

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CLIX.

I. *Experimentelle Untersuchungen über die Flüssigkeitsreibung bei Salzlösungen;
von Adolf Sprung.*

Ueber die Ausflufsgeschwindigkeiten des Wassers und anderer Flüssigkeiten durch Capillarröhren liegt bereits eine Reihe von Untersuchungen vor. So erkannte Girard¹⁾ bei Versuchen mit verschiedenen Flüssigkeiten, z. B. mit Wasser, einigen Salzlösungen, Alkohol, Aether, Terpentinöl, Quecksilber usw. die Proportionalität zwischen Ausflufsgeschwindigkeit und Druckhöhe und fand, daß Salpeter die Ausflufsgeschwindigkeit des Wassers bei niedriger Temperatur vergrößert, bei höherer Temperatur verringert. Poiseuille bestätigte das Gesetz der Druckhöhen und ermittelte außerdem, daß die Ausflufsgeschwindigkeit des Wassers (und des Aethers) der Länge des Capillarrohres umgekehrt, der 4. Potenz der Weite desselben direct proportional ist²⁾. Er untersuchte ferner Gemische von Alkohol und Wasser und eine Reihe von ziemlich stark verdünnten Salzlösungen³⁾, namentlich um den Einfluß der gelösten Salze auf die Geschwindigkeit des Blutes im Gefäßsystem kennen zu lernen. Auffallend ist, daß Poiseuille diese Versuche nicht bei der Körpertemperatur ausführte, sondern bei etwa 10° C.; wir werden sehen, daß in Folge dessen der beabsichtigte Zweck nur unvollkommen

1) Girard, *Mém. de l'acad. royale de l'Institut de France, Année 1816.*

2) Poiseuille, *Annales de chim. et phys. Sér. 3, VII.*

3) *Annales de chim. et phys. Sér. 3, XXI.*

erreicht wurde. Hagen ¹⁾ studirte besonders den Einfluß der Temperatur auf die Ausflußgeschwindigkeit des Wassers. Graham ²⁾ untersuchte bei 20° C. Gemische von Säuren mit Wasser und beobachtete Minima der Ausflußgeschwindigkeiten, die mit bestimmten Aequivalentverhältnissen zusammenfielen. In neuester Zeit wurden von Hrn. Rellstab ³⁾ verschiedene flüssige organische Verbindungen studirt. Endlich hat Hr. Hübener ⁴⁾ die Ausflußzeiten von Salzlösungen desselben specifischen Gewichtes bei Temperaturen zwischen 16°,7 und 20° Réaum. bestimmt.

Es fehlt somit an Versuchen mit Salzlösungen, bei denen gleichzeitig Temperatur und Concentration zwischen weiten Gränzen variiren; aus diesem Grunde wurde die vorliegende Arbeit unternommen.

Die Versuche über die Ausflußgeschwindigkeit durch Capillarröhren von kreisförmigem Querschnitt haben eine feste theoretische Grundlage gewonnen, seit Hr. Hagenbach ⁵⁾ gezeigt hat, wie aus den Resultaten derselben die Zähigkeit oder der Reibungswiderstand der Flüssigkeiten bestimmt werden kann.

Bezeichnet man nämlich mit

- P* das Gewicht der Volumeneinheit Wasser;
n die Anzahl der Molecüle, welche bei der zu untersuchenden Flüssigkeit auf der Längeneinheit liegen;
t die Ausflußzeit eines bestimmten Volumens *W*;
r den Radius
l die Länge } des Capillarrohres;
H" die Widerstandshöhe, d. h. denjenigen Theil des in

- 1) Hagen, Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Bewegung des Wassers in Röhren; Abhandl. der Königl. Acad. der Wissensch. zu Berlin, 1854.
- 2) Graham, *On Liquid Transpiration etc.*; *Philosoph. mag. and Journal of Science* IV. ser., 24.
- 3) Ueber Transpirat. homol. Flüssigkeiten; Inaugural-Diss. Bonn 1868.
- 4) Pogg. Ann. Bd. 150, S. 248.
- 5) Hagenbach, Ueber die Bestimmung der Zähigkeit einer Flüssigkeit durch den Ausfluß aus Röhren; Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 358.

der Höhe einer *Wassersäule* gemessenen Druckes H^1), welcher zur Ueberwindung des Reibungswiderstandes dient; mit

- k* diejenige Kraft, welche erforderlich ist, um eine Flüssigkeitsschicht von der Dicke eines Molecüles und der Einheit der Oberfläche mit der Einheit der Geschwindigkeit an einer anderen Schicht zu verschieben, so ist

$$t = \frac{k 8 l W}{n \pi P H'' r^4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Hr. Hagenbach nennt

$$z = \frac{k}{n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

die „Zähigkeit“ der Flüssigkeit; darnach ist die *Zähigkeit* z diejenige Kraft, welche erforderlich ist, um eine Flüssigkeitsschicht von der Dicke eines Molecüles und der Einheit der Oberfläche an einer andern Schicht mit einer solchen Geschwindigkeit zu verschieben, daß sie in Bezug auf die andere in der Secunde um die Entfernung zweier Molecüle vorrückt.

Nach (1) und (2) ergibt sich zur Berechnung der Zähigkeit die Formel:

$$z = \frac{\pi P H'' r^4}{8 W l} \cdot t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Ist der Widerstand im Capillarrohr sehr groß, wird also nahezu die ganze Druckhöhe H auf Ueberwindung desselben verwendet, so kann man ohne großen Fehler $H = H''$ setzen, und erhält:

$$z = B t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4),$$

wo $B = \frac{\pi P H r^4}{8 W l}$ eine von den Dimensionen des Apparates abhängige Constante bezeichnet. Bei Anwendung des gleichen recht langen und engen Capillarrohres und derselben drückenden Wassersäule ist also die *Zähigkeit der Ausflußzeit der Volumeneinheit proportional*.

Ist aber die Substitution $H = H''$ nicht mehr zulässig, so hat man sich zur Ermittlung der Zähigkeit der folgen-

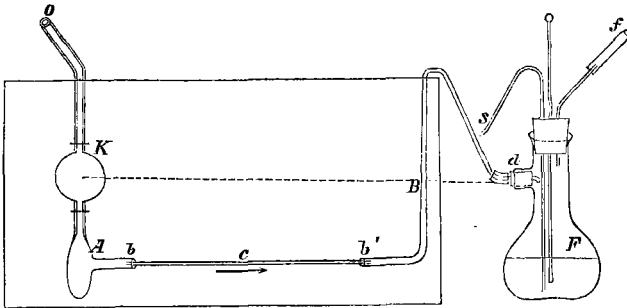
- 1) $H - H'' = H'$ ist die „Geschwindigkeitshöhe“, derjenige Theil von H , welcher dient, um der Flüssigkeit die Geschwindigkeit zu ertheilen.

den von Hrn. Hagenbach entwickelten Formel zu bedienen:

$$z = \frac{\pi P H r^4}{8 W l} t - \frac{s P W}{2^{1/2} \pi g l} \cdot \frac{1}{t} \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

(s ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit; $g = 9,809$ Met. die Beschleunigung der Schwerkraft.) Das erste Glied in (5) stimmt mit der rechten Seite von (4) überein.

Meine Versuche führte ich aus auf Anregung des Hrn. Professor Wiedemann und in seinem Laboratorium. Der angewandte Apparat stimmt im Allgemeinen mit demjenigen überein, welchen Hr. Wiedemann in Pogg. Annal. Bd. XCIX, S. 221 beschreibt; es ist etwa noch Folgendes hinzuzufügen.



Die Hohlkugel K , welche das Volumen W faßte, war mit Ansatzröhren versehen, deren Radius $\frac{1}{6}$ von dem der Kugel betrug. Das untere Rohr erweiterte sich in der Biegung zu einer Tasche A , die sich zur Ansammlung kleiner unvermeidlicher Staubtheilchen als nützlich erwies. In die Mündungen b und b' von A und B wurde das Capillarrohr c mittelst mäßig weicher Kautschukröhren eingesetzt. Um eine Correction für die Druckveränderung während eines Versuches zu vermeiden, war das Rohr B außerhalb des Glaskastens genau bis zur Höhe der Kugelmittle herabgeführt. Der letzte Theil von B wurde durch einen Kautschukstöpsel in der Flasche F festgehalten, in welcher die Flüssigkeit sich sammelte, um nach Erwärmung auf die erforderliche Temperatur von Neuem zur

Füllung der Hohlkugel zu dienen. F ist eine Spritzflasche, deren Schnabel s der Umbiegung des Ansatzrohres O entspricht. Legt man s an die innere Wand von O , so wird der Entstehung von Luftblasen wirksam vorgebeugt. Außerdem erfüllt die Flasche F den Zweck, die Salzlösung vor Aenderung der Concentration durch Verdunstung zu schützen. Vor dem Herausblasen der Flüssigkeit verschließt man d und f durch Zusammendrücken der Kautschukröhrchen und vereint durch Schwenken der Flasche das im Halse condensirte Wasser wieder mit der Lösung.

Die einzige, aber auch schwer zu beseitigende Schwierigkeit bei der Ausführung der Versuche besteht in der Fernhaltung der Staubtheilchen; mehrfaches Filtriren verbürgt noch nicht ein sicheres Resultat, und die oben erwähnte Erweiterung A entsprach auch nicht ganz den gehegten Erwartungen. Hat der Apparat einige Zeit geruht, so sind die Ausflußzeiten gewöhnlich größer und nehmen erst bei mehrfacher Wiederholung des Versuches den früheren Werth wieder an. Es wird dies offenbar durch Theilchen veranlaßt, die — das Rohr verengend — sich an die untere Wand gelegt haben, nach und nach aber vom Flüssigkeitsstrome herausgerissen werden. Es empfiehlt sich daher, nach sorgfältiger mechanischer Reinigung des Capillarrohres viele Versuche hinter einander auszuführen.

Die verdünnteren Lösungen könnte man aus den concentrirten durch Vermischen mit gewogenen Mengen Wasser herstellen; um indessen das mühsame Trocknen des Apparates bei jeder neuen Lösung zu umgehen, verdünnte ich die Lösungen nach Gutdünken und begann die Messung erst nach mehrmals wiederholtem Hindurchfließen. Die Concentration wurde nachher durch eine Analyse ermittelt.

Zur Bestimmung der Ausflußzeiten diente eine Secundenuhr mit Arretirung, die je 0,94 Secunden anzeigte; die beobachteten Zahlen wurden demgemäß mit 0,94 multiplicirt.

Mit Bezug auf andere Correctionen ist Folgendes zu bemerken.

Die Veränderung der Dimensionen des Apparates durch

Veränderung der Temperatur braucht nicht berücksichtigt zu werden; denn da Hohlkugel und Capillarrohr — beide aus Glas gefertigt — dieselbe Temperatur besitzen, so ändert sich in Gl. (1) nicht nur l proportional mit r , sondern auch W mit r^3 , und $\frac{r^4}{Wl}$ bleibt constant.

Dagegen wurde eine andere Correction nothwendig. Da nämlich die Zähigkeiten der untersuchten Flüssigkeiten innerhalb der weiten Gränzen 1,2169 und 0,0485 lagen, so hätte ein Capillarrohr von so geringem Durchmesser, daß auch für die Flüssigkeiten von geringster Zähigkeit das einfache Hagenbach-Poiseuille'sche Gesetz (4) gültig geblieben wäre, die Versuche zu sehr in die Länge gezogen. Die Zähigkeiten waren also nach der von Hrn. Hagenbach für weitere und kürzere Röhren gegebenen Formel (5) zu berechnen. Anstatt aber diese Berechnung überall streng durchzuführen, wurde eine näherungsweise Correction der beobachteten Ausflußzeiten angewandt. Schreibt man in (5)

$$\frac{PW}{2^{1/2} \pi g l} = D,$$

und wie in Gleichung (4):

$$\frac{\pi P H r^4}{8 W l} = B,$$

so geht (5) über in:

$$z = Bt - \frac{sD}{t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6),$$

worin D und B für alle mit demselben Capillarrohr und unter derselben Druckhöhe angestellten Versuche constant sind, so daß die Zähigkeit allein als Function der Ausflußzeit und des specifischen Gewichtes sich darstellt.

Setzt man nun:

$$z = Bt' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7),$$

so ergibt (6):

$$t' = t - \frac{D}{Bt} s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8).$$

Die der Zähigkeit proportionale Zeit ¹⁾ t' erhält man also

- 1) Bei Vergleichung von (7) mit (4) ergibt sich, daß t' diejenige Ausflußzeit bedeutet, welche erhalten werden würde, wenn man die ganze Druckhöhe stets so regulirte, daß die Widerstandshöhe bei allen Versuchen constant $= H$ bliebe.

aus der beobachteten Ausflußzeit t durch Subtraction der kleinen GröÙe $\frac{D}{Bt}$ s. Der einfachste Weg zur Berechnung derselben ergab sich aus Folgendem:

Für Wasser ($s = 1$) geht (8) über in:

$$t' = t - \frac{D}{Bt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9).$$

Bezeichnet man $t - t'$ für Wasser mit δ_w ,

für Salzlösungen mit δ_s ,

so folgt aus (8) und (9), *sobald Salzlösung und Wasser gleiche Ausflußzeit besitzen:*

$$\delta_s = s \delta_w \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10).$$

(Ob diese gleiche Ausflußzeit t derselben oder verschiedenen Temperaturen zugehört, ist gleichgültig.) Hat man nach (9) t' und dadurch auch δ'' für eine hinreichende Anzahl von verschiedenen Temperaturen berechnet, so liefert die Zusammenstellung dieser GröÙen δ_w mit den zugehörigen Ausflußzeiten t des Wassers eine Tabelle, welche nach (10) die bei Salzlösungen erforderlichen Correctionen δ_s leicht zu bestimmen gestattet. Uebrigens ist durchaus nicht erforderlich, hierzu die durch die Versuche gegebenen Ausflußzeiten zu verwenden, wie in der nächstfolgenden Tabelle geschehen, sondern man braucht nur beliebige zweckmäÙig gewählte Zahlen als Ausflußzeiten des Wassers zu betrachten und die zugehörigen Correctionen δ_w zu berechnen.

Die Dimensionen des Apparates, sowie die übrigen, zur Berechnung der Constante B erforderlichen GröÙen sind:
 $P = 1000000$ Grm. $r = 0,0002312$ Met. $l = 0,3$ Met.
 $g = 9,809$ Met. $W = 0,0000211525$ Cbm. $H = 1,58$ Met.
 Daraus ergibt sich:

$$B = 0,00027938.$$

Zur Beurtheilung der bei meinen Versuchen erreichten Genauigkeit, so wie der GröÙe der Correctionen gebe ich in der folgenden Tabelle
 unter τ die beobachteten Ausflußzeiten (Zeit-Intervalle der Uhr),

- unter τ' die Mittel dieser Zahlen,
 „ t die Ausflußzeiten in Secunden ($t = 0,94 \cdot \tau$),
 „ t' die corrigirten Ausflußzeiten (Gl. 9),
 „ δ_w die Differ. $t - t'$, und unter z die Zähigkeiten.

Wasser (Tab. I).

T	τ , die einzelnen Beobachtungen						τ'	t	t'	δ_w	z
0°	689,5	692,5	690,5				691,9	650,45	649,2	1,25	0,18136
5	588	590	587	587	588	588	588,05	552,72	551,3	1,45	0,15400
10	507,5	506,5	508	505	508	506,5	507,1	476,7	475,0	1,70	0,13271
15	444	443	442	442,5	443		442,9	416,45	414,5	1,95	0,11580
20	392	391	392	391	391		391,3	367,81	365,0	2,21	0,10214
25	353	351	351	350,5	350		351,1	330,06	327,6	2,46	0,09150
30	315	314	315,5	314,5			314,7	295,8	293,05	2,75	0,08186
35	286	286	284,5	284	284		284,7	267,6	264,6	3,00	0,07392
40	260	259,5	259	260			259,7	244,07	240,75	3,32	0,06725
45	238,5	238,3					238,4	224,11	220,50	3,61	0,06160
50	220	220	219	220,7			219,9	206,7	202,8	3,93	0,05667

Die größte Differenz unter den einzelnen Beobachtungen τ findet sich bei 25° und beträgt 0,86 Proc.; die nächstgrößte bei 35° beträgt 0,70 Proc.; erheblich geringer sind die übrigen Abweichungen. In der That zeigt die graphische Darstellung der Zähigkeit des Wassers Taf. I, Fig. 1 u. 2 keinerlei Unregelmäßigkeiten, und die Curve verläuft regelmässiger, als die den Beobachtungen von Graham und Rellstab entsprechende; es hat dieses wohl seinen Grund darin, daß alle Druck- und Temperaturänderungen während der Versuche sorgfältig vermieden wurden.

Daß ein Zähigkeitsmaximum des Wassers bei 4° nicht existirt, bestätigen auch meine Versuche.

Die folgenden Tabellen enthalten die beobachteten Ausflußzeiten t und die corrigirten Ausflußzeiten t' für eine Reihe von Salzlösungen. Aus den Zahlen t' erhält man nach Formel (7) die Zähigkeiten z einfach durch Multiplication mit $B = 0,00027938$. Die Angabe der Concentration bezieht sich immer auf wasserfreies Salz (Gewichtsmenge des Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung). Die Bestimmung der specifischen Gewichte geschah bei

der Zimmertemperatur und diente hauptsächlich der Analyse zur Controlle; die größten Abweichungen von den von Hrn. Gerlach und Hrn. Kremer ausgeführten Bestimmungen¹⁾ zeigen sich beim Bromkalium und betragen 5 Einheiten der 3. Decimale.

Chlorammonium (Tab. II).

T	Wasser		3,67 Proc. s = 1,011		8,671 Proc. s = 1,027		15,678 Proc. s = 1,047		23,37 Proc. s = 1,068	
	t	t'	t	t'	t	t'	t	t'	t	t'
0°	650,4	649,2	615,0	613,8	584,2	582,9	555,6	554,2	540,9	539,4
5	552,7	551,3	533,4	532,0	512,0	510,4	494,2	492,6	489,5	487,9
10	476,7	475,0	465,6	463,9	450,2	448,4	438,7	436,9	439,7	437,9
15	416,4	414,5			397,7	395,7	396,4	394,5	399,4	397,4
20	367,8	365,6	364,0	361,8	357,0	354,8	358,4	356,2	367,4	365,2
25	330,1	327,6			325,8	323,3	327,4	324,9	339,3	336,9
30	295,8	293,0	294,7	292,0	297,0	294,3	302,7	300,1	312,0	309,4
40	244,1	240,7	247,1	244,0	250,9	247,8	255,5	252,4	269,2	266,2
50	206,7	202,8	210,9	207,1	215,6	211,8	224,4	220,8	237,6	234,1
60	178,3	173,7	182,4	178,0	189,3	185,1	197,2	193,1	210,4	206,5

Das Chlorammonium war trocken, rein weiss und vollkommen flüchtig; frei von H_2SO_4 und HNO_3 . Der Salzgehalt der Lösungen wurde durch Abdunsten und Trocknen im Platintiegel bei 100° bestimmt.

Bromammonium.

T	15,97 Proc. s = 1,0954		25,33 Proc. s = 1,1587		36,883 Proc. s = 1,2440	
	t	t'	t	t'	t	t'
0°	541,4	540,9	511,0	509,3	503,3	501,3
5	479,3	477,5	455,2	453,6	451,1	448,9
10	425,9	423,8	409,1	407,0	408,0	405,6
15	381,3	379,0	370,0	367,5	372,0	369,3
20	343,2	340,6	337,5	334,9	342,5	339,5
25	311,3	308,5	308,7	305,7	317,4	314,3
30	284,1	281,0	284,7	281,4	293,5	290,2
40	240,8	237,2	245,2	241,4	255,0	251,1
50	209,3	205,0	213,5	209,1	227,2	222,7
60	184,3	179,6	190,5	185,6	203,7	198,7

Das Bromammonium wurde umkrystallisirt, und liefs

1) Spec. Gew. der gebräuchlichsten Salzlösungen von Dr. Th. Gerlach; Freiberg, 1859.

dann nur noch eine Spur Chlor erkennen. Die Bestimmung des Salzgehalts der Lösungen geschah durch Abdunsten und Trocknen bei 100°.

Salpetersaures Ammon.

	5,975 Proc. $s = 1,026$		12,19 Proc. $s = 1,0528$		27,08 Proc. $s = 1,1203$		37,22 Proc. $s = 1,1732$		49,83 Proc. $s = 1,236$	
T	t	t'	t	t'	t	t'	t	t'	t	t'
10°	454,2	452,4	436,6	434,8	437,2	435,2	468,2	466,2	574,5	572,9
20	356,4	354,1	353,9	351,5	360,4	358,0	388,6	386,2	483,5	481,6
30	290,6	287,9	290,1	287,3	312,7	309,8	335,9	333,0	413,6	411,3
40	243,0	239,8	244,5	241,1	262,4	259,1	288,8	285,6	361,0	358,4
50	209,5	205,6	211,5	207,6	230,4	226,5	256,0	252,4	320,8	317,8
60	180,9	176,5	186,7	182,3	207,8	203,5	226,7	222,7	288,8	285,5

Zur Darstellung des salpetersauren Ammons wurde reine Salpetersäure mit chlorfreiem kohlsaurem Ammon gesättigt; nur die zuerst aus dieser Lösung gewonnenen Krystalle wurden benutzt. Die Bestimmung des Salzgehaltes geschah durch Austreiben des Ammoniaks mit Natronlauge und Wägung als Chlorammonium nach dem Trocknen bei 100°.

Chlorkalium.

	10,230 Proc. $s = 1,068$		22,215 Proc. $s = 1,1525$	
T	t	t'	t	t'
5°	521,5	519,8	512,1	510,3
10	456,7	454,8	456,9	454,8
15	407,4	405,3	414,5	412,3
20	365,1	362,8	377,0	374,5
25	329,1	326,4	345,1	342,4
30	301,8	299,0	318,4	315,5
40	255,8	252,5	272,1	268,6
50	218,9	215,1	240,2	236,2
60			212,3	208,1

Das Chlorkalium war frei von H_2SO_4 und HNO_3 und färbte die Gasflamme rein violett. Die Concentration der Lösungen wurde durch Abdunsten und mäßiges Glühen bestimmt.

Bromkalium.

<i>T</i>	14,023 Proc. <i>s</i> = 1,109		23,164 Proc. <i>s</i> = 1,1903		34,639 Proc. <i>s</i> = 1,3115	
	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>
5°	502,8	501,1	481,7	479,7	481,3	479,1
10	441,9	439,7	432,2	430,0	435,3	432,9
20	355,9	353,4	351,0	348,2	361,1	358,2
30	294,2	291,3	294,2	290,9	308,7	305,3
40	247,4	243,8	251,5	247,6	286,3	264,4
50	213,2	209,1	220,2	215,7	236,8	232,3
60	187,2	182,6	195,4	190,6	211,7	206,7

Das Bromkalium wurde mehrmals umkrystallisiert; doch war eine Spur Chlor nicht zu entfernen. Durch Abdampfen und mäßiges Glühen wurde der Salzgehalt der Lösungen bestimmt.

Jodkalium.

<i>T</i>	8,419 Proc. <i>s</i> = 1,0661		17,015 Proc. <i>s</i> = 1,1414		33,035 Proc. <i>s</i> = 1,3110		45,98 Proc. <i>s</i> = 1,4862		54,0 Proc. <i>s</i> = 1,6150	
	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>
5°	517,8	516,1	487,0	485,4	449,4	447,0	456,3	453,6	478,1	475,5
10	452,1	450,2	426,7	424,6	204,5	401,9	412,5	409,7	433,5	430,7
15	401,3	399,2	380,7	378,3	367,0	364,1	377,4	374,3	398,0	394,8
20	357,2	354,8	341,3	338,6	334,0	330,8	345,6	342,1	366,6	363,1
25	318,7	316,0	308,9	306,0	306,8	303,4	319,5	315,6	341,8	338,0
30	289,0	285,8	282,1	279,0	282,6	278,8	297,8	293,7	319,4	315,3
40	241,8	238,3	239,9	236,0	242,0	237,8	262,5	258,0	280,4	275,9
50	207,8	203,7	208,7	204,3	215,4	210,5	234,6	229,6	249,0	244,7
60	181,0	176,4	182,7	177,7	191,3	186,0	209,0	203,3	228,2	222,5

Das Jodkalium war frei von Cl, Br und H_2SO_4 ; da Salzsäure allein keine gelbe Färbung erzeugte, war Jodsäure nicht vorhanden. Am Lichte färbte sich die Lösung schnell gelb, ein Beweis für die Abwesenheit freien Alkalis.

Die quantitative Bestimmung des Gehaltes der Lösungen geschah durch Abdampfen, Trocknen und gelindes Erhitzen.

Salpetersaures Kali.

	6,316 Proc. $s = 1,040$		12,19 Proc. $s = 1,079$		17,60 Proc. $s = 1,117$	
T	t	t'	t	t'	t	t'
10°	461,8	460,0	448,7	446,8	449,2	447,2
20	362,7	360,5	357,4	355,0	364,7	362,3
30	292,8	290,1	293,9	291,0	301,9	298,9
40	245,9	242,6	249,5	246,3	255,8	252,3
50	210,4	206,7	214,2	210,2	220,6	216,5
60	182,8	178,4	188,7	184,3	194,0	189,4

Reiner Salpeter des Handels, trocken und frei von Chlor wurde umkrystallisirt. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Abdampfen und Erhitzen bis zur beginnenden Schmelzung bestimmt.

Chlorsaures Kali.

	3,506 Proc.		5,687 Proc.	
T	t	t'	t	t'
10°	467,5	465,8		
20	365,6	363,4		
30	293,0	290,3	295,4	292,7
40	244,6	241,3	242,2	238,9
50	208,6	204,7	208,3	204,4

Das chlorsaure Kali war durch Umkrystallisiren rein dargestellt. Die Bestimmung des Salzgehaltes der Lösung geschah durch Abdampfen und Trocknen bei etwa 100°.

Chlornatrium.

	7,955 Proc. $s = 1,0577$		14,312 Proc. $s = 1,1055$		23,219 Proc. $s = 1,1774$	
T	t	t'	t	t'	t	t'
10°	536,4	534,9	616,5	615,2	834,0	832,8
20	421,0	419,0	485,8	483,9	643,2	641,8
30	340,2	337,8	392,2	390,0	517,6	515,7
40	283,9	281,1	327,2	324,5	426,6	424,3
50	242,2	238,8	278,9	275,7	361,9	359,3
60	210,5	206,6	243,2	239,6	310,7	307,6

Das Chlornatrium war als rein von den HH. Brückner und Lampe bezogen; es erwies sich als frei von Mg und H_2SO_4 . Die Concentration der Lösungen wurde durch Abdunsten, langsames und vollständiges Trocknen im Luftbade und Glühen bestimmt.

Bromnatrium.

	9,775 Proc. $s = 1,0801$		18,579 Proc. $s = 1,1619$		27,266 Proc. $s = 1,2566$	
T	t	t'	t	t'	t	t'
10°	493,3	491,6	539,0	537,2	624,7	623,2
20	391,5	389,3	427,2	425,1	494,4	492,3
30	319,4	316,7	350,8	348,1	403,8	401,4
40	265,8	262,5	292,9	289,8	336,9	333,8
50	227,2	223,3	251,8	248,2	287,9	284,5
60	197,6	193,3	220,3	216,0	251,7	247,8

Das Bromnatrium war durch Umkrystallisiren rein erhalten, bis auf eine Spur Chlor. Gehaltbestimmung wie beim Chlornatrium.

Jodnatrium.

	8,829 Proc. $s = 1,0725$		17,15 Proc. $s = 1,1503$		35,686 Proc. $s = 1,3693$		55,47 Proc. $s = 1,7060$	
T	t	t'	t	t'	t	t'	t	t'
5°			548,9	547,3	638,8	637,3		
10	477,0	475,2	481,5	479,6	560,8	559,0	1023,9	1022,9
15			427,9	425,8	499,5	497,3		
20	374,1	371,8	381,7	379,3	444,9	442,4	783,7	782,0
30	301,9	299,0	311,3	308,4	365,3	362,3	628,6	626,5
40	251,5	248,2	261,5	258,1	308,9	305,5	517,1	514,9
50	214,5	210,4	223,2	219,1	267,9	263,8	438,2	435,2
60	186,6	182,2	195,4	190,7	233,7	228,8	378,2	374,7

Das als rein bezogene Jodnatrium wurde umkrystallisiert. Die quantitative Analyse der Lösungen geschah durch Abdunsten und Trocknen bei etwa 150°.

Salpetersaures Natron.

	7,25 Proc. $s = 1,0515$		12,35 Proc. $s = 1,0888$		18,20 Proc. $s = 1,1324$		31,547 Proc. $s = 1,2445$	
T	t	t'	t	t'	t	t'	t	t'
10°	493,2	491,6	522,4	520,8	566,9	565,4	789,3	787,7
20	386,7	384,6	412,5	410,5	448,8	446,7	615,4	613,6
30	313,0	311,4	334,3	331,6	365,7	363,2	497,4	495,0
40	261,4	258,3	279,4	276,2	304,2	301,3	411,7	408,8
50	223	219,4	238,2	234,4	258,8	255,3	350,6	347,0
60	194,3	190,1	205,2	201,0	231,4	227,5	303,8	299,7

Das salpetersaure Natron war vollkommen farblos und schön krystallisiert; frei von H_2SO_4 und Cl. Die Concentration der Lösungen wurde durch Abdunsten und mäßiges Erhitzen ermittelt.

Chlorsaures Natron.

	11,50 Proc. $s = 1,0815$		20,59 Proc. $s = 1,1535$		33,543 Proc. $s = 1,2674$	
T	t	t'	t	t'	t	t'
10°	513,5	511,8	579,4	577,9	787,3	786,0
20	403,7	401,7	458,0	455,9	612,0	610,4
30	327,5	324,8	371,6	369,1	494,0	492,0
40	274,6	271,4	309,1	306,1	408,7	406,3
50	232,9	229,2	265,9	262,4	347,0	344,2

Das chlorsaure Natron war frei von H_2SO_4 und HCl . Die Bestimmung des Salzgehaltes der Lösungen geschah einmal durch Abdunsten im Porzellantiegel und Trocknen bei etwa 120°; dann noch durch Glühen und Wägen als $NaCl$; die aus beiden Bestimmungen berechneten Procentgehalte differirten um 0,25 Proc.

Schwefelsaures Natron.

	3,352 Proc. $s = 1,0295$		6,626 Proc. $s = 1,0611$		12,71 Proc. $s = 1,1161$	
T	t	t'	t	t'	t	t'
10°	524,1	522,6	579,5	578,1		
15					649,0	647,7
20	408,7	406,7	451,9	450,0	569,1	567,6
25					507,3	505,7
30	327,2	324,7	364,5	362,3	456,6	454,6
33					428,9	426,8
35					411,1	408,9
40	274,6	271,6	301,6	298,9	373,0	370,6
50			256,1	253,0	315,8	312,9
60			220,8	217,2	270,4	267,1

Käufliches schwefelsaures Natron wurde mehrmals umkrystallisirt, bis es von Chlor frei war; die Gehaltbestimmung geschah durch Abdunsten, Trocknen und mäßiges Glühen.

Auffallender Weise zeigt sich bei 33° keinerlei Unregelmäßigkeit im Verlaufe der Zähigkeitscurven des schwefelsauren Natrons.

Schwefelsaures Ammon.

	8,1 Proc. $s = 1,0458$		15,94 Proc. $s = 1,0930$		25,51 Proc. $s = 1,1495$	
T	t	t'	t	t'	t	t'
0°	702,6	701,4	782,4	781,3	965,9	965,0
10	535,4	533,9	611,0	609,6	753,2	752,0
20	421,5	419,5	482,4	480,6	598,3	596,7
30	342,6	340,3	394,9	392,9	488,6	486,5
40	285,0	282,2	330,9	328,2	412,5	410,3
50	243,6	240,2	284,1	281,0	353,8	351,3
60	212,4	208,5	246,9	243,4	311,4	308,4

Käufliches reines schwefelsaures Ammon wurde zwei Mal umkrystallisirt; es war dann vollkommen flüchtig und frei von Chlor.

Die Gehaltbestimmung der Lösungen geschah durch Abdunsten und Trocknen bei 100°; ein Controllversuch ergab einen um 0,01 Proc. differirenden Procentgehalt.

Schwefelsaures Kali.

	5,173 Proc. $s = 1,0414$		9,769 Proc. $s = 1,0791$	
T	t	t'	t	t'
10°	504,5	502,9	528,4	526,8
20	392,8	390,7	417,7	415,7
30	318,3	315,7	340,4	337,8
40	267,2	264,2	283,6	280,6
50	226,3	222,7	242,8	239,3
60	196,0	191,9	210,2	206,2

Das schwefelsaure Kali war durch Umkrystallisiren in schönen Krystallen gewonnen; die Gehaltbestimmung geschah durch Abdunsten der Lösung, Trocknen und Glühen des Rückstandes.

Gelbes chromsaures Kali.

	11,93 Proc. $s = 1,1009$		19,61 Proc. $s = 1,1730$		32,78 Proc. $s = 1,3086$	
T	t	t'	t	t'	t	t'
10°	514,8	513,2	555,3	553,7	712,5	711,2
20	408,1	406,0	448,1	446,0	578,7	577,0
30	333,6	330,9	371,5	369,1	481,5	479,3
40	269,5	266,2	313,0	311,3	409,1	406,5
50	241,0	237,4	270,3	267,0	349,3	346,3

Durch Umkrystallisiren von Schwefelsäure befreites rothes chromsaures Kali wurde mit reinem kohlensaurem Kali neutralisirt, und nur die zuerst aus der Lösung sich abscheidenden Krystalle benutzt. Der Salzgehalt wurde durch Abdampfen, Trocknen und Glühen bis zur beginnenden Schmelzung bestimmt.

Chlorlithium.

	7,757 Proc. $s = 1,0453$		13,91 Proc. $s = 1,0815$		26,93 Proc. $s = 1,1624$	
T	t	t'	t	t'	t	t'
10°	625,9	624,6	789,7	788,6	1491,6	1491,0
20	485,0	483,3	614,3	612,9	1143,0	1142,0
30	390,2	388,1	494,9	493,2	925,1	924,0
40	321,0	318,4	408,1	406,0	764,6	763,3
50	270,8	267,8	344,3	341,8	638,8	637,3

Reines kohlensaures Lithium wurde in verdünnte heiße Salzsäure in solcher Menge eingetragen, daß ein kleiner Theil ungelöst blieb. Nach dem Filtriren wurde die Lösung genau mit Salzsäure neutralisirt und zur erforderlichen Concentration eingeeengt. Die quantitative Analyse geschah durch Bestimmung des Chlors als Chlorsilber.

Chlorbarium.

	7,605 Proc. $s = 1,0714$		15,402 Proc. $s = 1,1583$		24,34 Proc. $s = 1,2625$	
T	t	t'	t	t'	t	t'
10^0	507,8	506,1	563,3	561,7	656,3	654,8
20	400,9	398,8	445,7	443,7	525,8	523,9
30	325,0	322,3	366,6	364,1	432,3	430,1
40	272,3	269,1	304,6	301,7	364,2	361,5
50	232,8	229,0	261,2	257,7	313,0	310,0

Das Chlorbarium war schön und groß krystallisirt; nach der Fällung mit H_2SO_4 hinterließ die abfiltrirte Flüssigkeit auf Platinblech keinen Rückstand.

Der Salzgehalt wurde durch Abdunsten und mäßiges Glühen bestimmt.

Chlorstrontium.

	7,18 Proc. $s = 1,0661$		12,53 Proc. $s = 1,1198$		21,45 Proc. $s = 1,2194$		31,62 Proc. $s = 1,3515$	
T	t	t'	t	t'	t	t'	t	t'
10^0	531,8	530,2	589,3	587,9	734,4	733,2	1108,6	1107,5
20	414,7	412,7	465,3	463,4	587,3	585,8	896,8	895,5
30	336,0	333,3	379,3	376,9	479,5	477,5	740,3	738,8
40	281,7	278,5	315,9	313,0	401,4	399,2	616,4	614,7
50	239,9	236,3	270,3	266,9	343,9	341,2	530,0	528,0

Käufliches salpetersaures Strontium wurde getrocknet, fein zerrieben und mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen, bis Schwefelsäure im Filtrat nur noch eine unbedeutende Trübung (von geringen Mengen gelösten Strontiansalzes herrührend) erzeugte. Aus dem so von Kalk befreiten Salze wurde durch Fällung mit reinem kohlensauren Ammon kohlensaurer Strontian, und aus diesem das Chlorstrontium gewonnen.

Die Ermittlung des Salzgehaltes durch Abdampfen, Trocknen und Glühen erwies sich als genau, da das Gewicht des Salzes gleich gefunden wurde, mochte es nach schwachem Glühen und längerem Stehen im Exsiccator oder nach starkem Glühen und bald folgender Wägung bestimmt werden.

Chlorcalcium.

	15,17 Proc. $s = 1,1326$		31,60 Proc. $s = 1,3053$		39,75 Proc. $s = 1,3930$		44,087 Proc. $s = 1,4412$	
T	t	t'	t	t'	t	t'	t	t'
10°	721,8	720,7	1774,3	1773,6	4355,7	4355,5		
20	569,5	568,0	1425,6	1424,8	3214,0	3213,7		
30	465,2	463,2	1151,8	1150,8	2464,0	2463,6	3855,1	3854,9
40	387,7	385,4	954,0	952,9	1945,1	1944,5	2986,0	2985,7
50	329,9	327,1	807,2	806,0	1596,5	1595,8	2361,4	2361,0

Zur Darstellung des Chlorcalciums wurde weißer gewaschener Marmor in reiner Salzsäure gelöst, die heiße Flüssigkeit nach Oxydation etwa vorhandenen Eisens (durch Chlor) mit Kalkwasser alkalisch gemacht, filtrirt und mit Salzsäure neutralisirt.

Zur quantitativen Analyse der Lösungen diente die Bestimmung des Chlorgehaltes.

Schwefelsaure Magnesia.

	4,984 Proc. $s = 1,0498$		9,497 Proc. $s = 1,0988$		14,031 Proc. $s = 1,1504$		19,325 Proc. $s = 1,2116$	
T	t	t'	t	t'	t	t'	t	t'
5°	730,5	729,4	1000,9	1000,0	1437,8	1437,2		
10	626,4	625,1	851,8	850,7	1222,1	1221,3	1965,0	1964,6
20	481,4	479,7	647,8	646,5	911,9	910,9	1440,6	1440,0
25			572,6	571,2			1240,1	1239,3
30	385,7	383,5	506,5	504,8	699,3	698,0	1082,4	1081,5
40	316,8	314,2	416,5	414,4	557,3	556,7	853,9	852,8
50	268,9	265,8	347,1	344,6	464,1	462,0	690,4	689,1
60	230,1	226,5	297,5	294,2	392,3	390,1	574,9	573,4

Möglichst reines Salz des Handels wurde umkrystallisirt, bis es von Chlor frei war; Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium erzeugte keine Fällung.

Der Salzgehalt der Lösungen wurde durch Abdampfen, Trocknen und Glühen ermittelt.

Die *den Zähigkeiten proportionalen Ausflußzeiten t'* wurden in zweifacher Weise graphisch dargestellt, indem als Abscissen einmal die Temperaturen, das andere Mal die Concentrationen benutzt wurden. (Für die Ordinaten (Ausflußzeiten t') der Fig. 6, Taf. I wurde die Einheit halb so groß genommen als bei den übrigen Tafeln.)

R e s u l t a t e.

A. Einfluß der Temperatur.

Mit Bezug auf den Einfluß der Temperatur auf die Zähigkeit zerfallen die untersuchten Salze in 2 Gruppen:

Gruppe I.

Chlorkalium,	Chlorsaures Kali,
Bromkalium,	Chlorammonium,
Jodkalium,	Bromammonium,
Salpetersaures Kali,	Salpetersaures Ammon.

Gruppe II.

Schwefelsaures Kali.

{ Chlornatrium, Bromnatrium, Jodnatrium,
 { Salpetersaures Natron, chlorsaures Natron, schwefelsaures
 { Natron.

Schwefelsaures Ammon.

Chlorbarium, Chlorstrontium, Chlorcalcium.

Chlorlithium.

Schwefelsaure Magnesia.

Gruppe I. Die Salze dieser Gruppe zeigen die gemeinsame Eigenschaft, daß ihre Lösungen bei niedrigen Temperaturen schneller, bei höheren Temperaturen langsamer ausfießen als Wasser, während bei den Salzen der zweiten Gruppe die Ausflußzeiten für alle Temperaturen größer sind als diejenigen des Wassers.

Das der Gruppe I eigenthümliche Verhalten wurde — wie schon anfangs erwähnt — bereits von Girard am salpetersauren Kali bemerkt, doch hat derselbe seine Beobachtung nicht so weit ausgedehnt, daß sich die Eigenthümlichkeiten der Erscheinung übersehen ließen. — Am deutlichsten ausgeprägt würde das Jodammonium die-

selben zeigen, wie einige mit diesem Salze angestellten Versuche ergaben; die leichte Zersetzbarkeit und schwierige Reindarstellung des Jodammoniums verhinderten indessen seine genaue Untersuchung. — Es möge daher das Chlorammonium für die folgende Betrachtung als Typus der Gruppe gewählt werden.

Aus der Tabelle II, S. 9, in welcher die Ausflußzeiten des Wassers mit denen von 4 verschiedenen concentrirten Chlorammonium-Lösungen zusammengestellt sind, geht hervor, daß bei 0° die Zähigkeiten dieser Lösungen geringer, bei 40°, 50°, 60° größer sind, als diejenigen des Wassers (und zwar nehmen *bei 0° die Zähigkeiten bis zur stärksten Concentration* mit wachsendem Salzgehalt *ab*, während sie *bei 40°, 50° und 60° in derselben Reihenfolge zunehmen*). Wir können also sagen:

1) *Bei niedrigen Temperaturen vermindert, bei höheren Temperaturen vergrößert das Chlorammonium die Zähigkeit des Wassers; und zwar beides in um so höherem Grade, als die Lösung concentrirter ist.*

Dem entsprechend liegt in Fig. 1, Taf. I ein Theil der Curve einer jeden Chlorammonium-Lösung, und zwar der den niederen Temperaturen entsprechende unterhalb, der andere oberhalb der Curve des Wassers.

Für jede Concentration giebt es also eine Temperatur, bei welcher dieselbe mit Wasser gleiche Zähigkeit besitzt: in Fig. 1, Taf. I wird die Curve des Wassers von allen, dem Chlorammonium zugehörigen Curven geschnitten. Diese Temperatur variirt mit der Concentration der Lösung:

2) *Die Temperatur, bei welcher Wasser und Salzlösung gleiche Zähigkeit zeigen, liegt um so höher, je geringer die Concentration der Lösung ist.*

Demgemäß stellt sich in Fig. 1, Taf. I für die Schnittpunkte der Curve des Wassers mit den Curven des Chlorammoniums eine bestimmte Reihenfolge heraus; bezeichnet man die Lösungen, dem zunehmenden Salzgehalt entsprechend, mit 1, 2, 3, 4 und ebenso die Schnittpunkte ihrer Zähigkeitscurven mit derjenigen des Wassers, so folgen letztere einander von rechts nach links.

In Fig. 3, Taf. I ist die Abhängigkeit der Ausflußzeiten von der Concentration bei derselben Temperatur graphisch dargestellt ¹⁾. — Alle Curven sind nach unten convex; die tiefsten Punkte der Curven (Minima der Zähigkeiten anzeigend) sind bei 0° einerseits, und bei 40° und höheren Temperaturen andererseits *die Endpunkte* der Curven, und zwar bei 0° derjenige Endpunkt, welcher der stärksten, bei 40° derjenige, welcher der geringsten Concentration entspricht. Dagegen fallen die tiefsten Punkte bei allen zwischen 5° und 35° gelegenen Temperaturen nicht mit den Endpunkten zusammen; vielmehr zeigen diese Curven, daß die Salmiaklösungen mit geringster Zähigkeit etwa die folgenden sind:

bei 5° von dem Salzgehalt 22 Proc.

- 10	-	-	-	19	-
- 15	-	-	-	15	-
- 20	-	-	-	11,5	-
- 25	-	-	-	8	-
- 30	-	-	-	3	-

3) *Es fällt somit das Minimum der Zähigkeit auf eine um so geringere Concentration, je höher, die Temperatur ist.*

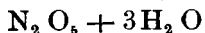
Die übrigen 7 Salze (denen sich auch das Jodammonium anschließt) verhalten sich insofern genau ebenso, wie das Chlorammonium, als auch für sie die Sätze 2) und 3) vollkommen gültig sind. So zeigt z. B. Fig. 2 sehr deutlich, daß die Concentration derjenigen Jodkalium-Lösung, welche mit Wasser gleiche Zähigkeit besitzt, von der Temperatur in derselben Weise abhängt, wie Satz 2) es für Chlorammonium angiebt. — Ebenso gilt für alle Salze, daß bei hoher Temperatur die Zähigkeit ihrer Lösungen mit wachsender Concentration zunimmt. Dagegen erstreckt sich die bei 5° mit wachsendem Salzgehalt zunächst stattfindende Abnahme der Zähigkeit nicht bis auf die stärksten Concentrationen. Der Verlauf der Curven Fig. 2 deutet aber offenbar darauf hin, daß dieses für

1) Man beachte zunächst nur die (in ungebrochenen schwachen Linien ausgeführten) Curven des $\text{NH}_4 \text{Cl}$.

Jodkalium bei einer nicht sehr weit unter Null Grad gelegenen Temperatur der Fall sein würde.

Und obgleich die stärkste Lösung des salpetersauren Ammons bei 10° sogar noch zäher ist als Wasser, so erlaubt der Gang der Curven auch hier einen ähnlichen Schluß zu ziehen.

Von Graham ist nachgewiesen worden, daß ganz analog wie hier bei Salzlösungen Zähigkeitsminima, so bei Gemischen von Säuren mit Wasser, Maxima der Ausflußzeiten existiren; es fallen diese nach Graham mit bestimmten Aequivalentverhältnissen zusammen und entsprechen den „*constitutional hydrates*“ der Säuren. So kann man z. B. das Gemisch von Salpetersäure mit Wasser, welches am langsamsten ausfließt, als das Hydrat



betrachten. Das Verhalten der Salzlösungen führt zu der Vermuthung, daß die von Graham nur bei 20° gefundenen Maxima ebenfalls einer Verschiebung mit der Temperatur unterliegen, daß also möglicherweise *nicht* eine bestimmte chemische Verbindung das Zähigkeitsmaximum bedingt; ebenso wie die frühere Ansicht: das bei 123° in unveränderlichem Verhältnisse verdampfende Gemisch von Salpetersäure und Wasser sey eine bestimmte Verbindung: $\text{N}_2 \text{O}_5 + 4 \text{H}_2 \text{O}$, dadurch widerlegt wurde, daß man die Abhängigkeit dieses Verhältnisses vom Druck erkannte. Die Bestätigung der ausgesprochenen Vermuthung muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Gruppe II. Die Lösungen der Salze dieser Gruppe unterscheiden sich von den Lösungen der Salze der ersten Gruppe dadurch, daß ihre Zähigkeitscurven nicht die des Wassers schneiden und bei keiner Temperatur unter derselben liegen. (Das Jodnatrium bildet zwischen beiden Gruppen insofern einen Uebergang, als die verdünntesten Lösungen desselben bei 10° und umsomehr bei 0° etwas schneller ausfließen als Wasser.)

Bei den Salzen der ersten Gruppe ergab sich unmittel-

bar, daß die Zähigkeit ihrer Lösungen von der Temperatur in geringerem Maaße beeinflusst wird, als die Zähigkeit des Wassers. Um zu entscheiden, ob dasselbe, oder ein entgegengesetztes Verhalten bei den Salzen der zweiten Gruppe stattfindet, müssen wir den Quotienten

$$q = \frac{z_s}{z_w}$$

bilden (worin z_s die Zähigkeit der Salzlösung, z_w die Zähigkeit des Wassers bedeutet) und untersuchen, ob derselbe mit zunehmender Temperatur zu- oder abnimmt. Im ersten Falle ist der Einfluß der Temperatur geringer, im zweiten größer als beim Wasser. Wie ein Blick auf die Figg. 1 u. 2, Taf. I lehrt, zeigt q bei den Salzen der ersten Gruppe mit Erhöhung der Temperatur eine Zunahme.

Für einige Salze der zweiten Gruppe sind die Werthe des Quotienten q in folgender Tabelle enthalten.

		0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
Ca Cl ₂	{ 15,17 Proc.		1,517	1,553	1,581	1,601	1,613	
	{ 31,6 "		3,734	3,896	3,927	3,958	3,975	
	{ 39,75 "		9,169	8,788	8,408	8,078	7,869	
	{ 44,087 "				13,153	12,403	11,642	
Na Cl	{ 7,955 Proc.		1,126	1,146	1,153	1,168	1,177	1,189
	{ 14,312 "		1,295	1,323	1,331	1,347	1,358	1,379
	{ 23,219 "		1,753	1,755	1,760	1,762	1,772	1,770
(NH ₄) ₂ SO ₄	{ 8,10 Proc.	1,084	1,124	1,147	1,162	1,172	1,184	1,199
	{ 15,94 "	1,204	1,283	1,314	1,340	1,363	1,385	1,401
	{ 25,51 "	1,486	1,583	1,632	1,660	1,704	1,732	1,774
Mg SO ₄	{ 4,984 Proc.		1,316	1,312	1,308	1,305	1,310	1,304
	{ 9,497 "		1,791	1,768	1,723	1,721	1,698	1,692
	{ 14,031 "		2,571	2,491	2,382	2,312	2,278	2,243
	{ 19,325 "		4,135	3,937	3,689	3,542	3,398	3,300
Li Cl	{ 7,757 Proc.		1,315	1,321	1,324	1,322	1,320	
	{ 13,91 "		1,660	1,676	1,683	1,686	1,685	
	{ 26,93 "		3,139	3,123	3,153	3,169	3,142	

Die größten Aenderungen erleidet q bei gewissen Lösungen des Chlorcalciums, der schwefelsauren Magnesia und des schwefelsauren Ammons.

Bezeichnen wir mit Z und A die Zunahme und Abnahme des Quotienten q mit der Temperatur, so stellt die folgende Tabelle übersichtlich diese Größen für alle untersuchten Salze dar; dabei entspricht die erste Verticalcolumnne (I) der verdünntesten, die Columnne mit der höchsten Nummer der concentrirtesten Lösung.

	I	II	III	IV
Chlorcalcium	Z	Z	\underline{A}	\underline{A}
Chlorstrontium	Z	Z	\underline{Z}	\underline{Z}
Chlorbarium	Z	Z	Z	
Chlornatrium	Z	Z	Z	
Bromnatrium	Z	Z	Z	
Jodnatrium	Z	Z	Z	\underline{A}
Chlorsaures Natron	Z	Z	Z	
Salpetersaures Natron	Z	Z	Z	Z
Schwefelsaures Natron	Z	Z	\underline{A}	
Schwefelsaures Kali	Z	Z		
Schwefelsaures Ammon	Z	Z	Z	
Schwefelsaure Magnesia	\underline{A}	\underline{A}	\underline{A}	\underline{A}
Chlorlithium	$?$	$?$	$?$	
Gruppe I	Z	Z	Z	Z

Die Temperaturerhöhung übt demnach auf die Lösungen der meisten von den untersuchten Salzen einen geringeren Einfluß aus, als auf das Wasser.

Die schwefelsaure Magnesia weicht dadurch von allen übrigen ab, daß auch noch bei der verdünntesten Lösung der Quotient q mit der Temperaturerhöhung eine geringe Abnahme zeigt.

Bemerkenswerth ist der mit steigendem Salzgehalt in den Lösungen des Ca Cl_2 , Na J und $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ eintretende Wechsel des Einflusses.

Das Chlorlithium zeigt nur sehr geringe Aenderungen des Quotienten q ; im Allgemeinen scheint bis 30° eine

schwache Zunahme, dann zwischen 40° und 50° wieder eine Abnahme stattzufinden.

Gerlach ¹⁾ giebt über die Ausdehnung der Salzlösungen durch Wärme eine graphische Darstellung, aus welcher hervorgeht, daß bei 0° genommene gleiche Volumina der verschiedenen Chlorkalium-Lösungen bei 30° am meisten von einander abweichen, bei etwa 60° hingegen wieder sämmtlich nahezu gleich werden; der Quotient aus den Dichtigkeiten der Salzlösung und des Wassers:

$$\frac{d_s}{d_w}$$

nimmt von 0° bis 30° ab, um dann wieder zu wachsen, bis er bei 60° den ursprünglichen Werth erreicht. Daraus ergibt sich aber, daß der Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Dichtigkeit, den Einfluß derselben auf die Zähigkeit *nicht* erklärt; denn einer Zunahme des Quotienten

$q = \frac{z_s}{z_w}$ geht eine Abnahme des Quotienten $\frac{d_s}{d_w}$ parallel, während man doch offenbar das Gegentheil erwarten müßte. Auch entspricht das auffallende Verhalten der 3 Salze: CaCl_2 , NaJ und Na_2SO_4 durchaus nicht der von Gerlach gegebenen Tafel der Dichtigkeitsänderungen.

Es ergibt sich also auch hier, daß die Ausdehnung durch die Wärme zur Erklärung der mit steigender Temperatur so bedeutend abnehmenden Zähigkeit ganz unzureichend ist.

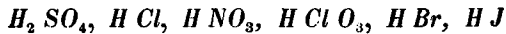
B. Einfluß der chemischen Zusammensetzung.

Haben wir vorher den Einfluß der Temperatur auf ein und dieselbe Lösung betrachtet, so vergleichen wir jetzt die Zähigkeiten von Lösungen verschiedener Salze bei derselben Temperatur. Die Betrachtung und Vergleichung der Figg. 3, 4, 5 und 6, Taf. I und der bei den übrigen Salzen erhaltenen Resultate (die hier nicht graphisch dargestellt sind) ergibt im Wesentlichen folgende drei

1) Spec. Gew. der gebräuchlichsten Salzlösungen, von Dr. G. Th. Gerlach, Freiberg, 1859.

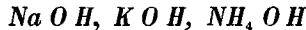
Sätze, denen sich auch einzelne von den HHrn. Poiseuille und Hübener erzielte Resultate unterordnen. (Als *gleichconcentrirte* Lösungen bezeichne ich solche, die gleiche Gewichtsmengen Salz in gleichen Gewichtstheilen der Lösungen enthalten.)

1. *Die gleichconcentrirten Lösungen der Salze, welche die Basen: Kali Natron und Ammon mit den Säuren:*



bilden, folgen hinsichtlich ihrer Zähigkeit der Ordnung der vorstehenden Säuren, so zwar, daß den Sulfaten die größte, den Jodiden die geringste Zähigkeit zukommt.

2. *Von den gleichconcentrirten Lösungen der Salze, welche die Säuren: HCl, HNO₃, HClO₃, HBr, HJ mit den Basen:*



bilden, kommt den Natronsalzen die größte, den Ammonsalzen die geringste Zähigkeit zu; die Zähigkeiten der Kalisalze sind um ein Geringes größer, als die der Ammonsalze.

Der erste dieser beiden Sätze gilt auch noch für die einzige zweibasische unter den Säuren, die Schwefelsäure, während es bei dem zweiten nicht mehr der Fall ist, indem eine Lösung von schwefelsaurem Ammon etwas langsamer ausfließt, als eine ebenso concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kali. Ob vielleicht die Lösungen der Salze ein- und mehrbasischer Säuren sich ihrer Zähigkeit nach in ähnlicher Weise ordnen, wie es bei den einbasischen Säuren der Fall ist, muß den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden.

3. *Vergleicht man die Ausflußzeiten gleich concentrirter Lösungen von durchaus gleich constituirten Salzen, so ergibt sich, daß bei allen Temperaturen die Zähigkeit der Salzlösung um so größer ist, je kleiner — bei derselben Basis — das Moleculargewicht der Säure, oder je kleiner — bei derselben Säure — das Moleculargewicht der Basis ist.*

Die Richtigkeit dieses Satzes ist durch die beschriebenen Versuche für folgende Gruppen erwiesen:

Jodkalium, Bromkalium, Chlorkalium.
 Jodnatrium, Bromnatrium, Chlornatrium.
 (Jodammonium), Bromammonium, Chlorammonium,
 Chlorsaures Kali, salpetersaures Kali.
 Chlorsaures Natron, salpetersaures Natron.
 Gelbes chromsaures Kali, schwefelsaures Kali.

Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium.
 Chlorbarium, Chlorstrontium, Chlorkalcium.

(In jeder Horizontalreihe nimmt die Zähigkeit von links nach rechts *zu*, die GröÙe der Moleculargewichte *ab*.)

Man erkennt z. B. deutlich in den Figg. 4 und 5, Taf. I, daß die Curven des chromsauren Kalis (Moleculargew. 155,5) ganz unterhalb denen des schwefelsauren Kalis (Moleculargew. 135); die des chlorsauren Natrons (Moleculargew. 106,5) unterhalb denen des salpetersauren Natrons (Moleculargew. 85) verlaufen; besonders auffallend zeigt ferner die Aufeinanderfolge der Haloidsalze die Richtigkeit des Satzes. Für das Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorlithium er giebt sie sich auch aus der nächstfolgenden Tabelle.

An der Gültigkeit des Satzes, soweit er sich eben auf gleich constituirte Salze bezieht, ist hiernach wohl nicht mehr zu zweifeln, zumal Hr. H ü b e n e r für Lösungen (von gleichem specifischen Gew.) der Salze K Cl, Na Cl, Rb Cl dieselbe Beobachtung gemacht hat. Für Salze von nicht gleicher Constitution ist er nicht mehr gültig; wenn auch noch die Curve des salpetersauren Natrons (Moleculargew. 85), zwischen denen des Chlornatriums (58,5) und des Bromnatriums (103) liegt, so weicht doch die Curve des chlorsauren Natrons (106,5) von der des Bromnatriums (103) nicht unerheblich nach oben hin ab, während sie unter ihr, Fig. 5, liegen sollte. Ferner sind auch die Lösungen der Ammonsalze im Allgemeinen weniger zähe als die der Kalisalze, während doch $\text{NH}_4 = 18$, $\text{K} = 39$.

Die Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetalle schlieÙen sich nicht an diejenigen der Alkalimetalle an, sogar dann noch nicht, wenn man in denselben die Metalle

als einwerthig, also die Salze als gemäß den Formeln: Ca Cl, Sr Cl, Ba Cl zusammengesetzt betrachtet, wie die folgende Zusammenstellung ergibt:

Salz	Molecu- lares Gew.	Ausflußzeiten			
		der 10procentigen Lösung bei		der 20procentigen Lösung bei	
		10°	50°	10°	50°
Li Cl	42,5	680	291	1056	451
Na Cl	58,5	558	250	737	324
K Cl	74,5	456	215,5	452,5	232,5
Rb Cl	121				
Ca Cl	55,5	608	270	996	412
Sr Cl	79,25	558	251	704	334
Ba Cl	104	522	216	606	283

Es hat z. B. Chlorstrontium nicht eine geringere, sondern eine weit größere Zähigkeit als Chlorkalium; ebenso sind auch die Chlorcalcium-Lösungen erheblich zäher, als die Chlornatrium-Lösungen, obgleich die Moleculargewichte wenig von einander abweichen.

Somit charakterisirt auch die Zähigkeit ihrer Salzlösungen die alkalischen Erdmetalle als eine besondere, von den Chloralkalimetallen deutlich geschiedene Gruppe.

Hr. Hübener giebt in seiner bereits oben erwähnten Arbeit an, daß je nach der Weite des angewandten Rohres das Verhältniß der Ausflußzeiten von Chlorkalium- und Chlornatrium-Lösung sich ändert. Die folgende Tabelle enthält seine Resultate bei Untersuchung der Lösungen von 1,1058 spec. Gewicht.

Nummer des Rohres	I	III	V	II	VI
Weite desselben (Millim.)	1,235	1,1200	0,9800	0,1800	0,1694
Ausflußz. des Na Cl K Cl=58,3	74,4	74,9	76,8	76,71	80

Uns scheint es, als ob sich aus diesen Zahlen kein derartiger Schluß ziehen ließe, da die Aenderung der Rohr-

weite von $0,98^{\text{mm}}$ auf $0,18^{\text{mm}}$ nur eine Aenderung des Verhältnisses von $\frac{76,9}{58,5}$ in $\frac{76,71}{58,5}$ hervorruft, dagegen eine Aenderung der Weite von $0,18^{\text{mm}}$ in $0,169^{\text{mm}}$ die weit grössere und zwar entgegengesetzte Aenderung von $\frac{76,71}{58,5}$ in $\frac{80}{58,5}$ zur Folge hat.

Außerdem ist zu bemerken, daß die mit den weiten Röhren erhaltenen Ausflußzeiten nicht mehr den Zähigkeiten proportional sind; daß aber eine entsprechende Correction der Zahlen 74,4, 74,9 usw. der letzten Zeile dieselben um so mehr vergrößern würde, je weiter das Rohr ist; es würde also eine Verringerung der Differenzen dieser Zahlen eintreten.

Von Hrn. Hübener ist ferner folgendes Gesetz aufgestellt worden (begründet durch die Zahlen vorstehender Tabelle):

„Die Ausflußzeiten verschiedener Salzlösungen verhalten sich *bei einer bestimmten Concentration* umgekehrt wie die Aequivalentgewichte“.

Nach Hrn. Hübener's übrigen Angaben verhalten sich aber die Ausflußzeiten der Chlorkalium- und Chlornatriumlösungen:

	bei 1,170 spec. Gew.	wie	58,5 : 95,99
„	1,1058	„ „ „	58,5 : 80
„	1,059	„ „ „	58,5 : 68,5
und offenbar bei 1,000	„ „ „		58,5 : 58,5

Es durchläuft also in dem Verhältniß

$$58,5 : x$$

das x mit wachsender Concentration alle Werthe von 58,5 bis 95,99; demnach kann es nicht überraschen, daß x einmal den Werth 74,5 (Aequivalentgew. des KCl) annimmt.

Eine ähnliche ganz vereinzelte Uebereinstimmung kann sich auch durch den ungleichen Einfluß der Temperatur auf beide Lösungen ergeben, wie die folgende Tabelle zeigt, welche (nach meinen Versuchen) die Ausflußzeiten der von Hrn. Hübener angewandten Lösungen von 1,1058 spec. Gewicht enthält.

	K Cl 15,8 Proc.	Na Cl 14,3 Proc.	Verhältniß
T. 10°	451,6	616	58,5 : 79,79
T. 30°	305	391	58,5 : 74,99
T. 50°	224,5	276	58,5 : 71,92

Die Veränderungen der Zähigkeiten mit der Temperatur folgen also beim K Cl und Na Cl ganz verschiedenen Gesetzen.

Anstatt die verschiedenen Lösungen nach ihren Zähigkeiten zu vergleichen, ist es vielleicht zweckmäßiger, die ihnen zugehörige GröÙe k zu untersuchen, welche nach der Definition Seite 3 die *bei gleicher Geschwindigkeit* entwickelten Reibungswiderstände darstellt.

Da $k = n z$

ist und wir die absoluten Werthe von n , d. h. der Anzahl der auf der Längeneinheit vorhandenen Molecüle nicht kennen, so lassen sich für k nur relative Werthe angeben. Um diese zu bestimmen sey:

p der Procentgehalt der Lösung an Salz,

σ das Moleculargewicht des Salzes,

ω das Moleculargewicht des Wassers,

s das specifische Gewicht der Lösung.

Dann ist

$$\left. \begin{array}{l} \frac{sp}{100} \text{ das Gewicht des Salzes} \\ \frac{s(100-p)}{100} \text{ das Gewicht des Wassers} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{in der Volumenein-} \\ \text{heit Lösung} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} M = \frac{\lambda sp}{100\sigma} \text{ die Anzahl der Salzmoecüle} \\ \frac{\lambda s(100-p)}{100\omega} \text{ die Anzahl der Wassermol.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{in der Volumen-} \\ \text{einheit.} \end{array}$$

$$N = \frac{\lambda s}{100} \left(\frac{p}{\sigma} + \frac{100-p}{\omega} \right) \text{ die Gesamtanzahl der Molecüle} \\ \text{in der Volumeneinheit.}$$

(λ ist ein unbekannter, aber constanter Factor.)

Die Gesamtanzahl der Molecüle auf der Längeneinheit ist alsdann $n = \sqrt[3]{N}$; oder wenn wir, um bequemere Zahlen zu erhalten $\lambda = 100000 \mu^3$ setzen:

$$\text{I. } n = 10 \mu \sqrt[3]{s \left(\frac{p}{\sigma} + \frac{100-p}{\omega} \right)} = 10 \mu \sqrt[3]{s Q}$$

(wenn $Q = \frac{p}{\sigma} + \frac{100-p}{\omega}$ substituiert wird).

Die Anzahl der Salzmolecüle auf der Längeneinheit ist

$$\text{II. } m = \sqrt[3]{M} = 10 \mu \sqrt[3]{\frac{s p}{\sigma}};$$

n^2 und m^2 sind die entsprechenden Gröfsen auf der Flächeneinheit.

Auf diese Weise ergeben sich für einige Salze die folgenden Werthe:

		s	$\frac{1}{\mu^3} N$	$\frac{1}{\mu} n$	$\frac{1}{\mu^2} n^2$	$\frac{1}{\mu^2} m^2$
10 Proc.	Ba Cl ₂	1,09508	5528,1	17,684	312,65	14,047
	Sr Cl ₂	1,09287	5533,1	17,697	312,8	16,814
	Ca Cl ₂	1,08695	5532,5	17,687	312,81	21,245
24 Proc.	Ba Cl ₂	1,25736	5454,2	17,604	309,86	27,612
	Sr Cl ₂	1,24622	5450,4	17,599	309,70	32,899
	Ca Cl ₂	1,22336	5430,0	17,576	308,94	41,208
10 Proc.	K J	1,0781	5455,1	17,563	309,99	16,156
	K Br	1,0752	5466,4	17,616	310,31	20,136
	K Cl	1,0660	5473,0	17,623	310,57	27,356
20 Proc.	K J	1,1700	5341,0	17,480	305,55	27,087
	K Br	1,1595	5348,3	17,488	305,83	33,612
	K Cl	1,1342	5345,3	17,485	305,71	45,259
25 Proc.	K J	1,2185	5261,0	17,392	302,48	32,292
	K Br	1,2055	5276,0	17,409	303,08	40,029
	K Cl	1,1710	5272,2	17,405	302,93	53,649
39,5 Proc.	K J	1,3910	5006,3	17,106	292,65	
	K Br	1,3613	5027,2	17,130	293,45	
10,945 Proc.	K ₂ Cr O ₄	1,0908	5465,2	17,615	310,31	15,566
	K ₂ SO ₄	1,0925	5466,5	17,616	310,26	16,747
10 Proc.	K Cl	1,06580	5471,6	17,621	310,51	
	Na Cl	1,07335	5550,1	17,705	313,47	
	Li Cl	1,0580	5539,1	17,693	313,06	

(Die specifischen Gewichte s mit 5 Decimalstellen sind von Hrn. Gerlach bei 15° C. ermittelt; Einheit ist das Gewicht des gleichen Volumens Wassers von derselben Temperatur. Die von Kremers angegebenen specifischen Gewichte mit 4 Decimalstellen beziehen sich in derselben Weise auf $19,5^{\circ}$ C.)

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß n innerhalb einer Gruppe gleichconstituierter Salze nahezu constant ist; daß wir also das im Satze 3 S. 27 für die Zähigkeit z ausgesprochene Resultat der Versuche unmittelbar auf k , die „Reibung“, übertragen können.

Betrachten wir demnach z. B. die 24procentigen Lösungen des Ca Cl_2 , Sr Cl_2 und Ba Cl_2 , so stellt sich heraus, daß auf der Flächeneinheit unter sämtlichen $3095 \mu^2$ Moleculen

bei dem Ca Cl_2	$412,08 \mu^2$	} Salzmoecüle
„ „ Sr Cl_2	$328,99 \mu^2$	
„ „ Ba Cl_2	$276,12 \mu^2$	

sich befinden. Wird nun die Flächeneinheit mit einer für die 3 Salze gleichen Geschwindigkeit an einer andern Schicht derselben Lösung vorübergeführt, so entwickelt sich ein *Widerstand*, der durch die Zähigkeitszahlen angegeben wird, *also am größten ist bei derjenigen Lösung, in welcher die größte Anzahl von Wassermoleculen durch Salzmoecüle ersetzt ist*. Aehnliches ergibt sich für alle unter Satz 3, S. 27 angegebenen Gruppen.

Einfache numerische Beziehungen der Reibungen k zu den Moleculargewichten der Salze (also eines Bestandtheiles der Lösungen) sind offenbar nicht zu erwarten; eher würde es der Fall seyn mit Bezug auf die Antheile des Salzes allein an der Reibung der Lösung. Diese zu bestimmen ist mir indessen nicht gelungen; die Aufgabe wird besonders durch den Umstand erschwert, daß in Folge der Contraction beim Auflösen der Salze die Entfernung der Molecüle nicht bei allen Concentrationen dieselbe ist.

Außer den obigen Salzen untersuchte ich noch eine (zunächst violette) Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd, deren Gehalt an $\{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 15\text{H}_2\text{O}\}$ 25 Proc. betrug; darauf wurde die Lösung zum Sieden erhitzt und die nunmehr grüne Lösung nach dem Erkalten von Neuem dem Versuche unterworfen. Folgende Tabelle enthält die Resultate.

T	Ausflußzeiten			$\frac{\text{Gr.}}{\text{Vi.}} \cdot 100$
	des Wassers	der Chromsulfat-Lösung Violett $s = 1,1619$	Grün $s = 1,1486$	
10°	475,0	1373,4	931,0	67,78
20	365,6	1027,4	696,0	67,74
30	293,0	792,1	544,3	68,70
40	240,7	626,0	442,7	70,71
50	202,8	502,0	376,9	75,08

Die Umwandlung der violetten in die grüne Modification war von einer Verringerung des specifischen Gewichtes begleitet; dadurch dürfte sich aber doch wohl nur theilweise die so bedeutende Abnahme der Zähigkeit erklären lassen.

Die letzte Columnne zeigt wieder deutlich, in wie verschiedener Weise die Reibung sonst so ähnlicher Salze von der Temperatur beeinflusst wird. (Dasselbe ergab sich z. B. aus der Tabelle S. 31 für K Cl und Na Cl.)

Um die Abhängigkeit der Reibung von anderen einwirkenden Umständen, etwa von der Masse und gegenseitigen Entfernung der Molecüle kennen zu lernen, wird man sich daher zunächst von dem Einfluß der Temperatur frei zu machen haben; dazu ist aber offenbar das Studium der Salzlösungen wenig geeignet, weil wir es bei ihnen mit sehr verwickelten Verhältnissen zu thun haben.

Zeigt aber schon die Reibung der Salzlösungen viele Gesetzmäßigkeiten, so sind für die Theorie der Flüssig-

keitsreibung wichtige Resultate um so eher von einem gründlichen Studium homogener Liquida zu erwarten. Vielleicht empfehlen sich dazu gleichconstituirte Verbindungen mehr als homologe und isomere Flüssigkeiten. So besitzen z. B. Chlor-, Brom- und Jodäthyl nicht nur gleiche Constitution, sondern auch nahezu gleiches Molecularvolumen (gleiche gegenseitige Entfernung der Molecüle).

Oberflächliche Versuche mit Brom- und Jodäthyl ergaben für die Ausflußzeiten t' und die Reibungen k folgende Werthe:

	s	n	μ	Temp. 0°		Temp. 30°	
				k	t'	k	t'
Jodäthyl	1,946	231,68	156	638,2	275,5	474,8	205,0
Bromäthyl	1,400	234,19	109	439,2	187,5	347,2	148,2

(μ bezeichnet das Moleculargewicht,

s das specifische Gewicht,

n die Anzahl der Molecüle auf der Längeneinheit.)

Die Reibungen k des

Jodäthyls und Bromäthyls

verhalten sich

bei 0° wie 1,453 : 1

bei 30° wie 1,369 : 1

während 1,431 : 1

das Verhältniß ihrer Moleculargewichte ist. Hiernach wären die Reibungen bei gleicher Moleculargestalt und gleicher gegenseitiger Entfernung der Molecüle nahezu ihren Massen proportional.

Ich behalte mir vor, diese Untersuchungen fortzusetzen.

Bei Ausführung der beschriebenen Untersuchungen hat mein verehrter Lehrer Hr. Hofrath Prof. Dr. Wiedemann mir in freundlichster Weise Rath und Unterweisung zu Theil werden lassen; ich spreche demselben meinen aufrichtigsten innigsten Dank aus!

