativen scheinbaren Compressibilität der 700-molecüligen K₂SO₄-Lösung; die Molecülzahl der untersuchten Lösung (589) weicht so sehr von 700 ab, dass die berechnete Compressibilität (0,804) weniger zuverlässig ist.

Die so berechneten Werthe sind in übersichtlicher Weise in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Man findet leicht, zu welcher Verbindung eine Zahl gehört, indem man von dieser Zahl aus in der Tabelle vertical aufwärts und seitlich nach links geht; so stellt z. B. die Zahl 0,848 die relative scheinbare Compressibilität der 1500-molecüligen KCl-Lösung dar.

II. Tabelle der relativen scheinbaren Compressibilität.

Der 1500-molecüligen Lösungen.

	H	Am	Li	K	Na
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	1,000	0,972	0,793	0,777	0,770
SO ₄	0,920	0,741	0,655	—	—
CO ₃	—	—	—	0,638	0,631

Der 700-molecüligen Lösungen.

	H	Am	Li	K	Na
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	1,000	0,992	0,895	0,884	0,881
SO ₄	0,970	0,853	0,813	0,804	0,803
CO ₃	—	—	—	0,798	0,797

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass die Compressibilität¹⁾ von Lösungen in naher Beziehung steht zu der chemischen Zusammensetzung der gelösten Substanz; die Compressibilität ändert sich in sehr regelmässiger Weise, wenn diese Zusammensetzung geändert wird. Ersetzt man den einen Bestandtheil der untersuchten Verbindungen durch einen anderen, z. B. J durch NO₃, oder durch Br, Cl, OH, SO₄, CO₃, so wird dadurch die Compressibilität der Lösung in einem Betrage geändert, welcher nur wenig von der Natur des anderen Bestandtheils (H, Am, Li, K, Na) abhängt. Es scheint also, als ob jeder Bestandtheil einer chemischen Verbindung auf die Compressibilität ihrer Lösung einen für

1) Die gefundenen Werthe der relativen scheinbaren Compressibilität werden im Folgenden benutzt, um für die wirkliche Compressibilität einige Gesetzmässigkeiten abzuleiten.

den betreffenden Bestandtheil charakteristischen Einfluss ausübt, der nur wenig modificirt wird, wenn man die übrigen Bestandtheile der Verbindung durch andere ersetzt; oder mit anderen Worten, als ob die Bestandtheile des gelösten Körpers und nicht die Verbindung, in welcher dieselben vorkommen, den hauptsächlichsten Einfluss auf die Compressibilität der Lösung haben.

Würde die Compressibilität einer Lösung nur von den Bestandtheilen abhängig sein, dann müsste man die Compressibilität derselben im voraus berechnen können, sobald der specifische Einfluss eines jeden Bestandtheils bekannt wäre. Unsere Beobachtungen zeigen nun, dass man auf diesem Wege die Compressibilität zwar ungefähr, aber nicht genau berechnen kann; der Unterschied zwischen den berechneten und beobachteten Werthen ist öfters zu gross, um durch Beobachtungsfehler erklärt werden zu können. Soviel ist aber sicher, dass z. B. die Compressibilität der Lösung eines Nitrats zwischen den Compressibilitäten der gleichviel Molecüle enthaltenden Lösungen der betreffenden Jodide und Chloride liegt, dass weiter die Compressibilität der Sulfatlösungen immer kleiner ist, als die der gleich concentrirten Chloridlösungen etc. etc. — Es gelten aber selbstverständlich auch diese Regeln nur, wenn die Molecüle des gelösten Körpers in der Weise aufgebaut sind, wie es bei unseren Versuchen der Fall war, so ist es beispielsweise fraglich, ob die Compressibilität einer Lösung von CuSO_4 kleiner ist, als die der Lösung von CuCl_2 von gleichem Molecülgehalt.

Ordnet man die Lösungen nach der Grösse ihrer Compressibilität, so findet man folgende Reihenfolge:

Dieselbe ist so beschaffen, dass die Compressibilität der Lösung einer aus je einem in der ersten und einem in der zweiten Reihe stehenden Bestandtheil zusammengesetzten Verbindung desto kleiner ist, je weiter diese Bestandtheile in der Reihe stehen. Substituirt man in einer solchen Verbindung den einen Bestandtheil durch den in der Reihe folgenden und diesen wiederum durch den darauf folgenden, so erhält man

jedesmal eine Lösung von geringerer Compressibilität. Führt man dies mit den Körpern der oberen Reihe aus, so ist die nach jeder Substitution eingetretene Aenderung der Compressibilität am kleinsten und fast unmerklich, wenn NO_3 durch Br ersetzt wurde; dann folgt der Grösse nach die Substitution von J durch NO_3 , darauf die von Br durch Cl und die von Cl durch OH; am meisten verändert sich die Compressibilität, wenn man von den OH-Verbindungen zu den SO_4 -Verbindungen übergeht¹⁾; im letzten Fall ist aber zu beachten, dass diese Substitution nicht so einfach ist, als die anderen, weil ausserdem noch ein zweites Atom von H, Am, Li, K oder Na eingeführt wird.

Das Ersetzen von K durch Na, sowie von Li durch K hat nur wenig Einfluss auf die Compressibilität im Vergleich zu dem Einfluss, den das Ersetzen von H durch Am und von Am durch Li ausübt.

Ausnahmen von den hervorgehobenen Gesetzmässigkeiten machen das Wasser (HOH) und die Ammoniaklösungen (AmOH). Die Compressibilität beider müsste analog der Compressibilität der Lösungen von LiOH, KOH und NaOH zwischen den Compressibilitäten der betreffenden Cl- und SO_4 -Verbindungen liegen; dieselbe ist aber in beiden Fällen viel grösser. Was das Wasser anbetrifft, so könnte man eine Ursache dieser Abweichung von der Regel darin suchen, dass seine Compressibilität nicht mit der von LiOH, KOH etc. verglichen wurde, sondern mit der Compressibilität der Lösungen dieser Substanzen; es wäre denkbar, dass das Wasser seine richtige Stelle in der Reihe einnehmen würde, wenn man die Compressibilität seiner Lösung mit denen von Lösungen der anderen Substanzen in irgend einem flüssigen Lösungsmittel vergleichen würde. Versuche in dieser Richtung haben wir nicht angestellt. Ich halte es indessen

1) Die Verbindung H_2SO_4 macht insoweit eine Ausnahme, als die Compressibilität ihrer Lösung sich nur wenig von der der HCl-Lösungen unterscheidet. Die Schwefelsäure zeigt, wie weiter unten ausführlicher mitgetheilt werden soll, überhaupt ein eigenthümliches Verhalten, welches zu der Vermuthung führt, dass die Zusammensetzung der gelösten Moleküle in verschieden concentrirten Lösungen eine verschiedene ist.

nicht für unwahrscheinlich, dass das Wasser eine wirkliche Ausnahme mache; verhält sich dasselbe doch auch in der Beziehung abweichend, dass seine Compressibilität mit zunehmender Temperatur nicht wie bei anderen Flüssigkeiten zunimmt mit zunehmender Temperatur, sondern abnimmt. Möglicherweise würde das Wasser erst bei höherer Temperatur sich der Regel fügen.

Das abweichende Verhalten der Ammoniaklösung ist vielleicht dadurch zu erklären, dass die Annahme, es seien NH_4OH -Moleküle in Lösung, nicht zutreffend ist; man hätte vielleicht annehmen müssen, dass die Verbindung NH_3 sich in Lösung befinde, ebenso wie wir die Salzsäure als eine Lösung von HCl -Molekülen auffassten. Eine Entscheidung über diese Frage lässt sich aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht herbeibringen, da zu der Verbindung NH_3 keine analogen Verbindungen vorkommen. Der gasförmige Zustand von NH_3 darf wohl nicht als die Ursache der Abweichung angesehen werden, denn sonst würden sich auch die HCl -Lösungen wohl abweichend verhalten müssen, was nicht der Fall ist. Es wäre für die Kenntniss der Form, in welcher Gase sich in Lösung befinden, gewiss förderlich, wenn durch besondere Compressionsversuche nachgewiesen werden könnte, dass eine Gaslösung sich bezüglich ihrer Compressibilität nicht anders verhält als eine Lösung eines festen oder flüssigen Körpers. Soweit unsere Versuche reichen, lässt sich ein wesentlicher Unterschied nicht erkennen.

Eine ebenfalls beachtenswerthe Erscheinung ist die, dass die Compressibilität der meisten Salzlösungen zwischen den Compressibilitäten der gleichviel Moleküle enthaltenden Lösungen der betreffenden Säure und der Base liegt. In der folgenden Tabelle ist in der zweiten Reihe die relative scheinbare Compressibilität einiger 1500 Moleküle enthaltender Salzlösungen und in der dritten Reihe das arithmetische Mittel der Compressibilitäten der Lösungen von Säure und Base enthalten.

LiNO_3	LiBr	LiCl	KNO_3	KBr	HCl	NaNO_3	NaBr	NaCl
0,870	0,869	0,858	0,869	0,863	0,862	0,863	0,853	0,851
0,876	0,877	0,871	0,868	0,869	0,863	0,864	0,865	0,859

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass die Compressibilität einer Salzlösung etwas kleiner ist, als das arithmetische Mittel aus den Compressibilitäten der gleich concentrirten Lösungen von Säure und Base. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass auch die Jodsalze sich dieser Regel fügen; die Ammoniumsalze machen eine Ausnahme, weil die Stellung des AmOH eine besondere ist, wie oben auseinander gesetzt wurde. Auch die schwefelsauren Salze stehen mit ihrer Compressibilität zwischen der Compressibilität der Säure und Base, aber begreiflicherweise nur dann, wenn man die Compressibilität einer 700 molecüligen Salzlösung vergleicht mit den Compressibilitäten einer 700 molecüligen H_2SO_4 -Lösung und der einer 1400 molecüligen Lösung der betreffenden Base. Bildet man auch in diesen Fällen das arithmetische Mittel, so findet man beträchtlich grössere Werthe, als die beobachteten Werthe der Compressibilität der Salzlösungen. Dieses Resultat spricht wiederum dafür, dass die Compressibilität der Schwefelsäurelösungen kleiner gefunden werden musste, wenn wirklich Molecüle von der Zusammensetzung H_2SO_4 in Lösung wären.

Ueber Versuche, welche wir mit Mischungen von Salzlösungen anstellten, soll vorläufig nicht weiter berichtet werden; nur soviel sei gesagt, dass die Compressibilität einer aus gleichen Volumina von zwei gleich viel Molecüle enthaltenden Salzlösungen bestehenden Lösung ungefähr gleich dem arithmetischen Mittel aus den Compressibilitäten jener Salzlösungen ist.

Aus den Tabellen auf p. 185 u. ff. ergibt sich weiter, dass jeder Zusatz von einer der untersuchten Substanzen zu dem Lösungswasser die Compressibilität vermindert. Die durch wiederholtes Zusetzen von einer gleichbleibenden Menge der gelösten Substanz jedesmal erzeugte Verringerung der Compressibilität ist nicht constant, sondern nimmt mit zunehmender Concentration mehr und mehr ab; oder mit anderen Worten, die Abnahme der Compressibilität ist der Anzahl der hinzugefügten Molecüle nicht proportional. Eine solche Proportionalität wird man auch nicht erwarten können, denn sie würde für die Compressibilität der gelösten Sub-

stanz ($n = \infty$) den Werth 0 ergeben, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist; man wird wahrscheinlich der Wahrheit näher kommen, wenn man eine Lösung als eine Mischung zweier Körper auffasst und aus dem Mischungsverhältniss und den Compressibilitäten der gemischten Substanzen durch lineare Interpolation die Compressibilität der Mischung berechnet. Es ist aber wohl im Auge zu behalten, dass auch diese Art der Berechnung keine vollständige Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werthen der Compressibilität liefern kann, weil ein Factor, die bei der Auflösung und Mischung eintretende Contraction, nicht berücksichtigt wird.

Es seien v' und v'' die in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Volumina Wasser, resp. gelöster Substanz; $\gamma', \gamma'', \gamma$ die resp. Compressibilitäten des Wassers, der Substanz und der Lösung: so soll versuchsweise gesetzt werden:

$$\gamma = \gamma'v' + \gamma''v''$$

oder da $v' + v'' = 1$:

$$\gamma = \gamma' + (\gamma'' - \gamma')v''.$$

Führen wir nun an die Stelle von v'' die Anzahl Moleküle des gelösten Körpers ein, die auf 1 g Wasser kommen, welche wir mit n bezeichnen; so ist zu setzen:

$$n = a \frac{v''}{v'} = a \frac{v''}{1 - v''},$$

wo a eine dem gelösten Körper eigenthümliche Constante bedeutet. Setzt man den aus dieser Gleichung sich ergebenden Werth von v'' in die Gleichung für γ ein, so erhält man nach einfachen Reductionen:

$$(\gamma - \gamma'')(n + a) = (\gamma' - \gamma'')a.$$

Um die Gleichung für unsere Zwecke brauchbar zu machen, muss die wirkliche Compressibilität durch die relative scheinbare ersetzt werden; dadurch erhält die Gleichung die Form:

$$(y - b)(n + a) = (1 - b)a,$$

wenn wir vorübergehend mit y die relative scheinbare Compressibilität der Lösung und mit b die des gelösten Körpers bezeichnen. Da a und b constant sind, so ist die obige Gleichung die Gleichung einer Hyperbel, deren Ab-

scissen die Moleculgehalte n , und deren Ordinaten die relativen scheinbaren Compressibilitäten sind.

Um zu entscheiden, ob die Beobachtungen durch eine solche Gleichung dargestellt werden können, reichen die in den Tabellen auf p. 185 u. ff. enthaltenen Werthe nicht aus, da durch dieselben nur drei Punkte der Curve bestimmt werden. Wir haben deshalb, um die Frage nicht ganz unentschieden zu lassen, zunächst nur von einem Körper, NaCl, eine grössere Anzahl von Lösungen hergestellt und die relative scheinbare Compressibilität derselben bei 18,0° bestimmt; sind uns aber wohl bewusst, dass die Resultate der Versuche mit einem Körper auf eine allgemeine Gültigkeit keinen Anspruch haben können. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten und in Fig. 3 dargestellt.

Relative scheinbare Compressibilität von
NaCl-Lösungen.

Procentgehalt	0	4,05	8,27	14,07	20,06	26,40
Moleculgehalt	0	724	1544	2805	4300	6145
relat. scheinb. } beob.	1,000	0,914	0,833	0,737	0,648	0,566
Compress. } berechn.	1,000	0,915	0,835	0,737	0,648	0,566
Dichte bei 18°	0,9987	1,0278	1,0585	1,1022	1,1493	1,2011

Die Constanten a und b wurden mit Hülfe der für die 14,07 procentigen und die 26,40 procentigen Lösungen gefundenen Werthe berechnet, und es ergab sich so $a = 7391$ und $b = 0,044$; mit diesen Werthen wurden dann die relativen scheinbaren Compressibilitäten der übrigen Lösungen berechnet, die, wie man aus der Tabelle ersieht, nur wenig von den beobachteten abweichen. Die Uebereinstimmung würde noch besser gewesen sein, wenn a und b nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wären, und namentlich dann, wenn man die bei der Auflösung eintretende Contraction hätte berücksichtigen können. Es spricht dieses Resultat sehr dafür, dass die Curven der relativen scheinbaren Compressibilitäten unter normalen Umständen nur wenig von Hyperbeln abweichen, und dass eine starke Abweichung von dieser Gestalt als eine Anomalie aufgefasst

werden darf, welche durch besondere, bei der Auflösung stattfindende moleculare Vorgänge bedingt wird. Wie aber schon erwähnt, sind unsere Versuche in dieser Richtung noch nicht als abgeschlossen zu betrachten.¹⁾

Ein Beispiel für ein solches anomales Verhalten bieten die AmOH- und H_2SO_4 -Lösungen; die Curven der Compressibilitäten beider kehren ihre concave Seite nach unten; es verhalten sich somit auch in dieser Beziehung jene Lösungen abweichend von den übrigen. Es schien uns nun von Interesse zu sein, auch die Compressibilität von einer solchen sich anomal verhaltenden Lösung etwas weiter zu verfolgen, und wir wählten dazu die Schwefelsäurelösungen.

Aus käuflicher, angeblich reiner Schwefelsäure wurde durch Destillation eine Säure gewonnen, deren Procentgehalt aus der Dichte mit Hülfe der von F. Kohlrausch gefundenen Zahlen zu 98,70 bestimmt wurde; aus dieser stellten wir durch Mischen mit Wasser in bestimmtem Verhältniss die übrigen Lösungen her und hatten für die Richtigkeit des Verfahrens eine gute Controle in der Vergleichung der von uns bestimmten Dichten mit den Kohlrausch'schen Werthen. Die gefundenen Werthe der relativen scheinbaren Compressibilität haben aus Gründen, die oben erwähnt wurden, nicht denselben Anspruch auf Genauigkeit, wie die in Tab. von p. 185 enthaltenen Werthe; indessen dürften doch die Fehler im schlimmsten Falle nicht vier Einheiten der letzten

1) Um zu der Hyperbelgleichung zu gelangen, haben wir zwei Constanten a und b , denen eine einfache physikalische Bedeutung beigelegt wurde, eingeführt; daraus, dass wir gefunden haben, dass die Curve der relativen scheinbaren Compressibilitäten mit einer Hyperbel nahezu zusammenfällt, darf man aber noch nicht folgern, dass jene Constanten auch wirklich die beigelegte Bedeutung haben; so ist es z. B. noch sehr fraglich, ob $b = 0,044$ der Werth der relativen scheinbaren Compressibilität des festen Chlornatriums ist. Es ist möglich, dass dieser Werth von dem wirklichen nicht viel abweicht, ebenso wie die in ähnlicher Weise aus der Dichte der NaCl -Lösungen berechnete Dichte des festen NaCl nicht viel von der direct beobachteten Dichte verschieden ist; allein etwas Sicheres können wir darüber nicht sagen, da ein Versuch, die relative scheinbare Compressibilität des festen NaCl zu bestimmen, nicht den gewünschten Erfolg hatte.

Decimale übersteigen. Diese Werthe mit den zugehörigen Temperaturen, sowie die Dichten mit den darauf bezüglichen Temperaturen sind in der folgenden Tabelle mitgetheilt; eine graphische Darstellung der relativen scheinbaren Compressibilität, bei welcher die Procentgehalte als Abscissen gewählt wurden, findet man auf Fig. 5.

Relative scheinbare Compressibilität von
Schwefelsäurelösungen.

Procentgehalt . . .	0,00	6,57	12,70	35,76	47,58	62,37
rel. scheinb. Compr.	1,000	0,969	0,921	0,726	0,681	0,619
Temperatur . . .	18,0	17,7	18,0	17,8	17,3	17,8
Dichte	0,9987	1,0420	1,0857	1,2669	1,3707	1,5230
Temperatur . . .	18,0	18,0	18,1	18,0	18,0	18,0

Procentgehalt . . .	76,57	80,33	84,49	95,40	98,70	
rel. scheinb. Compr.	0,568	0,567	0,596	0,682	0,755	
Temperatur . . .	17,3	17,7	18,0	18,0	17,7	
Dichte	1,6852	1,7288	1,7726	1,8360	1,8379	
Temperatur . . .	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	

Wie man namentlich aus der Zeichnung ersieht, ändert sich die Compressibilität der Schwefelsäurelösungen in sehr eigenthümlicher und wenig einfacher Weise mit dem Procentgehalt. Es ist schon gesagt worden, dass wir daraus schliessen, dass bei der Mischung von Wasser mit Schwefelsäure tief eingreifende Veränderungen der Molecüle eintreten, dass die Beschaffenheit des Schwefelsäuremolecüls nicht dieselbe ist in allen Lösungen. Eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit ist, dass eine Lösung existirt, welche ein Minimum der Compressibilität besitzt; dieselbe ist in der Nähe der 78procentigen Lösung zu suchen.¹⁾

Ausser den mitgetheilten Versuchen zur Bestimmung der relativen scheinbaren Compressibilität, haben wir auch

1) Auch von Grassi wurden viele Schwefelsäurelösungen auf ihre Compressibilität untersucht. Ein Vergleich seiner Werthe mit den un-

einige Versuche angestellt, die den Zweck hatten, den absoluten Werth der scheinbaren Compressibilität speciell des Wassers ($\gamma_2 - \gamma_1$) bei 18° zu bestimmen. Wir entschlossen uns hauptsächlich deshalb zu dieser Untersuchung, weil man mit Hülfe dieses Werthes zunächst die absolute scheinbare Compressibilität ($\gamma_3 - \gamma_1$) der übrigen von uns geprüften Flüssigkeiten, und, wenn die wirkliche Compressibilität des Wassers (γ_2) genau bekannt sein wird, auch die wirkliche Compressibilität (γ_3) dieser Flüssigkeiten berechnen kann.

Um zu dem Werthe von $\gamma_2 - \gamma_1$ zu gelangen, war es nöthig, den bisher bloß durch das Wasserpiëzometer gemessenen Druck und die durch denselben in dem mit Wasser gefüllten Piëzometer II erzeugte Volumenverminderung in absolutem Maasse zu messen.

Ersteres geschah in folgender Weise: der Kolben wurde aus der Druckpumpe des Compressionsgefäßes entfernt und der Stiefel mittelst eines starken Kautschukschlauches mit einem Apparat verbunden, der dem Manometer eines Jolly'schen Luftthermometers nachgebildet war; der somit aus zwei verticalen, durch einen herabhängenden, mit Quecksilber gefüllten Kautschukschlauch verbundenen Glasröhren bestand, von welchen die eine, feste mit dem Compressionsgefäß communicirte und die andere an einer Scala vertical verschiebbar war. Nachdem aus den Verbindungsröhren alle Luft entfernt war, konnte durch Heben der verschiebbaren Glasröhre im Compressionscylinder ein Ueberdruck hergestellt werden, der durch die Niveaudifferenz des Quecksilbers in den Manometerrohren gemessen wurde. Die dadurch erzeugte Depression im Piëzometer II wurde in der oben angegebenen Weise bestimmt. Es ergab sich als Mittelwerth aus sechs Versuchen bei $17,84^\circ$, die in Bezug auf die zwischen den einzelnen Ablesungen vergangenen Zeiträume in derselben Weise verliefen, wie auf p. 176 angegeben wurde, dass der Druck einer auf 0^0

serigen ist nicht gut möglich, da die Versuchstemperaturen zu sehr verschieden sind und die Temperatur auf die Compressibilität der Schwefelsäure einen bedeutenden Einfluss hat. Die Existenz eines Minimums der Compressibilität ist Grassi entgangen.

reducirten Quecksilbersäule von 129,68 cm Höhe im Piëzometer II eine Niveausenkung von 1,309 cm erzeugt. Die Calibercorrection ist bereits angebracht, und es fehlen noch die auf p. 177 u. ff. besprochenen Correctionen. Die von dem Steigen des Wassers in der Gabel und von dem Sinken des Wassers in der Capillare herrührende Correction beträgt + 0,007 cm; und wegen der an der Wand der Capillare haften bleibenden Flüssigkeitsschicht ist die beobachtete Senkung um 0,016 cm zu verringern. Die corrigirte Senkung beträgt somit 1,300 cm; multiplicirt man diesen Werth mit dem Querschnitt der Capillare II (p. 174), so erhält man 0,0046852 ccm für die durch den Druck von 129,68 cm Hg erzeugte scheinbare Volumenverminderung des Wassers im Piëzometer II. Mit Hülfe dieser Zahlen und des auf p. 173 mitgetheilten Inhaltes des Piëzometers II findet man die scheinbare Compressibilität des Wassers ($\gamma_2 - \gamma_1$) bei 17,84° zu 0,0000438. Mit diesen Werthen wären die früher angegebenen relativen scheinbaren Compressibilitäten unserer Lösungen zu multipliciren, um die absoluten scheinbaren Compressibilitäten derselben zu erhalten.

Um aus der scheinbaren Compressibilität die wirkliche berechnen zu können, müsste die Compressibilität des Piëzometerglases bekannt sein. Eine Bestimmung dieses Werthes haben wir nicht ausgeführt; legt man aber den von Buchanan¹⁾ gefundenen, $\gamma_1 = 0,00000292$ bei 13° zu Grunde, so ergeben unsere Versuche für die wirkliche Compressibilität des Wassers bei ungefähr 18,0° die Zahl 0,0000467. Grassi findet bei derselben Temperatur 0,0000450, also etwas weniger. Wiewohl eine genaue Bestimmung dieses Werthes, wie schon anfangs mitgetheilt, von uns nicht beabsichtigt war, möchten wir unseren Werth doch für genauer halten, als den Grassi'schen, da wir Fehler berücksichtigten, auf welche Grassi anscheinend kein Gewicht gelegt hat.

Hält man die mitgetheilten Werthe der Compressibilität des Wassers und des Glases für richtig, so wäre die Compressibilität der untersuchten Lösungen (γ_3) aus der relativen

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

scheinbaren Compressibilität (c) zu berechnen nach der Formel:

$$\gamma_3 = 0,000\,043\,8\,c + 0,000\,002\,9.$$

Wir haben bis jetzt immer die auf p. 168 definirte oder auch die scheinbare Compressibilität einer Flüssigkeit mit der des Wassers verglichen, und so Werthe erhalten, die das Verhältniss der durch denselben Druck erzeugten Volumenänderungen von gleichen Volumina der Lösung und des Wassers angeben. Es fragt sich nun, ob es nicht rationeller wäre, Volumenänderungen miteinander zu vergleichen, die durch denselben Druck in solchen Flüssigkeitsmengen hervorgerufen werden, welche nicht dem Volumen, sondern der Moleculzahl nach gleich sind. Man würde Zahlen erhalten, aus denen man entnehmen könnte, um wie viel die durch einen gleichbleibenden Druck erzeugte Volumenverkleinerung einer Quantität Wasser sich ändert, wenn man eine gewisse Anzahl Wassermoleculö durch dieselbe Anzahl Moleculö einer anderen Substanz ersetzt.

Wir haben dieses Verhältniss der Volumenänderung einer Quantität Lösung zu der durch denselben Druck hervorgebrachten Volumenänderung einer Menge Wasser, welche dieselbe Anzahl Moleculö enthält, wie die Lösung, auf folgendem Wege berechnet. Eine Lösung enthalte n Moleculö des gelösten Körpers und n_1 Moleculö Wasser; m und m_1 seien die Moleculargewichte des Körpers, resp. des Wassers, so wiegen die n Moleculö Substanz $m \cdot n / 1\,000\,000$ g (vgl. p. 166) und die n_1 Moleculö Wasser $m_1 n_1 / 1\,000\,000$ g; folglich wiegt die in Betracht gezogene Menge Lösung $(mn + m_1 n_1) / 1\,000\,000$ g. Das Volumen derselben beträgt $(mn + m_1 n_1) / 1\,000\,000 (1/d)$ ccm, wenn mit d die Dichte der Lösung bezeichnet wird. $n + n_1$ Moleculö Wasser wiegen $m_1(n + n_1) / 1\,000\,000$ g und nehmen bei 18° ein Volumen von $(m_1(n + n_1) / 1\,000\,000)(1/0,9987)$ ccm ein. Um somit das gesuchte Verhältniss, welches wir relative moleculare Compressibilität nennen wollen, zu erhalten, muss man den Werth des Ausdrucks:

$$\frac{\gamma_3}{\gamma_2} \cdot \frac{m n + m_1 n_1}{m_1 (n + n_1)} \cdot \frac{0,9987}{d}$$

berechnen.¹⁾

Wir haben zuerst die relative moleculare Compressibilität der 1500 und 700 Molecüle enthaltenden Lösungen berechnet; für γ_3 wurde der aus der Gleichung:

$$\gamma_3 = 0,000\,043\,8\,c + 0,000\,002\,9$$

unter Zugrundelegung der auf p. 185 u. ff. angegebenen Werthe von c bestimmte Werth, und für γ_2 der Werth 0,000 046 7 eingesetzt; n war gleich 1500, resp. 700 und $m_1 n_1$ gleich 1 000 000; d wurde durch lineare Interpolation aus den in der Tabelle auf p. 185 u. ff. mitgetheilten Werthen berechnet. Die Resultate findet man weiter unten auf p. 208 u. ff. Aus denselben ist ersichtlich, dass die Reihenfolge der relativen molecularen Compressibilitäten im allgemeinen dieselbe ist, wie die der relativen scheinbaren, und man findet im grossen und ganzen dieselben Gesetzmässigkeiten und dieselben Abweichungen wieder. Es könnte somit scheinen, als ob die Berechnung keine neuen Eigenschaften der Lösungen erkennen liesse; dass dem aber wohl so ist, wird sich erst im weiteren Verlauf dieser Abhandlung ergeben.

Es dürfte von Interesse sein, wenn wir wenigstens für die 1500 molecüligen Lösungen die Werthe des Ausdruckes:

$$\frac{m n + m_1 n_1}{m_1 (n + n_1)} \cdot \frac{0,9987}{d},$$

den man mit einigem Recht das relative Molecularvolumen der Lösung nennen könnte, angeben. Sie sind in der folgenden Tabelle, die ganz ähnlich wie die Tabelle auf p. 188 eingerichtet ist, zusammengestellt.

1) Im Falle, dass nicht das Verhältniss n/n_1 , sondern der Procentgehalt (p) einer Lösung angegeben ist, legt man besser den Ausdruck:

$$\frac{\gamma_3}{\gamma_2} \frac{100\,m}{p\,(m_1 - m) + 100\,m} \frac{0,9987}{d}$$

der Rechnung zu Grunde.

Relatives Molecularvolumen der 1500 molecüligen
Lösungen.

	Am	K	H	Li	Na
J	1,048	1,041	—	1,025	1,023
NO ₃	1,043	1,032	1,018	1,016	1,017
Br	1,038	1,025	1,011	1,011	1,010
Cl	1,028	1,016	1,002	1,001	1,001
OH	1,036	0,984	1,000	0,970	0,970
SO ₄	1,066	—	1,027	1,007	—
CO ₃	—	1,012	—	—	0,984

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, dass die Werthe des relativen Molecularvolumens unserer Lösungen sich in eine Tabelle einordnen lassen, die einige Aehnlichkeit besitzt mit der Tabelle der Compressibilität. Wir finden die Reihenfolge J, NO₃, Br, Cl, OH wieder, und die Ammoniaklösung macht sich durch einen grossen Werth bemerkbar. Dagegen stehen die SO₄ und CO₃ Verbindungen an einer anderen Stelle, und die Reihenfolge Am, K, H, Li, Na ist eine andere als die, welche wir bei der Compressibilität antrafen.

Für die NaCl-Lösungen berechneten wir folgende Werthe der relativen molecularen Compressibilität.

Molecülgehalt	0	724	1544	2805	4300	6145
relat. wirkl. Compressibilität	1,000	0,920	0,844	0,754	0,670	0,593
$\frac{100m}{p(m_1 - m) + 100m} \cdot \frac{0,9987}{d}$	1,000	1,000	1,001	1,004	1,009	1,018
relat. mol. Compressibilität	1,000	0,920	0,845	0,757	0,676	0,603

Versucht man wiederum, diese Werthe durch die Gleichung:

$$(y - b)(n + a) = (1 - b)a$$

darzustellen, so findet man für die Constanten a und b die Werthe 6995, resp. 0,151; die Uebereinstimmung zwischen den Werthen der Tabelle und den aus der Gleichung berechneten ist sehr gut; man erhält nämlich die Werthe 1,000, 0,920, 0,846, 0,757, 0,677, 0,603, wenn man wieder die für

die 0-, 14,07- und 26,40-procentigen Lösungen geltenden Zahlen aus der Tabelle der Rechnung zu Grunde legt.

Die relative moleculare Compressibilität der Schwefelsäurelösungen findet man in der folgenden Tabelle.

Procentgehalt	0	6,57	12,70	35,76	47,58	62,37
relat. wirkl. Compressibilität	1,000	0,971	0,926	0,744	0,701	0,643
$\frac{100m}{p(m_1 - m) + 100m} \cdot \frac{0,9987}{d}$	1,000	1,012	1,027	1,116	1,194	1,336
relat. mol. Compressibilität	1,000	0,983	0,951	0,830	0,837	0,859

Procentgehalt	76,56	80,33	84,49	95,40	98,70	
relat. wirkl. Compressibilität	0,595	0,594	0,621	0,702	0,771	
$\frac{100m}{p(m_1 - m) + 100m} \cdot \frac{0,9987}{d}$	1,580	1,678	1,812	2,460	2,798	
relat. mol. Compressibilität	0,940	0,997	1,125	1,727	2,157	

In Fig. 6 ist die relative moleculare Compressibilität in ihrer Abhängigkeit vom Procentgehalt graphisch dargestellt; vergleicht man diese Curve mit der der relativen scheinbaren Compressibilität, so ist nicht zu verkennen, dass jene gleichmässiger verläuft als diese. Die genaue Lage des Minimums ist nicht anzugeben; es ist fraglich, ob dasselbe rechts oder links von der 35,76-procentigen Lösung liegt.¹⁾ Sicher ist aber, dass dasselbe einer viel verdünnteren Lösung zukommt, als das Minimum der auf gleiche Volumina bezogenen Compressibilität. Ausserdem ist noch bemerkenswerth, dass eine Lösung, deren Gehalt ungefähr 81 Proc. beträgt, existirt, welche dieselbe moleculare Compressibilität besitzt, wie das Wasser. Weiter unten kommen wir nochmals auf diese Curve zurück.

Versuche über Oberflächenspannung.

Von den auf ihre Compressibilität untersuchten Lösungen haben wir auch das der Capillarconstante α (der Oberflächenspannung) proportionale Product aus der in einer Capillare beobachteten Steighöhe und der Dichte bestimmt.

1) Leider wurde namentlich die Curve 6 vom Lithographen recht mangelhaft übertragen.

Die Berechnung des absoluten Werthes von α , zu welcher die Kenntniss des Durchmessers der Capillare erforderlich gewesen wäre, konnte unterbleiben, da dieser Werth für die vorliegende Untersuchung von keiner Bedeutung ist.

Ich möchte den einfachen Apparat, mit welchem die Steighöhen gemessen wurden, kurz beschreiben, da derselbe sich bei richtiger Handhabung als sehr brauchbar erwies und, wie ein Blick auf die damit erhaltenen Werthe zeigt, sehr kleine Unterschiede der Oberflächenspannung mit Sicherheit zu erkennen gestattete. Ich muss bekennen, dass ich anfänglich durch das Lesen von Arbeiten über Capillarität einermassen in Sorge war, ob es gelingen würde, so kleine Differenzen, wie sie bei unseren Lösungen vorkommen, sicher zu messen; ich glaubte, dass Versuche zur Bestimmung von Steighöhen in Capillaren unsichere Resultate ergeben würden und dass dieselben zu den schwierigsten Versuchen gehörten; glücklicherweise bestätigte sich diese Befürchtung in keiner Weise.

Die Capillare (vgl. Fig. 2) war ein 25 cm langes Stück des Stieles eines zerbrochenen französischen Thermometers; der lichte Durchmesser betrug ungefähr 0,026 cm; eine Theilung (ungefähr Millimeter) war auf der Röhre eingeztzt. In der Nähe des oberen Endes wurde die Röhre durch die Klemme eines Bunsen'schen Stativs in genau verticaler Stellung gehalten. Ueber das untere Ende wurde ein Kork geschoben, der zum Verschluss eines Fläschchens diente, welches die zu untersuchenden Flüssigkeiten enthielt; es ist vortheilhaft, wenn eine Wand dieses Fläschchens aus einer ebenen verticalen Glasplatte besteht, durch welche man den Stand der Flüssigkeit in Bezug auf die Theilung der eingetauchten Capillare genau beobachten kann; die Weite des Fläschchens betrug 5 cm. Durch eine zweite Durchbohrung des Korkes ging ein kurzes Glasröhrchen welches ausserhalb der Flasche mit einem Kautschukschlauch in Verbindung stand. Nahm man das Ende des Schlauches in den Mund oder verband dasselbe mit einer Handluftpumpe, so konnte man durch Blasen oder Saugen den Stand der Flüssigkeit in der Capillare ändern.

Um alle Versuche bei nahezu derselben Temperatur von $18,0^{\circ}$ anstellen zu können, wurde die Temperatur des Beobachtungsraumes möglichst constant erhalten, was durch ein an dem Stativ aufgehängtes Thermometer controllirt wurde. Um die Constanz der Temperatur des Meniscus noch besser zu sichern, war die Capillare an der Stelle, wo sich die Flüssigkeitsoberfläche befand, von einem 5 cm weiten, mit Wasser gefüllten, durch Korke aufgesetzten Glasrohr umgeben. Ein zweites Thermometer, dessen Gefäß sich dicht neben der Capillare in der Höhe des Meniscus befand, zeigte die Temperatur des Wassers an.

Wiewohl die Capillare sehr gut cylindrisch war, und eine Reihe von Versuchen mit Wasser zeigten, dass die Steighöhe sich nur äusserst wenig änderte, wenn man durch Heben oder Senken des Fläschchens den Meniscus an verschiedene Stellen der Röhre brachte, so zogen wir es doch vor, den Meniscus bei allen Versuchen immer ungefähr an dieselbe Stelle der Capillare (zwischen die Theilstriche 173 und 174) zu bringen. Selbstverständlich war dann der Stand der Flüssigkeitsoberfläche im Fläschchen für die verschiedenen Flüssigkeiten ein verschiedener. Zur genauen Beobachtung des Standes des Meniscus diente eine von einer zweiten Klemme des Bunsen'schen Stativs gehaltene Lupe; der Fehler der Parallaxe wurde durch einfache Vorkehrungen vermieden. Halbe Zehntel der Theilung wurden noch geschätzt.

Die Versuche wurden immer in folgender Weise ausgeführt. Vor jedem Versuch mit einer neuen Flüssigkeit wurde die Capillare mit destillirtem Wasser gereinigt, indem man an den erwähnten Kork ein Fläschchen mit destillirtem Wasser ansetzte, durch Blasen und Saugen am Kautschukschlauch das Wasser in der Röhre hin und her bewegte und die oben austretenden Tropfen mit einem Streifen Filtrirpapier wegnahm. Es ist gut, wenn man den Meniscus einige mal durch die Röhre hin und her gehen lässt und jedesmal, wenn derselbe oben angekommen ist, die austretende Wassermenge abwischt, wobei man Sorge tragen muss, dass dieses Wasser nicht mit dem Finger, sondern blos mit dem Filtrir-

papier in Berührung kommt. Man muss vermeiden, dass ein stärkerer Luftstrom durch die Röhre streicht, denn geschieht dieses, so ist die Röhre nachher meistens unrein. Diese Reinigung mit Wasser genügte fast immer, und nur dann, wenn durch irgend einen Zufall eine in Wasser unlösliche Substanz in grösserer Menge in die Capillare gelangt war, musste man starke Säuren und Natronlauge nehmen; Aether oder Alkohol wurden nie zur Reinigung benutzt.

Nach der Reinigung entfernte man das Fläschchen mit Wasser, trocknete das untere Ende der Capillare mit Filtrirpapier ab und liess das in der Röhre zurückgebliebene Wasser von einem kleinen Stückchen Filtrirpapier aufsaugen. Darauf wurde sofort das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Fläschchen angesetzt und diese Flüssigkeit durch die Capillare getrieben, bis mehrere Tropfen ausgetreten und mit Filtrirpapier abgewischt waren. Nachdem dann der Apparat für wenige Minuten sich selbst überlassen geblieben war, beobachtete man den Stand des Meniscus und brachte es durch Heben oder Senken des Fläschchens dahin, dass der Meniscus an einer Stelle zwischen den Theilstrichen 173 und 174 zu stehen kam; dabei wurde immer das Niveau der Flüssigkeit in der Flasche genau auf einen Theilstrich der Theilung eingestellt, was nach einiger Uebung und mit Hülfe einer zweiten Lupe so genau ausgeführt werden konnte, dass Fehler von einem halben Zehntel nicht vorkamen. Nach geschehener Einstellung wurde nochmals etwas Flüssigkeit durch die Capillare getrieben, und erst darauf begann die eigentliche Bestimmung der Steighöhe, die folgendermassen verlief: 5 Minuten nach dem Hinauftreiben der Flüssigkeit wurde der Stand des Meniscus abgelesen; dann wurde durch Saugen der Meniscus um einige Centimeter tiefer gelegt und wiederum 5 Minuten gewartet; während dieser Zeit war der Meniscus langsam heraufgegangen und hatte seine Gleichgewichtslage erreicht, welche abgelesen wurde. Wir beobachteten somit sowohl die Steighöhe, die nach einem Fallen der Flüssigkeit in der Capillare, als die, welche nach einem Steigen derselben erreicht wurde. Beide ergaben sich meistens

gleich, und nur in vereinzeltten Fällen war eine Differenz von 0,05 bis 0,1 Theilstreichen zu bemerken.

Von jeder Flüssigkeit wurden drei solche Bestimmungen nacheinander ausgeführt. Als Beispiel führe ich die Versuche mit der 724-molecüligen NaCl-Lösung an.

Stand der Flüssigkeitsoberfläche im Fläschchen: 63,00.

	Stand des Meniscus		Temp. des Meniscus	Lufttemp.
	nach dem Fallen	nach dem Steigen		
1	173,20	173,20	18,0	18,0
2	173,20	173,15	18,0	18,0
3	173,20	173,20	18,0	18,0

Daraus ergibt sich die Steighöhe (h) zu $173,20 - 63,00 = 110,20$; die Dichte (d) wurde gleich 1,0278 (p. 187) gefunden, folglich ist $h \cdot d = 113,26$.

Zu sehr verschiedenen Zeiten wiederholte Controlversuche mit Wasser gaben immer genau denselben Werth der Steighöhe; längeres Stehen, etwa während einer halben Stunde, hatte keinen merklichen Einfluss auf die Steighöhe, was gewiss damit zusammenhängt, dass der Meniscus sich weit von der oberen Oeffnung der Capillare, die durch ein Stückchen Papier gegen hereinfallenden Staub geschützt wurde, entfernt war. Von dem Meniscus wurde der Stand der tiefsten Stelle bestimmt und auf die vielleicht verschiedene Dicke der an der Wand der Capillare hängen bleibenden Flüssigkeitsschicht keine Rücksicht genommen.

Die Resultate unserer Versuche sind in der Tabelle auf p. 208 u. ff. mitgetheilt; die Columnen 3 u. 5 enthalten die Werthe der Producte $h \cdot d$ für die 700, resp. 1500 molecüligen Lösungen; dieselben wurden durch lineare Interpolation aus den direct beobachteten Werthen von h und d berechnet, indem angenommen wurde, dass innerhalb der vorkommenden kleinen Intervalle die Aenderung der Oberflächenspannung der Anzahl der gelösten Molecüle proportional sei. Der Werth für K_2SO_4 musste aus den Beobachtungen mit einer 589 molecüligen Lösung berechnet werden und dürfte

deshalb weniger zuverlässig als die anderen sein. Mit Rücksicht auf mögliche Zweifel will ich nicht unterlassen, zu bemerken, dass mit Ausnahme von drei Lösungen alle nur einmal in der angegebenen Weise untersucht wurden, und dass vor jedem Versuch über das muthmassliche Resultat desselben nichts bekannt war.

Eine Discussion dieser Resultate folgt weiter unten, und ich will jetzt über diese Versuche nur noch Folgendes erwähnen. Kleine Mengen von gelösten Substanzen ändern, wie auch schon Volkmann fand, die Steighöhe des Wassers nur äusserst wenig, meistens in nicht merkbarer Weise; Beimischungen sind nur dann von mitunter bedeutendem Einfluss, wenn sie nicht gelöst sind und sich auf der capillar gehobenen Oberfläche ausbreiten. Versuche mit luftfreiem und lufthaltigem Wasser gaben in beiden Fällen genau dieselbe Steighöhe, ein Resultat, welches man auch aus den in der Tabelle mitgetheilten Zahlen wenigstens mit grosser Wahrscheinlichkeit ableiten kann. Nimmt man nämlich einmal an, dass die Aufnahme von Luft durch das Wasser die Capillaritätsconstante desselben in demselben Maasse ändert, wie dasjenige Gas, welches bei unseren Versuchen den grössten Einfluss ausübte (Ammoniak), so lässt sich unter Voraussetzung der Richtigkeit des Henry-Dalton'schen Gesetzes für Luft berechnen, dass ein Druck von ungefähr 1000 Atmosphären nöthig wäre, um eine Luftlösung zu erhalten, welche dieselbe Oberflächenspannung haben würde wie eine 700 molecülige Ammoniaklösung. Selbstverständlich ist hier blos von einer solchen Aenderung der Oberflächenspannung die Rede, welche durch die gelöste Luft und nicht etwa durch den auf die Flüssigkeit ausgeübten Druck hervorgebracht wird.

Für das Product aus Steighöhe und Dichte wurde bei den NaCl-Lösungen die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werthe gefunden.

Molec. Gehalt	0	724	1544	2805	4300	6145
<i>h . d</i>	111,45	113,26	115,16	118,05	121,83	126,48

Trägt man die Molecülgehalte als Abscissen und die hd als Ordinaten auf, so erhält man (Fig. 4) eine Curve, die nicht sehr viel von einer Geraden abweicht; es ist somit die Aenderung der Oberflächenspannung von NaCl-Lösungen dem Molecülgehalt ungefähr proportional, was auch bereits von anderen Beobachtern gefunden wurde.

Eigenthümlich verhalten sich wieder die Schwefelsäurelösungen. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

Procentgeh.	Dichte	hd	Procentgeh.	Dichte	hd
0	0,9987	111,45	80,33	1,7288	109,00
6,57	1,0420	111,55	84,49	1,7726	104,60
12,70	1,0857	112,48	90,0	1,8132	97,29
35,76	1,2669	116,55	92,7	1,8277	92,30
47,58	1,3707	117,33	95,40	1,8360	88,13
62,37	1,5230	115,44	97,1	1,8384	84,66
76,56	1,6852	110,80	98,70	1,8379	82,15

In Fig. 7 sind die Procente als Abscissen, die hd als Ordinaten aufgetragen. Aus diesen Zusammenstellungen ist zu entnehmen, dass die Oberflächenspannung mit zunehmender Concentration anfänglich wächst, dann ein Maximum erreicht und schliesslich sehr bedeutend abnimmt. Die grösste Oberflächenspannung besitzt eine ungefähr 45-procentige Lösung und die Oberflächenspannung einer 75-procentigen Lösung ist der des Wassers ungefähr gleich.

Ueber die Beziehungen der Compressibilität zur Oberflächenspannung von Lösungen.

Tabelle der relativen molecularen Compressibilität und der Oberflächenspannung.

Gelöste Substanz	700 Mol. in Lösung		1500 Mol. in Lösung	
	relat. mol. Compr.	Product hd	relat. mol. Compr.	Product hd
HNO ₃	0,990	110,60	0,980	109,75
HBr	0,986	110,88	0,972	110,40
HCl	0,976	111,12	0,954	110,88
HOH	1,000	111,45	1,000	111,45
H ₂ SO ₄	0,984	111,55	0,942	112,49

Gelöste Substanz	700 Mol. in Lösung		1500 Mol. in Lösung	
	relat. mol. Compr.	Product $h \cdot d$	relat. mol. Compr.	Product $h \cdot d$
AmJ	0,979	112,25	0,960	113,14
AmNO ₃	0,976	112,60	0,953	113,86
AmBr	0,973	112,89	0,951	114,33
AmCl	0,961	113,06	0,933	114,48
AmOH	1,010	108,66	1,009	106,81
Am ₂ SO ₄	0,887	113,99	0,808	116,91
LiJ	0,955	112,27	0,918	113,23
LiNO ₃	0,945	112,81	0,893	114,22
LiBr	0,943	112,89	0,887	114,43
LiCl	0,933	113,20	0,868	115,01
LiOH	0,888	113,27	0,782	115,21
Li ₂ SO ₄	0,827	114,23	0,682	117,61
KJ	0,954	112,46	0,913	113,58
KNO ₃	0,948	112,61	0,901	113,92
KBr	0,947	112,78	0,894	114,68
KCl	0,931	113,18	0,872	114,79
KOH	0,884	113,45	0,779	115,54
K ₂ SO ₄	(0,828)	(114,09)	—	—
K ₂ CO ₃	0,813	115,44	0,669	118,23
NaJ	0,939	112,55	0,892	113,84
NaNO ₃	0,934	112,88	0,878	114,25
NaBr	0,932	113,01	0,870	114,73
NaCl	0,922	113,20	0,849	115,05
NaOH	0,875	113,41	0,761	115,87
Na ₂ SO ₄	0,817	114,14	—	—
Na ₂ CO ₃	0,801	115,55	0,644	117,54

Absichtlich haben wir in der obigen Tabelle die Werthe der relativen molecularen Compressibilität und die der Oberflächenspannung proportionalen Werthe von $h \cdot d$ nebeneinander gestellt. Man erkennt aus der Uebereinstimmung in der Reihenfolge derselben, dass zwischen den beiden genannten Constanten eine Beziehung, und zwar sehr wahrscheinlich eine nahe Beziehung bestehen muss. Innerhalb jeder Gruppe kommt der Flüssigkeit mit der kleineren mole-

cularen Compressibilität die grössere Oberflächenspannung zu; und zwar gilt diese Gesetzmässigkeit nicht nur für die in der Tabelle gebildeten Gruppen, sondern auch für solche, welche man erhält, wenn man, um mich kurz auszudrücken, die gelösten Substanzen zusammenstellt, welche dieselbe Säure enthalten. Man darf aber nicht allgemein sagen, dass die compressibelere Flüssigkeit die kleinere Oberflächenspannung besitzt, denn diese Regel bestätigt sich keineswegs; dieselbe beschränkt sich vielmehr auf die in der angegebenen Weise gebildeten Gruppen.

Bleibt man jedoch innerhalb dieser Grenze, so findet man häufig Fälle, in denen die Regel sich in geradezu über-raschender Weise bestätigt. Von diesen wollen wir einige hervorheben. Von den 1500 molecüligen Lithiumlösungen haben die des Nitrates und des Chlorides eine kleinere moleculare Compressibilität, als die Lösungen derselben Kalisalze; dem entsprechend sind auch die Oberflächenspannungen jener grösser, als dieser. Dasselbe Verhalten finden wir bei den 700 molecüligen Lösungen von LiNO_3 , LiBr und KNO_3 und KBr . — Die moleculare Compressibilität nimmt mit zunehmender Concentration ab, die Capillaritätsconstante zu, und zwar sind die durch Zunahme der Concentration erzeugten Aenderungen beider Constanten meistens kleiner, als sie nach dem Gesetz der einfachen Proportionalität sein würden. Die Schwefelsäurelösungen verhalten sich darin bezüglich beider Constanten abweichend. — Die Lösungen von AmOH zeichnen sich durch eine grosse moleculare Compressibilität und gleichzeitig durch eine besonders kleine Oberflächenspannung aus.

Es gibt aber auch einzelne Ausnahmen von der Regel, und diese dürften nicht weniger beachtenswerth sein. Zunächst ist als solche das Verhalten des Wassers zu erwähnen. In der Reihe der molecularen Compressibilität der Wasserstoffverbindungen steht dasselbe über allen anderen; in der Reihe der Oberflächenspannung dagegen an der richtigen Stelle zwischen HCl und H_2SO_4 . Auch ist bekannt, dass die Capillaritätsconstante des Wassers, wie die aller anderen untersuchten Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur ab-

nimmt; es müsste deshalb nach der Regel die moleculare Compressibilität des Wassers mit steigender Temperatur zunehmen; dies ist wenigstens bis zu 63° nicht der Fall.¹⁾ — Von den übrigen Ausnahmen erwähne ich noch die bei den Na_2CO_3 -Lösungen vorkommende. Während die 700 molecülige Lösung eine kleinere moleculare Compressibilität und eine grössere Oberflächenspannung besitzt, als die gleich concentrirte K_2CO_3 -Lösung, und sich somit regelmässig verhält, ist dies bei der 1500 molecüligen Lösung nicht mehr der Fall; sowohl die Compressibilität als die Capillaritäts-constante derselben sind kleiner, als die der 1500 molecüligen K_2CO_3 -Lösungen. Das abweichende Verhalten der Na_2CO_3 -Lösungen in Bezug auf die Capillarität ist schon von Volkmann gefunden.

Vergleichen wir nun auch die moleculare Compressibilität und die Oberflächenspannung der in grösserer Anzahl untersuchten NaCl - und H_2SO_4 -Lösungen. Was zunächst die NaCl -Lösungen anbetrifft, so ergibt sich, dass bis zur grössten Concentration die Regel zutrifft, dass der compressibleren Lösung die kleinere Oberflächenspannung zukommt. Wäre die Curve der Compressibilität wirklich eine Hyperbel und die der Oberflächenspannung eine Gerade (vgl. p. 201 u. 208), so würde zwischen diesen beiden Constanten eine einfache Relation bestehen; es würden dieselben, von gewissen constant bleibenden Werthen an gerechnet, einander umgekehrt proportional sein. Da aber die Curve der α nicht unbeträchtlich von einer Geraden abweicht, so darf die erwähnte Relation auch nur als eine erste Annäherung an die Wahrheit betrachtet werden.

Die Schwefelsäurelösungen bestätigen, wie ein Blick auf die Curven der Fig. 6 und 7 lehrt, in geradezu auffälliger Weise die Regel. Eine nahe Verwandtschaft beider ist nicht zu verkennen; erstens ist der Verlauf der Krümmung beider Curven fast genau übereinstimmend, zweitens finden wir, dass die Lösung, welche ein Maximum der Oberflächenspannung besitzt, möglicherweise genau dieselbe ist,

1) Pagliani u. Vicentini, Beibl. 8. p. 794. 1884.

welcher das Minimum der molecularen Compressibilität zukommt, jedenfalls aber in der Nähe der letzteren zu suchen ist; und drittens ergibt sich, dass diejenige Lösung, deren Oberflächenspannung gleich der des Wassers ist, auch dieselbe moleculare Compressibilität wie das Wasser besitzt.

Es mag vielleicht einigermaßen befremdet haben, dass wir die Oberflächenspannung verglichen mit der molecularen und nicht mit der auf gleiche Volumina bezogenen Compressibilität. Nach dem, was mitgetheilt wurde, wird dieses Verfahren jedoch erklärlich sein. Schon die Versuche mit den 700 und 1500 molecüligen Lösungen weisen darauf hin, dass die Oberflächenspannung in näherer Beziehung zu der molecularen Compressibilität, als zu der anderen Compressibilität steht. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man die Werthe miteinander vergleicht; so findet man z. B. die eigenthümliche Stellung der oben erwähnten Lithiumsalze in der Oberflächenspannungsreihe nur in der Reihe der molecularen, und nicht in der auf gleiche Volumina bezogenen Compressibilität wieder u. s. w. Insbesondere sind es aber die Versuche mit den verschiedenen Schwefelsäurelösungen, welche jeden Zweifel an der Berechtigung unserer Wahl der miteinander zu vergleichenden Grössen entfernen dürften. Man vergleiche doch die Curven der Fig. 5, 6 und 7 miteinander, so ist die Frage, mit welcher Compressibilität die Oberflächenspannung am nächsten verwandt ist, bald beantwortet.

Wir haben uns in der vorstehenden Abhandlung hauptsächlich auf die Wiedergabe unserer Versuchsergebnisse beschränkt und es absichtlich vermieden, weitergehende Erörterungen daran zu knüpfen. Um solche mit Aussicht auf einen einigermaßen sicheren Erfolg anstellen zu können, müsste meines Erachtens das allerdings schon ziemlich grosse Beobachtungsmaterial noch durch auf demselben und benachbarten Gebieten gesammelte Thatsachen vermehrt werden. Wir hoffen aber, gezeigt zu haben, dass sowohl die Untersuchung der Compressibilität, als die der Capillarität in nicht unerheb-

licher Weise dazu beitragen kann, um unsere Kenntniss von dem flüssigen Zustande der Körper zu erweitern.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass wir beim Nachschlagen in der Literatur nachträglich gefunden haben, dass schon einmal auf theoretischem Wege eine Beziehung zwischen der Compressibilität und einer Capillarconstante von Flüssigkeiten erhalten wurde. Van der Waals¹⁾ leitet aus einer bekannten Zustandsgleichung, unter Annahme, dass gewisse Vernachlässigungen gestattet sind, die Gleichung ab:

$$K^2 = \frac{C_0(1 + \alpha t)}{v \cdot \beta}.$$

Hierin bedeutet K die Laplace'sche Constante (nicht die Oberflächenspannung); β die Compressibilität, v das Volumen von 1 kg Flüssigkeit bei t^0 , C_0 das Volumen von 1 kg Dampf der betreffenden Flüssigkeit bei t^0 und einer Atmosphäre. Die rechte Seite der Gleichung stellt somit bis auf einen constanten Factor den reciproken Werth derjenigen Grösse dar, die wir moleculare Compressibilität nannten. Die von van der Waals gefundene Beziehung würde somit heissen: Die Quadrate der Constanten K verschiedener Flüssigkeiten verhalten sich bei gleicher Temperatur umgekehrt, wie die molecularen Compressibilitäten derselben.

Giessen, Phys. Labor. d. Univ., Juli 1886.

1) Van der Waals, Over de continuïteit etc. p 99.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 10.

Fig. 13.

Fig. 12.

Fig. 8.

Fig. 14.

Fig. 15.