3. Ueber die Beziehung von Gefrierpunktsdepression und osmotischem Druck von Lösungen; von C. Dieterici.

1. Die Frage nach der Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung einer wässerigen Lösung und ihrem osmotischen Druck gegen reines Wasser, ist zum Gegenstand einer Discussion zwischen Hrn. Arrhenius und mir geworden. Hr. Arrhenius hatte¹⁾ beweisen zu können geglaubt, dass bei wässerigen Lösungen die Proportionalität mit 1 Proc. Genauigkeit bis zu Concentrationen bestehe, welche 15° C. Gefrierpunktserniedrigung zeigen. Diesem Schlusse habe ich widersprochen²⁾ und berechnet, dass die Proportionalität mit der angegebenen Genauigkeit nur zulässig ist, bis zu Lösungen, deren Gefrierpunktsdepression nur etwa $0,5^{\circ}$ C. beträgt. In einer neueren Erwiderung³⁾ kommt Hr. Arrhenius zu dem Schluss, dass die empirischen Daten, welche meiner Berechnung zu Grunde liegen, so grosse Unsicherheit in sich bergen, dass durch sie die Differenz in den Resultaten beider Berechnungsarten, die im Uebrigen beide theoretisch einwurfsfrei sind, hervorgebracht ist; er discutirt die möglichen Fehler, welche bei seiner Berechnung in Betracht kommen können und hält den obigen Satz bis zu -10° C. aufrecht.

In mehreren Punkten seiner Erwiderung muss ich Hrn. Arrhenius Recht geben, in der Hauptsache jedoch nicht. Zunächst hat Hr. Arrhenius Recht, wenn er betont, dass der in Rede stehende Satz von der grössten Wichtigkeit für die Theorie der Lösungen ist, zweitens auch darin, dass in der That die Beobachtungen von W. Fischer⁴⁾ über die Dampfdruckdifferenz zwischen Wasser und Eis bei Temperaturen unter 0° , auf welche sich meine Berechnung stützte, wesentliche Ungenauigkeiten zu enthalten scheinen, so dass

1) Sv. Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. 10. p. 90—92. 1892.

2) Dieterici, Wied. Ann. 50. p. 74—76. 1893.

3) Sv. Arrhenius, Wied. Ann. 51. p. 493—499. 1894.

4) W. Fischer, Wied. Ann. 28. p. 400—433. 1886.

die aus jener Berechnung gezogenen Schlüsse nicht zutreffen. Die neueren Beobachtungen von Juhlin¹⁾, auf welche Hr. Arrhenius unsere Aufmerksamkeit lenkt, sind wohl genauer.

Die Hauptsache jedoch, die Behauptung von Hrn. Arrhenius, dass zwischen den Gefrierpunktsdepressionen und dem osmotischen Druck Proportionalität bestehe bis zu Temperaturen von -10° C. kann weder allgemein noch auch im Allgemeinen bei wässerigen Lösungen aufrecht gehalten werden; sie trifft nur zu für solche wässrige Lösungen, welche keine Verdünnungswärme zeigen. Im Folgenden werde ich wesentlich strenger, als es bisher geschehen ist, die Beziehung ableiten, welche nothwendig zwischen den beiden in Rede stehenden Grössen bestehen muss. Dieselbe ist ganz allgemein für jedes Lösungsmittel und für Lösungen jeder Concentration gültig. Für einige wässrige Lösungen, für welche die nöthigen experimentellen Daten bekannt sind, ist dann eine Berechnung ausgeführt, welche zeigt, dass man mit Hülfe dieser neuen Gleichung die osmotische Arbeit aus der Gefrierpunktsdepression berechnen kann, selbst wenn diese 50° C. beträgt.

2. Es werde der von van't Hoff angegebene Kreisprocess ausgeführt, jedoch ohne jede beschränkende Annahme:

Man denke sich Mg einer Lösung beliebiger Concentration bei der Temperatur ϑ' , der Gefriertemperatur der Lösung, c_l sei ihre specifische Wärme. Man lasse die Gewichtseinheit des Lösungsmittels bei ϑ' durch Entziehung der Wärme q' ausfrieren; bei dieser Operation wird keinerlei äussere Arbeit auch keine osmotische geleistet, denn Eis und Lösung haben bei ϑ' gleiche Dampfspannung. Das gebildete Eis (specifische Wärme c_e) und die restirenden $(M-1)gr$ Lösung von der specifischen Wärme $(c_l + d c_l)$ erwärme man getrennt von einander auf ϑ_0 , die Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels durch Zufuhr der Wärme:

$$\int_{\vartheta'}^{\vartheta_0} ((M-1)(c_l + d c_l) + c_e) d\vartheta.$$

Bei ϑ_0 lasse man durch Zufuhr der Schmelzwärme S_0 , des reinen Lösungsmittels, das Eis schmelzen und lasse darauf

1) Juhlin, Bihang d. Stockh. Ac. 17. Afd. 1 Nr. 1. 1891.

das gebildete Wasser in die Lösung hineindiffundiren. Damit dieser Diffusionsvorgang reversibel sei, muss man sich vorher die Lösung in einer Zelle mit halbdurchlässiger Membran unter den osmotischen Druck gebracht denken; das zutretende Wasser leistet dann Arbeit gegen diesen und um die Temperatur des Systems constant zu erhalten ist demgemäss nicht nur zuzuführen die Verdünnungswärme v_0 ¹⁾, welche man gewöhnlich beobachtet, wenn man die Gewichtseinheit Wasser zur Lösung einfach zugiesst, sondern diese vermehrt um die der osmotischen Arbeit Π_0 äquivalente Wärme also

$$v_0 + \frac{1}{J} \cdot \Pi_0.$$

Die gesammte Lösung kühle man wieder auf ϑ' ab durch Entziehung der Wärme:

$$\int_{\vartheta'}^{\vartheta_0} M \cdot c_l d\vartheta.$$

Der Kreisprocess ist reversibel; bei seiner Ausführung muss man, streng genommen, sich die Flüssigkeiten stets unter dem Druck der Dampfspannungen denken; man begeht jedoch keinen merklichen Fehler, wenn man statt dessen den Atmosphärendruck setzt. Sieht man die in Betracht kommenden specifischen Wärmen als von der Temperatur unabhängig an, so gibt der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie die Gleichung:

$$(1) \quad -\frac{q'}{\vartheta'} - [c_l - (M-1) d c_l - c_e] l n \frac{\vartheta_0}{\vartheta'} + \frac{S_0 + v_0 + \frac{1}{J} \cdot \Pi_0}{\vartheta_0} = 0.$$

Aus dieser Gleichung erhält man mit van't Hoff und Ostwald ²⁾ die van't Hoff'sche Gleichung, indem man erstens das zweite Glied gleich 0 setzt, zweitens $q' = S_0 + v_0 = S_0$ setzt, also sagt: bei dem ganzen Kreisprocess sinkt nur die Schmelzwärme S_0 des reinen Lösungsmittels vom Temperaturniveau ϑ_0 auf dasjenige ϑ' . Beide Vereinfachungen sind für sehr verdünnte Lösungen zulässig. Bevor im Folgenden irgend eine

1) In meiner letzten Arbeit ist p. 71 statt der Verdünnungswärme durch 1 g Wasser fälschlich die Lösungswärme in 1 g Wasser eingeführt. Ich berichtige hiermit diesen Irrthum, auf den auch Hr. Ostwald (Zeitschr. f. phys. Chem. 13. p. 135. 1894) hinweist.

2) Ostwald, Allgem. Chem. 1. p. 759. 1891.

Vernachlässigung zugelassen wird, sei kurz folgende Ueberlegung angestellt. Denkt man sich den Kreisprocess mit der wässerigen Normallösung eines binären Electrolyten ausgeführt, so wissen wir, dass für die Gewichtseinheit des Wassers $S_0 = 80$ cal. ist, $\vartheta_0 - \vartheta'$ etwa $3,5^\circ$ C.; somit kann nur $80 \cdot 3,5/273$ oder rund 1 Calorie in Arbeit umgesetzt werden. Die in Arbeit verwandelte Wärme ist also ausserordentlich klein und deshalb muss bei Vernachlässigungen von Wärmemengen im Kreisprocess sehr vorsichtig zu Werke gegangen werden, denn bei der Kleinheit der in Arbeit umgesetzten Wärme kommen schon geringe Vernachlässigungen merklich in Betracht.

Um die in Gleichung (1) vorkommenden Wärmegrössen mit einander in Beziehung zu setzen, denke man sich bei der Temperatur ϑ' 1 g Eis und $(M - 1)$ g Lösung von der specifischen Wärme $(c_l + d c_l)$ gegeben, so kann man:

1. Das Eis bei ϑ' in der Lösung schmelzen (q') und dann die gesammte Lösung auf ϑ_0 erwärmen ($M \cdot c_l(\vartheta_0 - \vartheta')$);

2. das Eis und die Lösung getrennt auf ϑ_0 erwärmen [$((M - 1)(c_l + d c_l) + c_e)(\vartheta_0 - \vartheta')$], hier das Eis schmelzen (S_0) und dann das gebildete Wasser einfach zur Lösung zugiessen (v_0);

3. das Eis allein auf ϑ_0 erwärmen ($c_e(\vartheta_0 - \vartheta')$), es schmelzen (S_0), als Wasser wieder auf ϑ' unterkühlen ($c_w(\vartheta_0 - \vartheta')$), es dann zur Lösung zugiessen (v') und die ganze Lösung endlich auf ϑ_0 erwärmen ($M \cdot c_l(\vartheta_0 - \vartheta')$).

Bei allen drei Aenderungen des Systemes tritt weder Arbeit von aussen in das System ein, noch wird eine merkliche Arbeit nach aussen abgegeben; folglich stellen die auftretenden Wärmemengen die gesammte Energieänderung des Systemes zwischen Anfangs- und Endzustande dar. Nach dem ersten Hauptsatz ist also:

$$q' + M \cdot c_l(\vartheta_0 - \vartheta') = ((M - 1)(c_l + d c_l) + c_e)(\vartheta_0 - \vartheta') + S_0 + v_0 \\ = S_0 + v' - (c_w - c_e)(\vartheta_0 - \vartheta')$$

oder

$$(2) \quad q' = S_0 + v_0 - [c_l - (M - 1)d c_l - c_e](\vartheta_0 - \vartheta')$$

und

$$(2a) \quad q' = S_0 + v' - (c_w - c_e)(\vartheta_0 - \vartheta').$$

Führt man die Gleichung (2) in die Gleichung (1) ein, indem man in dieser

$$\ln \frac{\vartheta_0}{\vartheta'} = \ln \left(1 + \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right) = \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \frac{1}{2} \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^3 \dots$$

setzt ¹⁾, so kommt:

$$-\frac{q'}{\vartheta'} - \frac{S_0 + v_0 - q'}{\vartheta'} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} + \frac{1}{3} \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^2 \dots \right] + \frac{S_0 + v_0}{\vartheta_0} = -\frac{1}{J} \frac{H_0}{\vartheta_0}$$

und vereinfacht:

$$\frac{1}{J} \cdot H_0 = (S_0 + v_0) \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \frac{1}{2} (S_0 + v_0 - q') \frac{\vartheta_0}{\vartheta'} \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} + \frac{1}{3} (S_0 + v_0 - q') \frac{\vartheta_0}{\vartheta'} \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^2 \dots$$

Wir wissen nun, dass die Lösungswärmen verhältnissmässig wenig sich mit der Temperatur ändern, denn thäten sie es, so könnte nicht das von Babo'sche Gesetz mit so grosser Annäherung bestehen. ²⁾ Die Differenzen der Lösungswärmen, oder die Verdünnungswärmen, werden in noch viel höherem Maasse von der Temperatur unabhängig sein. Wir werden also gewiss nur einen sehr kleinen Fehler begehen, wenn wir

$$v' = v_0$$

setzen, d. h. die Wärme, welche entwickelt wird, wenn man 1 Gramm Wasser zu einer Lösung zugiesst, ist dieselbe, wenn man diese Operation bei ϑ_0 oder ϑ' ausführt, natürlich vorausgesetzt, dass Wasser und Lösung gleiche Temperaturen haben. Mit Hülfe dieser Annahme erhält man dann unter Benutzung der Gleichung (2a) die Beziehung:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} H_0 = J \left\{ (S_0 + v_0) \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \frac{1}{2} (c_w - c_e) \vartheta_0 \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{3} (c_w - c_e) \vartheta_0 \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^3 \dots \right\} \end{aligned} \right.$$

1) Man kann natürlich auch nach der Reihe für $\ln(1-x)$ entwickeln, erhält aber nicht bequemere Gleichungen.

2) Dieterici, Wied. Ann. 45. p. 208—216. 1892.

Diese Gleichung gestattet die osmotische Arbeit bei der Gefrieretemperatur des Lösungsmittels ϑ_0 zu berechnen aus dem mechanischen Aequivalent der Wärme J , der Schmelzwärme S_0 des Lösungsmittels bei ϑ_0 , der Verdünnungswärme v_0 , den Gefrieremperaturen ϑ_0 des Lösungsmittels und ϑ' der Lösung und der Differenz $(c_\omega - c_e)$ der specifischen Wärmen des Lösungsmittels in flüssigem und festen Zustande. Die Gleichung gilt allgemein für jedes Lösungsmittel und für Lösungen jeder Concentration, sie enthält nur die eine vereinfachende Annahme, dass $v_0 = v'$ gesetzt ist. — Die van't Hoff'sche Gleichung folgt aus der obigen, indem man nur das erste Glied berücksichtigt und in ihm $v_0 = 0$ setzt. Auch die auf ganz anderem Wege abgeleitete Gleichung von Arrhenius ist in ihr enthalten, denn unter Benutzung der hier gebrauchten Zeichen kann man nach einigen Vereinfachungen die Gleichung von Arrhenius¹⁾ in die Form:

$$\Pi_0 = J \left\{ S_0 \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \left(\frac{S_0}{\vartheta'} - \frac{1}{2} \right) (c_\omega - c_e) \vartheta_0 \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta_0} \right)^2 + \frac{1}{3} (c_\omega - c_e) \vartheta_0 \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta_0} \right)^3 \dots \right\}$$

bringen und erkennt dann, dass der wesentlichste Unterschied darin besteht, dass bei Arrhenius die Verdünnungswärme v_0 vernachlässigt ist. Um zu beurtheilen, innerhalb welcher Grenzen Proportionalität zwischen $\vartheta_0 - \vartheta'$ und Π_0 besteht, sei zunächst $v_0 = 0$ gesetzt und die Gleichung (3) in der Form:

$$\Pi_0 = (\vartheta_0 - \vartheta') J \left\{ \frac{S_0}{\vartheta'} - \frac{1}{2} (c_\omega - c_e) \frac{\vartheta_0}{\vartheta'} \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right) + \frac{1}{3} (c_\omega - c_e) \frac{\vartheta_0}{\vartheta'} \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^2 \dots \right\}$$

geschrieben. Dann muss, damit Proportionalität zwischen Π_0 und $\vartheta_0 - \vartheta'$ bestehe, der in der Klammer stehende Ausdruck von ϑ' unabhängig sein. Das ist er im allgemeinen nicht, vielmehr ist er im allgemeinen nahezu umgekehrt proportional ϑ' , weil im allgemeinen das zweite Glied gegen das erste verschwindend klein ist. Eine Ausnahme bildet nur Wasser; führt man nämlich die für Wasser gültigen Daten ein, so ergibt sich die auffallende Thatsache, dass die durch die Ab-

1) Arrhenius, Wied. Ann. 51. p. 497. 1894. Gleichung (3).

nahme von ϑ' bedingte Zunahme des ersten Gliedes in der Klammer, fast ganz aufgehoben wird durch die Verminderung, welche das zweite Glied bringt, sodass für Wasser der in Klammer stehende Ausdruck innerhalb weiter Temperaturgrenzen nahezu constant gleich S_0/ϑ_0 ist. Bei 10° beträgt die Abweichung nur etwa $\frac{2}{3}$ Procent.

Die Berechnung von Hrn. Arrhenius ist nur für Wasser ausgeführt, seine Folgerung, dass die osmotische Arbeit (nicht Druck) der Gefrierpunktsverminderung innerhalb weiter Temperaturgrenzen proportional sei ist also für wässrige Lösungen, für welche $v_0 = 0$ ist, zutreffend.

Wir müssen aber im Auge behalten, dass diese Proportionalität nicht eine naturnothwendige Beziehung zwischen osmotischer Arbeit und Gefrierpunktsdepression ist, sondern lediglich eine nur beim Wasser auftretende Compensation bedingt durch die abnorm grosse Differenz der specifischen Wärmen in flüssigen und festen Zustände.

Die bisherigen Folgerungen galten unter der Voraussetzung $v_0 = 0$. Das Auftreten dieser Verdünnungswärme in Gleichung (3) modificirt aber wesentlich auch beim Wasser die bisherigen einfachen Schlüsse.

Der Einfluss der Verdünnungswärme wird gewöhnlich vernachlässigt, indem man die Menge der ursprünglichen Lösung so gross annimmt, dass bei Zusatz der Gewichtseinheit Wasser keine merkbare Concentrationsänderung, also auch keine merkbare Verdünnungswärme auftritt. Das ist jedoch nicht richtig, denn in diesem Falle wird die in der Masseneinheit auftretende

1) Beim Wasser ist nämlich, berechnet auf die Gewichtseinheit: $S_0 = 80$ cal und der Factor des zweiten Gliedes:

$$\frac{1}{2}(c_w - c_e) \vartheta_0 = \frac{1}{2} \cdot 0,475 \cdot 273 = 65 \text{ cal}$$

also nahezu gleich S_0 . Dagegen ist für Essigsäure:

$$S_0 = 44,34 \text{ cal jedoch } \frac{1}{2}(c_w - c_e) \vartheta_0 = \frac{1}{2}(0,51 - 0,46) 289,55 = 7,24 \text{ cal}$$

und für Benzol:

$$S_0 = 30,1 \text{ und } \frac{1}{2}(c_w - c_e) \vartheta_0 = \frac{1}{2}(0,332 - 0,315) 278,5 = 2,37.$$

Bei den letzten beiden Lösungsmitteln ist also der Factor des zweiten Gliedes sehr klein gegen den des ersten Gliedes der Klammer, es wird also nicht die Veränderung des ersten Gliedes durch das zweite compensirt.

Wärme in demselben Maasse klein, als die Zahl der Masseneinheiten, auf welche sich die Verdünnung erstreckt, gross wird. Daher ist die Grösse v_0 eine von der Masse der Lösung unabhängige Grösse; sie ist diejenige Wärme, welche auftritt, wenn man eine Lösungsmenge, welche bei der gegebenen Concentration die Gewichtseinheit des gelösten Körpers enthält, mit der Gewichtseinheit des Lösungsmittels bei constant erhaltener Concentration verdünnt.

Dass die Verdünnungswärme auf die Gefrierpunktsdepressionen von Einfluss sein muss, ist auch von Hrn. Nernst¹⁾ schon bemerkt. Dieselbe kann positiv oder negativ sein, also gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen mit S_0 haben, je nachdem beim Verdünnen der Lösung Abkühlung oder Erwärmung auftritt. Um ihren Einfluss erkennen zu lassen ist im Folgenden eine Berechnung für die wässerigen Lösungen von NaCl, KCl und CaCl_2 ausgeführt. Bei den ersteren beiden Salzen beträgt sie bei Lösungen von etwa 10° Gefrierpunktsdepression etwa 3 Proc. der Gefrierwärme, bei den concentrirtesten CaCl_2 -Lösungen 9 Proc.

3) Ich führe den Vergleich für wässrige Lösungen von NaCl und KCl in folgender Weise.

Die Gefrierpunktsdepressionen für diese Salzlösungen sind von Rüdorff²⁾ (R) und de Coppet³⁾ (C) gegeben und in den folgenden Tabellen unter $(\vartheta_0 - \vartheta')$ den in Vielfachen der Normallösung⁴⁾ (n) gemessenen Concentrationen entsprechend aufgeführt. Für dieselben Lösungen sind von Hrn. R. Scholz⁵⁾ die Lösungswärmen L_0 für 1 gr Salz bei 0° beobachtet. Das Resultat jener Beobachtungen ist durch eine Gleichung für L_0 angegeben. Aus ihr folgt v_0 bei einer n -fach Normallösung für 1 gr Wasser durch die Gleichung:

$$v_0 = \left(\frac{\partial L_0}{\partial n} \right) n^2 \cdot \frac{M_s}{1000}$$

Der so gewonnene Werth von v_0 ist mit $M_o = 18$, dem Mole-

1) W. Nernst, Gött. Nachr. 12. p. 9. 1892.

2) Rüdorff, Pogg. Ann. 114. p. 71—77. 1861.

3) de Coppet Ann. chim. phys. (4) 25. p. 505—515. 1872.

4) Als Normallösung gilt diejenige, welche das Moleculargewicht M_s des gelösten Körpers in Gramm in 1000 gr Lösungsmittel gelöst enthält.

5) R. Scholz, Wied. Ann. 45. p. 194—206 1892.

culargewicht des Wassers multiplicirt also auf das Gramm-molecul bezogen. v_0 hat bei beiden Salzen dasselbe Vorzeichen, wie S_0 d. h. beim Verdünnen tritt Abkühlung ein. Ferner ist $S_0 = 79,87 \cdot 18 = 1437$ cal. $J = 432,5$ gm = 43,25 kgcm; $(c_w - c_e) = 18 \cdot 0,475$ cal/°C nach den Beobachtungen von Petterson. Aus diesen Grössen ist dann nach Gleichung (3) die Grösse Π_0 berechnet. Dieselbe Grösse lässt sich nach der van't Hoff'schen Gleichung

$$(4) \quad \Pi_0 = R \vartheta_0 \cdot l n \frac{p_\omega}{p_s}$$

berechnen, worin R die Gasconstante des Wassers nach meinen früheren Messungen¹⁾ gleich

$$18 \cdot 4,7095 \frac{\text{kg cm}}{^\circ\text{C}}, \quad p_\omega = 4,620 \text{ mm Hg}$$

gesetzt ist, und die Werthe für p_s aus meinen Dampfspannungsmessungen entnommen sind. In beiden Berechnungsarten ergibt sich Π_0 gemessen in kg/cm²; der nach den Dampfspannungsmessungen mögliche Fehler ist zugesetzt.

Tabelle I.

$$\text{NaCl} \quad M_s = 58,5 \quad L_0 = 34,06 - 7,469 \cdot n + 0,5504 n^2$$

Concentration	$\vartheta_0 - \vartheta'$	ϑ'	$M_\omega \cdot v_0$	Π_0	p_s	$R \vartheta_0 l n \frac{p_\omega}{p_s}$
			cal.	kg cm ²	mm Hg	kg cm ²
0,5 n	1,755° (R)	271,245°	1,90	400,5	4,540 ²⁾	400,3 ± 25
	1,696 (C)	271,3		387,1		
n	3,510 (R)	269,5	6,9	804,5	4,460	815,9 ± 25
	3,393 (C)	269,6		778,5		
2 n	7,020 (R)	266,0	22,9	1630,0	4,300	1656 ± 25
	7,20 (C)	265,8		1672,0		
3 n	11,04 (R)	262,0	41,2	2600	4,125	2625 ± 25
	11,50 (C)	261,5		2708		
4 n	16,35 (C)	256,65	54,7	3905	3,930	3741 ± 25
5 n	21,45 (C)	251,55	56,5	5150	3,722	5001 ± 25

1) Dieterici, Wied. Ann. 42. p. 525. 1891; 45. p. 230. 1892; 50. p. 61—62. 1893.

2) Nicht direct gemessen.

Tabelle II.

$$\text{KCl. } M_s = 74,5 \quad L_0 = 71,99 - 5,25 n + 0,402 n^2$$

Concentration	$\vartheta_0 - \vartheta'$	ϑ'	$M_\infty \cdot v_0$	Π_0	p_s	$R \vartheta_0 \ln \frac{p_\infty}{p_s}$
			cal.	kg/cm ²	mmHg	kg/cm ²
0,5 n	1,66°(R.u.C.)	271,84	1,68	377,8	4,546	372,5 ± 25
n	3,325(R.u.C.)	269,675	5,96	761,7	4,472	752 ± 25
2 n	6,67 (R. u. C.)	266,83	19,5	1545	4,326	1520 ± 25
3 n	10,02 (C.)	262,98	34,26	2348	4,190	2261 ± 25
3,6 n	12,15 (C.)	260,85	41,0	2864	4,113	2691 ± 25

Zu der in den Tabellen gegebenen Berechnung sind einige Bemerkungen nöthig. Bei NaCl-Lösungen von den Concentrationen 0,5 n und n stimmt die Berechnung von Π_0 nach Gleichung (3) mit derjenigen aus meinen Dampfspannungsmessungen fast vollkommen, wenn man Rüdorffs Beobachtungen zu Grunde legt. Weniger gut stimmt die Berechnung nach Coppet's Daten. Bei 2 n und 3 n liegt das Resultat der Dampfspannungsberechnung gerade mitten zwischen den Gefrierpunktsberechnungen. Für 4 n und 5 n bleiben nur Coppet's Daten; dieselben geben vermuthlich zu grosse Depressionen, denn bei jenen älteren Beobachtungen wird nicht mit der Sorgfalt, die wir heute verlangen, auf die Concentrationsänderung der Lösung beim Ausfrieren geachtet sein. Die angegebenen Gefrierpunktsdepressionen beziehen sich also eigentlich auf concentrirtere Lösungen; und dadurch ist die Abweichung bedingt.

Bei KCl gehen Rüdorffs und Coppets Beobachtungen bis 2 n ziemlich gut zusammen; entsprechend ist auch die Uebereinstimmung der Π_0 hier eine bessere, als bei NaCl. Für die höheren Concentrationen gilt dasselbe, wie bei NaCl.

Ein Salz, dessen Verdünnungswärme das entgegengesetzte Vorzeichen hat, als bei den vorigen Lösungen, ist CaCl_2 , dasselbe löst sich unter Wärmeabsorption, bei Verdünnung tritt aber Wärmeentwicklung auf oder mit anderen Worten: die Lösungswärme wächst mit der Concentration. In neuester Zeit hat Hr. Sp. U. Pickering¹⁾ Gefrierpunkte und Lösungswärmen,

1) Sp. U. Pickering, Chem. Berichte. 26. p. 2766—2771. 1893 und 27. p. 67—75. 1894.

letztere bei 17,8°C beobachtet. Seine Curve der Lösungswärme zeigt einen recht unregelmässigen Verlauf, sie zeigt „Knicke“ und lässt sich nicht durch eine Gleichung darstellen. Ich habe mir daher die Beobachtungen aufgezeichnet, eine möglichst glatte Curve durch sie gezogen und die Verdünnungswärme graphisch ermittelt. Die Dampfspannungen entnehme ich meinen Beobachtungen; da dieselben nicht genau für die in Betracht kommenden Concentrationen beobachtet sind, wurde zwischen den Beobachtungen graphisch interpolirt. Die hierdurch entstehende Unsicherheit kommt nur bei den geringen Concentrationen in Betracht, sie ist in der Tabelle dadurch bemerkt, dass zwei Werthe für p_s , die beiden möglichen Curvenablesungen angegeben sind. Die Concentrationen sind auf trockenes Salz ohne Krystallwasser berechnet. Die Tabelle ist ebenso, wie die vorigen, angeordnet. Auch Rüdorff's Daten sind berücksichtigt.

Tabelle III.

CaCl₂, $M_s = 110,65$ τ_0 von entgegengesetztem Vorzeichen wie S_s

Concentration	$\vartheta_0 - \vartheta$	ϑ'	$M_\infty \cdot \tau_0$	Π_0	p_s	$R \vartheta_0 \ln \frac{p_\infty}{p_s}$
			cal	kg/cm ²	mm Hg	
0,5 n	2,479° (R.)	270,52	1,04	565,0	4,512	547,5
	2,576 (P.)	270,42		587,0	4,505	588,4
"	4,957 (R.)	268,04	5,6	1180,0	4,881	1229,0
	5,878 (P.)	267,13		1338,0	4,875	1261,0
2 n	15,48 (P.)	257,6	22,4	3491,0	3,972	3497,0
3 n	29,70 (P.)	243,8	54,7	6610,0	3,450	6760,0
3,912 n	47,90 (P.)	225,2	120,2	10148,0	2,960	10304,0

Die Rüdorff'schen Beobachtungen geben zu kleine Werthe für Π_0 , Pickering's Beobachtung für 0,5 n stimmt vollkommen; dagegen lässt seine Beobachtung für die Normallösung ein erheblich grösseres Π_0 berechnen, als es nach den Dampfspannungsbeobachtungen zulässig erscheint. Die Ursache dieser Differenz kann in dem Werthe der Verdünnungswärme liegen; denn in der Nähe dieser Concentration zeigt Pickering's Curve der Lösungswärme einen jener „Knicke“; der Curve genau folgend müsste man v_0 für diese Concentration viel höher berechnen, also Π_0 kleiner, als es geschehen ist. Ich habe mich trotzdem gescheut diesem unregelmässigen Curvenverlauf

Rechnung zu tragen. Bei den höheren Concentrationen $2n$, $3n$, $4n$ tritt eine ganz auffallend gute Uebereinstimmung der beiden Berechnungen des Π_0 aus Gefrierpunktsdepressionen einerseits und Dampfspannungsverminderung andererseits zu Tage. Hier zeigt sowohl die Lösungscurve von Pickering einen glatten Verlauf, andererseits kommen die möglichen Fehler von $\vartheta_0 - \vartheta'$ und $p_\omega - p_s$ nicht merklich in Betracht, weil beide Grössen verhältnissmässig gross sind. Bei der Concentration $3,912n$ beträgt die Verdünnungswärme etwa 9 Proc. der Gefrierwärme, das quadratische Glied der Reihe in Gleichung (3) mehr als 20 Proc., das Glied dritter Potenz von $\vartheta_0 - \vartheta' / \vartheta'$ etwa 3 Proc. des ersten Gliedes; auch das vierte Glied ist noch berücksichtigt. Ich muss gestehen, dass ich selbst über die gute Uebereinstimmung nicht wenig erstaunt war und kann hierin nur den Beweis erblicken, dass sich aus guten Gefrierpunktsbeobachtungen nach Gleichung (3) die osmotische Arbeit mit der gleichen Sicherheit auch bei sehr hohen Concentrationen berechnen lässt; wie aus guten Dampfspannungsbeobachtungen.

Nach dem Vorstehenden ist es von erhöhtem Interesse geworden die Lösungs- und Verdünnungswärmen der verschiedenen Körper in verschiedenen Lösungsmitteln kennen zu lernen. Es ist zu wünschen, dass das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial in dieser Richtung eine möglichst vielseitige Bereicherung erfährt.

Breslau, März 1894.