wurden auch die Töne 64 und 320 deutlich gehört, was verständlich ist, da $b - a = 64$ und $2b - a = 320$, abgesehen davon, dass auch $3a - 2b = 320$.

Da es sich bei diesen Versuchen um schwierige Wahrnehmungen mit äusserster Anspannung der Aufmerksamkeit handelt, so ersuchte ich die Herren Appunn in Hanau (den Sohn und den Enkel des obengenannten verstorbenen G. Appunn), welche ein sehr geübtes und feines Gehör haben, meine Beobachtungen zu wiederholen. Sie bestätigten dieselben schliesslich durchaus.

Das gesammte Ergebniss der Untersuchung steht somit im besten Einklang mit der Theorie des Hrn. v. Helmholtz, und es ist endlich der objective Nachweis der Combinationstöne in den schwierigeren Fällen geliefert, in welchen zwei ganz getrennte Stimmgabeln vorhanden und schon die ersten Obertöne jeder einzelnen Gabel auch für das geübteste Ohr durchweg unhörbar oder schwächer sind, als die Differenztöne erster und zweiter Ordnung und als der Summationston.

XIII. *Ueber ein neues Dilatometer;* *von Oskar Knöfler.*

(Auszug aus der Inauguraldissertation, bearbeitet vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. I Fig. 10.)

Alle chemischen und physikalischen Processe sind mit Volumenänderungen verbunden, die zum eingehenden Studium sowohl der Anfangs- und Endzustände als auch der Zwischenzustände benutzt werden können.

Man kann derartige Volumenänderungen in zweierlei Weise bestimmen, entweder ermittelt man das specifische Gewicht zu verschiedenen Zeiten, oder man verfolgt mittelst eines Dilatometers die Veränderungen eines bestimmten Anfangsvolumens. Da die letztere Art der Beobachtung ohne weiteres die gesuchte Grösse gibt und zugleich, wie weiter gezeigt werden soll, die genauere ist, so ist dieselbe, wo irgend möglich, in Anwendung zu bringen.

Dilatometer sind bekanntlich weite Gefässe, mit denen

ein Capillarrohr verbunden ist, an welchem man eintretende Dilatationen oder Contractionen abliest. Die auf die Volumeneinheit bezogene Grösse derselben berechnet sich aus dem Volumen des Gefässes und dem des Capillarrohres. Statt dass man die Flüssigkeit, deren Ausdehnung man bestimmen will, selbst bis in die Capillare hineinragen lässt, schliesst man besser dieselbe mit Quecksilber ab. Die Verschiebungen des in die Capillare reichenden Endes desselben dienen dann zur Messung.

Bisher hat man das Dilatometer fast ausschliesslich zur Bestimmung der durch Temperaturwechsel bedingten Volumenänderungen benutzt, die durch einfache Ausdehnung, Aggregatzustandsänderungen und chemische Umlagerungen hervorgerufen werden. Auf letztere hat zuerst wohl Eilhard Wiedemann bei Untersuchung verschiedener wasserhaltiger Salze das Dilatometer¹⁾ angewendet, später dann Van t'Hoff, Reicher u. a.

Die bei der Einwirkung mehrerer Körper — zunächst Flüssigkeiten — aufeinander stattfindenden Volumenänderungen sind nur wenig im Dilatometer verfolgt worden. Versuche in dieser Richtung sind mit einem freilich noch unvollkommenen Apparat von Guthrie²⁾ angestellt worden.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Eilhard Wiedemann habe ich das Dilatometer zum Studium der bei Lösungsvorgängen und chemischen Processen auftretenden Volumenänderungen verwendbar zu machen gesucht. Es gelang mir, einen passenden Apparat zu construiren und ihm durch successive Verbesserung eine solche Form zu geben, dass seine Behandlung eine äusserst bequeme ist, und die damit erzielten Resultate sehr genaue sind.

Ich erlaube mir, denselben in Folgendem zu beschreiben, sowie eine Reihe Versuche mit demselben mitzutheilen.

Beschreibung des Apparates.

Die Haupttheile des Apparates sind (s. Figur) zwei Gefässe *A* und *B* und die Messcapillare *S* (theilweise abgebrochen gezeichnet). *A* und *B* stehen miteinander in doppelter Com-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 17. p. 561. 1882.

2) F. Guthrie, Phil. Mag. (5) 18. p. 495. 1884.

munication; einmal direct durch den Hahn *a* und dann durch das Rohr *mn*, welches durch den Hahn *b* verschliessbar ist. Die Längsaxen der Hähne liegen nicht, wie es die Figur zeigt, in der Ebene des Apparates, sondern sie stehen senkrecht auf derselben. Das Rohr *mn* mündet in das *B* mit der Messcapillare *S* verbindende Rohr *p*, sodass, auch wenn der Hahn *a* geschlossen — *b* offen ist —, sowohl *A* als *B* mit der Messcapillare in Verbindung stehen. Dieselbe ist mit *p* und dem Apparate selbst bei *s* durch einen Schliff verbunden und letzterer noch mit einem Hahne *f* versehen, vor welchem T förmig nach oben sich noch ein Capillarstück mit Hahn *e* und angeblasener Kugel *E* abzweigt.¹⁾

In *B* mündet ferner das Capillarrohr *r* mit dem Hahn *c*, in *A* das Capillarrohr *t* mit dem Hahn *d*. Während *r* an *B* fest angeblasen ist, lässt sich *t* von *A* mittelst des in den Tubulus von *A* sich einsetzenden Schliffes trennen. Oberhalb der Hähne lassen sich an *r* und *t* Kugeltrichter mittelst Schläuchen anfügen; eine feste Verbindung durch Anschmelzen würde die Reinigung von *C* und *D* erschweren.

Die Dimensionen des verwendeten Apparates waren so gewählt, dass *A* ca. 100 ccm, *B* ca. 50 ccm fasste; ein Millimeter des Capillarrohres hatte 1,169 cmm Inhalt, seine Gesamtlänge betrug etwa 1 m. Unter der Capillare *S* war ein in Millimeter getheilter Maassstab befestigt und dieselbe in Bezug auf denselben calibriert — sie war so gut wie vollkommen cylindrisch. An der von dem Haupttheile des Apparates abgewandten Seite ist an die Messcapillare noch ein Schliff *σ* angeschmolzen, welcher eine leicht zu lösende Verbindung der Capillare mit einer Drechsel'schen Flasche *F* bildet. Letztere ist ihrerseits noch mit einer kleinen Handluftpumpe verbunden.

An den Griff des Hahnes *a* ist ein kleiner Holzarm befestigt, um denselben leicht von oben handhaben zu können.

Der ganze Apparat bis zum Schliff *S* wird auf einem Brette mit Querleisten (um das Ziehen zu verhindern) und entsprechenden Ausschnitten für die Hähne und Gefässe befestigt,

1) Die Glasapparate wurden in vorzüglichster Weise von Hrn. Glas-künstler Götze in Leipzig angefertigt.

die Schiffe werden zur Sicherheit mit Gummibändern zusammengehalten, wozu die Glasansätze *hh* dienen, und ebenso die Hähne mit Gummibändern fest angedrückt.

Das Fetten der Hähne und Schiffe geschah in den meisten Fällen mit gewöhnlichem Hahnfett (Talg mit Wachs), in den Fällen, wo mit Aetzkalkalien gearbeitet wurde, mit einem Gemisch aus 2 Theilen Vaseline und 1 Theil unvulcanisirtem Kautschuk (bei ca. 150° zusammengeschmolzen).

Zur Fettung des Tubulusschliffes von *A* empfiehlt es sich, immer das letztere Gemisch anzuwenden, da man dann den Schliff *t* vollkommen fest eindrehen kann.

Im allgemeinen scheint gewöhnliches Fett länger dicht zu halten als das Vaseline-Kautschukgemisch; jedoch hat dieses den Vorzug, auch bei Temperaturen, bei denen ersteres schmilzt, noch dicht zu halten.

Ausführung der Versuche. Der Gang der Versuche ist im wesentlichen folgender:

Man füllt den Apparat erst ganz mit Quecksilber, führt, während Hahn *a* geschlossen ist, durch *t* in *A*, durch *r* in *B* die Versuchsflüssigkeiten ein, liest den Stand des Quecksilbers in der Messcapillare ab und bewirkt durch Oeffnen des Hahnes *a* die Mischung der Flüssigkeiten, die Volumenänderung an der Capillare *S* beobachtend.

Die Füllung des ganzen Apparates mit Quecksilber geschieht, da in den Capillarröhren leicht Luftbläschen hängen bleiben, am besten so, dass man, während die Hähne *c*, *e*, *f* geschlossen, *a*, *b*, *d* offen sind, durch *t* den Apparat vollkommen evacuirt und dann durch *B*, resp. *e* Quecksilber zufließen lässt, bis der ganze Apparat gefüllt ist. Um das Mitreissen von Luftbläschen zu vermeiden, schliesst man *e* vor jeder Neufüllung von *E*. Sind *B* und *A* gefüllt, so öffnet man *c* und *d*, nachdem man *C* und *D* aufgesetzt hat, bis das Quecksilber eben in die Kugeln eintritt, und schliesst dann *c* und *d*. Durch Oeffnen von *f* füllt man auch die Capillare *S* mit Quecksilber, schliesst *e* und entfernt etwa über σ hinausgetretenes Quecksilber nach dem Lösen des Schliffes.

Um die Versuchsflüssigkeiten einzuführen, verbindet man die leere Flasche *F* durch σ mit dem Apparate.

Der Hahn *a* wird dann geschlossen, ebenso *f*, *d* wird ge-

öffnet (wenn man *A* zuerst füllen will), *F* evacuirt und in *D* etwa $\frac{1}{10}$ ccm mehr von der ersten Flüssigkeit gebracht, als man anwenden will. Oeffnet man *f*, so wird Quecksilber nach *F* gesaugt, und in *A* tritt dafür die Versuchsflüssigkeit ein. Wenn diese eingeführt ist, wobei man sorgfältig darauf zu achten hat, dass zuletzt keine Luftbläschen mitgerissen werden, schliesst man *f*, stellt in *F* wieder gewöhnlichen Druck her, löst *o* und lässt das im abgenommenen Theile noch befindliche Quecksilber nach *F* fließen. Aus dem Gewicht des in *F* befindlichen Quecksilbers ergibt sich durch Division durch das specifische Gewicht des Quecksilbers bei der herrschenden Temperatur das Volumen der angewandten Lösung sehr genau. Jetzt schliesst man *d*, öffnet *e*, evacuirt *F* nach dem Entleeren wieder und füllt *B* in derselben Weise mit der in *C* einzugiessenden zweiten Flüssigkeit wie vorher *A*. Das angewandte Volumen ergibt sich ebenso aus dem Gewicht des abgeflossenen Quecksilbers. Die Flüssigkeitsmengen wählt man so, dass *A* höchstens zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$, *B* höchstens zu $\frac{2}{3}$ mit Versuchsflüssigkeit erfüllt ist. Bei grossen Volumenänderungen, wo es zur Erzielung genauer Resultate sehr darauf ankommt, dass die Flüssigkeitsvolumina, die in Reaction treten, genau die bestimmten sind, muss man noch dafür Sorge tragen, dass die Wandungen von *B* schon vorher mit der dort einzuführenden Flüssigkeit benetzt sind. Um noch den in den Capillaren *r* und *t* befindlichen (schon mit gemessenen) Theil der Flüssigkeit nach *B*, resp. *A* zu bringen, verdrängt man denselben mit Quecksilber, indem man *F* evacuirt, in *D* und *E* etwas Quecksilber giesst, *f* öffnet, während *c* noch offen ist; wenn dann *r* ganz mit Quecksilber gefüllt ist, schliesst man *c* und öffnet *d*, bis auch alle Flüssigkeit aus *t* nach *A* gedrängt ist. Nun schliesst man auch *d* und bringt den ganzen am Brett befestigten Apparattheil, soweit als durch die punktirte Horizontallinie angegeben ist, in ein Wasserbad. Als solches diene ein grosses Gefäss, ein eiserner Topf von 14 l Inhalt, der, um den Einfluss der äusseren Temperatur möglichst zu beschränken, mit Filz umwickelt wurde. Ein durch einen Aspirator erzeugter Luftstrom mischte die Flüssigkeit in dem Topfe fortwährend durch, sodass in dem ganzen Wasserbade dieselbe Temperatur herrschte. Dieselbe wurde durch ein Thermo-

meter, das in $1/20^{\circ}$ C. getheilt war und $0,01^{\circ}$ C. zu schätzen gestattete, gemessen.

Bei der Ausführung des Versuches selbst bringt man zunächst den Quecksilberfaden in der Capillare an eine passende Stelle. Dies geschieht dadurch, dass man an *E* einen Schlauch ansetzt und, während *e* und *f* geöffnet sind, und in *F* Atmosphärendruck herrscht, ansaugt. Je nachdem Contractionen oder Dilatationen auftreten werden, stellt man das Quecksilber in der Capillare nahe dem Ende oder dem Anfang der Scala, in zweifelhaften Fällen ungefähr in die Mitte derselben. Wenn Temperatúrausgleich stattgefunden hat, und sich der Stand des Thermometers im Bade und des Quecksilbers in der Capillare nicht mehr ändern, liest man beide ab.

Oeffnet man jetzt den Hahn *a*, was durch den langen an ihm angebrachten Holzarm geschehen kann, ohne dass man das Wasser mit der Hand erwärmt, so fliesst sofort Quecksilber aus *A* durch *b* nach *B* und treibt alle in *B* enthaltene Flüssigkeit durch *a* nach *A*, ausser der an den Wandungen von *B* haftenden kleinen Menge, auf die schon bei der Messung des verwendeten Volumens Rücksicht genommen wurde. Durch schwache Bewegung des ganzen Apparates lassen sich die Flüssigkeiten sehr leicht vollkommen mischen; dies wird durch das Quecksilber, welches dabei Wellen schlägt, sehr befördert. Das Mischen erfolgt um so leichter, je grösser der Durchmesser von *A* ist; deshalb macht man *A* im Verhältniss zur Höhe sehr weit. Die bei der Mischung auftretenden Volumenänderungen lassen sich direct an der Capillare verfolgen und ihrer Grösse nach bestimmen. In der Regel werden dieselben mit einer Wärmeentwicklung, resp. -bindung verknüpft sein; man muss daher, auch wenn die Reaction sofort vollständig verläuft, einige Zeit warten, bis sich der Stand in der Messcapillare nicht mehr ändert. Auch hierbei ist die Gegenwart des Quecksilbers von grossem Vorthail, dasselbe vermittelt den Temperatúrausgleich in kurzer Zeit. Nachdem Constanz eingetreten ist, liest man wieder den Stand in der Capillare und am Thermometer ab.

Bei der Anwendung der Methode ist es von grösster Wichtigkeit, dass die Temperatur der untersuchten Lösungen und des als Hülfsflüssigkeit dienenden Quecksilbers am Anfang

und Ende dieselbe ist, resp. dass die Volumina auf gleiche Temperatur reducirt werden, da das Dilatometer selbst ein sehr empfindliches Thermometer ist; $0,1^{\circ}$ Erwärmung bewirkte eine Verschiebung in der Capillare um 2 mm.

Handelt es sich darum, zu ermitteln, welche Volumenänderungen eintreten, wenn man eine bestimmte Flüssigkeit wiederholt mit neuen Mengen einer zweiten mischt, so bringt man die erstere anfänglich nach *A* und kann nach der jedesmaligen Ablesung, und nachdem *a* wieder geschlossen worden, eine neue Menge der zweiten Flüssigkeit nach *B* bringen und so fort.

Bei der Reinigung des Apparates ist es im allgemeinen nicht nöthig, ihn vollkommen zu entleeren, sondern es genügt, wenn man *B* zunächst mit der Flüssigkeit ausspült, die es beim folgenden Versuche aufnehmen soll, und nur *A* vollkommen reinigt. Das Ausspülen von *B* geschieht ganz analog wie beim Versuch selbst, man füllt es bei geschlossenem Hahn *a* und treibt den Inhalt dann durch Oeffnen von *a* nach *A*. Um *A* wieder zum neuen Versuche vorzubereiten, schliesst man hierauf *a*, nimmt das Rohr *t* ab und entfernt das über dem Quecksilber in *A* stehende Gemisch durch Absaugen oder Abschlämmen mit reinem Wasser. Genügt dies nicht, sitzt an den Gefässwänden etwa Niederschlag u. s. w., so wird derselbe durch geeignete, Quecksilber nicht angreifende Lösungsmittel entfernt und auch mit Wasser gut nachgespült. Für manche Fälle, z. B. beim Ausfällen von Niederschlägen, ist es, wie eine einfache Rechnung zeigt, fast belanglos, ob die Wandungen des oberen Gefässes mit Wasser benetzt sind oder nicht. Man füllt dann *A* nach dem Reinigen mit reinem Wasser, verdrängt dieses durch Quecksilber, welches man durch *Ee* einfließen lässt oder direct durch den Tubulus von *A* eingiesst, saugt wieder soviel Quecksilber aus *A* heraus, dass der Tubulus schliff frei ist, und setzt nach dem Trocknen und Neufetten der geschliffenen Stellen das ebenfalls gereinigte Rohr *t* zunächst ohne *D* auf. Durch Oeffnen von *e* und *d* füllt man *A* vollkommen und drängt die letzten kleinen Mengen Wassers durch *t* hinaus, ebenso die in *r* etwa befindliche Flüssigkeit durch Oeffnen von *c*. Hierauf setzt man auch *C* und *D* wieder auf und verfährt weiter wie zuerst.

Vielfach ist aber das Trocknen von *A* unerlässlich. Zu dem Ende entleert man *A* so weit, dass das Quecksilber wenig über dem Hahn *a* steht — der Hahn *b* wird vorher geschlossen — und spült nach dem Reinigen mit Alkohol und Aether aus. Alle diese Operationen geschehen am bequemsten durch den Tubulus von *A*; man leitet nun Luft durch *A*, bis der Aetherdampf verjagt ist, setzt *t* auf, evacuirt mehrmals und zuletzt vollkommen, um, nachdem *C* wieder geöffnet, durch *Ee* mit Quecksilber wie früher zu füllen. Es ist noch zu beachten, dass, wenn z. B. *a* und *b* geschlossen sind, *e* oder *f* geöffnet werden müssen, damit nicht durch Ausdehnung des Quecksilbers der Apparat gesprengt wird. Wird es nöthig, auch *B* zu trocknen, so entleert man am besten den Apparat ganz. Man muss dann nach dem Reinigen mit Alkohol und Aether alle Hähne und Schiffe neu fetten, was bei vielem Gebrauch des Apparates ohnehin öfter geschehen muss.

Discussion der Methode. Abgesehen von den später folgenden experimentellen Belegen für die Brauchbarkeit der beschriebenen dilatometrischen Methode kann man sich schon durch Erwägung der möglichen Fehlerquellen von der mit derselben erreichbaren Genauigkeit eine Vorstellung machen. Vorausgesetzt, dass man die sogleich zu besprechenden Grenzen der Anwendbarkeit der Methode nicht überschreitet, sind nur Fehler in zwei Richtungen möglich, und zwar bei der Bestimmung der angewandten Volumina und der der eingetretenen Dilatation.

Im Durchschnitt ist die Grösse der Summe der beiden verwendeten Volumina mindestens auf 0,02 ccm sicher, die Messung des Volumens, also wenn man z. B. 50 ccm hatte — der Apparat gestattet, in der beschriebenen Grösse mit mehr als 100 ccm zu arbeiten —, auf 0,04 Proc. richtig. Da die Dilatationen meist nur Zehntelprocente und höchstens bis etwa 2 Proc. betragen, so würden die Volumenbestimmungen demnach das Resultat um 0,004 bis höchstens 0,080 Proc. fehlerhaft machen können.

In höherem Maasse, und zwar mit ihrer ganzen Grösse, fallen Fehler bei der Bestimmung der eingetretenen Dilatation ins Gewicht. Diese kann man durch passende Wahl des

Durchmessers der Capillare verringern. Die Capillare indess enger als $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ mm zu wählen, ist nicht thunlich, indem, wenigstens bei Contractionen, Gefahr des Zerreißens des Quecksilberfadens eintritt, und ausserdem der Einfluss der Temperaturschwankungen unverhältnissmässig gross wird.

Die gefundene Dilatation ist nur dann die wahre, wenn das ganze Dilatometer keine Temperaturänderung erfahren hat, sonst muss man entsprechende Correctionen anbringen sowohl und vor allem für die im Wasserbad befindlichen Theile, als auch für die in der Luft sich befindenden.

Die einzige Möglichkeit, wie die beobachtete Dilatation — abgesehen von nachstehend besprochenen Ausnahmefällen, wo Nebenreactionen auftreten — noch fehlerhaft werden könnte, ist die, dass sich das Volumen der Gefässe durch äussere Einflüsse ändert. Dies ist bei der gewählten Dicke von mindestens $\frac{1}{2}$ mm Wandstärke nur noch durch den in den Tubulus von *A* einzusetzenden Stopfen *t* möglich. Man hat daher Sorge zu tragen, dass derselbe fest sitzt und während des Versuchs nicht gelockert wird. Wegen seines verhältnissmässig grossen Durchmessers ist eine geringe Verschiebung in verticaler Richtung von bedeutendem Einfluss auf den Stand des Quecksilbers in der Messcapillare.

So vielseitig die Anwendbarkeit der dilatometrischen Methode in der angeführten Form ist, ist sie doch nicht unbegrenzt. In erster Linie sind solche Flüssigkeiten von den Versuchen auszuschliessen, die das Quecksilber angreifen, resp. durch Umsetzung solche Körper liefern können: Salpetersäure, Edelmetalllösungen, die Chloride derjenigen Metalle, die auch Chlorüre bilden, u. a. Ferner ist die Methode nicht brauchbar, sobald die geringsten Mengen Gase entstehen, sei es durch chemische Reactionen, sei es dadurch, dass das Gemisch der Versuchslösungen von einem in diesen enthaltenen Gase, etwa Luft, weniger zu lösen vermag als die Lösungen für sich allein. Aus dem letzten Grunde empfiehlt es sich auch, die Versuchsflüssigkeiten soweit als möglich luftfrei zu verwenden. Für höhere Temperaturen ist die Methode nur so lange brauchbar, als das zum Schmieren der Hähne verwendete Material dicht hält; dasselbe gilt für Flüssigkeiten, welche das Hahnfett bei gewöhnlicher Temperatur lösen. In einzelnen Fällen der

letzteren Art bewährte sich eine concentrirte Lösung von Zucker in wasserhaltigem Glycerin.

Diejenigen Volumenänderungen, welche sich vollziehen, ohne dass feste Körper abgeschieden werden, können natürlich auch durch specifische Gewichtsbestimmungen erschlossen werden, es lässt sich aber zeigen, dass die aus den letzteren erhaltenen Resultate an Genauigkeit hinter denen zurückstehen müssen, welche die dilatometrische Methode liefert, indem alle kleinen Fehler, welche bei der Bestimmung der specifischen Gewichte gemacht werden, die zu ermittelnde Dilatation procentisch in viel höherem Maasse fehlerhaft machen.

Wenn man z. B. eine Kochsalzlösung vom specifischen Gewicht 1,1 mit $\frac{1}{10}$ ihres Volumens Wasser verdünnt, so ist das resultirende Volumen kleiner als die Summe der angewandten Volumina, es tritt eine Contraction von etwa $\frac{1}{2000}$ ein. Im Dilatometer lässt sich dieselbe mindestens auf $\frac{1}{25}$ ihres Werthes, also auf $0,042 = 0,002$ Proc. bestimmen; dagegen würde die specifische Gewichtsmethode höchstens die vierte Decimale genau liefern, entsprechend 0,010 Proc. des Gesamtvolumens = 20 Proc. der Contraction; ein Fehler von einem halben Zehntel Procent in der specifischen Gewichtsbestimmung würde überhaupt keine Dilatation mehr finden lassen.

Wie schwierig es ist, mittelst der specifischen Gewichtsmethode die Dilatationen zu finden, ergibt sich auch aus zahlreichen vorhandenen, vielfach sehr sorgfältigen Bestimmungen der specifischen Gewichte von wässerigen Salzlösungen. Stellt man an der Hand der besten derselben den Gang der Contraction als Function des Wassergehaltes der Lösung graphisch dar, so zeigen die betreffenden Curven vielfache Unregelmässigkeiten. Schon a priori muss man Regelmässigkeiten in dem einen oder anderen Sinne erwarten; den directen Beweis dafür, dass solche vorhanden sind, liefern die mit dem Dilatometer erhaltenen Zahlen (s. u.), welche ein stetiges und regelmässiges Absteigen der Curven zeigen.

Nun sind allerdings die Volumenänderungen beim Verdünnen von Salzlösungen sehr kleine, bis etwa 0,2 Proc. des Volumens; bei chemischen Reactionen wie Neutralisationen u. s. w. können sie bis etwa 2 Proc. des Volumens betragen, dann

liefert auch die specifische Gewichtsmethode Zahlen, die bis auf 1 Proc. ihres Werthes sicher sein können. Entsprechend erhöht sich aber auch die Genauigkeit der dilatometrischen Methode.

Sollen ferner allgemeine Beziehungen abgeleitet werden, so muss man stets die Volumina und nicht die specifischen Gewichte in Betracht ziehen, bestimmt man daher letztere, so bedarf es noch einer Umrechnung, während die vorliegende Methode die gesuchten Grössen direct liefert.

Scheiden sich bei der eintretenden Reaction Niederschläge aus, so ist die specifische Gewichtsmethode nicht mehr direct brauchbar. Nur für Niederschläge, die sich beim Trocknen weder chemisch noch physikalisch verändern, könnte man durch Sonderbestimmung des specifischen Gewichtes des getrockneten Körpers auf umständlichem Wege Zahlen finden, die aber, wie alle specifischen Gewichtsbestimmungen fein vertheilter fester Körper, wenig genau werden würden. Ueberdies verändern sich, wie dies theilweise bekannt ist und theilweise aus noch zu besprechenden Versuchen hervorgeht, die meisten Niederschläge entweder schon nach der Fällung oder beim Trocknen. Dann ist die specifische Gewichtsmethode unbrauchbar. Hier bildet die dilatometrische Methode das einzige Mittel zum Studium der Volumenänderungen. In solchen Fällen, wie bei allen langsam verlaufenden chemischen oder physikalischen Processen, treten die Vortheile der dilatometrischen Methode noch ganz besonders hervor. Die specifische Gewichtsmethode setzt stets voraus, dass während der Bestimmung keine Zustandsänderungen eintreten, und bietet keine Möglichkeit, solche eventuell direct zu erkennen; die dilatometrische Methode hingegen gestattet nicht nur dies mit Leichtigkeit, sondern ist auch das bequemste Mittel, erstere mit Bezug auf die Zeit ununterbrochen zu verfolgen und ihrer Grösse nach auf das genaueste zu bestimmen. Die Methode ist eine qualitativ-quantitative und daher auch zum Nachweis von physikalischen oder chemischen Veränderungen vorzüglich geeignet. Unter den später angeführten Versuchen finden sich verschiedene Beispiele, wo derartige Processe, die bisher theils noch nicht beobachtet, theils ihrer Natur nach nicht erklärt waren, erkannt wurden.

Anwendung des Dilatometers. Aus dem Vorstehenden ergeben sich folgende Arten der Anwendung des beschriebenen Apparates:

1. Zur Untersuchung der Erscheinungen, welche beim Mischen von Flüssigkeiten auftreten, die nicht chemisch auf einander wirken.

2. Zur Untersuchung der Volumenänderungen beim Mischen von Flüssigkeiten, die chemisch auf einander wirken, z. B. sich neutralisiren, Niederschläge ausscheiden u. s. w.

3. Zur Erkennung (Nachweis), Bestimmung und Verfolgung des zeitlichen Verlaufes von physikalischen oder chemischen Processen, welche nach Vollendung der ersten Einwirkung beim Mischen von Flüssigkeiten auftreten (Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten und Affinitätsgrößen u. s. w.).

In Folgendem ist eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, welche dazu dienen sollen, die Anwendbarkeit, resp. Brauchbarkeit des Dilatometers für die genannten Zwecke zu zeigen.

Versuche.

Bestimmung der Volumenänderungen beim Mischen verschiedener Lösungen mit wechselnden Mengen Wasser.

Die Bildung eines Gemisches zweier homogener Flüssigkeiten ist stets mit Volumenänderungen verbunden. Dass die dilatometrische Methode zur Untersuchung derselben sehr brauchbar ist, zeigen die folgenden Versuche. Dieselben erstrecken sich auf wässrige Lösungen von festen und gasförmigen Körpern. Die Beispiele mit festen Körpern beziehen sich auf verschiedene Salze und zwei Colloide.

Man hätte bei den Versuchen mit Salzen auch die Volumenänderungen beim Lösen von festen Körpern direct bestimmen können, und in der That wurden einige Bestimmungen ausgeführt; aus unten zu erörternden Gründen wurde aber für die angegebenen Versuche von concentrirten Lösungen ausgegangen. Beim Ausgang vom festen Salz brachte man dasselbe (NaCl) in gewogener Menge durch den Tubulus von A, das theilweise von Quecksilber entleert war, setzte t auf und evacuirte bei geschlossenen Hähnen a, c, e, f vollkommen.

Beim Oeffnen von *e* erfüllte das Quecksilber das Gefäß *A* vollkommen, das Salz so vollkommen durchdringend, dass jedenfalls alle Poren desselben erfüllt waren. Nach *B* brachte man bei geschlossenem *a* das Wasser und leitete den Process ähnlich ein wie bei Verwendung zweier Flüssigkeiten durch Oeffnen von *a*. In dem Maasse, als sich das Salz löste, trat eine bedeutende Contraction ein. Die Methode wurde aber hierfür verlassen und die erste Contraction aus dem genau bestimmten specifischen Gewichte einer concentrirten Lösung berechnet. Der Grund liegt darin, dass die Lösung, da zur Erzielung einer concentrirten Lösung nur ein kleiner Ueberschuss an Wasser verwendet wurde, sehr langsam vor sich ging, umsomehr als das Salz immer unten auf dem Quecksilber lag. Beschleunigung durch Erwärmen war ausgeschlossen, und beim Versuch, diese durch Umschwenken herbeizuführen, blieben Salztheile an der Gefäßwand hängen, wurden theilweise vom Quecksilber bedeckt und so dem lösenden Einflusse des Wassers ganz entzogen.

Bei den folgenden Versuchen wurde die concentrirte Salzlösung in *A* gebracht, in *B* wiederholt verschiedene Mengen luftfreies Wasser, bis *A* ziemlich gefüllt war, oder die Dilatationen nur noch einige Millimeter betrugen. Die Art der Berechnung der Resultate soll an einem Beispiel gezeigt werden.

Folgendes diene zunächst zur Erklärung der Tabelle:

Columnne *a* enthält die in *A* eingebrachte Menge der Salzlösung in ccm,

„ *b* die darin enthaltene Menge wasserfreien Salzes in g,

„ *c* die anfangs vorhandene und jedesmal zugesetzte Menge Wasser in g

„ *d* das jedesmal vorhandene Gesamtwasser in g,

„ *e* die auf 1 g wasserfreies Salz kommende Wassermenge in g,

„ *f* die Zahl der auf 1 Molecül wasserfreies Salz kommenden Molecüle Wasser,

„ *g* die Differenzen der letzteren,

„ *h* die beobachtete Volumenänderung in cmm,

„ *i* das Volumen des angewandten Salzes in cmm, unter der Voraussetzung, dass das Volumen des Wassers beim Lösungsvorgang und Verdünnen unverändert

bliebe; die zur Berechnung des ersten Volumens angenommenen specifischen Gewichte sind bei jedem Salze besonders angegeben,

Columnne k die aus h abgeleiteten (scheinbaren) Molecularvolumina des Salzes,

„ l die Differenzen dieser Molecularvolumina,

„ m die Differenzen der (scheinbaren) Molecularvolumina pro Molecül Wasser innerhalb eines jeden Intervalls, also l/g . Diese Zahlen sind gleichbedeutend mit den Differentialquotienten des Molecularvolumens nach der Zahl der Molecüle Wasser.

Die angegebenen specifischen Gewichte wurden mit einem und demselben Pyknometer bei genau $17,5^{\circ}$ C. bestimmt und auf Wasser von $17,5^{\circ}$ C. berechnet.

Chlornatrium.

Es wurde eine Lösung von 17,343 g chemisch reinem Chlornatrium in 51,060 g Wasser hergestellt und deren specifisches Gewicht = 1,1950 gefunden.

1 ccm der Lösung enthielt sonach $\frac{0,8921 \text{ g Wasser}}{0,3029 \text{ g NaCl}}$.

Das specifische Gewicht des festen Salzes ist = 2,10 angenommen.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m
1	—	3,933	—	—	—	—	—	—	1873,0	27,86	—	—
2	12,98	3,933	11,580	11,580	2,94	9,57	9,57	—	1389,0	20,66	7,20	0,7516
3	—	—	2,493	14,073	3,58	11,63	2,06	-28,0	1361,0	20,26	0,40	0,1914
4	—	—	2,390	16,463	4,19	13,60	1,97	-19,9	1341,1	19,95	0,31	0,1574
5	—	—	5,101	21,564	5,48	17,81	4,21	-43,3	1297,8	19,30	0,65	0,1540
6	—	—	5,097	26,661	6,78	22,03	4,22	-33,3	1264,5	18,81	0,49	0,1161
7	—	—	5,127	31,788	8,07	26,27	4,24	-27,4	1237,1	18,41	0,40	0,0944
8	—	—	5,156	36,944	9,35	30,60	4,33	-22,8	1214,3	18,06	0,35	0,0809
9	—	—	4,891	41,835	10,60	34,57	3,97	-18,7	1195,6	17,78	0,28	0,0705
10	—	—	7,893	49,728	12,65	41,10	6,43	-22,2	1173,4	17,46	0,32	0,0498
11	—	—	7,612	57,340	14,59	47,40	6,30	-18,7	1154,7	17,18	0,28	0,0444
12	—	—	10,124	67,464	17,14	55,76	8,36	-19,4	1135,3	16,89	0,29	0,0347
13	—	—	14,757	82,221	20,89	67,95	11,19	-22,8	1112,5	16,74	0,15	0,0130

In analoger Weise wurden untersucht und berechnet:

Chlorkalium, Chlorammonium, schwefelsaures Natrium, schwefelsaures Magnesium, Ammoniak, Zucker, Caramel.

Bei allen diesen Substanzen zeigt sich, dass, wenn man die in Columnen *k* berechneten scheinbaren Molecularvolumina als Functionen der unter *f* angegebenen Zahl Molecüle Wasser pro Molecül Substanz graphisch darstellt, die resultirenden Curven sehr regelmässig verlaufen. Selbst die aus den in *m* gegebenen Differenzen der scheinbaren Molecularvolumina pro Molecül Wasser als Functionen des Gesamtwassergehaltes dargestellten Curven der Differentialquotienten sind so regelmässig, wie man es nur erwarten kann.

Statt der vollständigen Tabellen sollen für die genannten 7 Substanzen nur die aus den Differentialquotientencurven durch graphische Interpolation erhaltenen Werthe von 5 zu 5, resp. 10 zu 10 Mol. Wasser gegeben werden:

Mol. H ₂ O	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	NH ₃	Zucker	Caramel
5	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—
15	0,171	—	0,106	—	—	—	—	—
20	0,132	0,120	0,072	—	—	—	—	—
25	0,100	0,083	0,054	—	—	—	—	—
30	0,083	0,060	0,040	—	0,350	0,083	0,095	0,051
35	0,069	0,042	0,030	—	0,290	0,045	0,085	0,046
40	0,053	0,039	0,019	—	0,225	0,015	0,075	0,041
45	0,046	0,036	0,016	—	0,189	0,008	0,065	0,036
50	0,040	0,033	0,014	—	0,153	0,003	0,055	0,031
60	—	0,027	0,013	—	0,116	—	0,042	0,021
70	—	0,020	0,013	—	0,095	—	0,037	0,015
80	—	0,013	—	—	0,074	—	0,030	0,011
90	—	0,013	—	0,250	0,064	—	0,024	0,008
100	—	0,010	—	0,172	0,054	—	0,018	0,007
150	—	0,009	—	0,033	—	—	0,011	0,003
200	—	0,004	—	0,027	—	—	0,007	0,002
300	—	—	—	0,022	—	—	0,003	—

Die Zahlen für die einzelnen Substanzen zeigen eine sehr regelmässige Abnahme, trotzdem sie von eventuellen Fehlern bei der Ablesung in sehr viel höherem Maasse beeinflusst werden als die Contractionen selbst. Die Unterschiede zwischen den Zahlen für verschiedene Substanzen rühren von der grossen Verschiedenheit der Moleculargewichte her.

Zucker und Caramel waren mit gewählt worden zum Vergleich des Verhaltens der Lösung eines Krystalloides mit der eines Colloides; sie zeigten beide Contraction beim Verdünnen, die in der Tabelle zusammengestellten Zahlen zeigen annähernd gleichartige Abnahme. Es ist also zwischen dem Verhalten

des Colloides und Krystalloides kein Unterschied zu bemerken. Sie sind verschieden gross, weil das Molecularvolumen des wasserfreien Caramels gleich dem des Zuckers angenommen ist.

Colloides Eisenoxydhydrat.

Es wurde auch die Lösungsdilatation eines unorganischen Colloides untersucht oder vielmehr die beim Ausscheiden desselben aus der Lösung auftretende Volumenänderung. Eine durch Dialyse erhaltene wässrige Eisenoxydhydratlösung wurde im Dilatometer durch Chlorkaliumlösung zum Gerinnen gebracht. Die Eisenlösung enthielt in 1 ccm $\frac{0,9953 \text{ g H}_2\text{O}}{0,0342 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}$ und hatte das specifische Gewicht 1,0295. Je 15,0 ccm derselben wurden mit 10 ccm einer 0,938 g KCl enthaltenden Lösung gefällt. Die beobachteten Dilatationen waren a) 12,0, b) 13,3 cmm. Davon sind je 13 cmm für die durch Verdünnung der Chlorkaliumlösung mit den entstehenden ca. 14,5 g Wasser bedingte Contraction, deren Grösse aus obigen Versuchen mit Chlorkalium berechnet werden kann, abzuziehen. Es ergibt sich daraus das eigenthümliche Resultat, dass das gelöste Eisenhydroxyd in der Lösung scheinbar gar kein Volumen einnimmt. Es wäre von Interesse, auch andere Colloide in ähnlicher Weise zu untersuchen, umsomehr als derartige Versuche bisher nicht angestellt worden sind.

Volumenänderungen bei chemischen Reactionen.

Von chemischen Processen wurden im Dilatometer verfolgt

a) Mischung von Salzlösungen, b) Neutralisationen, c) Fällungen.

a) Mischung von Salzlösungen.

Einige angestellte Mischungsversuche mit Salzlösungen sollen hier mit angeführt werden, obschon dabei vielleicht theilweise nur physikalische Processe stattfinden.

1. Schwefelsaures Natron und Chlornatrium:

10,0 ccm einer 2,975 g NaCl enthaltenden Lösung wurden dreimal mit je 20,75 ccm, enthaltend je 1,805 g = $\frac{1}{4}$ Molecul Na_2SO_4 (in Bezug auf die angewandte NaCl-Menge) einer Lösung von Natriumsulfat gemischt und beobachtet eine Contraction von a) 17,3 cmm, b) 3,5 cmm, c) 1,5 cmm.

2. Chlornatrium und Chlorkalium:

Fast gesättigte Chlorkalium- und Chlornatriumlösung

wurden zusammengebracht. 15 ccm der 3,70 g KCl enthaltenden einen Lösung wurden zweimal mit je 12 ccm der anderen gemischt, es traten Contractionen von a) 8,4 cmm, b) 2,9 cmm auf.

3. Schwefelsaure Magnesia und Natriumsulfat.

10,0 ccm einer sehr concentrirten Bittersalzlösung, 2,756 g MgSO_4 enthaltend, gaben beim Mischen mit je 18,75 ccm Natriumsulfatlösung (je 1,63 g Na_2SO_4 oder $\frac{1}{2}$ Molecül pro Molecül MgSO_4 enthaltend) eine Contraction von a) 71,6 cmm, b) 15,6 cmm, c) 2,9 cmm.

4. Schwefelsaures Natron und Chorkalium.

10,0 ccm der oben (2) benutzten Chlorkaliumlösung (2,467 g KCl enthaltend) wurden dreimal mit je 16,4 ccm der Natriumsulfatlösung — je 1,09 Molecül Na_2SO_4 pro Molecül NaCl — gemischt, es wurde eine geringe Dilatation beobachtet von a) + 0,2 cmm, b) + 0,6 cmm, c) + 1,2 cmm.

Es zeigt sich aus den Versuchen, dass selbst bei Salzlösungen, die nicht chemisch aufeinander wirken, nicht unbeträchtliche Volumenänderungen auftreten, wie dies schon vielfach beobachtet wurde. Zur Erklärung der Erscheinung nimmt man an, dass sich die Salze im Verhältniss ihrer Verwandtschaft zum Wasser in dieses theilen, wenn nicht Doppelsalzbildungen eintreten, was z. B. bei 3. wohl der Fall sein wird. Dass bei 4. eine geringe Dilatation auftritt, lässt sich durch die partielle Umsetzung in K_2SO_4 und NaCl, die auch anderweitig nachgewiesen ist, erklären.

b) Neutralisationen.

Neutralisationsversuche wurden mit zwei Säuren einerseits und drei Basen andererseits angestellt. Die Säuren waren:

verdünnte Salzsäure	} beide 1,189 normal, d. h. 1,189 Grammäquivalente Säure im Liter enthaltend.
verdünnte Schwefelsäure	

Die Basen waren Kali-, Natron- und Ammoniaklösung von genau dem entsprechenden Titer, also 1,189 normal.

Zur Herstellung der Säurelösungen dienten die reinen Handelsproducte, zur Herstellung der Kalilösung das mit Alkohol gereinigte Kali des Handels, zur Herstellung der Natronlauge aus metallischem Natrium hergestelltes Aetznatron, das Ammoniak wurde vorher frisch über Kalk destillirt.

Ganz kohlensäurefrei waren die Lösungen ohne Anwendung von Barythydrat nicht zu erhalten. Der Gehalt der Säuren war mittelst abgewogener grösserer Mengen chemisch reinen wasserfreien Natriumcarbonats titrimetrisch (Methylorange als Indicator) genau bestimmt.

In dem Verhältnisse, wie sie sich neutralisiren, wurden nun Säure und Basis in das Dilatometer gebracht, und zwar so, dass die der Berechnung zu Grunde gelegte Säure in das obere Gefäss gebracht wurde, die Lauge in das untere. Um sicher zu sein, dass alle Säure neutralisirt werde und zur sicheren Verhütung von eventueller Kohlensäureentwicklung wurde stets ein kleiner Ueberschuss an Basis angewendet. Wegen der bedeutenden Wärmeentwicklung bei der Neutralisation trat immer erst nach 10—20 Minuten Constanz des Volumens ein.

Folgende Tabelle enthält die Resultate der sechs möglichen Combinationen; jeder Versuch wurde doppelt ausgeführt.

		Säure	Basis	Ueber- schuss an Basis	Gef. Dilatation	Dilatation pro Äquivalent	Dilatation pro Molecul Mittel	Dilat. pro Mo- lecul nach Ost- wald bei Nor- malleösungen
		ccm	ccm	ccm	ccm			
HCl+KOH	a	39,23	39,92	0,69	+939,7	+20,15	+20,18	+19,52
	b	19,93	20,13	0,20	+478,6	+20,20		
HCl+NaOH	a	19,49	19,94	0,50	+454,2	+19,60	+19,60	+19,24
	b	39,29	39,61	0,32	+914,9	+19,59		
HCl+NH ₃	a	24,93	25,10	0,17	—188,6	—6,37	—6,40	—6,57
	b	24,89	25,10	0,21	—191,0	—6,44		
H ₂ SO ₄ +KOH	a	19,62	19,92	0,30	+293,6	+12,59	+25,10	+23,86
	b	39,42	39,83	0,41	+587,0	+12,52		
H ₂ SO ₄ +NaOH	a	19,6 ⁹ ₃	19,90	0,21	+279,4	+11,93	+23,86	+22,9
	b	19,2 ³ ₃	19,40	0,17	+272,9	+11,93		
H ₂ SO ₄ +NH ₃	a	19,01	19,40	0,39	—315,9	—14,10	—28,26	—28,70
	b	39,22	39,70	0,48	—668,4	—14,15		

Die Tabelle zeigt zunächst die gute Uebereinstimmung der Versuche untereinander; sie lässt aber auch die Uebereinstimmung mit den Resultaten Ostwald's erkennen, der auf dem Wege der specifischen Gewichtsbestimmung Versuche über die Volumenänderungen bei der Neutralisation ausführte.¹⁾

Die Zahlen Ostwald's sind in der letzten Rubrik der

1) Vergl. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 18. p. 353. 1878.

Tabelle angeführt. Ihrer Grösse nach weichen sie allerdings von den hier gefundenen etwas ab, dies erklärt sich jedoch daraus, dass Ostwald mit Normallösungen, also anderen Concentrationen arbeitete.

Zur Ableitung allgemeiner Beziehungen berechnete Ostwald die Differenzen der Dilatationen pro Gramm-Aequivalent Basis für dieselbe Säure und fand, dass diese Zahlen für je dieselben beiden Basen annähernd gleich gross sind, welches auch die verwendete Säure war. Die gleiche Regelmässigkeit ergeben die oben gefundenen Werthe, wie folgende Uebersicht zeigt:

	Kali — Natron		Kali — Ammoniak		Natron — Ammoniak	
	Ostwald	Knöfler	Ostwald	Knöfler	Ostwald	Knöfler
Salzsäure . .	0,28	0,58	26,09	26,58	25,81	26,00
Schwefelsäure	0,42	0,62	26,25	26,68	25,83	26,06

c) Ausfällung von Niederschlägen.

Das Dilatometer gestattet auch, Volumenänderungen bei solchen Reactionen zu bestimmen, wo wegen der eintretenden Ausscheidung von Niederschlägen die spezifische Gewichtsmethode nicht mehr verwendbar ist. Solche Volumenänderungen wurden bei einigen unlöslichen Erdalkalisalzen (BaSO_4 , BaCO_3 , BaCrO_4 , SrCO_3 , CaCO_3) und Kupferoxydhydrat (Cu(OH)_2) gemessen. Die Erdalkali-, resp. Kupferlösung wurde in das obere Gefäss des Apparates gebracht, die des entsprechenden Fällungsmittels in kleinem Ueberschuss in das untere. Kupferhydroxyd wurde je zweimal aus Chlorid- und Sulfatlösung gefällt. Die verwendeten Lösungen waren:

$\frac{2}{3}$ Normalchlorbariumlösung
 1,0328 Normalchlorstrontiumlösung
 1,046 Normalchlorcalciumlösung
 Normalkupferchloridlösung
 Normalkupfersulfatlösung
 0,992 Normalnatronlauge
 Normalnatriumcarbonatlösung
 Normalnatriumsulfatlösung
 1,468 Normalkaliumchromatlösung

(Unter Normallösung ist dem gewöhnlichen Gebrauche entsprechend eine solche verstanden, die pro Liter ein Gramm-Aequivalent enthält.) Die Resultate zeigt folgende Tabelle:

	Metall- lösung ccm	Fällungs- mittel ccm	Ueber- schuss des Fällungs- mittels ccm	Dilat. cmm	Dilat. pro Molecül
BaSO ₄	14,87	10,20	0,28	+ 208	42,6
	14,49	10,24	0,58	+ 205	42,4
BaCO ₃	17,13	12,65	0,62	+ 287	50,4
	19,85	14,35	1,12	+ 337	50,9
BaCrO ₄	19,90	9,50	0,40	+ 211	31,9
SrCO ₃	19,85	21,0	0,67	+ 485	48,4
	19,85	21,0	0,67	+ 481	48,8
	13,36	15,40	1,10	+ 352	47,8
CaCO ₃	10,64	12,43	1,29	+ 281	47,3
	19,80	22,50	1,78	+ 492	47,5
	19,88	23,16	2,68	+ 486	49,2
Cu(OH) ₂ { aus CuCl ₂	10,00	14,32	4,18	+ 245	49,0
b	11,24	12,41	1,60	+ 250	44,4
aus CuSO ₄	9,14	10,30	1,51	+ 204	44,6

Aus den Zahlen ergibt sich, dass die Moleculardilataationen sich in Bezug auf ihre Grösse sehr nahe kommen, aber doch nicht übereinstimmen, die Dilatationen für denselben Niederschlag aus denselben Lösungen zeigen sehr gute Uebereinstimmung, dagegen ergibt sich z. B. für Kupferoxydhydrat, je nachdem es aus Chlorid oder Sulfat gefällt ist, eine verschiedene Zahl. Der nachweisbar geringe Einfluss des überschüssigen Fällungsmittels wurde hierbei nicht in Rechnung gezogen.

Stellt man sich den Vorgang z. B. bei der Fällung von BaSO₄ schematisch auf, so findet man, dass man auch das Volumen des Niederschlags bestimmen kann, es ist:

$$\text{Vol.}(\text{BaCl}_2 + m\text{H}_2\text{O}) + \text{Vol.}(\text{Na}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}) = \text{Vol.}(\text{BaSO}_4) + \text{Volumen}[\text{NaCl} + (m+n)\text{H}_2\text{O}].$$

Die Daten der linken Seite sind alle direct gegeben oder berechenbar, das Volumen der entstehenden Chlornatriumlösung (rechts) aber auch, denn das Gewicht des gebildeten Chlornatriums lässt sich berechnen, das zur Lösung desselben vorhandene Wasser ebenso (= m + n), und man kann aus diesen beiden Daten nach den früheren Bestimmungen aus den Tabellen das gesuchte Volumen der Salzlösung finden und durch Subtraction dieser Grösse vom angewandten Volumen das des Niederschlags. Man könnte so also specifische Gewichte von

Niederschlägen in der Lösung selbst bestimmen; eine grosse Genauigkeit ist allerdings nicht zu erwarten, weil der Werth das Volumen des Niederschlags von vier einzeln zu bestimmenden Grössen abhängt: den beiden angewandten Volumen, dem resultirenden der Salzlösung und der gefundenen Dilatation.

Verwendung des Apparates zur Constatirung der Veränderungen der Niederschläge nach dem Fällen.

Wir sehen im Laufe der Zeit bei einer grossen Anzahl von Niederschlägen Veränderungen erfolgen, über deren Natur wir wenig wissen, da uns die chemische Analyse zur Entscheidung solcher Fragen gewöhnlich im Stiche lässt, indem sich die Niederschläge dann auch beim Abfiltriren u. s. w. schon zersetzen. Hier gestattet die dilatometrische Methode oft eine sichere Entscheidung. Findet ein Uebergang von einer Modification in die andere statt, so wird, da die zweite die stabilere sein muss, nach bisherigen Beobachtungen, eine Contraction eintreten. Im anderen Falle könnte höchstens Wasserabspaltung oder anderweitige chemische Zersetzung erfolgen, die eine Dilatation nach sich ziehen muss.

Als interessantes Beispiel hierfür wurde zunächst kohlen-saurer Kalk untersucht. Wenn man kohlensauen Kalk bei ca. 17° im Dilatometer fällt, so beobachtet man, dass das Volumen eine Zeit lang, 10–15 Minuten, immer noch zunimmt, während die Fällungen mit Barium- und Strontium-carbonat in dieser Zeit schon beendet sind. Damit stimmt auch das Aussehen der Niederschläge überein. Letztere fallen sehr schnell krystallinisch nieder, während Calciumcarbonat viel langsamer ebenso krystallinisch wird. In der Annahme, dass sich hier erst wasserhaltiger amorpher Niederschlag abscheidet, der sich aber schnell zersetzt, versuchte man, durch Fällen bei 0° das Hydrat möglichst unzersetzt zu erhalten, der Versuch gelang. Nach der Mischung und ersten Dilatation vergrösserte sich das Volumen bei 0° nur noch sehr wenig; als man es aber auf 17° erwärmte, trat eine grössere Dilatation auf als der Temperaturerhöhung entsprach, und beim Wieder-abkühlen auf 0° wurde der alte Stand bei weitem nicht wieder erreicht, es hatte also eine dauernde Dilatation stattgefunden. Folgendes sind die Zahlen von 2 Versuchen:

	nach 20 Min. Stand, nach dem Mischen bei 0°	Stand nach dem Erw. auf 17° und wieder Ab- kühlen auf 0°	Zersetzungs- dilatation	Zers. Dila- tation pro Molecul CaCO ₂
19,8 ccm 1,082 = Normal-CaCl ₂ -Lös.				
+ 22,5 ccm Normal-Na ₂ CO ₃ -Lösung	475,0	510,5	+ 45,5	+ 4,24
15,0 ccm Zweifach-Normal-CaCl ₂ -Lös.				
32,00 ccm Normal-Na ₂ CO ₃ -Lösung	572,0	635,0	+ 63,0	+ 4,20

Ganz entsprechend war auch das Aussehen des Niederschlags. Bei 0° erschien er amorph wie Thonerde und erfüllte — voluminös — das ganze Gefäss. In dem Maasse, wie das Dilatometer eine Umsetzung anzeigte, wurde er krystallinisch und fiel nieder. Wäre der amorphe Niederschlag ein amorpher wasserfreier kohlenaurer Kalk, so könnte der Uebergang desselben in die krystallinische nach allen bisherigen Beobachtungen dichtere Modification nur eine Contraction bedingen, die dabei auftretende Dilatation macht es daher unzweifelhaft, dass in dem amorphen Niederschlag ein hydratisirtes Carbonat vorliegt, eine Thatsache, die bisher vermuthet wurde, aber wohl noch nicht bewiesen war.

Beim Fällen der Haloidsalze des Bleis, einer Reaction, die man für sehr einfach und glatt verlaufend hält, zeigt das Dilatometer, dass der Process ziemlich complicirt sein muss; es findet nicht nur, lange nachdem die Temperatúrausgleichung stattgefunden hat, eine langsame aber stetige Volumenzunahme statt, sondern neue Mengen Fällungsmittel gaben, nachdem schon mehr als die zum Ausfällen nöthigen Mengen Haloidsalz (Kalisalz) zugesetzt waren, noch grosse Dilatationen. Aus zahlreichen Versuchen mit Chlor-, Brom- und Jodblei, bei denen es indess nicht gelungen ist, irgend welche Regelmässigkeiten aufzufinden, folgt, dass hier noch nicht studirte chemische Nebenreactionen stattfinden müssen; rein physikalischer Natur können diese deshalb nicht sein, weil sie von einer Dilatation begleitet sind, und stabilere Formen als die dichteren nur unter Contraction entstehen.

Verwendung des Dilatometers zur Bestimmung von Reactionsgeschwindigkeiten.

Man hat, besonders zur Ermittlung von Affinitätsgrössen, die Geschwindigkeiten verschiedener Reactionen bestimmt. Ein in dieser Beziehung viel bearbeitetes Beispiel ist die Inversion des Rohrzuckers durch verschiedene Säuren. Der dabei ver-

laufende chemische Process besteht bekanntlich in einer Wasseraufnahme des Rohrzuckers und Spaltung des Productes in zwei Zuckerarten, Dextrose und Lävulose, entsprechend der folgenden Gleichung:

Die Säure tritt also nicht direct in Reaction. Bisher hat man den Grad der Zersetzung durch Polarisirung bestimmt. Das Verfahren ist aber sehr mühsam und bietet besondere Schwierigkeit, weil während der doch 1–2 Minuten dauernden Messung der Process schon weiter geht und eventuell Störungen erleidet, auch gibt die eintretende Volumenänderung einen Fehler in der Bestimmung, der bis über 1% betragen kann, indem dadurch die in der Volumeneinheitlösung enthaltene Substanzmenge sich ändert.

Diese Volumenänderung bietet nun ein sehr geeignetes Mittel zur Verfolgung des Grades der Inversion in jedem Zeitmomente ohne Störung des Processes und bei beliebiger Temperatur.

Da bei dem Prozesse Wasser gebunden wird, war eine Contraction zu erwarten, deren Grösse ein Maass für den Grad der Zersetzung bilden könnte. Die angestellten Versuche haben beides bestätigt. Dieselben wurden so ausgeführt, dass in das obere Gefäss des Dilatometers die Rohrzuckerlösung gebracht wurde, in das untere die zur Invertirung dienende verdünnte Säure. Nachdem der Temperatenausgleich stattgefunden hatte, wurden die Lösungen durch Oeffnen des Hahnes *a* (s. Figur) und leises Schwenken des Apparates gemischt und in Zeiträumen von 5 bis 25 Minuten die Temperatur des Bades und der Stand in der Capillare beobachtet und letztere auf die Anfangstemperatur reducirt. Da die specielle Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit ihrer absoluten Grösse nach und in ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Concentration, Säuremenge und Inversionsvermögen zu weit geführt hatte, wurden nur Versuche mit Salzsäure gemacht; ein regelmässiger Verlauf der Geschwindigkeitscurven bildet den Beweis für die Brauchbarkeit des Dilatometers zu diesen Zwecken.

Ein kleiner Uebelstand der Dilatometermethode liegt bei dieser Messung darin, dass zunächst eine Mischungscontraction der beiden Lösungen auftritt, nach deren in wenigen Minuten

erfolgten Beendigung man erst an der Capillare die eigentliche Reaction verfolgen kann.

In derselben Weise wie die Inversion des Rohrzuckers lassen sich andere allmählich vor sich gehenden Reactionen, z. B. auch Esterificationen mit dem Dilatometer verfolgen.

Die vorstehenden Versuche haben die vielfache Anwendungsfähigkeit der beschriebenen dilatometrischen Methode gezeigt und einzelne neue Thatsachen, z. B. dass das frisch gefällte amorphe Calciumcarbonat ein Hydrat ist, bewiesen. Dieselbe wird ein bequemes Mittel bieten, neben den Wärmetönungen die Volumenänderungen in Rücksicht zu bestimmen.

Zum Schlusse sei es mir vergönnt, Hrn. Professor Dr. Eilhard Wiedemann für die reiche Anregung zu der Arbeit, sowie die Unterstützung, welche er mir bei derselben zu Theil werden liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Erlangen, Physikalisches Institut.

XIV. Notiz über die Doppelbrechung in zähflüssigem Gummi; von H. Ambronn.

Gewisse Gummisorten, zu denen insbesondere das Gummi der Kirschbäume gehört, haben, wie von V. v. Ebner¹⁾ zuerst gezeigt wurde, die merkwürdige Eigenschaft, dass sie im gewöhnlichen Zustande auf Zug und Druck optisch umgekehrt wie Glas reagiren, während andere Gummiarten, z. B. das arabische, bei Spannungen das normale optische Verhalten zeigen. Diese optischen Eigenthümlichkeiten versuchte ich²⁾ durch die Annahme einer micellaren Structur im Sinne Nägeli's zu erklären; ich konnte eine Reihe Versuche anführen, die entschieden für das Vorhandensein sehr kleiner, optisch und räumlich anisotroper Theilchen sprechen, welche infolge von Spannungen aus ihrer Lage rücken und einer gleichsinnigen Orientirung zustreben. Man könnte demnach erwarten, dass man bei geeigneter Mischung zweier sich optisch entgegengesetzt verhaltenden Gummiarten z. B. des arabischen Gummis und desjenigen der Kirschbäume eine Masse erhalten würde, die bei Zug und Druck neutral bleibt. Ich habe jene Erwartung

1) V. v. Ebner, Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organischer Substanzen. Leipzig 1882. p. 28.

2) Ambronn, das optische Verhalten und die Structur des Kirschgummis. Ber. d. deutschen botan. Ges., 7. p. 103 f. 1889.