**XX. Erwiderung auf die „Bemerkungen“ etc.
des Hrn. Franz Koláček;
von Robert von Helmholtz.**

In Band 31. p. 527 veröffentlicht Hr. F. Koláček einige Einwände gegen meinen Aufsatz¹⁾ über die Berechnung von Gefrierpunktsänderungen aus der Dampfspannung des Eises.

1) Zunächst muss ich mein aufrichtiges Bedauern erklären, durch einen unglücklichen Zufall die Arbeit²⁾ des Hrn. F. Koláček über die Dampfspannung des Eises, welche gerade während der Niederschrift der meinigen³⁾ erschien (ich war damals im Ausland), übersehen zu haben. Hätte ich sie gekannt, so würde ich natürlich die in Abschnitt III meiner Arbeit enthaltene Berechnung der Spannungscurve des Eisdampfes unterlassen haben, da Hr. Koláček's Methode nicht nur früher sondern auch besser ist.

Da nichtsdestoweniger die von den beiderseitigen Formeln gelieferten Werthe von $\log p_e/p_w$ (p_e und p_w Spannungen des Eis- und des Wasserdampfes) fast identisch sind, so sind deshalb die von mir gemachten Anwendungen nicht hinfällig.

2) Was nun Hr. Koláček's Priorität in dem Gefrierpunktsgesetz der Salzlösungen⁴⁾ betrifft, so glaubte ich sie deutlich genug betont zu haben, wenn ich⁵⁾ sagte: „Dieses Gesetz ist, wie ich nachträglich sehe, schon von Koláček vermuthet und in Wied. Ann. 15. p. 38 ausgesprochen.“ Hierin sollte der von Hr. Koláček herausgelesene Sinn, dass er es „nur vermuthungsweise ausgesprochen“ habe, nicht liegen, und liegt auch, genau betrachtet, nicht darin. Warum ich es trotz Hr. Koláček's Priorität für nicht überflüssig hielt und noch jetzt halte, dass noch einmal eine

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 30. p. 401. 1887.

2) Koláček, Wied. Ann. 29. p. 349. October 1886.

3) Der erste Theil meiner Arbeit erschien übrigens auszugsweise ebenfalls im October 1886 in Naturw. Rundsch. 1. p. 391.

4) Koláček, Wied. Ann. 15. p. 38. 1882.

5) R. v. Helmholtz, l. c. p. 421.

Prüfung des Gesetzes vorzunehmen war, ist a. a. O. auseinander gesetzt, ohne dass ich damit im geringsten das Verdienst der früheren Arbeit herabsetzen wollte.

3) Drittens wendet sich Hr. Koláček sachlich gegen die Methode, durch welche ich jene Prüfung ausführte. Da die relativen Spannkraftserniedrigungen für Temperaturen unter 0° nicht bekannt sind, so habe ich sie aus den Werthen für 50° und 100° geradlinig extrapolirt, aber ausdrücklich hinzugefügt, dass dies nur „mangels besserer Kenntniss“ geschähe, weil nämlich „die Verdünnungswärmen (aus denen man die fehlenden Daten ableiten kann) nur selten in einer für die Rechnung genügenden Weise bestimmt sind“. Am Schluss sage ich ferner, dass man vorläufig sogar besser verfare, nicht zu extrapoliren, sondern einfach wie bisher Mittelzahlen zu benutzen. Ich glaube, dass diese von mir selbst geübte Kritik hinreichte. Die Methode war ein Versuch, der vollständig seine theoretische Berechtigung hatte. Dass er Abweichungen von der Erfahrung gegeben hat, lässt ihn meiner Ansicht nach an Interesse eher gewinnen als verlieren.

Hr. Koláček setzt nun an die Stelle dieses Versuches einen anderen, der allerdings complicirter ist. Derselbe liefert praktisch besser mit den Experimenten übereinstimmende Zahlen. Es sei mir aber gestattet, in Kürze anzugeben, durch welche Schlüsse dieses Resultat erreicht wird.

Hr. Koláček leitet zunächst die allgemeine Gleichung für die Dampfspannung der Salzlösungen ab, nämlich (siehe seine Bezeichnungen):

$$(1) \quad \left| \log \frac{p_w}{p} \right|_T^T = \left| \log \frac{p_w}{p} \right|_{T_1}^{T_1} + \frac{s}{R A} \int_{T_1}^{T_1} V \frac{dT}{T^2},$$

welche, beiläufig bemerkt, ganz direct durch einfache Integration des schon 1858 von G. Kirchhoff entwickelten Ausdrucks für die Verdünnungswärme W folgt:

$$W = A R T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p}{p_w},$$

wenn man mit Hrn. Koláček $V = W/s$ definirt.

Aus (1) ergibt sich durch Einsetzen der Koláček'schen Eiscurvenformel diejenige Gleichung, welche die Gefrierpunktserniedrigung als Function der Spannkraftserniedrigung bei beliebiger Temperatur und der Verdünnungswärme darstellt:

$$(2) \quad 0,0965 t(1 + t \cdot 0,000531) = \log \frac{p_w}{p} \Big|_{T_1} + \frac{s}{RA} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} V.$$

Da aber, wie gesagt, die Verdünnungswärmen nicht in genügender Weise vorliegen, so muss auch Hr. Koláček eine Näherungsmethode anwenden.

Er stellt sich also folgendes Problem:

Es ist diejenige Temperatur T_1 zu suchen, bei welcher die Vernachlässigung des letzten Terms der Gleichung (2) (der V enthält) den kleinsten procentischen Fehler bedingt.

Bezeichnen wir der Kürze wegen $\log p_w/p$ mit μ , so lautet diese Aufgabe mit anderen Worten:

Auf der Curve, welche den Verlauf von μ mit der Temperatur darstellt, ist in höheren Temperaturen diejenige Stelle zu suchen, deren Ordinate der unbekannten Ordinate des Gefrierpunktes μ_0 am nächsten kommt.

Hierauf lautet die Antwort:

Wenn μ in höheren Temperaturen stets grösser bleibt als μ_0 , so wähle man das kleinste Minimum der μ -Curve! Wenn aber μ in höheren Temperaturen stets kleiner bleibt als μ_0 , so wähle man das grösste Maximum der Curve!

Diese Regeln sind wohl selbstverständlich zu nennen. Hr. Koláček bestätigt sie auch durch Rechnung. Nur setzt er im zweiten Fall, wie es scheint aus Versehen, „kleinstes“ für „grösstes“ Maximum¹⁾, welcher Irrthum auch in seine

1) Der „procentische Fehler“ ist nämlich nach Hrn. Koláček's Bezeichnungen $= y/(t - y) = (t - x)/x$. Das Quadrat dieses Ausdrucks muss ein kleinstes Minimum werden, was (unter der Voraussetzung $> x > 0$) dann eintritt, wenn x ein grösstes, nicht aber ein kleinstes Maximum ist.

Zahlen eingeht und manche derselben weniger richtig herauskommen lässt, als sie hätten sein können.

Einer zuverlässigen Anwendung dieser Regeln steht nun erstens der Umstand entgegen, dass man wegen Unkenntniss der Grösse μ_0 empirisch nie sicher entscheiden kann, welche der beiden Voraussetzungen und ob überhaupt eine erfüllt ist. Schneidet aber die μ -Curve die Ordinate μ_0 , so hätte man theoretisch offenbar, um das Fehlerquadrat zu einem kleinsten, nämlich $= 0$, zu machen, die Temperatur T_1 des Schnittpunktes, nicht aber die eines Maximums oder Minimums von μ zu wählen. Praktisch ist das nicht ausführbar, und enthält schon aus diesem Grunde der Auswählungsmodus Hrn. Koláček's eine grosse Unsicherheit.

Zweitens aber erscheint es mir so gut wie gewiss, dass der allergrösste Theil der in den Tammann'schen Tabellen sich findenden Maxima und Minima Beobachtungsfehler sind. Dafür spricht nicht nur das häufige Hin- und Herspringen der μ -Zahlen innerhalb enger Temperaturgrenzen; es spricht dafür ganz besonders die Theorie der Verdünnungswärmen im Verein mit sämtlichen einschlägigen Beobachtungen J. Thomsen's. Dieselben ergeben nämlich, wie theilweise schon am Schluss meines Aufsatzes auseinandergesetzt, das folgende:

Abnehmende μ nehmen mit steigender Temperatur immer schneller ab, erreichen also vorläufig kein Maximum.

Zunehmende μ nehmen immer langsamer zu, erreichen also zunächst ein Maximum, aber kein Minimum.

Es scheint sehr unwahrscheinlich, dass zwischen 0^0 und 100^0 schon sehr wesentliche Abweichungen von den so charakterisirten Curven vorkommen. Dann aber wäre die Anwendung der Koláček'schen Methode schon deshalb anfechtbar, weil diejenigen Maxima und Minima, auf welchen sie basirt ist, gar nicht existiren.

Dieses sind zugleich die Gründe, warum ich trotz dieser Maxima und Minima meine Extrapolation anwenden zu dürfen geglaubt habe. Andere Einwände dagegen habe ich bereits selbst a. a. O. erhoben.

Sichere Aussicht, das μ für den Gefrierpunkt der Lö-

sungen richtig zu berechnen, gewähren eben nur Methoden, die die Verdünnungswärmen und ihre Aenderungen nicht vernachlässigen, wie eine solche von Hrn. Koláček am Schlusse gegeben wird. Auf diese bezieht sich das vorige natürlich nicht.

Berlin, 15. Juni 1887.

**XXI. Die Verdampfungsgeschwindigkeit als
Maass für den Dampfdruck;
von W. Müller-Erbach.**

In einer Abhandlung von Hrn. C. R. Schulze¹⁾ über den Gehalt einiger Salze an Krystallwasser, welche fast ausschliesslich meine Bestimmung des Dampfdrucks und die daraus abgeleiteten Folgerungen behandelt, wird von der bei der Dissociation der Salze von mir angewandten Methode der Druckmessung behauptet, dass sie von den jeweiligen Umständen abhängige unsichere Resultate liefere, die zur Bestimmung der Dampfspannung ungeeignet seien, und dass sie in keiner Weise an die Stelle der barometrische Methode gesetzt werden könne.

Die Behauptung wird auf mehrere Reihen von Versuchen gestützt, die nach meiner Methode bloss mit schwefelsaurem Zink ausgeführt sind. Unter der grösseren Zahl der von mir untersuchten Salze hatte ich gerade für Zinksulfat, wie für Mangansulfat besonders hervorgehoben, dass beide dadurch abweichen, dass die Abnahme des Dampfdrucks nicht wie gewöhnlich an der Grenze zweier Wassermoleculé erfolgt, sondern innerhalb des zweiten Wassermoleculs, und zwar je nach der Art des Salzes bald früher bald später, ausnahmslos jedoch innerhalb desselben Moleculs. Zur Prüfung meiner Methode wäre es jedenfalls zweckmässiger gewesen, eins der

1) C. R. Schulze, Wied. Ann. 31. p. 204. 1887.