2. Eine zur Untersuchung der Dichte äusserst verdünnter Lösungen geeignete Form des Dilatometers; von Franz Möller.

Vor einigen Jahren veröffentlichten F. Kohlrausch und W. Hallwachs eine Reihe von Versuchen über die Dichte stark verdünnter wässriger Lösungen.¹⁾ Die bei diesen Versuchen angewendete Methode (Bestimmung des Gewichtsverlustes eines in die Lösung tauchenden Senkkörpers) lieferte bei den grossen Dimensionen des Senkkörpers und bei der auf seine Aufhängung verwendeten Sorgfalt sehr genaue Resultate. Die Fehlergrenze der Versuche ist bis auf eine Einheit der sechsten, bei der neuesten der citirten Arbeiten sogar bis auf wenige Einheiten der siebenten Decimalstelle der Dichte herabgedrückt, letzteres allerdings nur bei einer Beschränkung der Versuche auf Temperaturen, die nahe bei 6° liegen.

In Anbetracht der vielen Schwierigkeiten, die Kohlrausch zu überwinden hatte, dürfte eine Methode, die auf neuem Wege mindestens die gleiche Genauigkeit zu erreichen gestattet, einiges Interesse beanspruchen.

Bekanntlich ist die Ueberführung eines Körpers aus fester Form in Lösung, sowie die Verdünnung einer concentrirten Lösung mit einer Volumenänderung verbunden und es liegt nahe, diese Volumenänderung, deren Ermittlung das Hauptziel der Dichtebestimmung von Lösungen ist, einer *directen* Messung zu unterziehen.

Derartige Versuche sind auch schon angestellt worden. Knöfler²⁾ hat dazu das Dilatometer benutzt, sein Apparat ist jedoch nur zur Messung grösserer Volumenänderungen zu gebrauchen; für die genauere Bestimmung der mit der Herstellung stark verdünnter Lösungen verknüpften sehr kleinen Volumenänderungen ist er nicht geeignet. Vor allem ist in letzterem

1) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. 50. p. 118. 1893; 53. p. 14. 1894; F. Kohlrausch, Wied. Ann. 56. p. 185. 1895.

2) O. Knöfler, Wied. Ann. 38. p. 136. 1889.

Fälle die von ihm zur Erhaltung constanter Temperatur getroffene Einrichtung unzureichend. Bedenklich erscheint auch mit Rücksicht auf die Constanz des Hohlvolumens des Apparates die bei seiner Anordnung nicht zu vermeidende Notwendigkeit, die Stellung eines an seinem Apparate angebrachten Glashahnes während des Versuches zu verändern.

Die letztere Fehlerquelle kann vermieden werden durch Benutzung einer sich gegen das Lösungsmittel und gegen die zu untersuchende Substanz indifferent verhaltenden Flüssigkeit. Dadurch wird es möglich, die beiden Componenten der herzustellenden Lösung voneinander durch die indifferente Flüssigkeit zunächst getrennt in *ein* Gefäss so einzuschliessen, dass die bei ihrer Vereinigung eintretende Volumenänderung gemessen werden kann und damit ergibt sich für die genaue Messung kleiner Volumenänderungen ein erheblicher Fortschritt.

Der von mir zu Messungen nach diesem von Geheimrat W. C. Röntgen vorgeschlagenen Princip benutzte Apparat wurde nach Angabe des Genannten in der Glasbläserei von C. Kramer in Freiburg i. Br. hergestellt, und zwar sollte durch Versuche in erster Linie die Leistungsfähigkeit der Methode geprüft werden.

Der Apparat.

Die nachstehende Zeichnung (Fig. 1) möge zur Veranschaulichung der wesentlichen Teile des Apparates dienen. Derselbe ist vollständig aus Glas hergestellt und besteht aus drei selbständigen Stücken: dem etwa 350 ccm fassenden Gefäss *A*, dem Verschlussstück *B* und der Ablesecapillare *C*. Die Vereinigung der getrennten Teile wird durch die beiden Schliffe *a* und *b* bewirkt. Da als indifferente Flüssigkeit Petroleum verwendet wurde, war Fett zur Dichtung der Schliffe nicht zu gebrauchen. Es wurde daher zähflüssige Melasse verwendet, die sich sehr gut bewährte. Um die Schliffe gegen jede Lockerung zu sichern, wurden sie durch geeignet angebrachte Gummibänder zusammengepresst. — Nahe der kreisförmigen Oeffnung (Durchmesser 3 cm) des Gefässes sind in einer Horizontalebene in 120° gegenseitigem Abstand drei horizontal nach innen ragende 2 mm lange Stückchen Platin-

draht eingeschmolzen, auf welche ein Drahring aufgelegt werden kann, an dem das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Schälchen befestigt wird.

Fig. 1.

von aussen gelöst werden kann. Das Schälchen besteht aus der Calotte einer kleinen Glaskugel. Ein Henkel aus Platindraht, der oben zu einer Oese (a) gebogen ist, dient zum Aufhängen. Die Befestigung im Apparate geschieht an einem kleinen Träger, der in folgender Weise construiert ist. Aus kräftigem Platindraht ist ein Ring (r) gebogen, der gerade in die Oeffnung des Gefässes (A) passt; die beiden Enden des Drahtes sind zunächst ein Stückchen vereinigt senkrecht zur Ebene des Ringes nach oben geführt. Darauf laufen sie in horizontaler Richtung gabelartig auseinander und enden in zwei kleinen Häkchen (h), auf welche ein Eisenstäbchen (e), das in ein dünnes Glasröhrchen eingeschmolzen ist, aufgelegt werden kann. In der Mitte des Eisenstäbchens ist an seinem Glasmantel senkrecht zur Längsaxe desselben ein kurzes Stück Platindraht (d) befestigt. Von der

Fig. 1a.

Fig. 1b.

draht eingeschmolzen, auf welche ein Drahring aufgelegt werden kann, an dem das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Schälchen befestigt wird.

Vereinigungsstelle (*m*) der Drahtgabel ist ein weiterer Draht in der Mitte zwischen beiden Zinken gegen das Eisenstäbchen zu gebogen, der sich aber in der Nähe des letzteren nach abwärts wendet und in eine schief stehende Oese (*b*), die ihre Oeffnung dem Eisenstäbchen zukehrt, ausläuft. Der am Eisenstäbchen befestigte Draht (*d*) wird durch diese Oese gesteckt und bildet in seiner Vereinigung mit derselben einen Haken, in dem der das Schälchen tragende Henkel festhängt. Wird das Eisenstäbchen aus seiner Lage gehoben und damit der an ihm befestigte Draht aus der Oese (*b*) gezogen, so gleitet der Henkel über die schief stehende Oese nach abwärts, das Schälchen sinkt in das Lösungsmittel hinab. Einige Schwierigkeit machte das Haften von Petroleumtropfen an dem Glasschälchen, wenn dieses in das Lösungswasser versenkt wurde. Man befestigte deshalb das Schälchen am Rande an einem mit dem Träger verbundenen Goldkettchen von geeigneter Länge (*g*), sodass es nach Lösung der beschriebenen Aufhängevorrichtung in verticaler Stellung im Wasser schwebte, die Salzkörnchen also unter dem anhaftenden Petroleum weg ins Wasser gleiten konnten.

Fig. 2.

Der ganze Apparat sollte zur Erzielung constanter Temperatur möglichst tief in ein Wasserbad eingetaucht werden, aber doch nicht in unmittelbare Berührung mit dem Wasser kommen. Er wurde deshalb in ein geeignetes Metallgefäss eingesetzt (vgl. Fig. 2). Dasselbe bestand aus einer einseitig verschlossenen cylindrischen Messingröhre (*M*), deren Deckel (*L*) durch Flanschenverschluss mit Lederdichtung wasserdicht aufgeschraubt werden konnte. In dieser Röhre wurde der Apparat mit Watte gut centrisch festgeklemt, die directe Berührung mit dem Metallboden der Hülle verhinderte eine eingelegte Filzscheibe. Für die Capillare und den Nachfüllcylinder waren im Deckel zwei kreisrunde Bohrungen angebracht, in welche

zwei¹⁾ Messingröhrchen von je 7 cm Länge eingelötet waren, die sich an Capillare und Cylinder anschlossen. Damit war erreicht, dass man das Schutzgefäß so tief unter Wasser bringen konnte, dass auch sein Deckel noch von einer ca. 5 cm tiefen Wasserschicht überspült war.

In seiner Hülle wurde der Apparat in einer etwa 400 l Wasser enthaltenden Tonne um seine verticale Axe drehbar aufgestellt. Zu diesem Zwecke war am Boden der Hülle centriscn ein etwa 40 cm langer cylindrischer, in eine Spitze auslaufender Stahlstab befestigt, der in ein geeignetes Lager eingesetzt, bei mässiger Reibung und guter Führung eine leichte Beweglichkeit des Ganzen sicherte.

Zur Mischung des Gefässinhaltes wurden, da die Anwendung eines Flügelrührers mit Rücksicht auf den hermetischen Abschluss des Gefässes unmöglich war, an der Innenwand des Gefässes in der aus Fig. 1 ersichtlichen Anordnung zwei Paare von kräftigen Platinblechen (*E*) (je ca. 6 qcm gross) gegen die Horizontalebene unter 45° geneigt mit Einschmelzglas befestigt. Bei einer oscillirenden Rotation des ganzen Apparates um seine Verticalaxe bewirkten diese Blechschaufeln sehr energisch die Mischung des Gefässinhaltes.

Es blieb die Aufgabe zu lösen, einen einfachen mechanischen Antrieb für eine oscillirende Rotation um die Verticalaxe zu finden. Dies gelang mir in folgender Weise:

Von den drei nahezu in gerader Linie und in einer Ebene befindlichen Rollen (*vgl. Fig. 3*) *A*, *B*, *C* wird die mittlere (*B*)

Fig. 3.

in gleichförmiger Rotation erhalten. Nahe an ihrer Peripherie ist senkrecht zu ihrer Ebene ein cylindrischer Zapfen *Z* an ihr befestigt, um den sich ein durchbohrtes Messingscheibchen leicht drehen lässt. Um die Rollen *A* und *C* schlingt sich

1) Das den Nachfüllcylinder umgebende Röhrchen ist in der Zeichnung nicht sichtbar.

ein Schnurlauf, in dem das Messingscheibchen eingeschaltet ist. Durch das Scheibchen überträgt der Zapfen seine Bewegung auf den Schnurlauf und setzt damit die beiden Rollen *A* und *C* in oscillirende Bewegung. Eine der beiden ist als Vorgelege für den Apparat benutzt, auf den sie ihre Bewegung durch einen um den Mantel des Schutzgefässes gelegten Schnurlauf überträgt. Das Uebertragungsverhältnis wurde so gewählt, dass der Apparat in beiden Richtungen etwas über eine ganze Umdrehung machte. Die Geschwindigkeit der Kraftrolle *B* wurde so regulirt, dass etwa 25 bis 30 Umdrehungen in der Minute erfolgten. Mit der Kraftrolle war zugleich ein Flügelrührer verbunden, der durch seine Rotation das Wasserbad in ständiger Bewegung erhielt.

Zur Auslösung der Aufhängevorrichtung wurde ein in geeigneter Höhe im Wasserbade fest aufgestellter, ringförmiger Elektromagnet (*E*) (Fig. 2) benutzt. Zur Verstärkung der Wirkung waren auf dem Deckel des Messinggefässes zwei Polschuhe (*P*) aus weichem Eisen so befestigt, dass sie gerade noch frei zwischen den Polen rotiren konnten. Ihre inneren Enden lagen über dem im Apparat eingeschlossenen Eisenstäbchen. Vor der Erregung des Elektromagneten wurde der Apparat so gedreht, dass die Polschuhe sich gerade zwischen den Polen befanden. Das Eisenstäbchen wurde durch die magnetische Anziehung von seinen Trägern abgehoben und damit das die Substanz enthaltende Schälchen ausgehackt.

Der Apparat fand zunächst Anwendung zur Untersuchung verdünnter wässriger Chlornatriumlösungen bei verschiedenen Temperaturen. Das Salz wurde als „purissimum“ von E. Merck in Darmstadt bezogen, durch mehrstündiges Erhitzen auf 130° im Trockenofen getrocknet und über Chlorcalcium im Exsiccator aufbewahrt. Das destillierte Wasser wurde vor den Versuchen durch Evacuiren möglichst luftfrei gemacht. Sein Leitvermögen wurde bei einer Anzahl Stichproben zwischen 2,0 und $2,4 \cdot 10^{-10}$ bei 16° gefunden. Zum Abwägen des Salzes diente eine leichte Bunge'sche Waage, die bei etwa 7 sec. Schwingungsdauer 12 Scalenteile Ausschlag für 1 mg gab.

Die Versuche gingen in folgender Weise vor sich: Das Salz und das zum grössten Teile mit Wasser gefüllte Dilato-

meter wurde mit der nötigen Genauigkeit abgewogen, das Salzschälchen an seinem Träger befestigt und dieser in den Apparat eingesetzt. Darauf wurden die Schliffröhren zusammengefügt und das Dilatometer mit Petroleum durch den Nachfüllcylinder gefüllt, dieser aber zunächst noch nicht verschlossen. Man befestigte dann den Apparat in seinem Schutzgefäss, brachte das Ganze in das Wasserbad, setzte die Rührvorrichtung *ABC* in Gang und überliess den Apparat längere Zeit sich selbst. Nach Ablauf von etwa 3 Stunden war in der Regel das Temperaturgleichgewicht zwischen Wasserbad und Apparat hinreichend nahe erreicht, sodass man mit der Beobachtung beginnen konnte. Nun wurde durch Ansaugen der Petroleumfaden in der Capillare in geeigneter Höhe eingestellt und durch Drehen des Nachfüllcylinders das Dilatometer geschlossen. Die Ablesung des Standes des Petroleums geschah aus einem Abstände von etwa 2,5 m durch ein in verticaler Führung verschiebbares Fernrohr. Bei der Vornahme der Ablesungen wurde jedesmal vom Stande des Beobachters aus die Rührvorrichtung für einen Augenblick angehalten. Zur Beleuchtung diente das von einem weissen Papierbogen diffus reflectirte Licht einer Auerlampe, vor deren Bestrahlung das Wasserbad durch einen Holzschirm möglichst geschützt war. In Intervallen von 30 sec, beginnend mit einer vollen halben Minute, wurde eine Anzahl von Ablesungen (mindestens zehn) vorgenommen und so die Einstellung bez. Einstellungsänderung des Petroleumfadens auf ihre Constanz geprüft. Waren die Einstellungsänderungen des Petroleumfadens während wenigstens 5 Min. hinreichend klein und regelmässig, so wurde durch momentanes Schliessen eines Stromes der Elektromagnet erregt, damit das Schälchen aus seiner Befestigung gelöst und der Auflösungsprocess eingeleitet.

Die Auflösung der ganzen Salzmenge erfolgte nicht augenblicklich, sondern erforderte je nach der verwendeten Menge 1—2 Min. Das Fortschreiten des Lösungsprocesses liess sich an dem stetigen Zurückweichen des Petroleumfadens in der Capillare gut verfolgen. Mit der Beendigung der Auflösung fand auch das lebhafte Wandern des Fadens sein Ende, der „Gang“ wurde wieder conform dem vor der Einleitung des Versuches beobachteten. Dies wurde bei jedem Versuche

durch eine zweite Reihe von Ablesungen in 30 sec Intervall (gleichfalls beginnend mit einer vollen halben Minute) geprüft. Die Temperatur des Wasserbades wurde an einem in $\frac{1}{6}^{\circ}$ geteilten Thermometer abgelesen.

Das Beobachtungsmaterial zweier vollständiger Versuche möge hier seinen Platz finden als Beispiel für den Verlauf aller, sowie zur Darlegung des Interpolationsverfahrens, nach dem aus den Ablesungen der rohe, noch mit später zu besprechenden Fehlern behaftete Wert der Contraction entnommen wurde.

a) Salzmenge 11,26 mg, Wassermenge 310,3 g, Badtemperatur $14,8^{\circ}$. Stand des Petroleumfadens in der Capillare vor Beginn der Auflösung (Ablesungen in 30 sec Intervall).

353,7 353,7 353,6 353,6 353,6 353,6 353,6 353,6 353,6 353,6.

Hier wurde der Auflösungsprocess eingeleitet.

2 mal 30 sec später wurden die Ablesungen wieder aufgenommen:

334,0 334,0 334,0 334,0 334,0 334,0.

In diesem Falle ist die Verschiebung des Fadenendes von 353,6 nach 334,0 ohne Zweifel allein als Folge der Vorgänge im Innern des Apparates anzusehen, für die Volumenänderung somit der nach der Calibertabelle für die betreffende Stelle der Capillare der Verschiebung um 19,6 mm entsprechende Wert: 2,16 cmm zu setzen.

b) Salzmenge 172,04 mg, Wassermenge 306,1 g, Badtemperatur $15,2^{\circ}$.

Ablesungen: 439,0 428,3 427,9 427,3 426,8 426,2 425,7 425,2 424,6 424,1

Einleitung der Auflösung.

Nach 4 mal 30 sec abgelesen:

120,3 120,0 119,6 119,1 118,7 118,1.

Um hier die durch die Contraction allein bewirkte Verschiebung des Fadenendes zu erhalten, ist die durch den neben dieser vorhandenen Gang des Fadens herbeigeführte Verschiebung zu eliminiren. Dieser würde für sich das Fadenende in 4 mal 30 sec von 424,1 nach etwa 422,0 geführt haben, als Contraction wurde demnach 33,01 cmm entsprechend der Länge $422,0 - 120,3 = 301,7$ mm angenommen.

Ich möchte hervorheben, dass dem angewendeten Interpolationsverfahren bei dem ziemlich lebhaften Wandern des Fadens, welches bei dem zuletzt angeführten, absichtlich aus dem allerungünstigsten herausgegriffenen Versuche stattfand, eine Unsicherheit von mehreren Zehntel Millimetern anhaftet. Wenn trotzdem dieser Versuch nicht verworfen wurde, so geschah dies deshalb, weil bei einer Gesamtverschiebung von über 300 mm dadurch ein erheblicher Fehler des Resultates nicht eintreten kann. Bei den Versuchen, bei welchen wesentlich kleinere Verschiebungen gemessen werden sollten, wurde überhaupt bei so lebhaftem Gange nicht beobachtet. Eine für längere Zeit völlig constante Einstellung wie bei Beispiel a) abzuwarten, war allerdings bei der ausserordentlich hohen Empfindlichkeit des Apparates für Temperaturschwankungen nur selten möglich, doch überschritt die Einstellungsänderung bei den meisten Versuchen den Betrag von 0,1 mm pro halbe Minute nicht.

Correctionen.

Das der Einstellungsänderung des Petroleumfadens entsprechende Volumen liefert nicht direct die Volumenänderung, die mit der blossen Ueberführung des Salzes in gelösten Zustand verknüpft ist. Es sind vielmehr noch einige Correctionen anzubringen.

1. Der Apparat steht unter dem Druck der Petroleumsäule in der Capillare. Dieser Druck vermindert sich beim Zurückweichen des Fadens, das gedehnte Gefäss zieht sich zusammen, die Flüssigkeit dehnt sich, und aus beiden Ursachen ergibt sich eine zu kleine Volumenänderung. Der Betrag der anzubringenden Correction war leicht zu ermitteln. Das freie Ende der Capillare wurde nach jedem¹⁾ Versuch mit einem Petroleummanometer verbunden und durch Saugen oder Blasen der auf die Oberfläche des Petroleumfadens im gefüllten Apparate wirkende Druck um Beträge, die am Manometer abgelesen wurden, geändert. Diese Druckänderungen bewirkten eine messbare Verschiebung des Fadenendes in der Capillare, welche sehr nahe 3 Proc. der drückenden Petroleum-

1) Zugleich zur Prüfung des Apparates auf das Dichthalten der Schiffe,

säule betrug. Die so ermittelte Reaction des gefüllten Apparates auf Druckänderungen wurde, wie zu erwarten war, dem angewendeten Druck proportional gefunden.

2. Bei der geringen Weite der Capillare spielt die Benetzung¹⁾ eine nicht unbedeutende Rolle. Teile der Flüssigkeit bleiben beim Zurückweichen des Fadens an der Wand der Capillare hängen und lassen die Volumenänderung zu gross erscheinen. Um sich über den Betrag dieser Correction zu orientiren, wurde folgender Versuch mehrmals wiederholt. Die Capillare und ein etwas längeres, ca. 1 cm weites Glasrohr wurden gut getrocknet und in verticaler Stellung nebeneinander in einem Stative befestigt. Die unteren Enden der beiden wurden mit den horizontalen Armen eines T-Stückes verbunden, dessen dritter Arm mit einem Glashahn versehen war. In das Glasrohr wurde trockenes Quecksilber eingegossen, sodass die Capillare sich bis zu ihrem oberen Ende damit füllte. Dann liess man durch Oeffnen des Glashahnes eine kleine Menge Quecksilber ausfliessen, sodass ein auf das obere Ende der Capillare gebrachter Petroleumtropfen in diese hineingesogen wurde. Die Länge desselben in der Capillare wurde abgelesen, darauf durch Oeffnen des Hahnes eine weitere Quecksilbermenge zum Ausfliessen gebracht und dadurch der Petroleumtropfen in der Capillare verschoben. Man liess den Faden um ein grosses Stück sich verschieben und controlirte wieder seine Länge. Im Durchschnitt ergab sich ein Verlust von 0,65 mm Fadenlänge bei 100 mm Verschiebung. Die Ausflussgeschwindigkeit wurde verschieden regulirt, um über die Abhängigkeit der Benetzung von der Geschwindigkeit der Verschiebung Auskunft zu erhalten. Für die bei den Hauptversuchen vorkommenden Geschwindigkeiten konnte keine Abhängigkeit der Benetzung von der Verschiebungsgeschwindigkeit constatirt werden. Eine beträchtliche Steigerung der Geschwindigkeit dagegen lieferte eine starke Vergrösserung des Verlustes. Dadurch wurde die Verwendung von gesättigter Lösung als Ausgangsmaterial, die ursprünglich beabsichtigt war und die der Anwendung des festen Salzes aus manchen

1) Vgl. W. C. Röntgen u. J. Schneider, Wied. Ann. 29. p. 181. 1886.

Gründen vorzuziehen wäre, verhindert. Bei dem Zusammenbringen von concentrirter Lösung und Wasser tritt die Volumenänderung beinahe momentan in ihrer ganzen Grösse auf und der Petroleumfaden zerreisst bei dem raschen Zurückgehen in einzelne Tropfen, eine Ablesung völlig unmöglich machend.

3. Durch die Auflösung von Chlornatrium in Wasser tritt eine Abkühlung ein. Man könnte daran denken, nach der Vollendung der Auflösung zu warten, bis der zwischen Apparat und Wasserbad stattfindende Wärmeaustausch die Temperatur der Lösung wieder auf ihren Anfangswert zurückgebracht hätte. Allein bei der geringen Grösse der auftretenden Temperaturänderungen und bei der guten Wärmeisolation, welche die in der Schutzhülle des Apparates eingeschlossene Luftschicht bot, und welche aus anderen Gründen nicht zu entbehren war, würde dazu eine lange Zeit erforderlich sein, für die man die Constanz der Temperatur des Wasserbades nicht mehr verbürgen könnte.

Es bleibt nichts übrig, als den Einfluss der mit der Auflösung verknüpften Wärmetönung durch Rechnung zu eliminiren. Zu diesem Zwecke ist eine wenigstens näherungsweise Kenntniss der Lösungswärme der untersuchten Lösungen nötig. Diese ist nun für concentrirtere Lösungen schon untersucht. Unter anderen hat Winkelmann¹⁾ eine grosse Anzahl von Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Seine verdünnteste Chlornatriumlösung enthält noch 0,5 g Aeq. im Liter. Zu grösseren Verdünnungen (bis 0,06) ist R. Scholz²⁾ vorgedrungen. Allein seine Beobachtungen sind im Eiscalorimeter vorgenommen, liefern also die Lösungswärme bei 0°. Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Temperatur wird durch die aus thermodynamischen Principien sich ergebende Formel³⁾

$$l_1 = l_2 + \left(\frac{c+p}{p+1} - k \right) (p+1)(t_2 - t_1)$$

dargestellt, in der l_1 bez. l_2 die Wärmemengen bedeuten, die absorbirt werden, wenn 1 g Substanz in p g Wasser bei den Temperaturen t_1 bez. t_2 gelöst wird. c und k sind die specifischen

1) A. Winkelmann, Pogg. Ann. 149. p. 1. 1873.

2) R. Scholz, Wied. Ann. 45. p. 193. 1892.

3) C. C. Person, Ann. de chim. et de phys. (3) 33. p. 449. 1851.

Wärmen des festen Salzes und der Lösung. Ueber die specifische Wärme stark verdünnter Lösungen liegt meines Wissens noch kein Beobachtungsmaterial vor. Für die Anwendung der vorstehenden Formel auf sehr verdünnte Lösungen (wo p sehr gross ist), ist aber eine genaue Kenntniss von k nötig, wenn die Umrechnung einigen Anspruch auf Genauigkeit machen soll. Es ist

$$\frac{d(l_1 - l_2)}{dk} = -(p + 1)(t_2 - t_1),$$

ein Fehler von k beeinflusst also bei grossem p das Resultat sehr stark. Somit sind die Scholz'schen Zahlen nicht ohne weiteres zur Correction meiner Versuche, die bei Zimmertemperatur vorgenommen wurden, zu verwerten.

Es wurde deshalb die Chlornatriumlösung auf ihre Wärmetönung bei Zimmertemperatur untersucht und zwar wurde, mit Rücksicht auf den Plan, bei den Hauptversuchen eine concentrirte Lösung als Ausgangsmaterial zu wählen, die Wärmemenge bestimmt, die verschwindet, wenn eine 5 g Aequivalente im Liter enthaltende Lösung durch Mischung mit verschiedenen Wassermengen verdünnt wird. Beobachtet wurde die die Verdünnung begleitende Temperaturerniedrigung mit Hülfe von Thermoelementen, welche noch $0,0001^\circ$ wahrzunehmen gestatteten.

Leider gaben die Versuche trotz vieler auf sie verwendeter Mühe Werte für die Verdünnungswärme, die so wenig gut übereinstimmen, dass die Resultate kein selbständiges Interesse beanspruchen können. Die Abweichungen betragen bis zu 10 Proc; ich muss mich darauf beschränken, die Mittelwerte einer grossen Anzahl von Beobachtungen anzugeben. Es wurden bei 16° bei der Verdünnung der 1 g Salz enthaltenen Menge einer 5,0 normalen Lösung zum Moleculargehalte m V Grammc calorien gebunden:

m	V
0,1	13,0
0,05	13,0
0,025	12,5
0,0125	12,6

Die aus dem Gang der Zahlen sich anscheinend ergebende Abnahme der Verdünnungswärme mit wachsender Verdünnung

möchte ich bei der grossen Unsicherheit der Einzelwerte um so weniger als bewiesen annehmen, als früher von mir angestellte ähnliche Versuche, bei denen festes Salz als Ausgangsmaterial gedient hatte, anscheinend zum entgegengesetzten Resultate geführt hatten. *Eines*, worauf es mir hier vor allem ankommt, geht aber aus beiden Versuchsgruppen hervor: Wenn mit wachsender Verdünnung die Lösungswärme sich ändert, so sind ihre Aenderungen in dem untersuchten Intervall keinesfalls so gross, dass sie die Correction der Contractionsversuche wesentlich beeinflussen.

Für die Einführung dieser Correction bei den Contractionsversuchen besteht das Bedenken, ob nicht durch den zwischen Apparat und Wasserbad stattfindenden Wärmeaustausch während der Dauer des Lösungsprocesses die durch die Auflösung herbeigeführte Abkühlung sich teilweise compensirt, sodass nicht die ganze Lösungswärme, sondern nur ein Teil derselben in die Correctionsrechnung einzusetzen wäre.

Ein Hilfsversuch, bei dem der gefüllte Apparat selbst als Thermometer diene, lieferte über die Geschwindigkeit des Wärmeaustausches Aufschluss. Derselbe wurde in folgender Weise durchgeführt: Man wartete, wie bei den Hauptversuchen, das Wärmegleichgewicht zwischen Apparat und Wasserbad ab, darauf erhöhte man des letzteren Temperatur durch Zugiessen einer erwärmten Wassermenge rasch um einen mit einem Beckmann'schen Thermometer auf einige Tausendstel Grad genau gemessenen Betrag. Diese Temperaturänderung bewirkte nun ein Wandern des Petroleumfadens im Apparat, aus dem man die Temperaturänderung, die dieser erlitt, ableiten konnte.

Das Volumen des Apparates war etwa 345 ccm; er enthielt ca. 310 ccm Wasser und 35 ccm Petroleum. Die Ausdehnungskoeffizienten bei 15° sind: des Glases 0,000025, des Wassers 0,00015, des Petroleums 0,00093. Eine Temperaturänderung von 0,001° ändert somit „scheinbar“ das Volumen der im Apparat eingeschlossenen Flüssigkeit um

$310 \cdot 0,00015 + 35 \cdot 0,00093 - 345 \cdot 0,000025 = 0,0714 \text{ cmm};$
der Faden in der Capillare wird dadurch um

$$\frac{0,0714}{0,11} = 0,65 \text{ mm}$$

verschoben.

Sei nun T_o die gemeinsame Anfangstemperatur, T_w die erhöhte constante Temperatur des Bades, T_t die Temperatur des Apparates zur Zeit t , Q_t die während t sec aus dem Bade vom Apparat aufgenommene Wärme in g-Cal., M die Wärmecapacität des Apparates, C eine Constante, zu deren Bestimmung eben der Versuch angestellt wurde, so hat man

$$(1) \quad T_t = T_o + \frac{Q_t}{M},$$

$$(2) \quad \frac{d Q_t}{d t} = C(T_w - T_t)$$

(die Wärmef Aufnahme in jedem Moment der Temperaturdifferenz proportional gesetzt).

Aus (1)

$$\frac{d Q_t}{d t} = M \frac{d T_t}{d t},$$

also:

$$\frac{d T_t}{d t} = \frac{C}{M} (T_w - T_t),$$

für $t = 0$ ist $T_t = T_o$, folglich:

$$t = \frac{M}{C} \int_{T_o}^{T_t} \frac{d T}{T_w - T_t} = \frac{M}{C} \log \text{nat} \frac{T_w - T_o}{T_w - T_t},$$

$$C = \frac{M}{t} \log \text{nat} \frac{T_w - T_o}{T_w - T_t}.$$

M berechnet sich aus den bekannten Massen und specifischen Wärmen zu 343 g-Cal. Für $t = 1710$ sec und $T_w - T_o = 0,107^\circ$ fand man $T_t - T_o = 0,028^\circ$. Aus diesen Daten findet man für C den Wert 0,061.

Die durch den Wärmeaustausch mit dem Wasserbade herbeigeführte Aenderung der Temperatur T_t des Apparates wird in ihrer Abhängigkeit von der Zeit durch die Formel

$$T_t - T_w = (T_o - T_w) \cdot e^{-\frac{C}{M} t}$$

dargestellt, wobei T_0 die Temperatur des Apparates zur Zeit $t = 0$ bedeutet. Unter Benutzung der durch den Hilfsversuch ermittelten Constante $C = 0,061$ findet man für die durchschnittliche Versuchsdauer von 2 Min. = 120 sec

$$\frac{T_t - T_w}{T_0 - T_w} = 0,98,$$

d. h. in dieser Zeit sind nur 2 Proc. der ursprünglichen Abkühlung compensirt worden. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse noch günstiger, da die Abkühlung nicht, wie zur Vereinfachung bei der vorstehenden Rechnung angenommen wurde, mit dem Beginn des Lösungsprocesses sofort in ihrer ganzen Grösse auftritt, sondern mit dem Fortschreiten der Auflösung allmählich anwächst. Es darf somit die Lösungswärme unbedenklich in ihrem ganzen Betrage in Rechnung gezogen werden.

Die Einführung der Abkühlungscorrection bei den Contractionsversuchen stösst auf eine weitere, grössere Schwierigkeit. Ueber die Verteilung der Abkühlung auf die einzelnen Teile des Apparates lässt sich nämlich kaum eine befriedigende Annahme machen. Sicher hat während der kurzen Dauer des Lösungsprocesses weder das Petroleum noch das ganze Glasgefäss an der Abkühlung, welche die Lösung erfuhr, vollständig teilgenommen. Besonders fällt bei der grossen Wärmeausdehnung des Petroleums die nicht unbedeutende Menge, die in den Apparat mit eingeschlossen werden musste, ins Gewicht.¹⁾

Um den Einfluss der besprochenen Unsicherheit auf das Resultat zu überschlagen, soll berechnet werden, welche scheinbare Volumenänderung die Wärmemenge Q hervorruft, wenn sie

a) dem Wasser und dem Gefäss allein, oder

b) dem Wasser, dem Gefäss und dem Petroleum so entzogen wird, dass alle drei Teile die gleiche Abkühlung erfahren.

1) Bei der Bestellung des Apparates war eine Form des Verschlussstückes angegeben worden, die gestattet hätte, mit einer wesentlich kleineren Petroleummenge auszukommen. Bei der Ausführung des Apparates wurde dem leider nicht genügend Rechnung getragen.

Der Apparat wog ca. 100 g, die spezifische Wärme des Glases ist 0,2, diejenige des Petroleums 0,36; er enthielt etwa 310 g Wasser und 35 ccm Petroleum. Bei 15° sind die Ausdehnungskoeffizienten von Glas, Wasser, Petroleum 0,000025, 0,00015, 0,00093.

Im Falle a) wird die Abkühlung:

$$\frac{Q}{310 + 100 \cdot 0,2} = \frac{Q}{330},$$

die Volumenänderung:

$$\frac{Q}{310 \cdot 1 + 100 \cdot 0,2} \cdot [310 \cdot 0,00015 - 345 \cdot 0,000025] = Q \cdot 0,000115 \text{ ccm.}$$

Im Falle b) beträgt die Abkühlung:

$$\frac{Q}{310 + 35 \cdot 0,36 + 100 \cdot 0,2} = \frac{Q}{343},$$

die Volumenänderung:

$$\frac{Q}{343} \cdot [310 \cdot 0,00015 + 35 \cdot 0,00093 - 345 \cdot 0,000025] = Q \cdot 0,000205 \text{ ccm.}$$

Die Fälle a) und b) sind zwei Extreme, zwischen denen die wirklich eintretende Verteilung des Wärmeentzuges eingeschlossen ist. Der Fehler, der begangen wird, wenn zur Berechnung der Correction für die Abkühlung der Mittelwert aus 0,000115 und 0,000205 = 0,000160 gewählt wird, ist sicher kleiner als die halbe Differenz der extremen Werte. Er beträgt höchstens $\pm 0,000045$, d. i. 25 Proc. der Correction, oder, da diese selbst nur 2 Proc. der Contraction erreicht, höchstens 0,5 Proc. dieser letzteren.

Fehlerquellen und Fehlergrenzen.

Für die Beurteilung der Brauchbarkeit des gewählten Verfahrens ist der Einfluss der in Betracht kommenden Fehlerquellen auf das Resultat von Wichtigkeit.

Die Wägungsfehler des Salzes betrugen höchstens 0,03 bis 0,04 mg. Das grösste abgewogene Gewicht war 500 mg

(das leere Schälchen wog etwa 300 mg), sodass die aus Schwingungsbeobachtungen abgeleitete Einstellung der Waage, deren Empfindlichkeit 12 Sct. pro mg war, auf 0,2—0,3 Sct. sicher sein dürfte. Die gebrauchten Gewichtsstücke waren auf ihre Richtigkeit geprüft und ihre Fehler so klein gefunden worden, dass sie ohne Berücksichtigung bleiben konnten. Als Controle für die Zuverlässigkeit der Wägung mag gelten, dass das Gewicht des leeren Schälchens, das vor dem Einfüllen des Salzes jedesmal bestimmt wurde, sich um höchstens 0,03 mg schwankend ergab. Ein Wägungsfehler von 0,04 mg bedeutet bei der verwendeten Salzmenge (5—190 mg) einen Fehler von 0,8—0,02 Proc. des Ganzen.

Das Volumen der Lösung, das man nur zur Berechnung des Moleculargehaltes kennen muss, wird strenge durch Subtraction der beobachteten Contraction von dem durch Wägung und Temperaturablesung bekannten Volumen des Wassers, zu dem noch das Volumen des Salzes zu addiren ist, erhalten. Salzvolumen und Contraction sind bei den Versuchen beide so klein, dass ihre Differenz ohne Fehler vernachlässigt werden darf. Der Wägungsfehler des Wassers betrug höchstens 0,1 g, d. i. 0,03 Proc. von 310 g. Die Temperaturablesung war auf 0,1° genau, sodass hieraus kein merklicher Fehler für das Wasservolumen entstehen kann.

Die Grösse der Contraction wurde durch Ablesung an der Capillare ermittelt. Parallaxefehler waren durch die Fernrohrablesung vermieden. Die grösste beobachtete Verschiebung des Fadenendes betrug 350 mm, die kleinste 10 mm. 0,1 mm kann noch mit ziemlicher Sicherheit abgelesen werden, also kann die Contraction der Ablesung nach auf 0,03 bez. 1 Proc. verbürgt werden. Der Caliberfehler erreicht höchstens 0,1 Proc., sodass für die Contraction eine Unsicherheit von 0,13 Proc. bei der concentrirtesten, von 1,1 Proc. bei der verdünntesten der untersuchten Lösungen bestehen bleibt. Bei der Untersuchung der *concentrirtesten* Lösungen wurde bisweilen bei ziemlich lebhaftem Gange des Petroleumfadens beobachtet (vgl. p. 263). Deshalb ist für *diese* Lösungen die obere Grenze dieses Fehlers auf 0,2 Proc. zu erhöhen.

Weitere Fehler können durch die Correctionen verursacht werden. — Die Druckcorrection beträgt etwa 3 Proc. der

Contraction und ist bis auf wenige Procente sicher. Durch sie kann somit ein merklicher Fehler für die Contraction nicht entstehen.

Die Bestimmung der Benetzung der Capillare ist mit einer grösseren Unsicherheit behaftet, da ihr Betrag sehr stark von der Reinheit der Capillare abhängt. Kleine Staubtheilchen, die sich nicht immer mit Sicherheit fernhalten lassen, können bedeutende Fehler bewirken. Bei der Bestimmung der Correctionsgrösse fand man, obwohl auf die Reinigung der Capillare stets die gleiche Sorgfalt verwendet wurde, Werte für die Benetzung, die sich um 30—40 Proc. vom Mittelwert unterschieden. Allein die ganze Benetzung beträgt im Mittel nur 0,65 Proc. der Verschiebung, folglich bleibt hieraus für die Contraction eine Unsicherheit von höchstens 0,3 Proc.

Die Lösungswärme der stark verdünnten NaCl-Lösung bei 12° wurde als Mittelwert einer Reihe früher von mir vorgenommenen Bestimmungen zu 29,0 g-Cal. angenommen. Nach Scholtz (l. c.) ist bei 0° die Lösungswärme der verdünnten Chlornatriumlösung 33,1 g-Cal. Aus diesen beiden Zahlen wurde die Lösungswärme für die Versuchstemperaturen interpolirt, und auf Grund meiner p. 267 erwähnten Versuche, sowie in Uebereinstimmung mit Scholtz (l. c.) für das in Frage kommende Concentrationsintervall die durch Auflösung des Salzes herbeigeführte Abkühlung der gelösten Menge proportional gesetzt. Der zur Berechnung der Correction nötige Ausdehnungscoefficient wurde für die verschiedenen Temperaturen in der p. 270—271 erörterten Weise als Mittelwert aus zwei Extremen entnommen. Die ganze Abkühlungscorrection beläuft sich auf etwa 2 Proc. der Contraction, der Fehler der Lösungswärme ist sicher kleiner als 10 Proc., der des Ausdehnungscoefficienten erreicht nicht 25 Proc. Der von dieser Correction verursachte Fehler der Contraction bleibt also unter 0,7 Proc.

Weitere Fehlerquellen wären eine plötzliche starke Aenderung des Luftdruckes, oder eine uncontrolirte Aenderung der Temperatur während des Versuches.

Der Einfluss der Druckschwankungen ist ziemlich erheblich; das Volumen des im Apparat eingeschlossenen Wassers

ändert sich bei einer Aenderung des Luftdruckes um 1 mm Quecksilber um

$$\frac{50 \cdot 10^{-6}}{760} \cdot 310 \cdot 10^3 = 0,02 \text{ mm},$$

entsprechend einer Verschiebung des Fadens in der Capillare um 0,2 mm. Erfolgen die Aenderungen des Luftdruckes langsam und stetig, so äussert sich ihr Einfluss nur in einem regelmässigen Wandern des Petroleumfadens, das mit dem ohnedies meist vorhandenen Temperaturgang zusammen beobachtet und in Rechnung gezogen wird. Bei stürmischer Witterung sind aber auch plötzliche Schwankungen nicht ausgeschlossen, welche die Versuche sehr stark fehlerhaft machen können, in diesem Falle kann man somit keine guten Resultate erwarten. — Momentane Temperaturänderungen durch äusseren Einfluss waren vom Apparat durch das grosse Wasserbad völlig fern gehalten. Als Beweis diene die merklich constante Einstellung oder die Regelmässigkeit der Einstellungsänderung des Petroleumfadens nach Eintritt des Temperaturgleichgewichtes, da ja der Apparat selbst ein sehr empfindliches Thermometer darstellt. Eine Wärmewirkung des die Windungen des Elektromagneten einen Augenblick durchfliessenden Stromes von 2,5 Amp. war bei den zahlreichen Controlbeobachtungen nicht wahrzunehmen. Die Temperatur des Wasserbades liess sich ohne Schwierigkeit tagelang auf wenige Zehntel Grad constant halten.

Dass das Schälchen mit dem Salz bei der Einleitung des Auflösungsprocesses stets merklich die Temperatur des Lösungswassers hatte, wurde einigemale dadurch geprüft, dass man das Schälchen leer in den Apparat einsetzte, sonst aber genau wie bei den Hauptversuchen verfuhr. Niemals war die geringste Aenderung in der Einstellung des Fadens wahrzunehmen, wenn man nach Eintritt eines constanten Temperaturverlaufes das Schälchen in das Lösungswasser sinken liess. Wärmeerzeugung durch das Rühren war gleichfalls nicht nachzuweisen. Uebrigens würde eine solche, gleichmässiges Rühren vorausgesetzt, keinen Fehler bewirken.

Sehr sorgfältig mussten Luftblasen aus dem Innern des Apparates ferngehalten werden. Das Eingiessen des Wassers

und Petroleums in den Apparat geschah daher mit grosser Vorsicht. Das Salz im Schälchen wurde nach der Wägung sogleich mit Petroleum übergossen und mit einem Glasfaden umgerührt, um etwa anhaftende Luftbläschen zu vertreiben. Eine merkliche Auflösung des Salzes im Petroleum konnte nicht nachgewiesen werden. Ein in Petroleum eingehängtes Schälchen mit etwa 1 g Chlornatrium zeigte nach mehreren Tagen, während deren das Petroleum öfters umgerührt worden war, einen Gewichtsverlust von nur 0,1 mg. Einen weiteren Beweis für das indifferente Verhalten des Petroleums lieferten die Ergebnisse der Versuche selbst. Um dem Warten auf Eintritt constanter Temperatur möglichst zu entgehen, wurde in der Regel der Apparat am Abend zum Versuch vorbereitet und in das Wasserbad gebracht, sodass man am nächsten Morgen sogleich mit der Ablesung beginnen konnte. Bei diesen Versuchen befand sich also das Salz die ganze Nacht hindurch (12—14 Stunden) in Berührung mit dem Petroleum; bei den anderen im Laufe des Tages angestellten Versuchen dagegen verstrichen zwischen Vorbereitung und Ablesung nur 3 bis 4 Stunden. Ein Einfluss dieses grossen Unterschiedes der auf die einzelnen Versuche entfallenden Zeit auf die beobachtete Contraction war durchaus nicht zu bemerken.

Chemische Störungen irgend welcher Art sind kaum zu befürchten, da alle mit den Flüssigkeiten in Berührung kommenden Teile des Apparates aus Glas, Gold und Platin waren.

Der Uebersichtlichkeit halber möchte ich die Fehlergrenzen noch einmal kurz zusammenstellen. Es kann unrichtig sein:

1. Das Gewicht der Salzmenge um 0,8—0,02 Proc., je nach der verwendeten Gesamtmenge.

2. Das Volumen der Lösung um höchstens 0,03 Proc.

3. Die Contraction: a) der Ablesung nach um 1,1—0,2 Proc., je nach der Concentration; b) durch die Correctionen für die Benetzung um 0,3 Proc., für die Abkühlung um 0,7 Proc.

Der an letzter Stelle angeführte ist ein sogenannter einseitiger Fehler, der nicht in einer Abweichung der Einzelbeobachtung vom Mittelwert zu Tage treten kann. Alle übrigen können das Resultat ebensowohl vergrössern als verkleinern. Im ungünstigsten Falle, wenn sie sich sämtlich addiren, kann das Einzelresultat um 2,3 Proc. bei der verdünntesten, um

0,5 Proc. bei der concentrirtesten der untersuchten Lösungen fehlerhaft werden. Das Anwachsen der Fehlergrenze mit steigender Verdünnung steht nicht in directem Verhältniß zu letzterer, da zwei sich verschieden verhaltende Fehlergruppen in Betracht kommen: die eigentlichen Ablesefehler und die Correctionsfehler. Für die erste Gruppe hat die Fehlergrenze ohne Rücksicht auf den absoluten Wert des Beobachtungsobjectes stets dieselbe absolute Grösse ($\pm 0,04$ mg bez. $\pm 0,1$ mm); dagegen beträgt in der zweiten Fehlergruppe die Fehlergrenze einen bestimmten Bruchteil der zu corrigirenden Grösse; der procentische Einfluss der ersten Fehlergruppe wächst proportional mit der Verkleinerung der beobachteten Grössen, der der zweiten Gruppe bleibt unveränderlich.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate einer Anzahl von Versuchsreihen zusammengestellt. Tab. I enthält die Beobachtungssätze zweier verschiedener Concentrationen bei drei Temperaturen.

Es bedeutet p die angewendete Salzmenge in mg, w das Volumen der Lösung in ccm, m die im Liter Lösung enthaltene Anzahl von Grammmoleculen ($\text{NaCl} = 58,51$), t die Temperatur der Lösung, c die beobachtete Contraction in cmm, γ die für Druck, Benetzung und Abkühlung corrigirte Contraction, C die auf ein Grammmolecul des gelösten Salzes treffende Volumenänderung in ccm.

Aus je fünf bei nahezu gleichen Temperaturen mit nahe der gleichen Salzmenge angestellten Versuchen sind die Mittelwerte genommen und aus den drei bei drei Temperaturen für dieselbe Concentration gefundenen Mittelwerten ist mittels der Methode der kleinsten Quadrate eine Formel abgeleitet, welche für die betreffende Concentration C als lineare Function der Temperatur darstellt. Um die Einzelversuche auf den Grad ihrer Uebereinstimmung zu prüfen, sind mit Hülfe dieser Formeln in jeder Versuchsgruppe die Werte von C auf eine gemeinsame Temperatur reducirt und die so gefundenen Werte in die vorletzte Columnne der Tab. I eingetragen. In der letzten Columnne stehen die Differenzen der Werte der vorletzten Columnne von ihrem arithmetischen Mittel.

Tab. II enthält eine Zusammenstellung von Beobachtungssätzen bei nahe derselben Temperatur, durch welche die Ab-

hängigkeit von C von der Concentration untersucht werden sollte. Die Anordnung ist die gleiche wie in Tab. I.

In Tab. III sind die Resultate einer Versuchsreihe angeführt, bei der eine zwar nicht principiell von der beschriebenen verschiedene, aber doch weniger zweckmässige Form des Apparates benutzt worden war. Statt durch das *übergreifende* Verschlussstück der definitiven Form war der ältere Apparat durch einen *einzuschiebenden* Schliff abzuschliessen, in dessen Innern das Salzschälchen sich nur sehr mühsam befestigen liess. Auch bestand die zum Nachfüllen nötige Vorrichtung bei diesem älteren Apparate in einem einfachen, unten durch einen Glashahn verschliessbaren Trichterchen, sodass man wegen des Glashahnes, der jederzeit zugänglich sein musste, den Apparat nicht so tief unter Wasser setzen konnte wie die neue Form. Der mechanische Antrieb für die oscillirende Rührvorrichtung wurde gleichfalls erst bei der späteren Versuchsanordnung angewendet, bei der früheren Anordnung hatte man den Apparat durch einen Schnurlauf mit der Hand in wechselnde Bewegung versetzt. Der Querschnitt der Capillare bei diesem älteren Apparat war doppelt so gross als bei dem neuen.

Tabelle I.

p	w	m	t°	c	γ	C	C_{70}	Diff.
12,23	309,3	0,0006758	6,45 ⁰	2,57	2,60	12,44	12,36	— 3
11,99	309,1	6632	5,7	2,55	2,57	12,54	12,34	— 5
11,82	308,3	6553	6,3	2,51	2,53	12,52	12,41	+ 2
11,78	307,7	6543	6,2	2,49	2,52	12,52	12,40	+ 1
11,10	309,5	6130	6,2	2,36	2,38	12,55	12,43	+ 4
			6,17 ⁰			12,52	12,39	
182,76	308,0	0,010141	7,7 ⁰	38,24	38,71	12,39	12,51	± 0
182,57	306,6	10175	6,0	39,24	39,77	12,75	12,58	+ 7
182,39	306,8	10160	6,0	39,01	39,49	12,67	12,50	— 1
181,64	307,1	10109	7,6	38,02	38,54	12,41	12,51	± 0
180,99	309,1	10008	7,6	37,67	38,17	12,34	12,44	— 7
			6,98 ⁰			12,51	12,51	

Tabelle I (Fortsetzung).

p	w	m	t°	c	γ	C	$C_{12^{\circ}}$	Diff.
15,25	307,0	0,0008490	12,0 ⁰	3,01	3,00	11,51	11,51	- 6
14,84	308,8	8313	12,0	2,95	2,95	11,63	11,63	+ 6
13,73	307,3	7636	12,1	2,71	2,71	11,55	11,57	± 0
13,44	309,0	7434	11,95	2,68	2,67	11,62	11,61	+ 4
10,49	307,2	5836	12,1	2,08	2,07	11,55	11,55	- 2
			12,01 ⁰			11,57	11,57	
195,06	306,2	0,010886	11,95 ⁰	38,88	38,79	11,64	11,63	- 2
184,15	308,1	10215	12,0	36,72	36,72	11,67	11,67	+ 2
183,76	305,7	10272	12,0	36,67	36,66	11,67	11,67	+ 2
183,14	310,6	10079	11,9	36,43	36,39	11,63	11,61	- 4
182,53	308,5	10112	12,0	36,48	36,46	11,69	11,69	+ 4
			11,97 ⁰			11,66	11,65	
12,23	307,8	0,0006791	13,4 ⁰	2,41	2,40	11,49	11,24	+ 2
11,50	310,5	6330	14,4	2,23	2,22	11,30	11,21	± 0
11,26	310,5	6198	14,8	2,16	2,15	11,17	11,14	- 7
10,87	309,3	60065	14,6	2,11	2,10	11,30	11,24	+ 3
9,87	308,6	5466	14,4	1,92	1,91	11,32	11,23	+ 2
			14,52 ⁰			11,32	11,21	
182,31	307,5	0,010133	15,2 ⁰	34,70	34,55	11,09	11,12	- 4
179,00	306,8	0,0099715	15,0	34,49	34,35	11,23	11,23	+ 7
177,23	307,5	9851	15,2	33,70	33,54	11,08	11,11	- 5
172,36	306,7	9605	14,8	33,05	32,91	11,17	11,14	- 2
172,04	306,1	9606	15,2	33,01	32,89	11,19	11,22	+ 6
			15,08 ⁰			11,15	11,16	

a) für $m = 0,0006$: $C = 11,930 - 0,154(t - 10^{\circ})$,b) für $m = 0,01$: $C = 11,999 - 0,168(t - 10^{\circ})$,

	$C_{7^{\circ}}$	$C_{12^{\circ}}$	$C_{15^{\circ}}$
nach a) berechnet:	12,392	11,622	11,160
Mittelwerte von oben:	12,388	11,574	11,212
Differenz:	+ 4	+ 48	- 52
nach b) berechnet:	12,503	11,663	11,159
Mittelwerte von oben:	12,508	11,654	11,164
Differenz:	- 5	+ 9	- 5

Tabelle III.¹⁾

p	w	m	t°	c	γ	C	$C_{14^{\circ}}$	Diff.
9,98	315,4	0,0005408	14,15 ^o	1,96	1,90	11,14	11,16	— 2
10,31	315,4	5587	14,0	2,03	1,98	11,23	11,23	— 1
10,32	312,4	5645	14,1	2,04	1,98	11,20	11,22	— 2
10,38	315,0	5632	14,1	2,06	2,00	11,25	11,27	+ 3
10,57	316,3	5712	14,15	2,10	2,04	11,28	11,30	+ 6
							11,24	
25,42	314,0	0,0013835	14,25	5,11	4,98	11,46	11,50	+ 4
25,30	315,9	13687	14,10	5,08	4,94	11,43	11,45	— 1
25,26	315,2	13695	14,2	5,07	4,93	11,42	11,46	$\pm$ 0
25,07	315,2	13592	14,15	5,01	4,87	11,37	11,39	— 7
25,03	314,6	13596	14,20	5,04	4,90	11,46	11,50	+ 4
							11,46	
51,63	314,8	0,0028032	14,3	10,27	10,00	11,34	11,39	— 6
50,32	314,3	27367	14,4	10,08	9,82	11,41	11,47	+ 2
50,26	314,4	27325	14,15	10,09	9,83	11,44	11,46	+ 1
50,17	314,6	27256	14,3	10,03	9,78	11,40	11,45	$\pm$ 0
50,13	314,7	27226	14,3	10,03	9,77	11,41	11,46	+ 1
							11,45	
100,29	315,3	0,0054370	14,0	20,04	19,55	11,41	11,41	— 4
100,20	315,4	54302	14,2	20,04	19,55	11,42	11,45	$\pm$ 0
100,18	314,1	54501	14,55	20,10	19,60	11,45	11,54	+ 9
99,98	315,1	54236	14,07	19,93	19,44	11,38	11,38	— 7
							11,45	
200,87	314,9	0,010904	14,2	39,93	39,02	11,37	11,40	+ 5
200,58	315,0	10881	14,2	39,72	38,82	11,33	11,36	+ 1
199,60	314,7	10841	14,0	39,44	38,59	11,31	11,31	— 4
199,56	315,3	10818	13,9	39,50	38,67	11,34	11,32	— 3
							11,35	

Die in den mitgeteilten Beobachtungsreihen gefundenen Einzelwerte von C zeigen Abweichungen von den aus den betreffenden Gruppen berechneten Mittelwerten, welche der Grössenordnung nach sich innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen bewegen.

C ergibt sich als mit der *Temperatur* ziemlich stark ver-

1) Versuche mit dem älteren Apparat.

änderlich ¹⁾; dagegen lässt sich für das untersuchte Concentrationsintervall eine Abhängigkeit der Contraction von der *Concentration* der Lösung nach meinen Beobachtungen nicht mit Sicherheit constatiren.

Es wurde gefunden für:

$m =$	$C_{7,00}$	$C_{12,00}$	$C_{14,00}^2)$	$C_{15,00}$
0,01	12,51	11,65	11,35	11,16
0,005	—	11,65	11,45	—
0,0025	—	11,64	11,45	—
0,00125	—	11,61	11,46	—
0,000625	12,39	11,57	11,24	11,21
0,0003	—	11,47	—	—

Für die verdünntesten der untersuchten Lösungen ergibt sich allerdings (abgesehen von den Werten bei 15°) eine Abnahme der Werte von C gegen die verdünnteren Lösungen, aber deren Betrag ist so klein, dass er kaum die Grösse der möglichen Beobachtungsfehler erreicht, und durch eine *zufällige* Gruppierung dieser hervorgerufen sein kann. Ein Einfluss des grossen Unterschiedes der Strecken, um die sich bei Untersuchung der verschiedenen Concentrationen der Petroleumfaden verschiebt, worin man (mit Rücksicht auf die Benetzung) eine *einseitig* wirkende Ursache für den vorliegenden Gang der Zahlen suchen möchte, ist nicht nachzuweisen. Gegen eine solche Annahme spricht das Resultat zweier Controlversuche, bei denen man die kleinste bei den Hauptversuchen verwendete Chlornatriummenge (ca. 5 mg) statt in reinem Wasser in einer schon 100 mg Salz enthaltenden (0,005 normalen) Lösung zur Auflösung brachte. Die Versuche ergaben für C bei 12° 11,59 bez. 11,71, im Mittel 11,65 ccm, also den auch bei der directen Herstellung der 0,005 normalen Lösung gefundenen Wert, obwohl die Verschiebung des Fadenendes bei den Controlversuchen nur etwa $\frac{1}{20}$ der bei dem directen Versuch eintretenden war.

Zur Vergleichung meiner Zahlen mit den von F. Kohlrausch und W. Hallwachs gefundenen, ist aus meinen Beobachtungsdaten das specifische Gewicht der hergestellten Lösung zu berechnen.

1) Vgl. F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. 53. p. 14 ff. 1894.

2) Aelterer Apparat.

s sei das gesuchte spezifische Gewicht der Lösung, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur und Druck, s_t die Dichte des Wassers bei der Beobachtungstemperatur t bezogen auf Wasser von 4° , σ die Dichte des festen Salzes, m die Anzahl der im Liter enthaltenen Grammoleküle Salz, A das Aequivalentgewicht des Salzes, ΔV die beobachtete, auf ein Liter Lösung umgerechnete Contraction in Cubikcentimetern, so hat man: Volumen der Lösung 1000 ccm, Masse der Lösung $1000 \cdot s \cdot s_t$ g, Masse des in der Lösung enthaltenen Salzes $m \cdot A$ g, Volumen derselben $m \cdot A / \sigma$ ccm, Masse des in der Lösung enthaltenen Wassers $1000 \cdot s \cdot s_t - m A$ g, Volumen desselben:

$$\frac{1}{s_t} [1000 \cdot s \cdot s_t - m A] \text{ ccm.}$$

Also Volumen vor der Auflösung:

$$1000 \cdot s - \frac{m A}{s_t} + \frac{m A}{\sigma} \text{ ccm,}$$

nach der Auflösung 1000 ccm,

Differenz:

$$\Delta V = 1000 \left(s - 1 \right) - m \left(\frac{A}{s_t} - \frac{A}{\sigma} \right). \quad 1)$$

$$C = \frac{\Delta V}{m} = 1000 \cdot \left(\frac{s-1}{m} \right) - \left(\frac{A}{s_t} - \frac{A}{\sigma} \right) \cdot \text{ccm.}$$

Bei $14,07^\circ$ ist $(A/s_t) - (A/\sigma) = 31,31$ ccm, bei $18,55^\circ$ 31,39.

Für die 0,01 normale Lösung finden Kohlrausch und Hallwachs für $1000(s-1)/m$ bei $14,07^\circ$ 42,65; bei $18,55^\circ$ 42,38; aus meinen Beobachtungen berechnet sich²⁾: 42,63 bez. 41,95; der für $18,55^\circ$ berechnete Wert weicht nicht unerheblich von dem von Kohlrausch und Hallwachs beobachteten ab. Für $14,07^\circ$ dagegen stimmt sowohl der aus der Formel berechnete als auch der der älteren Beobachtungsreihe (Tab. III) angehörende Mittelwert 42,54 gut mit dem von Kohlrausch und Hallwachs gefundenen überein. Auch bei Kohlrausch und Hallwachs zeigt der Wert von $(s-1)/m$ bei der verdünntesten der von ihm untersuchten Chlornatriumlösungen eine kleine Abnahme gegen den der nächst höheren Concentration angehörenden (für $m=0,005028$, $(s-1)/m=0,04214$; für $m=0,01005$, $(s-1)/m=0,04238$); doch gilt hier das

1) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. 53. p. 37. 1894.

2) Nach Formel (b) p. 278.

Gleiche wie bei meinen extremen Versuchen: die Grösse der Abnahme übersteigt nicht die möglichen Beobachtungsfehler und da meine Versuche noch über das von Kohlrausch und Hallwachs untersuchte Concentrationsintervall hinaus von der Concentration merklich unabhängige Werte ergeben, darf man das Auftreten der Abnahme wohl einer zufälligen Gruppierung der Versuchsfehler zuschreiben.

Zur Vergleichung der beiderseitigen Genauigkeit diene das folgende:

Es ist $(s - 1)/m$ etwa 0,0430; ein Fehler von 1 Proc. der Grösse C macht $(s - 1)/m$ um eine Einheit der vierten Decimale unrichtig; der Fehler von s beträgt in diesem Falle für:

$$\left. \begin{array}{l} m = 0,0003 \\ m = 0,01 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 3 \\ 100 \end{array} \text{ Einheiten der achten Stelle.}$$

Nun erreichen aber die Abweichungen der Einzelwerte von C vom Mittelwerte für die 0,01 normale Lösung nur 0,5 bis 0,6 Proc., folglich ist die daraus berechnete Dichte auf etwa 5 Einheiten der siebenten Decimale sicher; mit wachsender Verdünnung steigt die Fehlergrenze von C , gleichzeitig aber sinkt der Einfluss eines solchen Fehlers auf den Wert der Dichte. Für die 0,0003 normale Lösung bleibt bei einem möglichen Fehler von 2,3 Proc. für C (vgl. oben) für s nur eine Unsicherheit von 7 Einheiten der achten Decimale.

Bei ihren Versuchen mit Chlornatriumlösungen benutzten Kohlrausch und Hallwachs einen Glaskörper, der in der Lösung einen Auftrieb von etwa 130 g erfuhr. Der mögliche Wägungsfehler war $\pm 0,2$ mg, der Fehler der Dichte kann somit 1—2 Einheiten der sechsten Decimale erreichen. Für die 0,01 normale Lösung entspricht dem eine Unsicherheit von 1—2 Einheiten der vierten Stelle von $(s - 1)/m$, also ein Fehler von 1—2 Proc. von C .

Die von Kohlrausch und Hallwachs bei ihren Versuchen mit Chlornatriumlösung erreichte Genauigkeit wird also durch meine Versuche etwas übertroffen, besonders bei den verdünntesten der von mir untersuchten Lösungen. Die Fehlergrenze von ± 1 Einheit der sechsten Decimale der Dichte bei Kohlrausch und Hallwachs würde bei so starken Verdünnungen (0,0003 normal) einen Fehler von 30 Proc. für C zulassen, gegen einen möglichen Fehler von $\pm 2,3$ Proc. bei mir. In der letzten

der citirten Arbeiten¹⁾ hat allerdings Kohlrausch die Dimensionen des Glaskörpers so vergrößert, dass er einen Auftrieb von etwa 950 g erfährt, die möglichen Wägungsfehler betragen nur $\pm 0,1$ mg, sodass hierdurch die Dichte bis auf 1 Einheit der siebenten Decimale gefunden wird, eine Genauigkeit, die sich ungefähr mit der von mir erreichten deckt. Chlornatriumlösung wurde mit dieser letzten Versuchsanordnung nicht untersucht.

Die Erreichung der äussersten Genauigkeit mit der von Kohlrausch für das „Auftriebsverfahren“ gewählten Anordnung ist, wie ich schon hervorgehoben habe, daran geknüpft, dass als Versuchstemperatur jene festgehalten wird, bei welcher die Ausdehnungscoefficienten der Lösung und des Senkkörpers einander gleich sind. Nur in diesem Falle dürfte die zur Erhaltung constanter Temperatur getroffene Einrichtung ausreichen. Das von Röntgen vorgeschlagene Verfahren ist dagegen an keine bestimmte Temperatur gebunden.

In dem sehr geringen Zeitaufwand, den der eigentliche Versuch beansprucht, scheint mir ein weiterer Vorzug des Dilatometers vor dem Wägungsverfahren zu liegen: Zweck der Untersuchung ist in beiden Fällen die Vergleichung der Dichte einer verdünnten Lösung mit der des reinen Wassers von gleicher Temperatur und gleichem Druck. Bei Kohlrausch erfordert diese Vergleichung die nicht unbeträchtliche Zeit, welche zwei sorgfältige Wägungen in Anspruch nehmen; zudem können die beiden Wägungen nicht unmittelbar aufeinander folgen, da die zweite erst beginnen kann, wenn die durch das zur Herstellung einer homogenen Lösung unentbehrliche Rühren hervorgerufenen Strömungen sich beruhigt haben. Bei meinen Versuchen geschieht dagegen die Dichtevergleichung durch Beobachtung der Differenz zweier Ablesungen an der Capillare, zwischen denen nicht mehr Zeit (ca. 2 Min.) verstreicht, als gerade zur Herstellung der Lösung nötig ist; das Resultat ist hier somit durch äussere Temperatur- und Druckschwankungen viel weniger gefährdet.

München, Physikal. Inst. d. Universität.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 56. p. 185. 1895.

(Eingegangen 4. November 1901.)