

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XVI. Jahrgang 1886.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1887.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 3. Juli 1886.

Herr E. Lommel bespricht und legt vor:

a) Eine Arbeit des Herrn Dr. Andreas Miller, Rektor der k. Realschule dahier:

„Der primäre und sekundäre longitudinale Elasticitätsmodul und die thermische Konstante des letzteren.“

Dieselbe wird in den Denkschriften veröffentlicht.

b) Eine Arbeit des Herrn Prof. Dr. Ferdinand Braun in Tübingen:

„Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volum- und Energieänderungen.“

I. Ueber den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit.

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

fester Körper, desgleichen mit geringfügigen Abänderungen für die zweier nicht in jedem Verhältniss mischbarer Flüssigkeiten in einander. Zur Vereinfachung des Ausdruckes soll immer nur von einem Salz und seiner gesättigten Lösung gesprochen werden.

2. Die Maasseinheiten seien durchweg: G, C, S, °C, Grammcallee (cal). Es sei p der Druck, t die Temperatur, V das Volum, E die innere Energie von Salz und Lösung, dQ die bei unendlich kleiner Aenderung von p und t dem Gemische zugeführte Wärmemenge, I das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit, so ist

$$I dQ = p dV + dE = \left(p \frac{\partial V}{\partial p} + \frac{\partial E}{\partial p} \right) dp + \left(p \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial t} \right) dt.$$

Da dQ/T ein vollständiges Differential sein muss, so folgt daraus

$$(1) \dots p \frac{\partial V}{\partial p} + \frac{\partial E}{\partial p} + T \frac{\partial V}{\partial t} = 0.$$

Es sei nun

r die Masse der gesättigten Lösung } [G]
 ϱ „ „ des Salzes }
 v das specifische Volum der ges. Lösung } [G⁻¹C³]
 φ „ „ „ des Salzes }
 p der Druck, bei welchem alle Grössen gemessen sind [GC⁻¹S⁻²]
 m der kubische Compressionscoefficient der Lösung } [GC⁻¹S⁻²]
 μ „ „ „ des Salzes }
 a der thermische Ausdehnungscoefficient der Lösung }
 α „ „ „ des Salzes }
 u die innere Energie der Masseneinheit der Lösung } [C³S⁻¹]
 $\tilde{\omega}$ „ „ „ „ des Salzes }
 I das Arbeitsäquivalent d. Wärmeeinheit = 41,6 · 10⁶ [GC³S⁻²/cal].

Denkt man sich Salz und Lösung, zunächst von einander getrennt, der gleichen Druckänderung unterworfen, so werden die Volumina beider geändert. Werden sie nun mit einander

in Berührung gebracht, so möge von Neuem Salz aufgelöst werden, bis die Lösung wieder gesättigt ist.

Dabei tritt eine weitere Volumänderung (während Druck und Temperatur constant sind) ein. Es besteht sonach die ganze Volumänderung aus drei Theilen: der Volumänderung 1) der gesättigten Lösung; 2) des Salzes, beide von einander getrennt gedacht; 3) der beim Auflösen als Folge molecularer Kräfte eintretenden Contraction oder Dilatation.

Die Grösse v ändert sich dabei 1) direct durch den Druck, während der Salzgehalt constant gedacht ist; 2) indirect mit dem Druck dadurch, dass der Salzgehalt sich ändert. Wird der Procentgehalt der Lösung an Salz mit g bezeichnet, so soll geschrieben werden

$$\frac{dv}{dp} = \frac{\partial v}{\partial p} + \frac{\partial v}{\partial g} \cdot \frac{\partial g}{\partial p}$$

so dass $\partial v/\partial p$ sich nur auf den ersten Theil der Aenderung bezieht. Im gleichen Sinne soll $\partial v/\partial t$, $\partial u/\partial p$ und $\partial u/\partial t$ verstanden sein.

Daher lässt sich schreiben

$$\frac{\partial V}{\partial p} = r \frac{\partial v}{\partial p} + e \frac{\partial \varphi}{\partial p} - \nu \cdot s \varphi r \dots (a)$$

Darin bedeutet

s die Masse Salz, welche sich bei constanter Temperatur in 1 gr unter dem Druck p gesättigter Lösung weiter löst durch die Druckzunahme 1. Positives s bedeutet Zunahme der Löslichkeit mit wachsendem Druck.

$\nu s \varphi$ bedeutet die Volumänderung in Cubikcentimetern, welche das Gemisch von Salz und nahezu gesättigter Lösung erleidet, wenn die Salzmenge s in Lösung übergeht und dadurch die Lösung gesättigt wird. Positives ν bedeutet Contraction; ν ist eine reine Zahl. —

Ebenso wird

$$\frac{\partial V}{\partial t} = r \frac{\partial v}{\partial t} + e \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \nu \cdot \eta \varphi r \dots (b)$$

η bedeutet die Masse Salz, welche sich bei constantem Druck p in 1 gr bei der Temperatur t gesättigter Lösung weiter löst durch die Temperatursteigerung von 1°C . Positives η bedeutet Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur. [$\eta = 1/^\circ \text{C}$]

Was die innere Energie betrifft, so ist dieselbe beim Druck p $E = u r + \tilde{w} q$

$$\begin{aligned} \text{„ „ „ } p + dp \quad E + \frac{\partial E}{\partial p} dp &= \left(u + \frac{\partial u}{\partial p} dp + \frac{\partial u}{\partial g} dg \right) \\ &\quad (r + dq) + \left(\tilde{w} + \frac{\partial \tilde{w}}{\partial p} dp \right) (q - dq). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Daher} \quad \frac{\partial E}{\partial p} &= r \frac{\partial u}{\partial p} + q \frac{\partial \tilde{w}}{\partial p} + (u - \tilde{w}) \frac{\partial q}{\partial p} + r \frac{\partial u}{\partial g} \frac{\partial g}{\partial p} \\ \text{Ebenso würde} \quad \frac{\partial E}{\partial t} &= r \frac{\partial u}{\partial t} + q \frac{\partial \tilde{w}}{\partial t} + (u - \tilde{w}) \frac{\partial q}{\partial t} + r \frac{\partial u}{\partial g} \frac{\partial g}{\partial t} \end{aligned} \quad \dots (c)$$

$$\text{Schreibt man} \quad \frac{\partial g}{\partial p} = K \cdot \epsilon; \quad \frac{\partial g}{\partial t} = K \cdot \eta$$

$$u - \tilde{w} - K \frac{\partial u}{\partial g} = I \lambda$$

und, wie oben definiert

$$(d) \dots \begin{cases} \frac{\partial q}{\partial p} = -\epsilon r = -\frac{\partial r}{\partial p} \\ \frac{\partial q}{\partial t} = -\eta r = -\frac{\partial r}{\partial t} \end{cases}$$

so bedeutet λ die Wärmemenge, welche gebunden wird, wenn 1 gr Salz von nahezu gesättigter Lösung aufgenommen und dieselbe dadurch in gesättigte übergeführt wird. Die äussere Arbeit ist dabei vernachlässigt. Positives λ bedeutet Wärmeentwicklung beim Auflösen. $\lambda = [\text{cal G}^{-1}]$

Setzt man (a), (b) und (c) in Gl. (1) ein und beachtet, dass nach Gl. (1)

$$\begin{aligned} p \frac{\partial v}{\partial p} + \frac{\partial u}{\partial p} + T \frac{\partial v}{\partial t} &= 0 \\ p \frac{\partial \varphi}{\partial p} + \frac{\partial \tilde{w}}{\partial p} + T \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= 0 \end{aligned}$$

ist, so folgt:

$$-p \nu \varepsilon \varphi - I \lambda \varepsilon - T \nu \eta \varphi = 0$$

d. h.

$$(I) \dots \varepsilon (I \lambda + p \nu \varphi) = -T \nu \eta \varphi$$

Hierin stellt $(\lambda + \frac{1}{I} p \nu \varphi) = \mathcal{A}$ die ganze latente Lösungswärme dar (mit Einschluss der äusseren Arbeit), wie sie beim Drucke p direkt beobachtet wird.

Betrachtet man nur Stoffe, deren Löslichkeit mit steigen-der Temperatur zunimmt (η positiv), so werden:

a) Stoffe, welche sich unter Wärmeverbrauch in ihrer nahezu gesättigten Lösung auflösen und dabei Contraction bewirken, durch gesteigerten Druck sich stärker lösen;

b) Stoffe, bei welchen entweder das Vorzeichen der obigen Wärmetönung, oder dasjenige der Volumänderung beim Lösen das entgegengesetzte ist, durch Drucksteigerung theilweise ausfallen.

3. Ein Zusammenhang zwischen ε und η ergibt sich noch auf anderem Wege. Es genügt, die Gl. (a) nach t , die Gl. (b) nach p zu differentiiiren, so folgt mit Rücksicht auf (d)

$$(II) \dots \varepsilon \left\{ (a\nu - \alpha\varphi) + \frac{\partial(\nu\varphi)}{\partial t} \right\} = -\eta \left\{ (m\nu - \mu\varphi) - \frac{\partial(\nu\varphi)}{\partial p} \right\}$$

Man bestätigt ferner leicht die Relationen

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial \eta}{\partial p} \text{ und}$$

$$(III) \dots \varepsilon \frac{\partial \lambda}{\partial t} = \eta \frac{\partial \lambda}{\partial p}$$

4. Ich will nun die Gl. (I) anwenden auf einige Substanzen; ich wähle als erste Chlorammonium. Eine gesättigte Lösung desselben enthält 26,3 % Salz ¹⁾ bei 15° C.

a) λ . Nach Winkelmann ²⁾ ist die Wärmemenge $\mathcal{A}_s$,

1) Gerlach, Salzlösungen. Freiberg bei Engelhardt. 1859, p. 11.

2) Pogg. Ann. Bd. 149. 1873, p. 25.

welche nöthig ist, um 1 gr Salz bei 0° in Lösung vom Procentgehalt g überzuführen

$$A_s = 78,26 + 0,387 g - 0,0287 g^2$$

Winkelman versteht dabei unter „Procentgehalt g “ das Quantum Salz, welches auf 100 Theile Wasser kommt. Für eine bei 0° C gesättigte Lösung ist $g^{(1)}$ gleich 28,40. — Für das in Gl. (I) eingehende λ soll genommen werden (was der Wahrheit ziemlich nahe kommen wird), diejenige Wärmemenge, welche 1 gr. Salz erfordert, wenn es sich unter Atmosphärendruck in einer Lösung, welche 27 Theile Salz auf 100 Theile Wasser enthält, auflöst. Dann ist

$$\lambda = A_{28} \cdot 28 - A_{27} \cdot 27 = -34,4.$$

b. Andere Constanten betreffend, so setze ich

$$\varphi = 0,6525 \text{ (specifisches Gewicht} = 1,533 \text{ bei } 3^{\circ},9 \text{ C}^{\circ})$$

$$\eta = 0,0026^3)$$

$$T = 273$$

c. ν . Aus den, wenn nöthig, durch Interpolation erweiterten Zahlen von Gerlach für das specifische Gewicht der Lösungen bei 15° C (l. c. p. 10) und deren Ausdehnung durch die Wärme (p. 97), sowie der oben angenommenen Zahl für das spec. Gew. des festen Salzes berechne ich für den Fall, dass sich Chlorammonium bei 0° C in nahezu gesättigter Lösung auflöst

$$\nu_s = -0,356.$$

e. Nennt man $\bar{s}$ diejenige Salzmenge, welche sich in 1 gr gesättigter Lösung durch die Druckerhöhung von 1 Atmosphäre weiter löst und berücksichtigt, dass

1) Chemikerkalender von Biedermann, Berlin. Springer. 1883.

2) Joule u. Playfair (Gmelin-Kraut, Chemie, I. 2. p. 566).

3) Berechnet nach den Angaben in Biedermann, Chemikerkalender (die Zahlen scheinen aber aus nur zwei Bestimmungen bei 15° und 100° linear interpolirt zu sein).

1 Atm. = 1036. 981 [G C⁻¹ S⁻²] = 1,016. 10⁶ [G C⁻¹ S⁻²]
ist, so folgt für Chlorammonium:

$$\bar{\epsilon}. 41,6, 34,4 = -273. 0,356. 0,0026. 0,6525. 1,016$$

$$\bar{\epsilon} = -0,000125.$$

Gesättigte Salmiaklösung müsste durch Drucksteigerung theilweise ausgefüllt werden. (Bei 100 Atm. wurden aus jedem Gramme Lösung 12,5 mgr Salz abgeschieden.)

5. Chlornatrium.

a. λ . Aus den Interpolationsformeln von Winkelmann würde für den Eintritt von Kochsalz in nahezu gesättigte Lösung eine geringe Wärmeentwicklung folgen. Da mir dies wenig wahrscheinlich vorkam, habe ich λ direkt zu bestimmen versucht und mich überzeugt, dass ebenso, wie beim Auflösen des Salzes in Wasser Wärme verbraucht wird, wenn es von schon nahe gesättigter Lösung aufgenommen wird; λ wird aber so klein, dass mit Thermometern, die nur $\frac{1}{10}^{\circ}$ getheilt sind, wie sie mir augenblicklich blos zur Verfügung standen, nur sehr ungenau zu messen ist. Für bessere Bestimmungen müsste man verfeinerte Methoden anwenden. Ich gebe daher nur als ungefähr richtig

$$\lambda = -2,0$$

b. Andere Constanten betreffend, so setze ich

$$\varphi = 0,4615 \text{ (spez. Gew.} = 2,15 \text{ nach Kopp)}$$

$$\eta = 0,000222^1)$$

$$T = 273$$

c. ν . Aus den Zahlen von Gerlach²⁾ berechnet es sich für den Fall, dass 25%ige Lösung in 26%ige übergeführt wird, zu

$$\nu = +0,1770$$

1) Berechnet aus den Angaben nach Poggiale in Hoffmann-Schädler, Tabellen für Chemiker. Berlin. Springer. 1877, p. 142.

2) l. c. p. 8.

e. Daraus folgt, wenn man λ , η und φ als constant betrachtet

$$\bar{\epsilon}. 41,6. 2,0 = 0,000222. 273. 0,4615. 0,177. 1,016$$

$$\bar{\epsilon} = + 0,000061 \text{ für } 0 \text{ Atm.}$$

$$\bar{\epsilon} = + 0,000062 \text{ „ } 100 \text{ „}$$

$$= + 0,000061 \text{ „ } 500 \text{ „}$$

$$= + 0,000033 \text{ „ } 1000 \text{ „}$$

$$= 0 \text{ „ } 1530 \text{ „}$$

Kochsalzlösung, welche bei Atmosphären-druck gesättigt ist, müsste durch Drucksteigerung noch weiteres Salz auflösen. (Bei 100 Atm. 1 gr Lösung ca. 68 mgr).

Die Abhängigkeit der Grösse ϵ vom Druck wird grossentheils bedingt durch die Aenderung, welche ν durch denselben erleidet (cfr. § 15). ϵ nimmt mit steigendem Druck Anfangs etwas zu, bleibt dann lange fast constant und sinkt nachher rasch.

6. Alaun, Schwefelsaures Natron.

Für Alaun (krystallisirt) und $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ aq}$ sind die Constanten

Alaun	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ aq}$
$\lambda = - 12^1)$	$\lambda = - 187^1)$
$\eta = 0,00494^2)$	$\eta = 0,00789^5)$
$\nu = + 0,1033^3)$	$\nu = + 0,1496^6)$
$\varphi = 0,5801^4)$	$\varphi = 0,6751^7)$
$\bar{\epsilon} = + 0,0001648$	$\bar{\epsilon} = + 0,00003510.$

Für beide folgt daraus Löslichkeitszunahme mit steigendem Druck.

1) Eigene Bestimmungen.

2) Hoffmann-Schädler l. c. p. 142.

3) Chemiker-Kalender l. c. p. 146.

4) Spec. Gew. 1,724 (Kopp).

5) Regnault, Cours de Chimie 1848, p. 457 und Tabelle.

6) Gerlach l. c. p. 20.

7) Spec. Gew. 1,481 (Mohs).

Versuche über den Einfluss des Druckes.

7. Als ich meine Versuche anstellte, war es mir **nicht** bekannt, dass schon von Sorby¹⁾ Beobachtungen vorliegen, welche, was den Einfluss der Volumänderung beim **Lösen** betrifft, mit den obigen theoretischen Ergebnissen in Uebereinstimmung sind. Sorby hat sich von Analogien leiten lassen, indem er die Aenderung des Schmelzpunktes durch den Druck als eine ähnliche Erscheinung auffasst.

Sorby benutzte, um den Druck zu erzeugen und zu messen, die Methode, welche Bunsen angewendet hatte, um die Aenderung des Schmelzpunktes durch den Druck zu ermitteln. Seine Versuche sind bei 20°C angestellt; die Gefässe wurden bei einer 10 bis 20°C niedrigeren Temperatur gefüllt und die Röhren, je nach dem Wetter in verschiedene Theile des Hauses gebracht. Es war ihm so möglich, für einige Wochen oder selbst Monate constante Druckkräfte (60 bis 100 Atmosphären) zu erhalten.

Eine zweite, ganz gleich behandelte Röhre, welche aber keinen Druck im Innern hatte, wurde daneben gestellt, so dass er den Einfluss des Druckes „mit sehr beträchtlicher Genauigkeit“ bestimmen konnte.

Sorby findet bei NH_4Cl , welches beim Lösen Dilatation zeigt, Abnahme der Löslichkeit mit steigendem Druck; umgekehrt Zunahme bei NaCl , CuSO_4 , K_2SO_4 , Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid. Diese fünf Salze lösen sich unter Contraction.

Die Art, wie Sorby verfuhr, erscheint aber sehr bedenklich, wenn man berücksichtigt, wie schwierig es ist, Lösungen herzustellen, welche bei einer bestimmten Temperatur gesättigt sind, und wenn man andererseits bedenkt, dass der Einfluss eines Druckes von 100 Atmosphären durch eine —

1) Sorby, Proc. Roy. Soc. XII. p. 538. 1863.

wenn auch nur kurz andauernde — geringe Temperaturschwankung aufgehoben werden kann; z. B. findet Sorby für CuSO_4 eine Zunahme der sich lösenden Salzmenge bei Drucksteigerung von 1 bis 101 Atmosphären gleich 3,18%; für NH_4Cl eine Abnahme um 0,64%. Temperaturänderungen um 1,2° resp. 2°C werden den gleichen Effect haben.

Ausser von Sorby liegen meines Wissens nur noch von K. Möller¹⁾ Versuche über den gleichen Gegenstand vor. Seine Angaben widersprechen theilweise denen von Sorby.

8. Als Compressionsapparat benützte ich im Wesentlichen die von Mousson angegebene Vorrichtung. Ein schmiedeeisener Block von 11,4 cm Länge und einem Querschnitt von 6×6 cm war seiner Längsrichtung nach von einem schwach konisch sich verjüngenden Kanale (Durchmesser 0,75 cm) durchsetzt. Er war unten durch eine Schraube, mit untergelegtem Kupferring, geschlossen. In diesem konischen Kanal wurde der Druck erzeugt, indem ein cylindrischer Kupferbolzen in den Kanal mittels Schraube und Hebel hineingepresst wurde. Den Druck von der Schraube auf den Kupferbolzen übertrug ein Stahlstäbchen (2,2 cm lang).

Mit dem Compressionskanal communicirte ein zweiter verticaler Kanal von 10 cm Länge und 0,85 cm Durchmesser. Er bildete das Reservoir für die Salzlösung. Es war so ein im Wesentlichen U-förmiger Raum in dem Eisenblock hergestellt. Für die Salzlösung bleiben etwa 7 Cubikcentimeter.

Die Verschlüsse werden durch Stahlschrauben mit untergelegten Ringen von weichem Kupferblech gebildet.

Der Eisenklotz wurde, die Kanäle vertical, in einen Holzeimer gestellt; am Drehen und Umfallen war er durch eine eiserne Fassung gehindert, welche im Eimer festge-

1) Pogg. Ann. Bd. 117. p. 386. 1862.

1886. Math.-phys. Cl. 2.

schraubt war. Er wurde allseitig mit Schnee von 0° umgeben.

Die Salzlösungen waren bei höherer Temperatur hergestellt worden und befanden sich, mindestens schon einige Tage lang, in Schnee von 0° . Sie waren in Berührung mit ausgeschiedenen Krystallen, öfters mit denselben geschüttelt worden, so dass volle Garantie dafür gegeben war, dass sich zwischen Salz und Lösungsmittel ein Gleichgewichtszustand hergestellt hatte.

Sie waren in kleinen Spritzfläschchen enthalten. In einigen Fällen wurde die Salzlösung direct durch Einblasen von Luft in den Compressionsapparat herbeigetrieben (wenn die abgeschiedene Salzmasse so fest am Boden aufsass, dass von ihr nichts mitgespült wurde), in anderen Fällen wurde klare Salzlösung in ein Fläschchen abgegossen und dieses verkorkt in Schnee aufbewahrt.

Die Temperatur des Raumes, in welchem die Versuche gemacht wurden, war ausserordentlich günstig. Im verflossenen Winter hielt sich dieselbe oft 3 Wochen lang auf $+1^{\circ}\text{C}$.

In den kältesten Tagen des Januar und Februar sank sie bis auf 0° , nach länger andauerndem warmen Wetter stieg sie in diesen Monaten bis auf $+2,5^{\circ}$. Zur Zeit, als Versuche gemacht wurden, lag sie meist bei $+1^{\circ}\text{C}$. Ein kurzes Verweilen der Lösungen beim Ueberfüllen oder derjenigen Apparatheile, welche nicht in Schnee verwahrt werden konnten, hatte daher kein Bedenken.

Ein Manometer war an dem Apparat nicht angebracht. Es kam mir zunächst darauf an, qualitativ durchaus sichere Resultate zu erhalten und mich ungefähr über die Grössen, welche zur Beobachtung kamen, zu orientiren. Rechnet man den Druck, den man ausüben kann, aus der Ganghöhe der Schraube und der Länge des Hebelarmes, so ergibt sich Folgendes. Für das Durchtreiben des Kupferbolzens durch

den nicht geschlossenen Apparat war ein Drehungsmoment am Hebelarme von 5 kg Gew. $\times$ 24 cm ausreichend. Nimmt man an, dass man beim Pressen ein Drehungsmoment von 30 kg $\times$ 24 cm ausübt, so folgt daraus ein Druck von circa 30000 Atmosphären. Eine zuverlässigere Bestimmung zeigt aber, dass man diesen Druck nicht entfernt erreicht. Ich habe den Apparat mit destillirtem Wasser gefüllt, auf den Boden seines Innenraumes Quecksilber gegossen und in dieses die zu einer feinen Capillaren ausgezogene Spitze eines Glasröhrchens tauchen lassen, welches am anderen Ende zugeschmolzen und mit ausgekochtem destillirtem Wasser gefüllt war. Es wurde dann Druck gegeben, der Apparat umgekehrt, in dieser Lage geöffnet und das in das Röhrchen getriebene Quecksilber gewogen. So fand ich — bei nicht zu starkem Pressen — Drucke von etwa 900 Atmosphären. Immerhin sind das bei Wasser Volumänderungen, wie sie eine Erwärmung von etwa 45° C (im entgegengesetzten Sinne) hervorbringen würde.

Meine Versuche erstrecken sich auf Natriumsulfat, Alaun, Kochsalz, Chlorammonium.

9. Resultate bei Alaun und Natriumsulfat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{aq}$). Aus grossen, klaren Krystallen von Alaun wurden scharfkantige Stücke ausgeschlagen. Ein gewogenes Stück wurde in einem Probirröhrchen auf 0° abgekühlt, in den mit gesättigter Lösung von 0° und durchweg auf dieselbe Temperatur abgekühlten Apparat gebracht, derselbe im Schnee stehend geschlossen und der Druck langsam gesteigert. Der Apparat wurde dann, meist horizontal liegend, in Schnee verpackt und 12—48 Stunden darin gelassen, bisweilen auch umgedreht. In den ersten Versuchen wurde nach dem Oeffnen die Lösung abgegossen, der Krystall vorsichtig herausgenommen, zwischen Fliesspapier getrocknet und wieder gewogen. Der Krystall zeigte sich, namentlich an den Kanten, stark abgeschmolzen, bisweilen auf ein ganz

schwaches Skelett reducirt. Die Lösung selbst zeigte sich bei Alaun immer vollständig klar, frei von suspendirten Theilchen und setzte nach mehrstündigem Stehen in Schnee Krystalle ab. In späteren Versuchen wurde die Lösung durch einen mit Schneewasser umgebenen, bedeckten Trichter filtrirt.

Die Befürchtung, welche ich Anfangs hatte, dass hierbei Concentrationsänderungen durch Verdampfen entstehen möchten, erwies sich als unbegründet. In dem kalten und wahrscheinlich nahezu mit Wasserdampf gesättigten gut geschlossenen Beobachtungsraume zeigten dünne Schichten von Salzlösungen, die offen an der Luft lagen, erst nach Wochen Krystalle; Filtrirpapier, mit den nicht hygroskopischen Salzlösungen (z. B. NH_4Cl) getränkt, blieb Tage lang feucht.

Die Lösungen wurden nachher auf Zimmertemperatur gebracht und nachdem die ausgeschiedenen Krystalle wieder gelöst waren, ihr specifisches Gewicht (mit Senkgläschen) bestimmt. Daraus wurde die Menge krystallisirten Salzes berechnet, welche 100 gr Lösung aufgenommen haben.¹⁾

Die Resultate sind:

Alaun.

Nr.	Versuchsdauer	Gelöst wurden	100 gr Lösung haben aufgenommen	Die Lösung ist jetzt gesättigt bei ²⁾
I	23 Stunden	0,1 gr (ca)	1,1 gr	+ 2,5° C
II	20 „	0,117 „	1,8 „	+ 3,7° „
III	18 „	0,077 „	1,3 „	+ 2,6° „
IV	— „	0,274 „	2,9 „	+ 6,0° „
V ³⁾	3 „	— „	3,27 „	+ 6,7° „

1) Die nöthigen Zahlenangaben vgl. Biedermann, l. c. p. 46.

2) cfr. Hoffmann-Schädler, l. c. p. 142.

3) Es wurden kleine Krystalle und ein Eisenstäbchen in die Lösung gebracht; der Apparat nach dem Schliessen und Verpacken in Schnee öfters umgeschüttelt, die Lösung nach dem Oeffnen filtrirt. Sie lief klar durch, setzte aber bald darauf Krystalle ab.

Der Theorie nach entspräche die grösste beobachtete Löslichkeitsänderung nur einem Druck von etwa 200 Atmosphären. Es nimmt offenbar während des Versuches der Druck ab in Folge der Contraction beim Auflösen.

Schwefelsaures Natron ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ aq}$)

Nr.	Versuchsdauer	Gelöst wurden	100 gr Lösung haben auf- genommen	Die Lösung ist jetzt gesättigt bei
I	12 Stunden	— gr	0,13 gr	+ 0,2° C
II	20 „	0,444 „	1,57 „	+ 2,2° „
III	19 „	0,409 „	0,92 „	+ 1,3° „

Der Theorie nach entspräche die grösste beobachtete Salzaufnahme einem Druck von rund 500 Atmosphären.

10. Resultate bei Chlornatrium. Die Lösung war hergestellt aus reinen Steinsalzkrystallen; in dieselbe wurde ein ausgespalteter Steinsalzkrystall gelegt. Der Apparat wurde nach dem Schliessen in Schneewasser abgepült, in eine Blechbüchse, die mit Wasser von 0° gefüllt war, gebracht und diese allseitig mit Schnee umgeben. Die gleiche Vorsicht wurde bei einer Anzahl der schon mitgetheilten Beobachtungen gebraucht, ist aber dort für das Qualitative ohne Belang. Es sollte so jede Temperaturerniedrigung durch Austritt von Lösung aus dem Apparat vermieden werden.

Bei Chlornatrium zeigte sich nämlich die eigenthümliche Erscheinung, dass auf dem Krystalle sich kleine Kryställchen abgelagert hatten, und doch hatte das Gewicht des ganzen Krystalles abgenommen.

Diese Erscheinung, welche besonders auffällig war, wenn starker Druck angewendet wurde und welche nur bei NaCl beobachtet wurde, erklärt sich, wenn man annimmt, dass man im Anfang diejenige Druckgränze (circa 1500 Atmosphären) überschritten hat, bei welcher noch Contraction stattfindet. Bei dem hohen Anfangsdruck ist Salz aus der

Lösung ausgefallen. Der Druck hat hauptsächlich wohl in Folge von Undichtigkeit des Apparates nachgelassen und es ist nun Auflösung eingetreten. Das Wasser in der Blechbüchse zeigte thatsächlich dann immer starke Chlorreaktion.

In zwei Versuchen wurde desshalb der Druck nicht bis zum erreichbaren Maximum getrieben. Der Krystall zeigte sich deutlich abgerundet; kleine Kryställchen waren ihm nicht aufgelagert.

Es fand sich

Chlornatrium.

Nr.	Versuchsdauer	Gelöst wurden	100 gr Lösung haben aufgenommen
I	36 Stunden	0,053 gr	0,32 gr
II	28 „	0,029 „	— „

Bei Alaun sollte man die Erscheinung, dass Salz ausgefällt wird, schon bei einem relativ niedrigen Druck beobachten. Dort ist es aber offenbar dadurch verdeckt worden, dass bei abnehmendem Druck (wegen sehr grossem ϵ) die ganze äussere Schicht des Krystalles aufgelöst wird.

11. Resultate bei Chlorammonium. Durch Druckzunahme fällt das Salz theilweise aus seiner Lösung aus. Nachdem der Apparat 38 Stunden lang unter Druck geschlossen (in Wasser eingelegt) war, habe ich nach dem Oeffnen desselben und Filtriren der Lösung im bedeckten Trichter 0,046 gr Krystalle von dem Filter abgehoben. Der ganze Boden des Innenraumes war mit Nadeln bedeckt. Nach den spec. Gewichtsbestimmungen hatten 100 gr Lösung 2,18 gr Salz ausgeschieden. Das würde derselbe Effekt sein wie ihn eine Temperaturabnahme um etwa 10° hervorbringt.

Die Lösung war aber stark grünlich gefärbt und setzte an der Luft auch Eisenoxydhydrat ab. Der Salmiak hatte Metall aufgelöst.

Um diese Verunreinigung der Lösung zu vermeiden, werden wiederholt Versuche in der Weise gemacht, dass ein unten zugeschmolzenes Glasröhrchen in den Apparat hereingebracht wurde. Der Apparat und das Röhrchen werden mit Lösung gefüllt, in das Röhrchen, um Uebersättigung zu vermeiden, ein kleiner Brocken des Salzes (der aus Salmiakkruste herausgeschnitten ist) gebracht und geschlossen. Schon nach etwas über einer halben Stunde ist das ganze Röhrchen mit Krystallnadeln durchwachsen. Der Versuch gelingt so sicher, dass ich ihn als Collegienversuch benutzt habe. Versieht man das Röhrchen unten mit einer kleinen Oeffnung, so kann man beim Herausnehmen desselben gleich die Lösung ablaufen lassen und so die Krystalle von ihr trennen.

II. Ueber die Compressibilität von Salzen und deren Lösungen.

12. Im Folgenden theile ich einige Beobachtungszahlen und den Weg, auf welchem sie ermittelt wurden, mit. Ich werde die Zahlen im nächsten Abschnitt zu Schlüssen benutzen. Die Compressibilität der Lösungen wurde im Oersted'schen Piezometer bestimmt. Als Gefässe dienten Dilatometer mit eingeschliffenen, calibrirten Capillarröhren. Die Lösungen wurden, nachdem die Capillarröhre, welche mit ihrem offenen Ende in Salzlösung eintauchte, aufgesetzt war, durch Kochen von Luft befreit. — Die Compressibilität des Gefässes wurde ermittelt durch Beobachtung der scheinbaren Compressibilität des destillirten Wassers in demselben. Die wahre Compressibilität derselben wurde bei 1° gleich $51,10^{-6}$ (Einheit des Druckes der Atmosphäre) angenommen.

Der Druck wurde ermittelt durch die Aenderung eines Luftvolumens. Eine oben zugeschmolzene Glasröhre taucht mit dem offenen Ende in Quecksilber. Etwa am oberen Fünftel ihrer Länge war sie zu einer Capillare verengt. Das Quecksilber wurde immer bis zu einer Marke, die an der

Capillare angebracht war, heraufgepresst. Aus dem Barometerstand, der Höhe der Wassersäule des Piezometers über dem Quecksilber, welches das Manometer absperrt, der anfänglichen Erhebung des Quecksilbers im Manometerrohr über das äussere Niveau, der Erhebung desselben bei der Compression und endlich dem Verhältniss der Luftvolumina ohne und mit Drucksteigerung ermittelt sich die letztere. Von ihr ist, um die Druckänderung, welche die Lösung erfahren hat, zu kennen, noch der Druck, welchen die im Dilatometer durch die Drucksteigerung gehobene Quecksilbersäule ausübt, zu subtrahiren.

Die Compressibilität der Salze wurde ermittelt, indem man in die Dilatometer eine bei hoher Temperatur möglichst gesättigte Lösung brachte, welche durch Kochen von Luft befreit wurde. Liess man nun erkalten, so schieden sich luftfreie Krystalle aus. Für NaCl war wegen des geringen Einflusses der Temperatur auf die Löslichkeit dies Verfahren nicht anwendbar. Es wurden desshalb in die Lösung ausgespaltene, luftfreie Stücke Steinsalz gebracht und die anhaftende Luft durch Kochen entfernt. Bei Na_2SO_4 wurde so lange probirt, bis sich nur die Krystalle des 10 fach gewässerten Salzes abschieden. Die ausgekochte luftfreie Lösung, welche wasserfreies Salz abgeschieden hatte, wurde im Dilatometer, das durch Salzlösung gegen Luft abgesperrt war, so lange auf ca. 33° erwärmt, bis sich wieder Alles gelöst hatte. Dann liess man wieder abkühlen. Es wurde die Volumänderung des Gemenges von Salz und Lösung durch Druck bestimmt. Aus dem Volum des Gefässes, der Compressibilität der Lösung und des Gemenges, dem specifischen Gewicht der Lösung und des festen Salzes und dem Gewicht von Lösung und Salz zusammen lässt sich die Compressibilität des Salzes berechnen.

Aber wenn es auch gelang, den Innenraum des Dilatometers bis über die Hälfte mit festem Salz auszufüllen, so

erwies sich doch die Compressibilität der Salze so gering, dass die auf diesem Wege ermittelten Zahlen mit sehr grossen procentischen Fehlern behaftet sind.

Ich gebe im Folgenden die Resultate. Die erste Doppelspalte gibt die Volumina des Salzes und der Lösung, welche sich im Dilatometer befanden. Bei den Bestimmungen an Salzlösungen füllte selbstverständlich diese allein das ganze Gefäss.

Compressionscoefficienten.
(Druckeinheit 1 Atm.)

	Volum		Spec. Gewicht		Compressionscoeff. (1° C)	
	des Salzes	der Lösung	des Salzes	der Lösung	des Salzes	der Lösung
NH ₄ Cl	7,69 C ^s	22,99 C ^s	1,533	1,073	4,9. 10 ⁻⁶	38. 10 ⁻⁶
Alaun (Krystall)	17,65	13,76	1,724	1,030	1,9. 10 ⁻⁶	46. 10 ⁻⁶
Na Cl	12,25	19,23	2,15	1,212	1,4. 10 ⁻⁶	27. 10 ⁻⁶
Na ₂ SO ₄ + 10 aq	19,10	11,54	1,465	1,045	7,1. 10 ⁻⁶	42,5. 10 ⁻⁶

Die specifischen Gewichte der bei 1° gesättigten Lösungen gelten für die Temperatur + 1° C. Die Autoren, welchen die specifischen Gewichte der festen Salze entlehnt sind, vgl. S. 196—199.

III. Ueber die den Vorgang der Lösung begleitenden
Volum- und Energieänderungen.

13. Gewöhnlich tritt beim Lösen Contraction ein. Nur in wenigen von den sehr zahlreichen Beobachtungen zeigt sich eine Volumänderung im entgegengesetzten Sinne; meines Wissens ergeben nur Chlor-, Brom- und Jodammonium, ferner Chlormagnesium und Weinsäure eine Dilatation.

Die seitherigen Beobachtungen beziehen sich meist auf gewöhnliche Temperatur und immer, so viel mir bekannt, auf Atmosphärendruck. Denkt man sich die Versuchsbedingungen aber in weiteren Grenzen, was Druck und Temperatur betrifft, variirt, so kommt man zu zwei allgemeinen Resultaten.

14. Um die Aenderung des Contractionscoefficienten ν mit dem Druck zu berechnen, gilt Folgendes:

Das Volum, welches eine Lösung bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur einnimmt, wird unabhängig sein von dem Wege, auf welchem die Lösung entsteht. Man kann daher zu demselben Endvolumen auf verschiedenen Wegen gelangen. Wir wählen zwei solche.

Weg A. Es seien gegeben ε gr Salz, r gr nicht gesättigter Lösung, beide beim Druck p . Sie nehmen ein das Volum $V_0 = r\nu + \varepsilon\varphi$. Man lasse Salz und Lösung in Berührung bis vollständige Auflösung erreicht ist. Dann ist das Volum nach der Lösung $V_1 = r\nu + \varepsilon\varphi - \nu\varepsilon\varphi$. Nun wurde der Druck um dp erhöht, so wird das Volum $V_2 = V_1 - \bar{m} V_1 \cdot dp$, wenn $\bar{m}$ die kub. Compressibilität der Lösung, nachdem sie noch die Salzmenge ε aufgenommen hat, bedeutet.

Weg B. Man comprimire Salz und Lösung von einander getrennt durch die Drucksteigerung dp und lasse dann unter dem Druck $p + dp$ das Salz sich lösen. Dann wird

$$V_2 = r\nu + \varepsilon\varphi - \bar{m} r\nu dp - \mu\varepsilon\varphi dp - \left(\nu + \frac{\partial\nu}{\partial p} dp\right) \varepsilon\varphi.$$

Daher

$$\bar{m} (r\nu + \varepsilon\varphi - \nu\varepsilon\varphi) = \varepsilon\varphi \frac{\partial\nu}{\partial p} + (\bar{m} r\nu + \mu\varepsilon\varphi)$$

$$\frac{\partial\nu}{\partial p} \varepsilon\varphi = \bar{m} (r\nu + \varepsilon\varphi - \nu\varepsilon\varphi) - (\bar{m} r\nu + \mu\varepsilon\varphi) \bar{m} \text{ oder}$$

$$(IV) \quad \frac{\partial\nu}{\partial p} = (\bar{m} - \mu) + (\bar{m} - m) \frac{r\nu}{\varepsilon\varphi} - \bar{m}\nu$$

Für $\partial v / \partial t$ ergibt sich ganz ebenso:

$$(V) - \frac{\partial v}{\partial t} = (\bar{\alpha} - \alpha) + (\bar{\alpha} - \alpha) \frac{rv}{sq} - \bar{\alpha} v$$

wenn wiederum $\bar{\alpha}$ und α den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der resp. gesättigten und nicht vollständig gesättigten Lösung, α den Ausdehnungskoeffizienten des Salzes bedeuten.

15. Das Vorzeichen von $\partial v / \partial p$ hängt davon ab, ob

$$\bar{m}(rv + sq - v\epsilon q) \gtrless (mr v + \mu \epsilon q)$$

ist, d. h. ob die Volumänderung einer Mischung durch Druck gleich der Summe der Volumänderungen der Componenten ist.

Für die von mir untersuchten vier gesättigten Lösungen ist nun immer die Summe der Compressionen der Componenten grösser als die der Mischung und zwar ist der Unterschied so erheblich, dass man dem Resultate noch eine andere Fassung geben kann, welche es wahrscheinlich macht, dass es ein allgemein gültiges sei.

In je 100 gr der gesättigten Lösungen der genannten vier Salze ist bei

	NH ₄ Cl	NaCl	Na ₂ SO ₄	Alaun
Volum des Wassers	74	74	89,16	96,25
„ des Salzes	17	12,1	7,40	2,175

Auf Grund dieser Zahlen und den angegebenen Compressionscoefficienten ergibt sich Folgendes. Denkt man sich:

a) Das Wasser gehe in die Lösung ein mit dem Compressionscoefficienten, wie er ihm im isolirten Zustande zukommt, so müsste man den Salzen die folgenden negativen Compressionscoefficienten beilegen, d. h. sie mussten sich bei der Compression ausdehnen.

NH ₄ Cl	NaCl	Na ₂ SO ₄ + 10 aq	Alaun
— 18,6. 10 ⁻¹⁰	— 146,8. 10 ⁻⁶	— 59,9. 10 ⁻⁶	— 175. 10 ⁻⁶

Diese Annahme erscheint nicht zulässig.

b) Das Salz gehe mit seinem oben gefundenen Compressionscoefficienten in die Lösung, so müsste man dem Wasser beilegen die Compressionscoefficienten:

in der Lösung von	NH_4Cl	NaCl	Na_2SO_4	Alaun
	$45,6 \cdot 10^{-6}$	$31,2 \cdot 10^{-6}$	$45,4 \cdot 10^{-6}$	$47 \cdot 10^{-6}$

c) Setzt man das Salz in der Lösung als gar nicht compressibel voraus, so musste man dem Wasser zuertheilen die Compressionscoefficienten:

in der Lösung von	NH_4Cl	NaCl	Na_2SO_4	Alaun
	$46,7 \cdot 10^{-6}$	$31,4 \cdot 10^{-6}$	$46,0 \cdot 10^{-6}$	$47 \cdot 10^{-6}$

Im reinen Zustande hat das Wasser bei der gleichen Temperatur die Compressibilität $51 \cdot 10^{-6}$. Man kann daher das Resultat auch aussprechen in der Form: Das Wasser der Lösung ist durch das in ihm gelöste Salz starrer geworden. Dies gilt, gleichgiltig ob beim Lösen Contraction oder Dilatation eintritt.

Auch die Compressionscoefficienten, welche über andere Salzlösungen vorliegen, fügen sich in diese Form.

Daraus folgt aber, dass $\partial v / \partial p$ negativ ist, d. h. bei grösseren Druckkräften müssen die beim Lösen der Salze eintretenden Volumänderungen ausschliesslich in Dilatationen bestehen.

Die Drucke, bei welchen die Dilatation beginnt, sind keineswegs besonders hoch; sie betragen z. B. für NaCl 1530, für schwefelsaures Natron 2200, für Alaun sogar nur 587 Atmosphären. Die Chlornatriumlösung hätte bei diesem Druck ihr Volum nur so viel verkleinert, als sie es durch Erwärmen von 0 auf 65°C vergrössert.

16. Ganz anders ist die Aenderung von v mit der Temperatur.

Die Gl. (I) und (II) ergeben combinirt

$$(VI) \mathcal{A} = T\nu\varphi \cdot \frac{\varphi \frac{\partial \nu}{\partial t} + \nu \frac{\partial \varphi}{\partial t} + a\nu - \alpha\varphi}{m\nu - \mu\varphi + \nu\mu\varphi - \varphi \frac{\partial \nu}{\partial p}}$$

Wie später numerische Angaben (§ 18) zeigen, können $\nu \frac{\partial \varphi}{\partial t}$ und $\nu\mu\varphi$ nahezu vernachlässigt werden; $a\nu - \alpha\varphi$ und $m\nu - \mu\varphi$ sind wohl immer positiv; $\frac{\partial \nu}{\partial p}$ scheint, der Natur der Sache nach (vgl. § 15) stets negativ zu sein. $\mathcal{A}$ ist nach allen seitherigen Beobachtungen negativ, d. h. $\frac{\partial \nu}{\partial t}$ muss stets entgegengesetztes Vorzeichen von ν besitzen.

Salze, welche sich in ihrer nahezu gesättigten Lösung unter Contraction lösen, müssen also bei höherer Temperatur geringere Contraction zeigen; desgleichen muss bei solchen, die sich mit Dilatation lösen, dieselbe bei höherer Temperatur abnehmen. Wahrscheinlich nehmen daher die Volumänderungen beim Lösen überhaupt mit wachsender Temperatur ab und convergiren gegen Null. Die sich mischenden Stoffen nähern sich in ihrem Verhalten den Gasen.

Selbstverständlich bedürfen diese beiden Sätze noch einer ausführlicheren Prüfung an weiterem Beobachtungsmaterial. Insbesondere wird es sich auch um eine Erweiterung auf die nicht gesättigten Lösungen handeln.

17. Zu einem beachtenswerthen Schlusse führt endlich die Gl. (III)

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \eta \frac{\partial \lambda}{\partial p};$$

mit (I) combinirt gibt sie

$$\frac{\partial \lambda}{\partial p} = - \frac{T\varphi}{\mathcal{A}} \cdot \nu \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial t}$$

Setzt man λ , worauf alle seitherigen Beobachtungen hinweisen, negativ voraus, so folgt, dass bei allen Salzen, welche sich unter Contraction lösen, λ sich mit steigendem Druck und steigender Temperatur im gleichen Sinne ändert. Bei höherer Temperatur scheint λ meist abzunehmen (z. B. für NaCl , KCl , KNO_3 , $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ cfr. Winkelmann l. c.), also müsste es auch mit steigendem Druck sich verkleinern. Unter der gleichzeitigen Einwirkung von grossem Druck und hoher Temperatur wird also λ rasch abnehmen. Es wäre denkbar, dass die Lösung eines festen Körpers in einem über die kritische Temperatur erhitzten Lösungsmittel einträte, sobald $\lambda = 0$ ist.

18. Um einen Ueberblick zu geben über die Grössen der zuletzt besprochenen Constanten, namentlich über den Einfluss, welchen sie für die aus Gl. (VI) abgeleitete Folgerung haben, mögen dieselben für zwei Substanzen, für NH_4Cl und NaCl , hier angeführt werden. Ich benütze sie gleichzeitig, um auch nach Gl. (II) s auszurechnen.

A. Chlorammonium.

a) Eine Anzahl noch nicht angegebener Constanten betr., so setze ich

$$\alpha = 0,0001519^1)$$

$$a = 0,00026^2)$$

$$v = 0,9329^3)$$

$$\left. \begin{aligned} m &= 37,9 \cdot 10^{-6} \cdot 1036^{-1} \cdot 981^{-1} \\ \mu &= 4,9 \cdot 10^{-6} \cdot 1036^{-1} \cdot 981^{-1} \end{aligned} \right\}^4)$$

1) Fizeau. Compt. rend. LXIV. 771. Berechnet für 0°C aus den dortigen Angaben.

2) Gerlach l. c. p. 97. Ich nehme den Ausdehnungscoefficienten für 20 procentige Lösung.

3) cfr. p. 197.

4) cfr. p. 211 $37,9 \cdot 10^{-6}$ ist die kubische Compression der Volumeneinheit für 1 Atmosphäre Drucksteigerung.

b) $\partial v / \partial t$. Nach den Gerlach'schen Tabellen und den Fizeau'schen Angaben über die Ausdehnung des festen Chlorammoniums berechnet sich (nach Gl. V)

$$\frac{\partial v}{\partial t} = + 0,00158.$$

Die Dilatation, welche beim Auflösen eintritt, nimmt also mit steigender Temperatur ab.

c) $\partial v / \partial p$. Für eine bei 0° C gesättigte Lösung ist die kubische Compressibilität (für eine Atmosphäre Druckänderung) $38 \cdot 10^{-6}$; für Wasser ist sie $51 \cdot 10^{-6}$; für das feste Salz $5 \cdot 10^{-6}$. Nimmt man an, die Compressibilität ändere sich zwischen gesättigter Lösung und reinem Wasser proportional dem Salzgehalt, so berechnet sich nach Gl. IV

$$\partial v / \partial p = - 38,5 \cdot 10^{-6} \cdot 1036^{-1} \cdot 981^{-1}$$

wenn die Druckeinheit Dyn/C² ist.

Die Dilatation beim Lösen nimmt mit steigendem Druck zu.

Die Werthe der einzelnen Glieder von Gl. (VI) werden damit:

$$\begin{aligned} \eta \partial v / \partial t &= + 103 \cdot 10^{-5} \\ \nu \partial \eta / \partial t &= - 2,7 \cdot 10^{-5} \\ \alpha v &= + 31,4 \cdot 10^{-5} \\ - \alpha \eta &= + 9,9 \cdot 10^{-5} \\ &= + 121,8 \cdot 10^{-5} \\ m v &= + 34,97 \cdot 10^{-6} \cdot 1036^{-1} \cdot 981^{-1} \\ - \mu \eta &= - 3,2 \cdot \cdot \cdot \cdot \\ - \left(\nu \frac{\partial \eta}{\partial p} \right) &= + \nu \mu \eta = - 0,9 \cdot \cdot \cdot \cdot \\ - \eta \frac{\partial v}{\partial p} &= + 25,12 \cdot \cdot \cdot \cdot \\ &= + 56,0 \cdot 10^{-6} \cdot 1036^{-1} \cdot 981^{-1} \end{aligned}$$

Daher wird

$$121,8. \bar{s} = - 0,0026. 56. 10^{-1}$$

$$\bar{s} = - 0,000119$$

in guter Uebereinstimmung mit dem aus Gl. (I) abgeleiteten Werthe ($- 0,000125$).

B. Chlornatrium.

a) Ich setze

$$\varphi = 0,4615 \text{ (spec. Gew.} = 2,15 \text{ nach Kopp)}$$

$$\alpha = 0,0001158^1)$$

$$a = 0,00037^2)$$

$$v = 0,8252^3)$$

$$\eta = 0,000222^4)$$

$$m = 26. 10^{-6}. 1036^{-1}. 981^{-1} \left. \vphantom{m} \right\}^5)$$

$$\mu = 4. 10^{-6}. 1036^{-1}. 981^{-1} \left. \vphantom{\mu} \right\}^5)$$

b) $\partial v / \partial t$. Nach den Ausdehnungskoefficienten von Gerlach für die Salzlösungen und von Fizeau für das feste Salz berechnet sich für nahezu gesättigte Lösung.

$$\frac{\partial v}{\partial t} = + 0,00102$$

d. h. die Contraction beim Lösen nimmt ab mit steigender Temperatur.

c) $\partial v / \partial p$. Aus den angegebenen Compressionscoefficienten folgt unter der gleichen Annahme, welche bei NH_4Cl gemacht wurde,

$$\partial v / \partial p = - 114,9. 10^{-6}. 1036^{-1}. 981^{-1}$$

Die Contraction nimmt ab mit steigendem Druck. Bei ungefähr 1500 Atm. wäre sie gleich Null.

1) Fizeau l. c.

2) Gerlach l. c. p. 98.

3) cfr. p. 198.

4) Berechnet aus den Angaben nach Poggiale in Hoffmann-Schädler, Tabellen für Chemiker. Berlin. Springer. 1877. p. 142.

5) cfr. p. 211.

d) Die einzelnen Glieder sind demnach:

$$\begin{array}{rcl}
 \varphi \partial \nu / \partial t & = & - 47,1 \cdot 10^{-6} \\
 \nu \partial \varphi / \partial t & = & + 0,9 \cdot " \\
 \alpha \nu & = & + 30,5 \cdot " \\
 - \alpha \varphi & = & - 5,4 \cdot " \\
 \hline
 & = & - 21,1 \cdot 10^{-6} \\
 m \nu & = & + 21,46 \cdot 10^{-6} \cdot 1036^{-1} \cdot 981^{-1} \\
 - \mu \varphi & = & - 1,86 \cdot " \cdot " \cdot " \\
 - \nu \frac{\partial \varphi}{\partial p} = + \nu \mu \varphi & = & + 0,59 \cdot " \cdot " \cdot " \\
 - \varphi \partial \nu / \partial p & = & + 53,08 \cdot " \cdot " \cdot " \\
 \hline
 & = & + 73,27 \cdot 10^{-6} \cdot 1036^{-1} \cdot 981^{-1}
 \end{array}$$

Daher wird

$$\begin{array}{rcl}
 - 21,1 \cdot \bar{\epsilon} & = & - 0,000222 \cdot 73,27 \cdot 10^{-1} \\
 \bar{\epsilon} & = & + 0,000077
 \end{array}$$

Es findet sich vom gleichen Vorzeichen, wie aus Gl. (I) folgt und in leidlicher Uebereinstimmung mit dem dort gefundenen Werthe. Man muss beachten, dass λ wegen seiner Kleinheit nicht genau bestimmt ist.

IV. Ist die thermische Löslichkeitsänderung zu erklären durch eine Aenderung der Molecularkräfte oder durch einen specifischen Einfluss der Wärme?

19. Die Löslichkeit der meisten festen Stoffe ändert sich mit der Temperatur; gewöhnlich steigt sie mit zunehmender Temperatur. Man kann sich dafür zwei Ursachen denken: 1) Die Molecularkräfte ändern sich in Folge der durch Wärmeausdehnung geänderten Entfernung der Theilchen; 2) die Löslichkeitsänderung kann ein specifischer Einfluss der Wärme sein. Da nun in den meisten Fällen Drucksteigerung die Löslichkeit erhöht, so wird eine Salzlösung, welche bei gewöhnlichem Druck gesättigt ist, bei Volumverkleinerung von Neuem Salz aufzulösen im Stande sein;

bei Dilatation würde sie übersättigt werden. Sofern sich also die Molecularkräfte mit der Entfernung der Theilchen ändern, wird man jedenfalls qualitativ richtig schliessen, dass bei allen Salzen, welche sich unter Contraction lösen, durch Erwärmung einer gesättigten Lösung Salz ausfallen müsste, wenn nur die Molecularkräfte die Löslichkeit bedingten. Wenn daher bei ihnen das Entgegengesetzte beobachtet wird, so folgt daraus, dass der Einfluss der molecularen Anziehungskräfte durch den specifischen Einfluss der Wärme überwogen wird. Ob der letztere nur in einer Aenderung des Bewegungszustandes besteht oder ob die Wärme (auch wenn keine Volumänderung zugelassen wird) die Anziehungskräfte ändert, bleibt damit unentschieden.

Man kann sich natürlich vorstellen, dass eine thermische Volumänderung in anderer Weise die relative Lagerung der Salz- und Wassertheilchen ändert als die gleiche Volumänderung, wenn sie durch Compression hervorgebracht ist. Betrachtet man aber thermische und mechanische Volumänderung für diejenigen Kräfte, welche nur von der Entfernung der Theilchen abhängen, als gleichwerthig, so lässt sich berechnen, welcher Antheil bei der thermischen Löslichkeitsänderung einerseits dem nur vom Abstand abhängigen Theile der Molecularkräfte zufällt und welcher Antheil andererseits als specifischer Einfluss der Wärme zu betrachten ist. Auf diese Weise ergibt sich:

- für Alaun: Zunahme der Löslichkeit der Wärme allein
 $= 1,107 \times \text{Wirkliche Zunahme der Löslichkeit}$
- für Na_2SO_4 : Zunahme der Löslichkeit der Wärme allein
 $= 1,016 \times \text{Wirkliche Zunahme der Löslichkeit}$
- für NaCl : Zunahme der Löslichkeit der Wärme allein
 $= 4,8 \times \text{Wirkliche Zunahme der Löslichkeit}$
- für NH_4Cl : Zunahme der Löslichkeit der Wärme allein
 $= 0,596 \times \text{Wirkliche Zunahme der Löslichkeit}$

Wären also die Molecularkräfte bei den drei ersten Salzen nicht dem Einfluss der Wärme hinderlich, so würde die thermische Löslichkeitsänderung grösser beobachtet werden, als man sie thatsächlich findet, im Verhältniss von resp. 1,107; 1,016; 4,8. Bei Chlornatrium hebt sich die Löslichkeitsabnahme, welche die Molecularkräfte herbeizuführen streben, fast auf mit der Löslichkeitszunahme, welche die Wärme allein bewirken würde. Bei Chlorammonium wirken beide Einflüsse im gleichen Sinn. Die Molecularkräfte tragen hier zur factisch beobachteten Löslichkeitszunahme etwa 40 Procent bei.
