

**4. Beitrag zur Kenntnis der Volumen-
und Dichtigkeitsänderungen von Flüssigkeiten
durch Absorption von Gasen¹⁾;
von E. Wenzel.**

Die Frage, wie sich Volumen und Dichtigkeit von Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen ändern, wurde erst eingehender im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts erörtert. Besonders sind hier zu erwähnen die Arbeiten von K. Ångström²⁾ und seines Schülers E. Almén³⁾, von denen ersterer auch den Begriff „Absorptions-Dilatations-Coefficient“ einführte. Er definierte ihn als die relative Volumenzunahme der Flüssigkeit durch Absorption der Volumeneinheit des Gases bei 0° C. und bei 760 mm Druck. Als Ergebnis fast all dieser Arbeiten fand man, dass die Volumenvermehrung der Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen proportional der absorbierten Gasmenge war. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass man bei diesen Versuchen, besonders wenn es sich um Gase mit grossen Absorptionscoefficienten handelte, nur verhältnismässig geringe Gasquantitäten absorbiren liess. Almén suchte nun auch noch für starke Absorption Werte für den Absorptions-Dilatations-Coefficienten zu erhalten, da er z. B. mit NH₃ nur bis ungefähr 0,15 Proc. und mit SO₂ bis ungefähr 0,32 Proc. der völligen Sättigung des Wassers gekommen war. Da aber seine bisher benutzte Methode der directen Beobachtung der Volumenänderungen hierfür nicht ausreichte, so berechnete er

1) Auszug aus der Bonner Dissertation.

2) K. Ångström, Öfvers. of Kongl. Vet. Akad. Förh. 1881; Wied. Ann. 15. p. 297. 1882; 33. p. 223. 1888.

3) E. Almén, Öfvers. of Kongl. Vet. Akad. Förh. 1898; Beibl. 24. p. 753. 1900.

aus dem specifischen Gewichte einer Lösung von NH_3 in Wasser und dem durch Titration erhaltenen Ammoniakgehalte den Absorptions-Dilatations-Coefficienten. Auf diese Weise fand er nun, dass das Gesetz von der Proportionalität der Volumenänderung zu der absorbirten Gasmenge wenigstens für NH_3 keine strenge Gültigkeit mehr habe. Dieses Verfahren ist jedoch keineswegs zu empfehlen. Einerseits sind für die kleinen Volumenänderungen, auf die es hier ankommt, die feinsten Methoden zur Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht empfindlich genug, andererseits wird man wohl auch durch Titration die in einer Flüssigkeit enthaltene Gasmenge nicht mit derselben Genauigkeit bestimmen können, als die directe Beobachtung des jedesmal in die Flüssigkeit einzuleitenden Gases es gestattet. Deshalb wäre es wohl von Interesse, durch successives Einleiten von Gas, womöglich bis zur völligen Sättigung der Flüssigkeit, durch directe Beobachtung der Volumenvermehrung die Beziehung zwischen der Grösse des Absorptions-Dilatations-Coefficienten und dem Sättigungsgrade der Flüssigkeit mit dem betreffenden Gase festzustellen. Ich habe diese Beziehung nun experimentell untersucht, und zwar habe ich als absorbirende Flüssigkeit Wasser und als Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Ammoniak genommen.

Der von mir benutzte, ganz aus Glas gefertigte Apparat war folgendermaassen construiert:

Das eigentliche Dilatometer besteht aus einem kugelförmigen Gefässe *G*, an welchem sich drei Oeffnungen *A*, *B*, *C* befinden. Die obere Oeffnung *A*, welche zum Füllen des Gefässes mit der bestimmten Flüssigkeit dient, kann man durch einen eingeschliffenen Stöpsel luftdicht verschliessen. In *B* ist mittelst einer kurzen ziemlich engen Röhre eine andere U-förmige Röhre angeblasen, welche letztere bei *H* eine Erweiterung hat. An das noch freie Ende dieser Röhre setzt sich eine Capillare *K* an, die in Millimeter eingetheilt ist. Am Ende dieser Capillare ist noch ein kleines Gefäss *M* angeblasen, mittelst dessen man bequem *H* und ein kleines Stück von *K* mit Quecksilber füllen kann. Von der Oeffnung bei *C* geht eine kurze Capillare nach unten, die bei *J* zwei 1 mm voneinander entfernte Kreismarken trägt. *D* und *E*

sind zwei doppelt durchbohrte Hähne, zwischen denen sich die Capillare zu einem kugelförmigen Gefässe F' erweitert. An die über den Hahn E noch etwas hinausgehende Röhre wird ein Schlauch befestigt. Derselbe geht zu einem Gefässe mit Quecksilber, vermittelt dessen man dann durch Heben das in F' befindliche Gas in das Gefäss G drücken kann. In der geraden Durchbohrung des leicht eingefetteten Hahnes D befindet sich Quecksilber, welches auch noch die darüber liegende Capillare ausfüllt. Dies hat den Zweck, dass die in G befindliche Flüssigkeit mit dem Hahn D nicht in Berührung kommen kann, da sonst leicht durch das Drehen des Hahnes etwas von der Flüssigkeit mitgerissen wird. Die beiden Kreismarken dienen zur genauen Einstellung des Quecksilbers (vgl. Fig. 1).

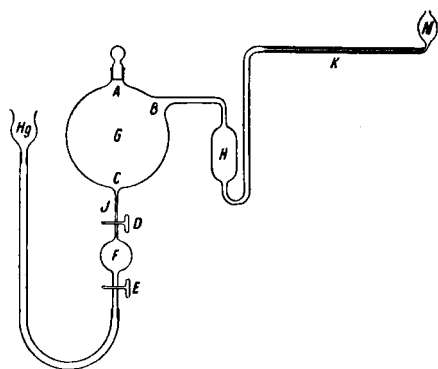


Fig. 1.

Die Füllung des Apparates geschieht in folgender Weise:

Der Apparat wird zuerst gründlich gereinigt und dann unter der Luftpumpe gut ausgetrocknet. Hierauf wird die gerade Durchbohrung des Hahnes D und die kurze Capillare bis zu dem oberen Kreisstriche und ebenfalls H bis zur Capillare K mit Quecksilber gefüllt. Nun wird der Dampf des schon längere Zeit stark kochenden destillirten Wassers durch das Dilatometergefäss G geleitet, dies letztere schnell mit dem noch kochenden Wasser gefüllt, der Stöpsel aufgesetzt und zur grösseren Vorsicht noch versiegelt. Um die Messungen bei constanter Temperatur vorzunehmen, wird der Apparat nun in ein mit schmelzendem Eis angefülltes Gefäss gestellt, durch dessen trichterförmige Oeffnung das Schmelz-

wasser abfliessen kann. Die Capillare allein, an der man die Messungen vornehmen muss, wird nicht mit Eis umgeben. Der Apparat bleibt nun je nach der Grösse des Dilatometers 1—4 Stunden im Eis stehen, damit die Versuchsflüssigkeit constante Temperatur erreiche. Alsdann wird der Stand des Quecksilberfadens in der Capillare abgelesen. Der Apparat wird nun an ein Gestell gehängt, mit dem Quecksilberschlauch verbunden und dann das Gas je nach seinem specifischen Gewichte durch den unteren oder oberen Hahn längere Zeit durch *F* durchgehen gelassen, wobei man dann das austretende Gas durch geeignete Reagentien auf seine Reinheit prüft. Ist dies geschehen, so schliesst man den Hahn, wo das Gas eintritt, und gleich darauf auch den anderen, sodass das in *F* befindliche Gas unter dem gerade herrschenden Atmosphärendruck steht. Man liest nun an einem Thermometer, dessen Quecksilberbehälter direct an die Kugel *F* stösst, die Temperatur ab, was bis auf $\frac{1}{10}^{\circ}$ C. leicht geschehen konnte, und ebenso den Stand des Barometers. Hierauf leitet man durch Heben des Quecksilberbehälters, nachdem die Hähne richtig eingestellt sind, das Gas in *G* ein. Hierbei wird das in *D* und der darüber befindlichen Capillare stehende Quecksilber heraufgedrängt, welches sich nun über die Oeffnung *C* lagert und ein Gasbläschen nach dem anderen durchlässt. Ist alles Gas eingefüllt, so bringt man das bei *C* befindliche Quecksilber mittels des zum Einfüllen des Gases benutzten wieder in seine vorherige Stellung zurück und schliesst den Hahn *D*. Sobald das Gas absorbirt ist, was man noch durch Schütteln beschleunigen kann, bringt man den Apparat in das Gefäss mit Eis und liest nun die jetzige Stellung des Quecksilberfadens in der Capillare *K* ab. Die Differenz zwischen dieser Stellung und derjenigen vor der Absorption giebt direct die entstandene Volumenänderung an.

Bei meinen Untersuchungen habe ich vier Apparate von der vorhin beschriebenen Gestalt benutzt. Ihre Dimensionen, die ich durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt habe, und den bei ihrer Verwendung erreichbaren Genauigkeitsgrad bei der Bestimmung der einzelnen Quantitäten theile ich nachstehend mit.

Bei dem Apparate I für Wasserstoff und Sauerstoff be-

trug das Volumen des Dilatometers etwa 64 ccm. Die Länge der Capillare betrug 20 cm und ihr Inhalt von Millimeter zu Millimeter 0,2365 cmm. Das Volumen zwischen den beiden Hähnen war 132,86 cmm. Die Volumenzunahme liess sich mit einer Genauigkeit von etwa 0,02 cmm entscheiden. Das jedesmal einzuführende Gasvolumen war so gewählt, dass die Absorption in zwei Tagen immer beendet war.

Bei dem Apparate II für Kohlensäure betrug das Volumen des Dilatometergefässes etwa 45 ccm. Der Zwischenraum zwischen den beiden Hähnen hatte ein Volumen von 4990,4 cmm. Der Inhalt der Capillare von Teilstrich zu Teilstrich betrug 0,2457 cmm und ihre Länge 30 cm. Die Volumenzunahme liess sich mit einer Genauigkeit von 0,02 cmm bestimmen. Der Fehler bei der Bestimmung des Gasvolumens betrug etwa 2 cmm. Die Absorption war in 1—2 Tagen zu Ende.

Der Apparat III für Schwefeldioxyd hatte ein Volumen von etwa 8,6 ccm, und der Inhalt zwischen den beiden Hähnen betrug 8812,4 ccm. Das Volumen der Capillare von Millimeter zu Millimeter war 0,3896 cmm und ihre Länge 30 cm. Die Volumenzunahme liess sich mit einer Genauigkeit von etwa 0,04 cmm entscheiden. Der Fehler bei der Bestimmung des Gasvolumens betrug etwa 5 cmm. Die Absorption dauerte höchstens einen Tag.

Bei dem Apparate IV für Ammoniak betrug das Volumen des Dilatometergefässes etwa 3,1 ccm. Das Volumen zwischen den beiden Hähnen war 100977 cmm; der Inhalt der Capillare von Teilstrich zu Teilstrich betrug 0,3896 cmm und ihre Länge 30 cm. Die Volumenzunahme liess sich mit einer Genauigkeit von etwa 0,04 cmm bestimmen. Der Fehler bei der Bestimmung des Gasvolumens dürfte nicht mehr als 35 cmm betragen haben. Die Absorption dauerte zuerst etwa 2 Stunden, später länger, bis zu einem halben Tage.

Es ist noch zu bemerken, dass bei den Versuchen mit Kohlensäure, Schwefeldioxyd und Ammoniak die Capillare *K* nicht ausreichte und deshalb verschiedentlich Quecksilber herausgenommen werden musste. So musste bei den Versuchen mit Kohlensäure nach der vierten Absorption, mit Schwefeldioxyd nach je zwei Versuchen und mit Ammoniak nach jedem Versuche Quecksilber herausgenommen werden.

Eine besondere Schwierigkeit bestand noch darin, die Gase absolut rein zu erhalten, was besonders bei Schwefeldioxyd und Ammoniak der Fall war. Musste doch Schwefeldioxyd bis etwa auf $\frac{1}{100}$ Proc. und Ammoniak sogar bis etwa auf $\frac{1}{1000}$ Proc. rein sein, da bei den grossen einzuführenden Gasquantitäten jede noch so geringe Verunreinigung sich bemerkbar machte.

Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd erhielt ich nach mehreren Versuchen genügend rein, während mir dies bei Schwefeldioxyd und Ammoniak erst durch Verflüssigung derselben gelang. Das zur Condensation von NH_3 gebrauchte Fläschchen stellt Fig. 2 dar. Dasselbe war aus dickwandigem Glase, das durch einen Hahn verschlossen werden konnte. Damit derselbe nicht herausgedrückt werden konnte, da im Innern des Fläschchens nachher bei gewöhnlicher Temperatur ein Druck von mehreren Atmosphären herrschte, wurde der Hahn mittels dünner Kupferdrähte verschnürt, jedoch so, dass man denselben noch bequem drehen konnte. Das Fläschchen besass ausserdem noch ein an einer Stelle ausgezogenes Ansatzrohr, durch welches eine dünne Capillare bis auf den Boden reichte. Am freien Ende der Ansatzröhre war ein kurzer Gummischlauch befestigt, der sich noch leicht an den oberen dickeren Teil der Capillare legte. Er schloss so die äussere Luft vollständig ab, gestattete jedoch dem überschüssigen Gase, das durch die Capillare einströmte, aus dem Gefässe auszutreten. War das Fläschchen gefüllt, so wurde noch während des Einströmens des Gases die Ansatzröhre an der engeren Stelle zugeschmolzen.



Fig. 2.

Ich teile nachstehend die gewonnenen Resultate mit.

Wasserstoff, durch Wasser absorbirt. (Apparat I.)

Das Gas wurde in einem Kipp'schen Apparate durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf granulirtes Zink dargestellt. Zum Reinigen wurde es durch destillirtes Wasser und eine Lösung von Kaliumpermanganat geleitet und schliesslich durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Die nachstehende Tabelle giebt die Resultate.

Die erste Columnne teilt das jedesmal eingeführte Gasvolumen (g) bei 0° C. und 760 mm Druck in Cubikmillimetern mit. Die zweite Columnne das Gesamtvolumen (G) des eingeführten Gases. Die dritte Columnne enthält den ungefähren Sättigungsgrad des Wassers mit dem betreffenden Gase in Procenten ausgedrückt. Die vierte Columnne teilt die jedesmalige Volumenzunahme (Δv) in Cubikmillimetern mit; die fünfte die gesamte Volumenzunahme ($\Sigma \Delta v$) in Cubikmillimetern. Die sechste und siebente Columnne enthalten den Wert des Absorptions-Dilatations-Coefficienten, das eine Mal (wie bei Almén) als das Verhältnis zwischen der Summe sämtlicher Volumenvergrößerungen zur Summe der eingeführten Gas-mengen

$$\left(\delta = \frac{\Sigma \Delta v}{G} \right),$$

das andere Mal (wie bei K. Ångström) als das Verhältnis zwischen der von jeder einzelnen eingeführten Gasmenge verursachten jeweiligen Volumenzunahme und dem Volumen dieser Gasmenge

$$\left(d = \frac{\Delta v}{g} \right).$$

Tabelle 1.

g	G	Proc.	Δv	$\Sigma \Delta v$	$\delta = \frac{\Sigma \Delta v}{G}$	$d = \frac{\Delta v}{g}$
124	124	9	0,1419	0,1419	0,001144	0,001144
250	374	28	0,2838	0,4257	0,001138	0,001135
253	627	47	0,2956	0,7213	0,001154	0,001168
251	878	65	0,2838	1,0051	0,001144	0,001130
249	1127	84	0,2838	1,2889	0,001143	0,001139
125	1252	93	0,1419	1,4308	0,001142	0,001135

Sauerstoff, durch Wasser absorbirt. (Apparat I.)

Das Gas wurde durch Erhitzen von Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Es wurde in einem Gasometer über Wasser aufgefangen und dann vor dem Gebrauche durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Die Bezeichnungen in der Tabelle sind dieselben.

Tabelle 2.

g	G	Proc.	Δv	$\Sigma \Delta v$	$\delta = \frac{\Sigma \Delta v}{G}$	$d = \frac{\Delta v}{g}$
250	250	9	0,2838	0,2838	0,001 184	0,001 184
374	624	23	0,4257	0,7094	0,001 186	0,001 138
373	997	38	0,4020	1,1115	0,001 114	0,001 077
386	1383	52	0,4493	1,5608	0,001 128	0,001 164
381	1764	67	0,4257	1,9865	0,001 125	0,001 117
385	2149	82	0,4493	2,4358	0,001 133	0,001 167
378	2527	96	0,4257	2,8615	0,001 132	0,001 126

Kohlensäure, durch Wasser absorbirt. (Apparat II.)

Das Gas wurde dargestellt durch Auftropfen von concentrirter Schwefelsäure auf eine concentrirte Lösung von doppelt kohlensaurem Natron. Getrocknet wurde es durch concentrirte Schwefelsäure.

Tabelle 3.

g	G	Proc.	Δv	$\Sigma \Delta v$	$\delta = \frac{\Sigma \Delta v}{G}$	$d = \frac{\Delta v}{g}$
9480	9480	11	14,4472	14,4472	0,001 523	0,001 523
9425	18905	28	14,1277	28,5749	0,001 511	0,001 499
9380	28285	35	14,1277	42,7026	0,001 511	0,001 506
9395	37680	47	14,0540	56,7567	0,001 509	0,001 496
9535	47215	59	14,4226	71,1791	0,001 506	0,001 512
9710	56925	71	14,5700	85,7491	0,001 507	0,001 500
9760	66680	83	14,5209	100,2700	0,001 506	0,001 488
4865	71545	89	7,6413	107,9113	0,001 504	0,001 570
4835	76380	95	7,6904	115,6017	0,001 513	0,001 590

Schwefeldioxyd, durch Wasser absorbirt. (Apparat III.)

Das Gas wurde dargestellt durch Auftropfen von concentrirter Schwefelsäure auf reines Natriumbisulfit; getrocknet wurde es durch concentrirte Schwefelsäure. Um es vollständig zu reinigen, wurde es vermittelst Eis und Kochsalz verflüssigt. Die atmosphärische Verunreinigung des Gases wird etwa $\frac{1}{80}$ Proc. betragen haben, was jedoch auf die Werte des

Absorptions-Dilatations-Coefficienten keinen merklichen Einfluss ausüben dürfte. Das Fläschchen, in dem sich das verflüssigte Schwefeldioxyd befand, wurde mittels eines kurzen dickwandigen Schlauches mit dem unteren Hahne des Apparates verbunden und dann das Gas durchströmen gelassen.

Tabelle 4.

g	G	Proc.	Δv	$\Sigma \Delta v$	$\delta = \frac{\Sigma \Delta v}{G}$	$d = \frac{\Delta v}{g}$
33610	33610	5	34,8692	34,8692	0,001037	0,001037
33710	67320	10	93,7781	74,6473	0,001108	0,001180
33600	100920	15	42,6611	117,3085	0,001162	0,001269
33370	134230	20	43,0118	160,3203	0,001193	0,001288
34130	168420	25	45,1157	205,4360	0,001219	0,001321
33730	202150	30	43,4404	248,8764	0,001231	0,001288
33500	235650	35	43,9469	292,8233	0,001242	0,001311
32820	268470	40	43,6352	336,4585	0,001253	0,001329
33125	301595	45	44,2586	380,7171	0,001262	0,001336
33370	334965	50	44,6482	425,3653	0,001269	0,001338
32875	367840	55	44,3754	469,7407	0,001277	0,001349
32965	400805	60	44,7260	514,4667	0,001283	0,001356
33925	434730	65	46,1676	560,6343	0,001289	0,001360
33645	468375	70	45,9728	606,6071	0,001295	0,001366
34055	502430	75	46,8689	653,4760	0,001300	0,001376

Ammoniak, durch Wasser absorbirt. (Apparat IV.)

Das Gas wurde durch gelindes Erhitzen einer dickflüssigen Mischung von zwei Teilen Chlorammonium und einem Teil Calciumhydroxyd dargestellt. Getrocknet wurde es mittels Calciumoxyds, das sich in einer etwa 1 m langen Röhre befand. Zur besseren Reinigung wurde es in der schon vorher beschriebenen Weise mittels fester Kohlensäure verflüssigt. Die atmosphärische Verunreinigung dürfte etwa $\frac{1}{800}$ Proc. betragen haben. Ehe ich das Gas durch den Apparat strömen liess, füllte ich vorher noch F und einen am oberen Hahne befestigten kurzen Gummischlauch ganz mit Quecksilber an. Dasselbe liess ich dann, nachdem ich diesen Gummischlauch mit dem Fläschchen, das das flüssige Ammoniak enthielt, fest

verbunden hatte, von dem durch geringes Oeffnen des Hahnes am Fläschchen sich entwickelnden Ammoniakgase verdrängen. Ich war so sicher, dass alle Luft aus *F* verdrängt war.

Tabelle 5.

<i>g</i>	<i>G</i>	Proc.	Δv	$\Sigma \Delta v$	$\delta = \frac{\Sigma \Delta v}{G}$	$d = \frac{\Delta v}{g}$
95050	95050	3	96,8545	96,8545	0,0010190	0,0010190
95015	190065	6	96,2701	193,1246	0,0010160	0,0010432
95075	285140	9	95,4520	288,5766	0,0010120	0,0010039
94370	379510	12	94,2053	382,7819	0,0010086	0,0009982
93415	472925	15	92,9975	475,7794	0,0010060	0,0009955
92875	565800	18	92,0235	567,8029	0,0010035	0,0009908
95715	661515	21	94,6728	662,4757	0,0010014	0,0009891
95425	756940	24	93,7767	756,2524	0,0009990	0,0009827
94535	851475	27	92,4910	848,7434	0,0009967	0,0009783
93950	945425	30	91,5949	940,3383	0,0009946	0,0009749
94350	1039775	33	91,8677	1032,2060	0,0009927	0,0009736
95545	1185320	36	92,8027	1125,0087	0,0009909	0,0009712
95445	1230765	39	92,6858	1217,6945	0,0009893	0,0009710
93665	1324430	42	90,8547	1308,5492	0,0009880	0,0009699
94940	1419370	45	91,9454	1400,4946	0,0009867	0,0009684
94770	1514140	48	91,6339	1492,1285	0,0009854	0,0009669
95205	1609345	51	91,9066	1584,0341	0,0009842	0,0009653
94875	1704220	54	91,4780	1675,5121	0,0009831	0,0009641

Um nun noch zu untersuchen, welche Dichte die vom Wasser absorbirten Gase nach der Absorption besitzen, habe ich in der folgenden Tabelle ihre specifischen Gewichte aus den in den vorhergehenden Tabellen gefundenen Werten für die Absorptions-Dilatations-Coefficienten δ berechnet. Die erste Columne der Tabelle enthält den ungefähren Sättigungsgrad des Wassers mit dem betreffenden Gase in Procenten ausgedrückt und zwar von je 10 zu 10 Proc. In jeder folgenden Columne stehen die betreffenden Werte der specifischen Gewichte für ein bestimmtes Gas. Die letzte Reihe enthält dann noch die aus den „Phys.-Chem. Tabellen von Landolt und Börnstein“ entnommenen Werte für die specifischen Gewichte der verflüssigten Gase.

Tabelle 6.

Proc.	SO ₂	CO ₂	O	NH ₃	H
10	2,5825	1,2904	1,2604	0,7526	0,0782
20	2,3985	1,3007	1,2582	0,7606	—
30	2,3245	1,3024	—	0,7658	0,0786
40	2,2836	—	1,2831	0,7699	—
50	2,2548	1,3050	1,2671	0,7739	0,0776
60	2,2302	1,3041	—	—	0,0782
70	2,2096	1,3050	1,2705	—	—
80	—	1,3067	1,2615	—	0,0783
90	—	1,3033	—	—	0,0784
95	—	1,2990	1,2626	—	—
flüssig 0°	1,4336	0,9471	bei -129,5° 0,7555	0,6364	bei 275 Atm. 0,025

Sehen wir nun zu, wie sich die Resultate meiner Versuche zu dem für die Volumenänderungen angegebenen Gesetze verhalten.

Wir finden, dass die Werte der Absorptions-Dilatations-Coefficienten δ und d von Wasserstoff und Sauerstoff nur wenig hin und her schwanken. Bei Kohlendioxyd nehmen die δ und d anfangs ab, bleiben dann constant, um dann schliesslich wieder bei ungefähr 90 Proc. anzusteigen. Bei Schwefeldioxyd wachsen die δ -Werte ganz stetig, während die d bis 25 Proc. eine Zunahme, dann eine Abnahme erleiden, bei 40 Proc. wieder ihren Wert bei 25 Proc. erreichen und dann stetig steigen. In der Tab. 5 für Ammoniak fallen sowohl die δ wie die d ganz stetig. Diese Aenderungen und ihr gegenseitiges Verhalten zeigt ganz deutlich die graphische Darstellung der δ -Werte, wenn man als Abscissen die Sättigungsgrade des Wassers mit dem betreffenden Gase in Procenten ausgedrückt nimmt und als Ordinaten die Werte der δ (vgl. Fig. 3).

Wir finden also, dass für wenig absorbirbare Gase das Gesetz von der Proportionalität der Volumenzunahme gegenüber der absorbirten Gasmenge volle Gültigkeit besitzt; dies Gesetz gilt jedoch nicht mehr für stärker absorbirbare Gase.

Betrachten wir nun die Werte für die specifischen Gewichte der im Wasser gelösten Gase und vergleichen sie mit denjenigen der verflüssigten Gase, so finden wir die auffallende Thatsache, dass die im Wasser gelösten Gase ein grösseres specifisches Gewicht besitzen als die verflüssigten Gase selbst.

Und es handelt sich hier nicht um kleine Unterschiede, sondern dieselben sind fast bei allen ganz beträchtlich. Es müssen daher ungeheure Kräfte sein, mit denen sich die einzelnen Moleculé anziehen. Berechnet man dieselben nach den Be-

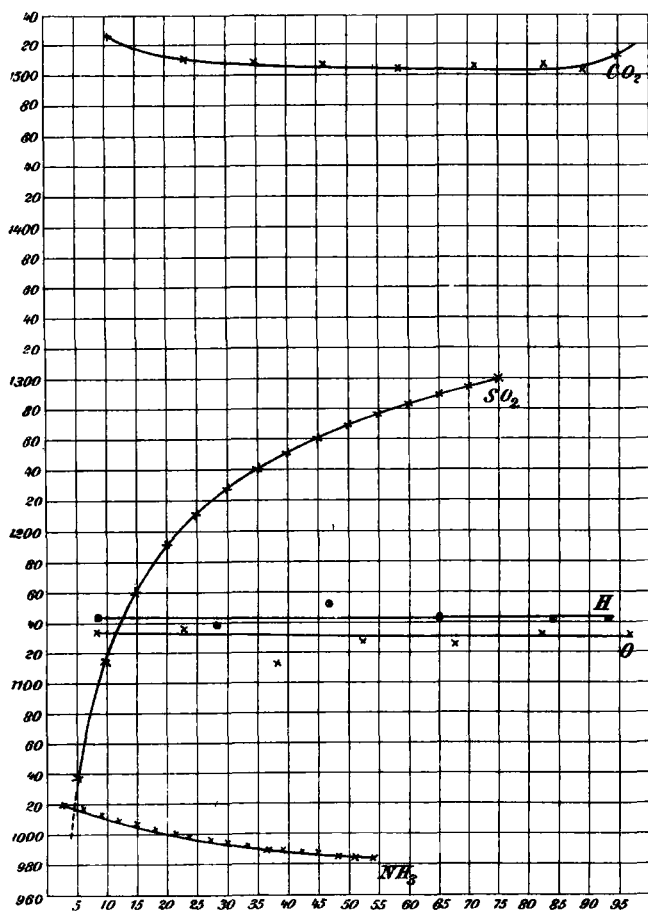


Fig. 3.

stimmungen von Natterer, so findet man, dass diese Kräfte 2500—3000 Atm. betragen.

Was eine theoretische Erörterung der Volumenänderungen von Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen betrifft, so ist eine solche mit grossen Schwierigkeiten verbunden, und bis jetzt ist es noch nicht gelungen, ein allgemein gültiges Gesetz

hierfür aufzustellen. Betrachtet man die Absorptions-Dilations-Coefficienten verschiedener Gase bei der Absorption in verschiedenen Flüssigkeiten, so findet man, dass diese Grösse sowohl abhängt von der Natur des Gases als auch der der Flüssigkeit. Auch sieht man, dass die Volumenänderungen nicht bei allen Gasen analog verlaufen, sondern einmal sind sie constant, und ein anderes Mal nehmen sie zu oder ab. Man hätte eigentlich erwarten müssen, dass, wenn die Volumenänderungen auf einer rein physikalischen Eigenschaft der Gase beruhen, diese Aenderungen bei zunehmender Concentration sich vergrössern würden. Den Vorgang bei der Absorption kann man sich nämlich so denken, dass ein jedes Flüssigkeitsmolecul sich mit einer Hülle von verdichteten Gasmoleculen umgiebt, die mit zunehmender Concentration immer dicker wird. Nun müssten infolge der gegenseitigen Anziehung die Gasmoleculé, welche direct das Flüssigkeitsmolecul umgeben, grössere Dichte besitzen als die nächstfolgenden, und diese wieder grössere als die ihnen benachbarten etc., sodass schliesslich in einer gewissen Entfernung die Anziehungskraft nicht mehr ausreicht, um die Gasmoleculé zu verdichten, das Gas also nicht mehr absorhirt wird. In dieser Weise würde sich also Schwefeldioxyd bei der Absorption in Wasser verhalten, bei welchem eine stetige Zunahme der Volumenänderungen stattfindet. Bei den anderen bisher untersuchten Gasen ist dies jedoch nicht der Fall, wo man für Ammoniak sogar eine stetige Abnahme der δ -Werte findet. Es müssen also noch Kräfte ganz verwickelter Art hier mitwirken, welche wahrscheinlich nicht nur auf den physikalischen Eigenschaften der Gase, sondern auch auf ihrer chemischen Natur beruhen.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt; mit Freuden benutze ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle dem Leiter des Institutes, Herrn Prof. Dr. H. Kayser, sowie Herrn Privatdocent Dr. A. Hagenbach meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die gütige Hülfe, die sie mir immer während meiner Arbeit gewährt haben.

Bonn, Physikal. Institut, August 1901.

(Eingegangen 5. August 1901.)