Zum Schluss bleibt mir nur noch die Erfüllung der angenehmen Pflicht übrig, meinen verehrten Lehrern, Geheimrath H. von Helmholtz und Professor G. Quincke meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für die Theilnahme und Unterstützung, welche sie mir bei meiner Arbeit zu Theil werden liessen.

Heidelberg, Juni 1886.

II. Ueber die Bestimmung der specifischen Gewichte einiger Gemische von Aethylalkohol und Kohlensäure; von Ad. Blümcke.

(Aus dem physikal. Laborat. der techn. Hochschule in München.)

(Hierzu Taf. III Fig. 4–7.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte ich ein auf einer einfachen Verwendung des archimedischen Princips beruhendes Verfahren zur Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten, welche nur unter hohen Drucken bestehen können.¹⁾

In der vorliegenden Arbeit habe ich dasselbe auf Gemische von Aethylalkohol und Kohlensäure angewendet.

Die einzelnen Theile der Versuchsvorrichtung erlitten einige geringfügige Aenderungen: Der Schwimmer erhielt das aus der Abbildung ersichtliche Aussehen. Fig. 4. Der zweifach gebogene Neusilberdraht *W*, welcher um eine Axe bei *C* drehbar war, trug auf der einen Seite den von drei Federn gehaltenen Spiegel *S*, auf der anderen die an einem dünnen Drahte befestigte gläserne Hohl-Kugel *K* und das verschraubbare, mit einer Gegenmutter feststellbare Laufgewicht *L*, durch dessen passende Stellung dem Schwimmer jede erwünschte Anfangsstellung gegeben werden kann. Die Eichung des Schwimmers geschah mit Hülfe von Wasser-Alkoholmischungen von bekannter Dichte bei den Temperaturen, welche bei den Kohlensäuremischungen in Anwendung kamen. Die specifischen Gewichte dieser Vergleichsflüssigkeiten wurden bei der Zimmertemperatur be-

1) A. Blümcke, Wied. Ann. 23. p. 404. 1884.

stimmt und mittelst der Tafeln Mendeleew's auf 4° C. reducirt. Bei den grossen Aenderungen der specifischen Gewichte waren diese nicht mehr einfach proportional den Scalenausschlägen, es ist aber wohl überflüssig die Aichungstabellen hier mitzutheilen. Wegen der Verschiedenheit des Lichtbrechungsverhältnisses der Wasser-Alkoholgemische von denen der zu untersuchenden Flüssigkeiten musste an den Resultaten noch eine Correctur angebracht werden.

Die Brechungsverhältnisse der ersteren berechnete ich aus den Angaben v. d. Willigen's,¹⁾ die sich auf 23° C. beziehen, für die Versuchstemperaturen, indem ich für jeden Grad Temperaturzunahme eine Abnahme des Brechungsverhältnisses von 0,0004 annahm.

Für das Brechungsverhältniss der flüssigen Kohlensäure fand ich nur eine Angabe von Bleekrode,²⁾ welche sich auf 15° C. bezieht (1,196). Für die Versuchstemperatur berechnete ich die Brechungsverhältnisse nach der bekannten Formel $(n - 1)/d = \text{const.}$, wo n das Brechungsverhältniss, d die Dichte bedeutet.

Ich benutzte die von mir erhaltenen uncorrigirten Werthe für d , um in bekannter Weise durch mehrmalige Rechnung den Werth der Constanten und der Brechungsverhältnisse zu ermitteln. Es ergab sich:

$$n = 1,213 \text{ für } 0,4^\circ \quad n = 1,193 \text{ für } 17^\circ \quad n = 1,166 \text{ für } 25^\circ.$$

In ganz ähnlicher Weise wurden die Brechungsverhältnisse der Mischungen nach der Formel:

$$\frac{N-1}{D} \cdot P = \frac{n_1-1}{d_1} p_1 + \frac{n_2-1}{d_2} \cdot p_2,$$

berechnet, wo N , n_1 , n_2 die Brechungsverhältnisse des Gemisches und der Bestandtheile, D , d_1 , d_2 die bezüglichen Dichten und P , p_1 , p_2 die Gewichte derselben bedeuten.

Es darf nicht verhehlt werden, dass die Nothwendigkeit der Kenntniss der Brechungsverhältnisse der zu untersuchenden wie der Vergleichsflüssigkeiten als auch der das Rohr

1) v. d. Willigen, Musée Teyler. (3) 2. p. 222—237. Fortschritte der Physik im Jahre 1869. XXV. Jahrg. p. 287.

2) Bleekrode, Proc. Roy. Soc. Lond. 37. p. 339—362. 1884. Beibl. 9. p. 418. 1885.

schliessenden Glasplatte unter Umständen ein Nachtheil des Verfahrens sein kann; man kann aber die anzubringenden Correcturen zum Vernachlässigen klein machen, wenn man dafür sorgt, dass die Winkel, um welche der Spiegel *S* gedreht wird, gering sind. Im ungünstigsten Fall entsprach die Correctur bei meinen Versuchen (Temperatur $0,4^{\circ}$) einer Aenderung des spec. Gewichts von 0,015, bei einer Drehung des Spiegels 11° ungefähr.

Während bei den früher mitgetheilten Versuchen über Wasser und Kohlensäure zuerst das Gas und dann eine abgemessene Menge Wasser in das zur Aufnahme der Flüssigkeit dienende Rohr gepumpt wurde, verfuhr ich jetzt wegen der nicht mehr zu vernachlässigenden Volumenzunahme des Alkohols umgekehrt. Es wurde zunächst in das den Schwimmer enthaltende Rohr, welches diesmal aus Phosphorbronce bestand, an beiden Enden offen war, eine Länge von 12 cm und einen Durchmesser von 6 cm bei einer Wandstärke von 2 cm hatte, eine bestimmte Menge Alkohol gebracht; hierauf dasselbe mit einer Schraube verschlossen und dann ganz mit Kohlensäure gefüllt.

Wegen der ziemlich beträchtlichen erforderlichen Menge Kohlensäure stellte ich dieselbe nicht mehr selbst her, sondern verband einfach eine von der Berliner Actiengesellschaft für Kohlensäureindustrie bezogene Flasche passend mit dem Rohre und liess die zum Versuche nöthige Menge überfließen. Bei Temperaturen im Versuchsrohre, die nicht über der Zimmertemperatur liegen, geht das Ueberfließen sehr leicht, es wird aber unmöglich, wenn die Temperatur in der Flasche geringer ist, als die im Rohre. Sollten die Bestimmungen bei höherer als der Zimmertemperatur ausgeführt werden, so liess ich die Kohlensäure zuerst überströmen und erwärmte dann erst das Versuchsrohr durch ein Wasserbad, welches vorher bereits erwärmt war.

Während der Dauer des Versuchs wurde die Temperatur durch einen Thermostaten constant erhalten. Ich benutzte dabei mit Vortheil die von mir angegebene Modification.¹⁾

Zur Aufnahme des Wasserbades diente ein Kasten,

1) Wied. Ann. 25. p. 419. 1885.

dessen Vorder- und Hinterseite ein kreisförmiges Loch besass, auf deren Ränder 2 cm hohe Ringe aufgelöthet waren, die etwas über die zum Anpressen der Glasplatten dienenden Ringe übergrieffen; die zwischen ihnen bestehenden Zwischenräume wurden mit Kautschukbändern gedichtet. Die Temperatur im Innern des Rohres wurde mit Hülfe eines Thermometers bestimmt, welches in einer kleinen Metallbüchse stak, die in die Verschlusschraube des Rohres eingelöthet war und bis nahe zum Boden reichte. Die Büchse war mit etwas Weingeist gefüllt.

Die zum Mischen verwendete Gasmenge wurde bestimmt mit Hülfe eines zweiten Rohres von bekanntem Volumen. Es stand mit dem ersteren durch ein Kupferrohr in Verbindung und konnte durch ein Ventil abgesperrt werden. Beim (sehr vorsichtigen) Oeffnen des letzteren strömt ein Theil der Kohlensäure (und eine sehr kleine Menge Alkoholdampf) über, schliesst man hierauf ab, so lässt sich die übergegangene Gasmenge aus dem Volumen des Rohres, dem Druck und der Temperatur leicht mit Hülfe der von mir nach der Clausius'schen Formel berechneten Tabelle ermitteln. Dabei wurde noch angenommen, dass die Anwesenheit der Alkoholdämpfe die Formel nicht unbrauchbar machte. Nachdem die Gasmenge durch ein zweites kleineres Ventil ins Freie gelassen ist, kann das Ueberströmen wieder beginnen, bis nur noch die unter gewöhnlichem Druck aufnehmbare Menge im Alkohol enthalten ist, welche sich nach den Bestimmungen Bunsen's¹⁾ leicht finden lässt. Zur Bestimmung des Druckes benutzte ich zwei Manometer, eines, welches die Drucke erst von 23 Atm. an abzulesen gestattete, das andere für die niederen Drucke. Das Glasgefäss des ersteren hatte ein Volumen, das einer Länge des engeren Theils von 1050 cm entsprechen würde.

Ein Thermometer zur Temperaturbestimmung befand sich in einer Metallbüchse, welche in eine zum Verschlusse des Rohres dienende Messingplatte eingelöthet war. Das Volumen des letzteren einschliesslich der Hohlräume der Manometer und Verbindungsrohre wurde ermittelt, indem

1) Bunsen, Gasometrische Methoden. p. 299. Braunschweig 1857.

eine bestimmte Wassermenge bei bekannter Temperatur eingepumpt und die Druckänderungen gemessen wurden. Die ganze Versuchsanordnung ist aus Fig. 5 ersichtlich.

Ich führte drei Versuchsreihen aus: die erste bei $0,4^{\circ}\text{C.}$, welche Temperatur durch zerkleinertes Eis sehr constant erhalten werden konnte; die zweite bei der Zimmertemperatur; diese schwankte zwischen $16,9^{\circ}\text{C.}$ und $17,7^{\circ}\text{C.}$, war aber während der Dauer eines Versuchs constant; die Resultate wurden auf 17°C. corrigirt mit Hülfe der ersten Versuchsreihe durch lineare Interpolation; die dritte bei 25°C. unter Anwendung des oben erwähnten Wasserbads. Die Temperatur schwankte zwischen $24,9^{\circ}\text{C.}$ und $25,1^{\circ}\text{C.}$

Der bei der dritten Versuchsreihe benutzte Alkohol war etwas wasserhaltiger als der bei den zwei übrigen verwendete.

Ich gebe im Folgenden die Resultate, wie sie sich durch graphische Interpolation aus den Versuchen ergeben. Die Gewichtsprocente p beziehen sich auf den Gehalt der Mischung an Kohlensäure.

	0,4° C. Druck 35 At.	17° C. Druck 55 At.	25° C. Druck 66 At. ¹⁾
p	Specifisches Gewicht		
0	0,810	0,795	0,790
10	0,826	0,808	0,799
20	0,841	0,822	0,808
30	0,858	0,835	0,818
40	0,874	0,848	0,827
50	0,890	0,859	0,836
60	0,899	0,870	0,845
70	0,916	0,876	0,852
80	0,925	0,877	0,844
90	0,931	0,871	0,830
100	0,934	0,841	0,728

Wenn schon zugegeben werden muss, dass wegen der nicht genau bekannten Brechungsverhältnisse der Kohlensäure und der Gemische den Zahlen eine kleine Ungenauigkeit anhaftet, so folgt doch mit aller Bestimmtheit für die zweite Reihe ein Maximum für das spec. Gewicht der ungefähr 80% Mischung, für die dritte für das der ungefähr 70%. Von dem Auftreten dieses Maximums bei der Tem-

1) Ich habe diese Drucke nicht selbst gemessen, sondern die Zahlen abgerundet den Tabellen Regnault's entnommen.

peratur 17° konnte ich mich leicht überzeugen, indem ich eine 60—80 % Mischung herstellte und dann langsam Kohlensäure überfließen liess. Die letztere bildete dann eine deutlich sichtbare Schicht über der schwereren Mischung. Wir haben also etwas ganz Aehnliches wie bei den wässerigen Lösungen der Essigsäure. Es gelang mir nicht, eine Beziehung zwischen den specifischen Gewichten der Bestandtheile und denen der Gemische aufzufinden.

Auf beigegebener Zeichnung, Fig. 6, ist der Verlauf der Werthe der specifischen Gewichte dargestellt; als Abscissen sind die Procentgehalte, als Ordinaten die Dichten aufgetragen. Die punktirten Curven stellen die bezüglich des Einflusses der Verschiedenheit der Brechungsverhältnisse der Flüssigkeiten noch uncorrigirten specifischen Gewichte dar.

Ich habe ferner aus den specifischen Gewichten die Zunahme eines Volumens Alkohol berechnet. Ist n die Anzahl der aufgenommenen Volumen Kohlensäure in ccm bei 0° und 760 mm gemessen, so lässt sich das Volumen der Mischung bekanntlich ausdrücken durch $V = 1 + n \cdot \alpha$; wenn als Anfangsvolumen 1 ccm genommen wird.

Temp.	0,4° C.		17° C.		25° C.	
p	n	α	n	α	n	α
10	45	0,00199	45	0,00208	44	0,00224
20	103	198	101	206	100	222
30	177	197	174	207	172	221
40	275	197	270	208	268	221
50	412	199	405	210	402	221
60	618	202	607	211	603	222
70	962	203	944	214	938	223
80	1649	204	1610	219	1608	230
90	3710	207	3641	223	3618	255
100	∞	210	∞	234	∞	265

Die anfängliche geringfügige Abnahme der Werthe von α ist ohne Bedeutung und erklärt sich leicht durch Beobachtungsfehler; dagegen ist in allen drei Reihen später ein Wachsen von α zu erkennen, welches bei höherer Temperatur viel bedeutender ist als bei niederer.

Die Volumenzunahme des Alkohols ist also nur bis zur ungefähr 50 % Mischung proportional der aufgenommenen Kohlensäuremenge.

Ueber das specifische Gewicht der Kohlensäure haben wir Bestimmungen von Andreew¹⁾ und zwar bei den Verflüssigungsdrucken. Die von ihm erhaltenen Werthe sind:

0,947 bei 0° 0,849 bei 17° 0,783 bei 25°,

der letzte Werth weicht also erheblich von dem meinigen ab.

Andreew bestimmte das specifische Gewicht, indem er Glasrohre mit Kohlensäure gefüllt auf die gewünschte Temperatur brachte und bestimmte, wie viel flüssig, wie viel gasförmig war, das Gesamtgewicht war bekannt, ebenso das Volumen des flüssigen und gasförmigen Theils; das Gewicht des letzteren wurde unter Annahme der Gültigkeit des Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetzes berechnet; da nun die Kohlensäure sehr stark in der Nähe der kritischen Temperatur von demselben abweicht, so ist der Unterschied im Resultat Andreew's und dem meinigen leicht erklärlich. Ich habe versucht, das specifische Gewicht bei 30° C. zu bestimmen, aber die Abnahme ist eine so schnelle, dass der Schwimmer den Boden berührte, eine Bestimmung also unmöglich wurde; jedenfalls liegt der Werth erheblich unter 0,7.

Die Versuche von Cailletet und Hautefeuille²⁾ über die Dichte der Kohlensäure beziehen sich auf Drucke von 100 Atm. bis 300 Atm. und sind daher mit den meinigen nicht vergleichbar.

Es ist nicht uninteressant, die sich aus den Zustandsgleichungen von Clausius³⁾ und Sarrau⁴⁾ ergebenden Werthe für das specifische Gewicht der flüssigen Kohlensäure mit den Versuchsergebnissen zu vergleichen.

Temp.	Specifisches Gewicht nach			
	Andreew	Blümcke	Clausius	Sarrau
—10	0,995	—	—	0,950
0	0,947	0,934*	1,058	0,856*
+10	0,895	0,881*	—	0,785
+20	0,827	0,814	0,788	0,685*
+25	0,783	0,728	0,678	0,618*
+30	—	<0,7	0,501	0,461

* Die mit einem Kreuz bezeichneten Werthe sind durch graphische Interpolation erhalten.

1) Andreew, Lieb. Ann. **110**. p. 1. 1859.

2) Cailletet u. Hautefeuille, Compt. rend. **92**. p. 903—1087. 1881.

3) Clausius, Wied. Ann. **9**. p. 337. 1880.

4) Sarrau, Compt. rend. **101**. p. 941 u. 1145. 1885.

Wie man aus beigegebener Zeichnung, Fig. 7, sieht, passt die Clausius'sche Formel besser zu den Versuchsergebnissen über Null, während es für die Sarrau'sche unter Null der Fall ist.

Ich werde die Versuche noch auf einige andere Flüssigkeiten ausdehnen.

Nachtrag. Erst als obige Arbeit bereits im Druck war, erfuhr ich von den Bestimmungen der spec. Gew. der flüssigen Kohlensäure bei den Verflüssigungsdrucken durch Cailletet und Matthias¹⁾, deren Verfahren die Fehlerquelle Andreev's vermeidet. Die von ihnen erhaltenen Werthe 0,908 bei 0°; 0,842 bei 10°; 0,748 bei 20° sind kleiner, als die meinigen. Es kann das wohl ausser in dem bereits in der Arbeit Gesagten noch darin seinen Grund haben, dass die von mir verwendete fabrikmässig hergestellte Kohlensäure wohl geringe fremde Beimengungen enthält.

III. *Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volum- und Energieänderungen;* *von F. Braun.*

(Aus den Sitzungsber. d. kgl. bayr. Acad. vom 3. Juli 1886 bearbeitet für die Annalen vom Hrn. Verf.).

I. Ueber den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit.

Wenn die Löslichkeit eines festen Stoffes, z. B. eines Salzes in einer Flüssigkeit vom Druck abhängig ist, so wird es möglich sein, diese Abhängigkeit zu ermitteln, indem man das Gemenge eines Salzes mit seiner gesättigten Lösung Druck- und Temperaturänderungen unterworfen denkt. Man kann dann offenbar unter Leistung oder Gewinn von äusserer Arbeit einen umkehrbaren Kreisprocess construiren. — Die

1) Matthias, Compt. rend. 102. p. 1202. 1886.