DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXX.

***I. Die Aenderungen des Gefrierpunktes
berechnet aus der Dampfspannung des Eises;
von Robert von Helmholtz.***

I. Einleitung.

Aus der Lehre von der „freien Energie“ lassen sich Folgerungen über die Dampfspannung der Körper im festen und flüssigen Zustand ableiten, welche neben den längst bekannten auch wesentlich neue Beziehungen zu enthalten und ausserdem den Vortheil grosser Uebersichtlichkeit zu haben scheinen. Da ferner eine Reihe von neuen experimentellen Arbeiten zu erneuter Prüfung der betreffenden thermodynamischen Gesetze das Material liefern, so glaube ich einige Wiederholungen nicht scheuen und die älteren Arbeiten erst im Zusammenhang erwähnen zu dürfen.

Ich beginne daher gleich mit der Zusammenstellung jener allgemeinen Sätze über die „freie Energie“ der Körper¹⁾, von denen das Folgende nur eine Anwendung ist.

1) Jedem (chemischen) Körper oder System von Körpern kommt ein bestimmtes Quantum von „freier Energie“ zu, welches nur von der Temperatur und seinem augenblicklichen Zustand (z. B. Aggregatzustand) abhängt, nicht aber von dem Wege, auf welchem dieser Zustand erreicht wurde.

Davon zu unterscheiden ist die „Gesamtenergie“, welche ausser der „freien“ Energie noch das Aequivalent der im Körper enthaltenen unverwandelbaren Wärme umfasst.

1) Die Beweise sind theils direct, theils mittelbar enthalten in: H. v. Helmholtz, „Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge“, Wiss. Abh. 2. p. 981. 1881.

2) Die Arbeit, welche durch irgend eine isotherme Zustandsänderung (z. B. chemischen Process, Lösung, Aggregatsänderung, Aenderung der Capillarfläche) in maximo geleistet werden kann, ist zu messen durch die eintretende Abnahme der freien Energie, während die Differenz der Gesamtenergie das Maximum der möglichen Wärmeabgabe angibt.

Die „freie“ Energie spielt daher für chemische Systeme dieselbe Rolle wie die „potentielle“ Energie für mechanische.

3) Demgemäss ist ein chemisches System nur dann in stabilem Gleichgewicht, wenn seine freie Energie den kleinsten bei der herrschenden Temperatur möglichen Werth angenommen hat.

Von selbst eintretende Processe sind daher immer solche, welche das System von einem Zustand grösserer zu dem der kleinsten „freien“ Energie hinführen.

Beides gilt nicht von der Gesamtenergie (z. B. nimmt dieselbe bei Kältemischungen von selbst, d. h. durch Aufnahme äusserer Wärme zu).

4) Dennoch kommen „labile“ Zustände vor (z. B. Uebersättigung, Unterkühlung), bei welcher die freie Energie nicht ein Minimum ist. Dieselben können durch sehr kleine Kräfte dauernd aufrecht erhalten werden, nach deren Entfernung oder Ueberwindung sie erst „ausgelöst“, d. h. zu selbstthätigem Uebergang in den stabilen Zustand veranlasst werden.

Bei diesem Uebergange wird natürlich ganz ebenso wie bei anderen Uebergängen eine dem Abfall der freien Energie entsprechende Arbeit geleistet oder eine der Differenz der Gesamtenergie äquivalente Wärme abgegeben. Es existirt daher auch kein Grund, dieselben Schlüsse nicht auch auf solche labilen Zustände ebenso anzuwenden, wie auf die stabilen.

5) Im allgemeinen kann man also sagen, dass, wenn zwei Zustände eines Körpers in gegenseitiger Berührung vorkommen, ohne sich zu stören, dieselben gleiche freie Energie besitzen müssen.

6) Unter den möglichen isothermen Zustandsänderungen

sind speciell die reversiblen die günstigsten. Denn nur sie leisten wirklich das Maximum der Arbeit, welches die Abnahme der freien Energie misst. Darum können aber auch, wenn zwei isotherm-reversible, jedoch sonst beliebige Wege zur Verfügung stehen, die gelieferten Arbeitsgrössen unmittelbar gleich gesetzt und auf diese Weise Beziehungen zwischen den beiderseitigen Kräften und Wegparametern gewonnen werden.

Auch die bei diesen Processen auftretenden Wärmemengen sind vom Wege unabhängig, nämlich gleich der Differenz der nicht verwandelbaren Wärme. Dieselbe ist aber nicht identisch mit der sogenannten „Wärmetönung“ chemischer Prozesse, welche vielmehr nur durch einen vollständig irreversiblen, d. h. arbeitslosen Process mit wenigstens gleichen Endtemperaturen geliefert wird und der Aenderung der Gesamtenergie entspricht.

7) Ist im besonderen der vom Zustand *A* in den Zustand *B* überzuführende Körper ein verdampfbarer, so ist ein stets verwendbarer isotherm-reversibler Process der folgende: Man verwandelt den im Zustand *A* befindlichen Körper in seinen „gesättigten“ Dampf, verändert dann dessen Druck isotherm und ausser Berührung mit etwa nicht verdampften Theilen des Körpers, bis der dem Zustand *B* entsprechende Sättigungsdruck erreicht ist. Darauf comprimirt man wieder in Berührung mit schon vorher im Zustand *B* befindlichen Substanztheilen. Dann wird sich der Dampf als Körper *B* niederschlagen. Diesen Process werde ich kurz den Verdampfungsprocess nennen. Die von ihm gelieferte Arbeit ist mit Hülfe des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes oder einer anderen „Zustandsgleichung“ für Dämpfe in Dampfdrucken ausdrückbar.

8) Allgemein ergibt sich dabei, dass dem Zustande grösserer freier Energie auch grösserer Dampfdruck, Zuständen gleicher freier Energie auch gleiche Dampfdrucke entsprechen, und umgekehrt.

Diese Sätze wollen wir nunmehr anwenden auf den Uebergang der Körper aus dem festen in den flüssigen Zu-

stand. Wir wählen das Wasser als Beispiel, obgleich dasselbe in gewisser Hinsicht eine Ausnahmestellung einnimmt.

II. Aenderung des Gefrierpunktes durch Druck.

In Temperaturen unter 0° bis zu einer wohl noch nicht festgestellten Grenze hinab (falls es eine solche überhaupt gibt), kann das Wasser dauernd in allen drei Aggregatzuständen bestehen, nämlich: als Dampf vom Druck 0 bis zum Dampfdruck des Eises p' , als Eis vom Druck p' bis zu demjenigen Druck P , welcher das Eis zu Wasser comprimirt, endlich als Wasser vom Dampfdruck des Wassers p bis zu beliebig hohen Drucken. Zwischen den Drucken p und P kommt daher die Substanz H_2O sowohl als „Wasser“ wie als „Eis“ vor. Der erstere Zustand ist aber ein labiler in dem Sinne des Satzes 4) der Einleitung. Denn durch die Berührung mit einem Eiskrystall wird er „ausgelöst“ und geht selbstthätig in den festen Zustand über. Die Natur der ihn aufrecht erhaltenden Kräfte kennen wir nicht. Sie sind vielleicht ähnlich den die Nebelbildung verzögernden, resp. verhindernden Capillarwirkungen, welche man in jenem Falle bis zu einem gewissen Grade rechnend verfolgen kann.¹⁾ Dies ist in Bezug auf die Krystallisation noch nicht möglich, aber für unseren Zweck auch nicht nöthig. Es genügt, zu wissen, dass unterkühltes flüssiges Wasser thatsächlich dauernd existirt und einen bestimmten Dampfdruck p besitzt, der gemessen werden kann. Aus Satz 4) und 8) folgt, dass dieser Dampfdruck grösser sein muss, als der des Eises, weil der flüssige Zustand als labiler der der höheren freien Energie ist. Die Messungen haben dies bestätigt.

Wir haben hier also einen Fall, wo wir den in 7) besprochenen Verdampfungsprocess anwenden können, um die Energiedifferenz in Dampfdrucken auszudrücken. Wie schon dort bemerkt, ist bei der theoretischen Ausführung des Processes nur Sorge zu tragen, dass sowohl Wasser als Eis im Ueberschuss vorhanden ist, um durch Contact den Niederschlag des Dampfes in beiden Energieformen einzuleiten. Es

1) Siehe darüber in meiner Arbeit Wied. Ann. 27. p. 522 ff. 1886.

wäre sonst nicht einzusehen, warum der Dampf sich einmal bis zum Druck p , dann andere mal nur bis zum Druck p' comprimiren lasse.

Die bei einem solchen Uebergange von Wasser zu Eis abgegebene Arbeit ist mathematisch ausgedrückt:

$$\delta E = p(v - s) + \int_v^{v'} p dv - p'(v' - s')$$

oder mit Hülfe des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes:

$$(1_a) \quad \delta E = R\vartheta \log \frac{p}{p'} + p's' - ps.$$

Hierin bedeutet δE den Abfall der freien Energie, R die Gasconstante des Wasserdampfes, v und v' die specifischen Volumina des Dampfes über Wasser und Eis, s und s' die Volumina von 1 kg Wasser und Eis selbst, alles gültig für die absolute Temperatur $\vartheta < 273^\circ$.

Dieselbe Arbeitsgrösse wollen wir nunmehr auf einem zweiten Wege gewinnen. Wir setzen nämlich das Kilogramm Eis, das zunächst unter seinem Dampfdruck p' stehe, allmählich demjenigen äusseren Druck P aus, der gerade genügt, um dasselbe zu schmelzen. Es werde durch denselben isotherm in Wasser verwandelt. Das so entstandene Wasser ist aber noch nicht genau in demselben Zustande, wie das bisher betrachtete, da es sich unter dem Drucke P befindet, daher ein kleineres Volumen einnimmt. Es muss also durch Nachlassen des Druckes das Wasser in den früheren labilen Zustand zurück versetzt werden. Wenn nun s'' und s''' die Volumina des unter dem Drucke P befindlichen Wassers und Eises sind, so ist die bei dem eben beschriebenen reversiblen isothermen Uebergang von Eis zu Wasser aufgenommene Arbeit:

$$\delta E = \frac{P+p'}{2}(s' - s''') + P(s''' - s'') - \frac{P+p}{2}(s - s'') \quad \text{oder:}$$

$$(1_b) \quad \delta E = \frac{P}{2}[(s' - s) + (s''' - s'')] - \frac{p}{2}(s - s'') + \frac{p'}{2}(s' - s''').$$

Wir haben jetzt nur die für δE gewonnenen beiden Ausdrücke (1_a) und (1_b) gleichzusetzen, um eine genaue Beziehung zwischen den Dampfdrucken Eis und

Wasser einerseits und dem die Aggregatsänderung bewirkenden Druck andererseits für jede beliebige Temperatur unter 0^0 zu erhalten.

Die Gleichung lautet also:

$$(2) \quad R\vartheta \log \frac{p}{p'} = \frac{P}{2} [(s' - s) + (s''' - s'')] + \frac{p}{2} (s + s'') - \frac{p'}{2} (s' + s''').$$

Bei den Anwendungen kann man sich mit wesentlich vereinfachten Formen dieses Ausdruckes begnügen. In allen Temperaturen nämlich, die nicht sehr nahe an 0^0 liegen, ist p völlig verschwindend gegen das viele Atmosphären betragende P . Dann wird man einfach schreiben:

$$R\vartheta \log \frac{p}{p'} = \frac{P}{2} [(s' - s) + (s''' - s'')]$$

oder, wenn man die Compressionscoëfficienten κ und κ' von Wasser und Eis einführt:

$$(2_a) \quad R\vartheta \log \frac{p}{p'} = P(s' - s) - \frac{1}{2}P^2(\kappa's' - \kappa s).$$

In den anderen Fällen, wo P nicht von höherer Ordnung als p ist, kann wiederum die Compression des Wassers und Eises vernachlässigt werden. Dann genügt die Gleichung:

$$(2_b) \quad R\vartheta \log \frac{p}{p'} = P(s' - s) + ps - p's'.$$

Dieses wollen wir abermals dadurch vereinfachen, dass wir für den Logarithmus das erste Glied seiner Entwicklung nach Potenzen von $(p - p')/p$ setzen, für R wieder $p v / \vartheta$ schreiben, und rechts $p's - sp'$ addiren. Dann erhält man durch geeignetes Zusammenfassen der Glieder die einfache Proportion:

$$(2_c) \quad p - p' / P - p' = s' - s / v - s.$$

Dieselbe gilt genau nur in der Nähe von 0^0 (wo p/p' nahe = 1 ist). Wir wollen die Gleichung noch weiter verwandeln. Wir ersehen nämlich aus der letzten Form, dass es eine Temperatur geben muss, bei der gleichzeitig $P = p = p'$ ist; gälte nämlich nur eine dieser beiden Gleichungen ohne die andere, so würde die linke Seite von (2_c) 0 oder ∞ , während die rechte stets endlich positiv bleibende Grössen enthält. Man könnte jene Stelle den „wahren“ Schmelz-

punkt der Substanz nennen; James Thomson nannte sie den „dreifachen Punkt“, weil hier die drei Grenzdruckcurven Eis-Wasser, Wasser-Dampf und Eis-Dampf sich schneiden. Es ist dies zugleich der Punkt, in welchem beim Uebergang aus dem einen Aggregatzustand in den anderen keine Energie, sondern nur unverwandelbare Wärme frei wird. Brauchen wir nun die Gl. (2_c) für eine Temperatur, die diesem wahren Schmelzpunkte unendlich nahe liegt, und nennen p_0 den betreffenden Grenzdruck, so können wir offenbar statt p schreiben:

$$p_0 + \frac{dp}{d\vartheta} d\vartheta, \quad \text{für } p': p_0 + \frac{dp'}{d\vartheta} d\vartheta \quad \text{und für } P: p_0 + \frac{dP}{d\vartheta} d\vartheta.$$

Hiernach verwandelt sich (2_c) leicht in die Differentialgleichung:

$$(3_a) \quad \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{dp'}{d\vartheta} = \left(\frac{dP}{d\vartheta} - \frac{dp'}{d\vartheta} \right) \left(\frac{s' - s}{v - s} \right).$$

Nun kann man beim Wasser, ohne irgend einen bemerkenswerthen Fehler zu begehen, $dp'/d\vartheta$ gegen $dP/d\vartheta$ vernachlässigen und schreiben:

$$(3_b) \quad \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{dp'}{d\vartheta} = \frac{dP}{d\vartheta} \frac{s' - s}{v - s}.$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist aber dieselbe Differenz der Tangenten der Druckcurven, welche Hr. G. Kirchhoff bekanntlich theoretisch aus der Schmelzwärme des Eises berechnet hat. Ebenso ist $dP/d\vartheta$ von James Thomson gleichfalls durch die Schmelzwärme ausgedrückt worden. Bezeichnen wir dieselbe mit l , das mechanische Wärmeäquivalent mit J , so fand G. Kirchhoff:

$$(4_a) \quad \frac{dp'}{d\vartheta} - \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{Jl}{\vartheta_0(v - s)}$$

(nur war s gegen v vernachlässigt worden).

Thomson's Ausdruck dagegen lautete:

$$(4_b) \quad - \frac{dP}{d\vartheta} = \frac{Jl}{\vartheta_0(s' - s)}.$$

Wir sehen daraus, dass unsere Differentialgleichung (3_b) nur das Resultat der Elimination von l aus diesen beiden älteren Formeln ist und aus ihnen direct gefolgert werden

kann. Wir können daher auch (3_a) und (4_a) in einer Doppelgleichung zusammenfassen und schreiben:

$$(5) \quad \frac{dp'}{d\vartheta} - \frac{dp}{d\vartheta} = \left(\frac{dP}{d\vartheta} - \frac{dp'}{d\vartheta} \right) \frac{s-s'}{v-s} = \frac{Jl}{\vartheta_0(v-s)}.$$

Diese Beziehungen sind ganz allgemein für alle Körper gültig, unabhängig von der speciellen Ableitung, mit der wir sie hier gewonnen haben. Beachtenswerth ist, dass sich hier zeigt, dass die Thomson'sche Gl. (4_b) nicht ganz genau ist, sondern dass noch $dp'/d\vartheta$ von $dP/d\vartheta$ zu subtrahiren ist; es liegt das daran, dass jener Gleichung die fälschliche Voraussetzung zu Grunde liegt, der eigentliche Schmelzpunkt stehe unter dem Drucke 0, was für einen verdampfbaren Körper ein unstabiler, in reversiblen Processen nicht anzuwendender Zustand ist. Es wird sich aber gleich zeigen, dass unter Umständen das Glied $dp'/d\vartheta$ eine Rolle spielen könnte.

Erinnert man sich nämlich, dass für alle Körper erstens das Dampfvolumen grösser ist, als das tropfbar flüssige, zweitens alle Dampfspannungen mit der Temperatur steigen, drittens die Schmelzwärme immer positiv ist, da es sonst Körper geben müsste, die bei tiefen Temperaturen flüssig, bei hohen fest wären, so ergibt sich vermöge des ersten und dritten Gliedes der Gl. (5), dass für alle Körper $dp'/d\vartheta > dp/d\vartheta$, d. h. dass unter dem Schmelzpunkt immer der flüssige, über demselben immer der feste Zustand die grössere Dampfspannung besitzt. Diese Folgerung ist durch alle mir bekannten Untersuchungen bestätigt, nämlich für Wasser, Benzol, Essigsäure, Campher. Dieselbe ist übrigens ziemlich selbstverständlich, wenn man für „grössere Dampfspannung“ nach dem Satz 8) der Einleitung schreibt „grössere freie Energie“.

Aus dem zweiten und dritten Glied folgt dagegen, dass für die Schmelzpunktsverschiebung durch Druck drei Fälle denkbar sind. In den ersten beiden ist $dP/d\vartheta > dp'/d\vartheta$, was meist, wenn nicht immer der Wirklichkeit entspricht. Dann wächst die Schmelztemperatur mit dem Druck, wenn $s - s' > 0$, sie sinkt dagegen mit steigendem Druck,

wenn wie beim Wasser $s - s' < 0$. Ist aber, was jedenfalls noch möglich, $dp'/d\vartheta > dP/d\vartheta > 0$, so zeigt sich, dass bei einem solchen Körper ebenfalls $s' > s$ sein muss, trotzdem der Gefrierpunkt mit P steigt. Der Sinn der Gleichung ist dann nur so zu verstehen, dass man einen solchen Körper beliebig weit über seinem Schmelzpunkt in fester Form bestehend erhalten könne, wenn man von seinem Dampf fortdauernd so viel wegführe, dass dessen Druck nicht seinen eigentlichen Werth p' erreiche, sondern nur $= P$ sei. Bekanntlich wurde vor einigen Jahren der Beweis zu führen versucht, dass unter ähnlichen Umständen auch „heisses Eis“ vorkommen könne. Nach der Gleichung 5 ist das eben nur möglich, wenn die P -Curve über 0° flacher verläuft als die p' -Curve, also bei 0° eine fast rechtwinklige Ecke bildete. Theoretisch lässt sich das wohl nicht widerlegen, wenn es auch sehr unwahrscheinlich ist. Sicher lässt sich nur so viel sagen: da dem festen Zustand über dem Schmelzpunkt die grössere Energie zukommt, so ist er ein labiler; als solcher könnte er zwar dauernd bestehen, wenn es Kräfte gäbe, die den Eintritt der Schmelzung ähnlich wie den der Krystallisation verhinderten. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein, da dauernde „überhitzte“ feste Körper nicht bekannt sind, wenigstens in den vorhin angegebenen Fällen nicht vorkamen. Dennoch scheint wenigstens ihre zeitweise Existenz möglich zu sein, wenn man ihnen fortwährend freie Energie in Form von Dampf entzieht und so ihr Energieniveau unter dasjenige des flüssigen Zustands herabdrückt. Hierüber kann also nur das Experiment entscheiden. Widersprechen würde es der Gleichung 5 keineswegs.

Von der Existenz oder Nichtexistenz der fraglichen vier Zustände (des festen und flüssigen Zustand über und unter dem Schmelzpunkt) ist die Differentialgleichung ebensowenig abhängig, wie sie etwas darüber aussagt. Dagegen lassen sich unsere als Integralgleichungen zu betrachtende Formeln (2) bis (2₆) nicht ohne weiteres auf Körper anwenden, die sich entgegengesetzt dem Wasser verhalten. Zwar existiren solche auch in unterkühltem, flüssigem Zustand, derselbe besitzt aber das grössere Volumen, also lässt sich die beim Uebergang

in den stabilen Zustand freiwerdende freie Energie nicht zur Ueberwindung eines äusseren Drucks P heranziehen. Letzteres wäre dagegen über dem Schmelzpunkt möglich, wo der feste, dichtere Zustand der labile ist. Dieser kommt aber, wie gesagt, erfahrungsgemäss ruhend nicht vor; also kann man natürlich auch die Dampfspannung p nicht über dem Schmelzpunkt messen d. h. jene Gleichungen haben hier ihre praktische Anwendbarkeit, aber nicht ihre theoretische Wahrheit verloren.

Zum Schluss dieser allgemeinen Betrachtung will ich bemerken, dass sich in den Beiblättern 5. p. 651. 1881 ein Referat über eine Arbeit von J. Moutier¹⁾ findet, die ähnliches zu enthalten scheint. Das Journal ist mir hier nirgends zugänglich, so wird wohl auch die betreffende Arbeit in Deutschland unbekannt sein. Nach dem Referat zu urtheilen, gelangt der Verfasser ebenfalls zur Unterscheidung von drei Fällen im Verhalten der Körper. Die ersten beiden sind natürlich identisch mit den bekannten, dagegen in dem dritten, wo $dp'/d\vartheta > dP/d\vartheta$ ist, sei $s - s'$ positiv, und $dp/d\vartheta > dp'/d\vartheta$. Dies ist nach Gleichung (5) nur möglich, wenn die Schmelzwärme negativ ist, welche Annahme ich für ausgeschlossen halte.

III. Numerische Resultate für Wasser und Eis. Die Spannung des Eisdampfes.

Wir wollen nunmehr zum Wasser und Eis zurückkehren und die abgeleiteten Formeln numerisch anzuwenden, resp. zu bestätigen suchen. In Beziehung auf die Grössen der Doppelgleichung (5) liegen bekanntlich schon Prüfungen vor. G. Kirchhoff hat das letzte Glied derselben, dessen wesentliche Grundlage die Schmelzwärme ist, $= 0,044$ berechnet. Um ein Urtheil über die relative Sicherheit der einzelnen Zahlenwerthe zu gewinnen, wiederholte ich diese Berechnung mit folgenden Daten:

$$\begin{aligned} J &= 424 \text{ kg m}, & \vartheta_0 &= 273^0, & s &= 1000 \text{ ccm}, \\ l &= 79,25 \text{ Cal. (De la Prevostaye und Desains, auch Person),} \\ v &= 205\,480\,000 \text{ ccm.} \end{aligned}$$

1) J. Moutier, Bull. de la Soc. philomat. (7.) 5. 1881.

Hierin ist die letzte Zahl bei weitem die unsicherste. Sie ist aus dem Atomgewicht des Wassers theoretisch nach Avogadro berechnet. Bei der Temperatur 0° scheint mir dieselbe zuverlässiger zu sein als Zeuner's aus der von Regnault interpolirten Verdampfungswärme berechneter Werth 210 660 000, zumal dieser eine anomale Abweichung vom obigen Gesetz zeigt.

Aus obigen Zahlen ergibt sich das fragliche Glied:

$$\frac{Jl}{\vartheta_0(v-s)} = 0,0441.$$

Das zweite Glied der Gleichung (5) ist zuerst von Sir W. Thomson experimentell geprüft worden. Derselbe fand mittelst kleiner Gefrierpunktsänderungen, dass $-dP/d\vartheta = 123$ Atmosphären sei. Dagegen glaubt Dewar¹⁾ mit stärkeren Drucken gefunden zu haben:

$$-\frac{dP}{d\vartheta} = 139 \text{ Atmosphären,}$$

während der theoretische Werth genau in der Mitte bei 131,4 liegt.

Setzt man dann mit Bunsen:

$$s' = 1090,68 \text{ ccm,}$$

so wird das zweite Glied:

$$\frac{dPs-s'}{d\vartheta v-s} = 0,0466 \text{ nach Dewar, } 0,0413 \text{ nach Thomson.}$$

Was nun endlich das Glied:

$$\frac{dp'}{d\vartheta} - \frac{dp}{d\vartheta},$$

anbetrifft, so ist dies in neuerer Zeit ebenfalls experimentell bestimmt worden. Der Werth, den man aus Regnault's Spannkraftsbeobachtungen ableiten konnte, stimmte mit der Theorie sehr schlecht überein, wie sowohl Kirchhoff als J. Thomson herausrechneten. Es war daher eine sehr dankenswerthe Arbeit, die Curven des Wasser- und des Eisdampfes neu zu bestimmen. Dieselbe haben ziemlich gleichzeitig und unabhängig voneinander mittelst gänzlich verschiedener Me-

1) Dewar, Proc. Roy Soc. **30**. p. 533. 1880.

thoden in England die Hrn. Ramsay und Young, in Deutschland Hr. W. Fischer unternommen.

Nach einer von letzterem mittelst kleinster Quadrate bestimmten Interpolationsformel ist obige Tangentendifferenz:

$$= 0,0465,$$

während die von mir analog behandelten Beobachtungen von Ramsay und Young den Werth:

$$0,0528$$

liefern.

Bedenkt man, wie gänzlich verschieden die Natur der gemessenen Grössen und der angewandten Methoden war, so muss die Uebereinstimmung der für die drei Glieder der Gleichung (5) gefundenen Werthe eine befriedigende genannt werden. Wahrscheinlich am genauesten ist wohl die erste aus der Schmelzwärme des Eises bestimmte Zahl. Denn der Werth dieser letzteren ist von sehr vielen Beobachtern fast ganz übereinstimmend gemessen worden, und die noch in Betracht kommende theoretische Dampfdichte nahe richtig. Dagegen sind die in den anderen Gliedern vorkommenden Drucke P wegen ihrer Grösse, die Drucke p und p' wegen ihrer Kleinheit schwerlich mit Genauigkeit zu bestimmen.

Deshalb will ich auch zur Prüfung der zuerst abgeleiteten Gleichungen (2) bis (2c) nicht einfach z. B. die Fischer'schen und Dewar'schen Beobachtungen einsetzen, obgleich, wie obige Differentialquotienten zeigen, dieselben unter sich wahrscheinlich gut stimmen. Vielmehr soll die Spannkraft des über Eis gesättigten Dampfes theoretisch aus der Schmelzwärme des Eises berechnet werden, und zwar nach einer Methode, die von Ramsay und Young vorgeschlagen, aber — wie ich gleich zeigen will — nicht richtig verwendet worden ist.

Die Verdampfungswärme r einer beliebigen festen oder flüssigen Substanz kann ausgedrückt werden durch die bekannte Clapeyron'sche Gleichung:

$$Jl = \vartheta v \frac{dp}{d\vartheta}.$$

Bezieht sich r auf Wasser, r' auf Eis, so folgt hieraus für gleiche Temperaturen:

$$(6) \quad v' \frac{dp'}{d\vartheta} : v \frac{dp}{d\vartheta} = r' : r,$$

und für den Schmelzpunkt ϑ_0 , wo $v = v'$ (wegen $p = p'$) ist:

$$(6_a) \quad \frac{dp'}{d\vartheta_0} : \frac{dp}{d\vartheta_0} = r'_0 : r_0.$$

Diese letztere Proportion wenden aber Ramsay und Young für jede Temperatur an, was offenbar um so falscher ist, je weiter dieselbe vom Schmelzpunkt ϑ_0 abliegt, je ungleicher also v und v' sind. Ein analoger, wenn auch weniger einflussreicher Fehler liegt im folgenden. Für den Schmelzpunkt folgt durch Anwendung des Verdampfungsprocesses (siehe 6) und 7) der Einleitung), dass:

$$(7_a) \quad r'_0 = l_0 + r_0,$$

also die Verdampfungswärme des Eises gleich ist der Summe aus seiner Schmelzwärme und der Verdampfungswärme des Wassers. Für jede andere Temperatur ist die Beziehung nicht so einfach, wie es die Hrn. Ramsay und Young annehmen. Die richtige erhält man vielmehr durch Gleichsetzen der Wärmemengen, welche die im vorigen Abschnitt näher besprochenen beiden isotherm-reversiblen Prozesse liefern. Sind k und k' die zugeführten Compressionswärmen von Wasser und Eis unter dem Druck P , so ergibt sich:

$$(7) \quad r' = r + l + \frac{R}{J} \vartheta \log \frac{p\delta}{p'} + (k - k').$$

Die hierin vorkommende Schmelzwärme l bei der Temperatur ϑ ist nicht identisch mit l_0 , kann aber aus dieser mit Hülfe der specifischen Wärmen des Eises und Wassers berechnet werden. Obige Gleichung verlangt, dass man l als die bei reversibler, also unter dem Druck P stattfindender Schmelzung des Eises verbrauchte Wärme definire. Die bei irreversiblen, selbständigem Gefrieren von unterkühltem Wasser freiwerdende Wärme ist grösser um den Betrag der beiden letzten Terme der Gleichung (7), sodass, wenn diese mit l' bezeichnet wird, allerdings $r' = r + l'$ ist.

Wir müssen also l aus l_0 berechnen. Dies geschieht mit Hülfe folgenden reversiblen, aber nicht isothermen Processes. Das zunächst unter keinem fremden Druck stehende Eis werde von ϑ bis zum Schmelzpunkt ϑ_0 erwärmt, hier

geschmolzen und als Wasser wieder bis ϑ abgekühlt; dann werde das Wasser unter den Druck P gebracht, gefroren und das Eis wieder in seinen ersten druckfreien Zustand versetzt. Die auftretenden Wärmemengen erfüllen nach dem zweiten Hauptsatz folgende Gleichung, wo c und c' die specifischen Wärmen bedeuten:

$$\int_{\vartheta}^{\vartheta_0} c' \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \frac{l_0}{\vartheta_0} - \int_{\vartheta}^{\vartheta_0} c \frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{l}{\vartheta} + \frac{(k - k')}{\vartheta},$$

oder:
$$l + (k - k') = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} l_0 + \vartheta (c' - c) \log \frac{\vartheta_0}{\vartheta},$$

oder endlich für kleinere Temperaturintervalle:

$$(8) \quad l + (k - k') = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} l_0 - (c - c') (\vartheta_0 - \vartheta).$$

Hierfür gebrauchen Ramsay und Young einfach die Gleichung:

$$l = l_0 - (c - c') (\vartheta - \vartheta_0).$$

Setzen wir nun (8) in (7), so wird:

$$r' = r + \frac{\vartheta}{\vartheta_0} l_0 - (c - c') (\vartheta - \vartheta_0) + \frac{R}{J} \vartheta \log \frac{p}{p'},$$

wofür wir jetzt wieder kurz:

$$r' = r + l',$$

schreiben und im Auge behalten wollen, dass l' ein unbekanntes, p' enthaltendes Correctionsglied mit umfasst.

Nunmehr lautet also unsere Gleichung (6):

$$(9) \quad v' \frac{dp'}{d\vartheta} : v \frac{dp}{d\vartheta} = r + l' : r,$$

während Ramsay und Young fälschlich schrieben:

$$\frac{dp'}{d\vartheta} : \frac{dp}{d\vartheta} = r + l : r.$$

Während daher allerdings letztere diese nur bekannte Grössen enthaltende Gleichung direct verwenden konnten, müssen wir noch v und v' mittelst des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes eliminiren. Man wird einwenden, dass der Dampf gesättigt ist und daher bedeutende Abweichungen vom idealen Gaszustand zeige. Meiner Ansicht nach sind dieselben jedoch bei so kleinen Dichten viel geringer, als man gewöhnlich annimmt. Die Versuche über die Uebersättigung des

Dampfes in staubfreier Luft, die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Capillarspannung, dem Aggregatzustand der chemischen Reinheit der verdampfenden Oberfläche scheinen mir klar darauf hinzuweisen, dass der Zustand der „Sättigung“ nicht in der Natur des Dampfes, sondern nur und allein in der der Grenzfläche begründet ist, dass es mit anderen Worten kein Grenzzustand ist, sondern ein gleichsam nur zufällig durch den Umstand bedingter, dass durch die Grenzfläche gleich viel Theilchen ein- wie austreten müssen. Die Abweichungen vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz wären danach auch nicht vom Sättigungsgrad, sondern nur von der absoluten Dichte und Temperatur des Dampfes abhängig. Dass gegen diese Anschauung manche ältere Untersuchungen zu sprechen scheinen, weiss ich sehr wohl; indessen haben dieselben sämmtlich noch nicht den ungemein grossen Einfluss berücksichtigt, den die Glasoberfläche der Gefässe, oder etwa noch vorhandener Staub und ähnliche Umstände besitzen können.

Sonach verwandeln wir die Gleichung (6) in folgende: sodass:

$$\frac{d \log p'}{d \vartheta} : \frac{d \log p}{d \vartheta} = r + l' : r.$$

Um diese zur Berechnung der Curve p' zu verwenden, setzen wir für die Differentialquotienten δ , die Differenzen für 1°C. ,

$$(8) \quad \frac{\log p'_{\vartheta+1} - \log p'_{\vartheta}}{\log p_{\vartheta+1} - \log p_{\vartheta}} = \frac{(r + l')_{\vartheta+1/2}}{r_{\vartheta+1/2}}.$$

Genau genommen gilt diese Recursionsformel, die p' von $p'_0 = p_0$ ab von Grad zu Grad zu berechnen erlaubt, nur wenn sämmtliche ungerade Differentialquotienten der Logarithmen sich zu einander verhalten wie die ersten. Indessen ist schon der dritte so klein, dass sogar seine gänzliche Vernachlässigung nicht ins Gewicht fiel.

Dennoch ist im Auge zu behalten, dass bei dieser Berechnungsmethode jeder Fehler theoretischer wie experimenteller Art bei je einem Fortschritt um einen Grad sich einmal neu addirt. In der Nähe des Nullpunktes verschwinden selbst die Fehler von Ramsay und Young mehr oder weniger, und diesem Umstand ist es zuzuschreiben, wenn ihre nur bis

—5° reichenden Beobachtungen auch durch ihre „theoretische“ Curve anscheinend gut wiedergegeben werden. Ich selbst habe deshalb meine Curve auch vorläufig nicht weiter als bis —10° berechnet, zumal dieses Intervall für meine Anwendungen vollständig genügt.

Was mir nämlich hauptsächlich nicht genügend festzustehen scheint, ist der in Gleichung (8) vorkommende Werth von r . Bekanntlich existirt dafür eine Interpolationsformel von Regnault-Clausius:

$$r = 607 - 0,708t.$$

Dieselbe beruht aber auf Messungen, die erst bei 63° beginnen, und liefert für die Dampfdichte bei 0°, wie schon oben bemerkt, einen Werth, der kleiner ist als der nach der Annahme des idealen Gaszustandes berechnete. Deshalb habe ich es vorgezogen, r aus letzterer Hypothese zu folgern, weil ich das immer noch für richtiger halte, als jene anomale Abweichung. Ich setzte also:

$$r = R\vartheta^2 \frac{1}{p} \frac{dp}{d\vartheta}$$

und berechnete die Differentialquotienten $dp/d\vartheta$ nach der von Kirchhoff¹⁾ benutzten Methode aus den von Broch revidirten Regnault'schen Tabellen. Ich zog die letzteren den Originaltabellen vor, weil sie regulärere Werthe für die dritten Differenzen ergeben, daher wohl richtiger sind. Aus den drei Werthen für 0°, —5° und —10° ergab sich so sehr annähernd:

$$r = 597 - 0,65t.$$

Diese Formel habe ich bei der Berechnung der Tabelle benutzt.

Was ferner die in l' vorkommenden Grössen betrifft, so wurde das darin vorkommende Correctionglied $(1/J)R\vartheta \log p/p'$ anfänglich den Fischer'schen Tabellen für p' entnommen. Dieselben sind hierfür ausgezeichnet, doch kann man natürlich dasselbe durch eine Näherungsmethode erreichen, was ich auch später that. Die specifische Wärme des Eises wurde mit Ramsay und Young = 0,5, die des Wassers

1) Kirchhoff, Gesammelte Abh. p. 485.

= 1 gesetzt. Die so berechneten Werthe von l' für die tieferen Temperaturen sind kleiner als der Werth für 0^0 und stimmen annähernd mit Pettersson's diesbezüglichen Experimenten.

Die folgende Tabelle A enthält die in dieser Weise gefundenen Spannungen des Eises p' nebst den Differenzen $p - p'$ und der Grösse $\mu' = (p - p')/p$. Letztere ist für spätere Anwendungen wichtig. Sie vertritt die Grösse $\log p/p'$, mit der sie allerdings nur bei unendlich kleinen Druckdifferenzen identisch ist. Sie kann daher auch als Maass der Energiedifferenz zwischen Eis und Wasser ($= R\theta \log p/p'$) gelten. Man erkennt aus der Tabelle, dass dieselbe ziemlich genau proportional t wächst. Für $\log p/p'$ gilt dies sogar streng. Es ist nämlich, wie die Rechnung ergibt:

$$(9) \quad \log \frac{p}{p'} = -0,00960 t,$$

durch welche — vielleicht nicht nur zufällig so einfache — Interpolationsformel die folgende Tabelle vollständig wiedergegeben wird.

A. Theoretische Dampfspannung des Eises.

1. t^0 Cels.	2. p Regnault- Broch	3. p' berechnet	4. $p - p'$	5. $\frac{p - p'}{p} = \mu'$	6. $d\mu'$
0	4,569	4,569	0,000	0,0000	94
— 1	4,249	4,209	0,040	0,0094	96
— 2	3,950	3,875	0,075	0,0190	93
— 3	3,669	3,565	0,104	0,0283	95
— 4	3,406	3,278	0,128	0,0376	92
— 5	3,160	3,012	0,148	0,0468	92
— 6	2,930	2,766	0,164	0,0560	93
— 7	2,715	2,538	0,176	0,0653	87
— 8	2,514	2,328	0,186	0,0740	90
— 9	2,327	2,134	0,193	0,0830	86
— 10	2,151	1,954	0,197	0,0916	

Zum Vergleich mit den älteren Eiscurven habe ich noch die Tabelle B zusammengestellt. Man ersieht aus ihr, wie sehr die „theoretische“ Curve von Ramsay und Young von der Fischer'schen und meiner abweicht, während letz-

tere ziemlich übereinstimmen. Die Fischer'sche Interpolationsformel $p' = a + bt + ct^2$ reicht nicht hin, um die Krümmung der Curven genau wiederzugeben; daher kann man sich nicht darüber wundern, dass III und IV sich einmal schneiden.

Was endlich die Curve II anbetrifft, so habe ich dieselbe mittelst kleinsten Quadrate nach derselben Interpolationsformel berechnet. Die Constanten waren:

$$a = 4,6044 \quad b = 0,38173 \quad c = 0,013856.$$

Es liegt in der Natur der Versuchsergebnisse der englischen Forscher, dass ich hierbei Regnault's Drucke für Wasser ebenso wie bei der theoretischen Curve als richtig zu Grunde legen musste. Dieselben massen nicht die Dampfdrucke von Eis und Wasser bei gleicher Temperatur, sondern die Temperaturen, welche Eis und Wasser bei gleichen Drucken annehmen. Anfänglich glaubte ich, diese Methode müsste genauer sein als die gewöhnliche Fischer'sche. Die rein empirische Verwerthung der Resultate zeigt jedoch, dass dem nicht so ist. Dass Ramsay und Young ihre „theoretische“ Curve doch bis -5^0 für richtig halten konnten, zeigt die Tabelle ebenfalls.

B. Verlauf von $p - p'$ nach:

$t^0 \text{ C.}$	I. Ramsay u. Young theoretisch	II. Ramsay u. Young empirisch	III. Fischer empirisch	IV. Helmholtz theoretisch
0	0,000	-0,004	-0,01	0,000
- 1	0,042	0,045	0,03	0,040
- 2	0,080	0,087	0,07	0,075
- 3	0,116	0,119	0,11	0,104
- 4	0,149	0,142	0,14	0,128
- 5	0,180	0,155	0,16	0,148
- 6	0,209	—	0,18	0,164
- 7	0,236	—	0,20	0,173
- 8	0,260	—	0,21	0,186
- 9	0,283	—	0,21	0,193
-10	0,304	—	0,22	0,197

Auf Grund der so gewonnenen Dampfspannung des Eises können wir nunmehr auch die Drucke P , d. h. die Grenzcurve „Wasser-Eis“ der Gleichungen (2) bis (2_c) theo-

retisch berechnen, während dies bisher bekanntlich nur für dP/dt_0 gelang.

Wir sahen, dass im „wahren“ Schmelzpunkt $P = p = p' = 4,569$ mm sein musste. Für die diesem Punkt benachbarten Temperaturen galt die Gleichung:

$$\frac{p - p'}{P - p} = \frac{s' - s}{v - s}.$$

Setzen wir hierin $P = 760$ mm, so lässt sich hieraus die Entfernung des gewöhnlichen Nullpunktes vom wahren Schmelzpunkt ermitteln. Es ergibt sich nämlich für ihn:

$$p - p' = 0,000\,332 \text{ mm,}$$

woraus sich mit Hülfe des theoretischen $d(p' - p)/d\vartheta = 0,0441$ schliessen lässt, dass 0° C. um $0,0076^\circ$ C. unter dem „wahren“ Schmelzpunkt liege. Für grössere Entfernungen vom Schmelzpunkt müsste man, um genaue Werthe von P zu erhalten, wie früher gezeigt, die Compressibilität des Wassers und Eises berücksichtigen und die Gleichung:

$$R\vartheta \log(p/p') = P(s' - s) - \frac{1}{2}P^2(\kappa's' - \kappa s)$$

gebrauchen. Leider fand ich keinerlei Angaben über κ' , den Compressionscoefficienten von Eis, und auch κ ist nur über 0° bekannt. Ich muss daher nothgedrungen das quadratische Glied weglassen und annehmen, dass $\kappa's' - \kappa s$ ungefähr verschwinde. Es ergibt sich dann:

$$P_{-1^\circ} = 131,5 \text{ Atmosphären,}$$

und für -5° mit Berücksichtigung der Aenderung von $s' - s$ mit der Temperatur:

$$P_{-5^\circ} = 655,6 \text{ Atmosphären,}$$

endlich für -10° :

$$P_{-10^\circ} = 1309 \text{ Atmosphären.}$$

Hieraus würde hervorgehen, dass P fast ganz proportional der Gefrierpunktsänderung wächst. Dasselbe hat Dewar bis zu 700 Atmosphären bestätigt, nur ist sein $dP/d\vartheta$ nicht wie oben $= 131$, sondern $= 139$, eine Differenz, die wohl durch unsere Vernachlässigung der Compressibilität entstanden sein könnte. Andererseits scheint dies deshalb unwahrscheinlich, weil Dewar schon für verhältnissmässig schwache Drucke dieselbe Zunahme pro 1° erhielt. Jedenfalls ist

unsere Voraussetzung, dass das quadratische Glied verschwinde, nicht zu falsch gewesen, woraus hervorgehen würde, dass die Compressibilität des Eises nahe gleich der des Wassers ist.

Für die übrigen Körper, deren Dampfspannungen über dem festen und flüssigen Zustand gemessen sind, als Benzol, Campher, Essigsäure, liegen keine Beobachtungen über die Verschiebungen des Schmelzpunktes durch Druck vor. Es ist daher vorläufig von keinem Interesse, auch für sie die Rechnungen durchzuführen. Nur möchte ich in Bezug auf Benzol bemerken, dass Fischer durch Interpolationsformeln herausrechnet, die Dampfspannung der flüssigen Substanz übertreffe die der festen im gewöhnlichen Schmelzpunkt um 0,4 mm. Aus dem Vorzeichen und der Grösse dieser Differenz würde theoretisch hervorgehen, dass Benzol beim Erstarren eine ganz bedeutende Ausdehnung erleiden müsste. Ich habe mich aber durch Versuche überzeugt, dass erstarrendes Benzol in dem noch flüssig gebliebenen sofort unter sinkt. Ich glaube daher, dass diese Fischer'sche Folgerung mit den von ihm daran geknüpften Consequenzen fallen zu lassen und der Mangelhaftigkeit seiner Interpolationsformeln zuzuschreiben ist.

IV. Aenderungen des Gefrierpunktes durch Lösung.

Wir betrachten nunmehr eine zweite Reihe von Ursachen, welche sowohl auf die Dampfspannung als auf den Gefrierpunkt des Wassers verändernd einwirkt: die Lösung von Salzen oder Flüssigkeiten. Aus den in der Einleitung zusammengestellten allgemeinen Sätzen lässt sich ohne weiteres ein Gesetz folgern, welches einen Zusammenhang zwischen der Gefrierpunkts- und Spannkraftserniedrigung ausdrückt.

Die Thatsache nämlich, dass Salze die Dampfspannung des Wassers, in welchem sie gelöst sind, herabsetzen, zeigt, dass die freie Energie des Wassers bei der Lösung abgenommen hat, und zwar um den Betrag:

$$R \vartheta \log \frac{p}{p'},$$

wenn p'' die Spannung über der Lösung ist. Flüssiges Lösungswasser zeigt also um soviel kleinere Energie, als flüssiges reines Wasser.

Andererseits haben wir gesehen, dass überkaltetes, flüssiges reines Wasser beim Uebergang in den festen Zustand freie Energie verliert im Betrage:

$$R \vartheta \log \frac{p}{p'},$$

wo p' die Spannung über Eis ist.

Drittens haben wir gesehen, dass der wahre Gefrierpunkt einer Flüssigkeit als derjenige definirt werden kann, bei welchem das Gefrieren keine Aenderung der freien Energie zur Folge hat, also durch dasselbe auch keine Arbeit geleistet werden kann. Es war in diesem Punkte:

$$p = p'.$$

Aus den drei Thatsachen folgt durch Analogie: Der Gefrierpunkt von Lösungswasser ist derjenige, in welchem dasselbe beim Uebergang in den festen Zustand keine freie Energie verliert, also diejenige Temperatur, bei welcher die Dampfspannung p'' des Lösungswassers gleich ist der Dampfspannung p' des reinen Eises.

Dieses Gesetz ist, wie ich nachträglich sehe, schon von Koláček vermuthet und in Wied. Ann. 15. p. 38 ausgesprochen worden. Derselbe erschwerte sich den mathematischen Ausdruck desselben wesentlich dadurch, dass er überkaltetes Wasser nicht in seine Betrachtungen zog, weil „die Dampfspannungen über reinem Wasser unter 0^0 ihren Sinn verlieren“. Aus dem Vorigen geht, wie mir scheint, genügend hervor, dass diese Dampfspannungen sowohl praktisch wie theoretisch zu verwertende Grössen sind. Demgemäss konnte Koláček eine Prüfung des Gesetzes nur an unendlich kleinen Gefrierpunktsänderungen vornehmen, durch eine Betrachtung, die auf Kirchhoff's Zahl: $d(p' - p)/d\vartheta = 0,044$ basirt. Er hat daher selbst nicht erwartet, dass die auf endliche Gefrierpunktsverschiebungen übertragenen Zahlen mit den wirklich gemessenen sehr gut

stimmen würden. Aus diesen Gründen scheint es nicht überflüssig, noch einmal eine Prüfung des Gesetzes vorzunehmen.

Eine nothwendige Bedingung obigen Satzes ist, wie man sieht, die Voraussetzung, dass sich nur reines Eis aus einer Lösung ausscheide, und dass der Gefrierpunkt einer Lösung diejenige Temperatur sei, bei welcher sich Eis auszuscheiden beginne. Es ist selbstverständlich, dass der Gefrierpunkt bei weiterer Ausbildung von Eis allmählich sinkt, da ja die Concentration der flüssigen Lösung verstärkt wird. Erst wenn letztere durch fortgesetzte Ausscheidung von Eis gesättigt wird, tritt der nunmehr constante „Erstarrungs“-punkt der ganzen Lösung ein, der zugleich das von der betreffenden Kältemischung zu erreichende Temperaturminimum bezeichnet. Dieser Punkt ist also in obigem Satze nicht gemeint. Die zahlreichen und ausführlichen experimentellen Arbeiten von Rüdorff, Coppet, Raoult, Pfaundler wahren auch sämmtlich die hier ausgesprochene Bedingung, indem stets die Temperatur der ersten vollständig reinen Eisbildung in hier nicht näher zu erörternder Weise bestimmt wurde.

Will man nun die Versuchsergebnisse der eben genannten Forscher vergleichen mit den aus den Spannkraftsmessungen mittelst obigen Gesetzes berechneten Gefrierpunkten, so zwingt die Verschiedenheit der Concentration und Temperatur der beiderseitig untersuchten Lösungen zur Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln.

Bekanntlich hat Rüdorff im grossen und ganzen das Gesetz bestätigt gefunden, dass die Gefrierpunktserniedrigung t proportional sei der Menge des in 100 Wasser gelösten Salzes s . Ein analoges Gesetz hat Wüllner für die Spannkraftserniedrigung aufgestellt, indem er fand, dass $\mu'' = (p - p'')/p$ wenigstens bei constanter Temperatur wie s wachse. Mit Hülfe unseres Satzes und den berechneten Eigenschaften der Eiscurve lässt sich nunmehr leicht das eine aus dem anderen folgern.

Für gewisse Salze stimmten aber beide Regeln nicht; Wüllner und Rüdorff nahmen zwar, um auch für sie die Proportionalität zu retten, eine gewisse Anzahl von Krystall-

wassermoleculen an, mit welchen vereint die Salze in der Lösung existiren sollten. Das Verfahren führt natürlich stets zum Ziel, ausser in Fällen, wo die Erniedrigungen langsamer wachsen, als die Concentrationen. Auch reicht es in vielen Fällen nicht für sehr concentrirte Lösungen ohne weitere Hilfsannahmen aus und scheint daher überhaupt noch mehr oder weniger hypothetisch. Wäre aber Wüllner's und Rüdorff's Gesetz streng richtig, so könnten wir, wie man sieht, Lösungen ganz verschiedener Concentration direct vergleichen, da dann aus jeder Beobachtung die Gefrierpunkts- und Spannkraftserniedrigung etwa für die einprocentige Lösung zu folgern wäre.

So aber wollen wir aus den oben angegebenen Gründen nur Lösungen von möglichst gleicher Sättigung vergleichen. Freilich müssen auch dann noch die Beobachtungen auf ganz gleiche Concentration reducirt werden, und wir können das im allgemeinen nur durch obige Gesetze. Der durch diese verursachte Fehler ist aber dann sicher ein sehr geringer. Wenn wir im Folgenden stets auf die Concentration von 10 Proc. reduciren, so geschieht dies lediglich zur bequemeren Rechnung und besseren Uebersichtlichkeit. Es wird damit nicht behauptet, dass die zehnprocentigen Lösungen wirklich die angegebenen Gefrierpunkte und Spannkräfte besitzen, sondern es werden Zahlen gewonnen, die man mit Tammann „relative“ Spannkrafts- und Gefrierpunkts-erniedrigungen nennen kann. Wir bezeichnen dieselben mit μ und Θ , so dass: $\mu = 10\mu''/s$ und $\Theta = 10t/s$ ist. Ist unser Satz richtig, so müssen $\mu' = \mu$ und $t = \Theta$ gesetzt, nach der Tab. A zusammengehören. Freilich ist dabei noch folgendes vorausgesetzt: Wie man aus den letzten Columnen der Tab. A sieht, verläuft μ' annähernd proportional t ; es ist daher innerhalb dieser Temperaturen gleichgültig, ob wir für eine Lösung zuerst ihren wirklichen Gefrierpunkt t aus μ'' folgern und hieraus $\Theta = 10t/s$ bilden, oder zuerst $\mu = 10\mu''/s$ bilden und hierfür Θ in der Tabelle suchen. Wir gewinnen so den Vortheil, μ direct aus Tammann's Tabellen ablesen zu können, während μ'' nicht darin steht, und eventuell auch Lösungen gebrauchen zu können, deren Gefrierpunkt unter

— 10^0 liegt. Für sehr tiefe Temperaturen ist freilich die vorausgesetzte Proportionalität von μ' und t falsch. Dagegen ist schon darauf hingewiesen, dass die Eiscurve, soweit wir sie verfolgt haben, genau so verlaufe, dass $\log \text{nat } p/p' = 0,00960 t$ ist. Hiernach ergibt sich einfach und genau für die Gefrierpunktserniedrigung einer beliebigen Lösung:

$$(9) \quad t = 104,16 \log \text{nat } \frac{p}{p'} = 239,86 \text{ Log } \frac{p}{p'}.$$

Es wäre überhaupt viel rationeller, wenn in Dampfspannungstabellen statt der Differenzen der Spannkkräfte diejenige ihrer Logarithmen angegeben würde; nicht jene, sondern diese misst, mit $R\vartheta$ multiplicirt, den Abfall der freien Energie; nicht auf jene, sondern auf diese müssen alle Schlüsse über Proportionalität etc. sich stützen. In Fällen, die ein einigermaßen sicheres Resultat versprechen, will ich daher das genauere Verfahren einschlagen, nämlich zuerst den wahren Gefrierpunkt mittelst obiger Regel (9) berechnen und aus ihm erst den „relativen“ durch Multiplication mit $10/s$ folgern.

Koláček hat übrigens berechnet:

$$\Theta = 104,5 \mu,$$

was der Ausdruck desselben Gesetzes für unendlich verdünnte Lösungen ist.

Leider beeinträchtigt bei den allermeisten Lösungen ein weiterer Umstand die Genauigkeit des Vergleiches, nämlich dass die Spannkkräfte nur bei höheren Temperaturen gemessen worden sind. Die Grösse μ ist aber in den meisten Fällen sehr von der Temperatur abhängig, allerdings in einer Weise, die theoretisch aus den Verdünnungswärmen berechnet werden kann. Letztere, die man nicht (wie Tammann es thut) mit den Lösungswärmen verwechseln darf, sind aber nur selten in einer für die Rechnung genügenden Weise bestimmt, sodass auch dieses Verfahren seinen Dienst versagt. Mangels besserer Kenntniss habe ich dann zunächst angenommen, μ ändere sich von 0 bis 50^0 um denselben Betrag wie von 50 bis 100^0 , und auf diese Weise aus den für die beiden letzten Temperaturen geltenden Werthen den für 0^0 extrapolirt. Um von zufälligen Beobachtungsfehlern

freier zu werden, habe ich in den Tammann'schen Tabellen aus je drei in der Nähe jener Temperaturen gelegenen Werthen die Mittel genommen. Es stehen also in der folgenden Zusammenstellung links die experimentellen, rechts die berechneten relativen Gefrierpunkte Θ . Die Grösse δ ist der absolut genommene Ueberschuss des letzteren über den ersteren. μ ist in der angegebenen Weise aus den Dampfspannungstabellen gefolgert. Die dahinter stehenden Zeichen $<$ oder $>$ geben an, ob μ nach jenen Tabellen (also meist zwischen 50° und 100°) mit der Temperatur zunimmt ($<$) oder abnimmt ($>$). s sind die Procentgehalte der verglichenen Lösungen. Endlich habe ich behufs späterer Discussion das Vorzeichen der Verdünnungswärmen W angegeben, soweit es sich aus Thomsen's „Thermochemischen Untersuchungen“ folgern lässt: Dasselbe weicht in vielen Fällen von der durch Tammann citirten¹⁾ Lösungswärme ab. Es ist nämlich nach Thomsen im allgemeinen das Vorzeichen von W gleich dem der Lösungswärme des wasserfreien, nicht des wasserhaltigen Salzes. Daher fallen die von Tammann gefolgerten Anomalien im Gang von μ , soweit sie controlirbar sind, fast alle fort.

Zunächst führe ich einige Kalisalze an:

Chlorkalium.

$W < 0$.

Rüchdorff	Tammann
$s = 12$	$s = 13,82$
$\Theta = -4,46^\circ$	$\mu = 0,0423 (<)$
	$\Theta = -4,51^\circ$
	$\delta = -0,05$.

Jodkalium.

Rüchdorff	Tammann
$s = 58,15$	$s = 66,61$
$\Theta = -2,11^\circ$	$\mu = 0,0142 (\text{stark } <)$
	$\Theta = -1,50^\circ$
	$\delta = -0,61^\circ$.

Bromkalium.

$W < 0$.

Rüchdorff	Tammann
$s = 31,10$	$s = 35,40$
$\Theta = -2,90^\circ$	$\mu = 0,0251 (<)$
	$\Theta = -2,66^\circ$
	$\delta = -0,24$.

Schwefelsaures Kali.

Rüchdorff	Tammann
$s = 8$	$s = 11,92$
$\Theta = -2,06^\circ$	$\mu = 0,0158 (<)$
	$\Theta = -1,68^\circ$
	$\delta = -0,38$.

1) Tammann, Wied. Ann. **24**. p. 564. 1885.

Salpetersaures Kali.

 $W < 0$.

Rüdorff	Tammann
$s = 12$	$s = 12,68$
$\Theta = -2,42^\circ$	$\mu = 0,0226 (<)$
	$\Theta = -2,39^\circ$
	$\delta = -0,03$.

Chromsaures Kali.

Rüdorff	Tammann
$s = 24$	$s = 25,35$
$\Theta = -1,90^\circ$	$\mu = 0,0220 (\text{const.})$
	$\Theta = -2,32^\circ$
	$\delta = +0,42$.
$s = 50$	$s = 48,90$
$\Theta = -2,00^\circ$	$\mu = 0,255 (>)$
	$\Theta = -2,70$
	$\delta = +0,70$.

Das chromsaure Kali gibt also abweichend von den anderen eine stark positive Differenz. Bei ihm nimmt μ in höheren Temperaturen ebenfalls abweichend von allen anderen ab.

Es folgen zwei Ammoniumsalze:

Chlorammonium.

 $W < 0$.

Rüdorff	Tammann
$s = 12$	$s = 24,38$
$\Theta = -6,50^\circ$	$\mu = 0,053$ (erst $<$ dann $>$)
	$\Theta = -5,92^\circ$
	$\delta = -0,62^\circ$.

Schwefelsaures Ammonium.

 $(W < 0)$.

Rüdorff	Tammann
$s = 30$	$s = 12,89$
$\Theta = 2,63^\circ$	$\mu = 0,0234 (\text{const.})$
	$\Theta = -2,53^\circ$
	$\delta = -0,10^\circ$.

Nunmehr folgen einige Natronsalze, die sich aber sehr unregelmässig verhalten. Für Kochsalz benutzte ich nicht Tammann's Dampfspannungen, sondern die von mir mittelst der Nebelmethode bestimmten, weil sie bei tieferer Temperatur gemessen sind.

Chlornatrium.

 $(W \text{ anfänglich } < 0 \text{ später } > 0)$.

Rüdorff	Nebelmethode
$s = 14,78$	$s = 14,78$
$\Theta = -6,10^\circ$ (interpolirt)	$\mu = 0,0550$ (erst $<$ dann $>$)
	$\Theta = -5,89^\circ$
	$\delta = -0,21$.
$s = 20$	$s = 22,05$
$\Theta = -6,40^\circ$	$\mu = 0,0599$ (erst $<$ dann $>$)
	$\Theta = -6,42^\circ$
	$\delta = +0,02$.

Jodnatrium.

 $(W \text{ anomaler Weise } ^1) < 0)$.

Rüdorff	Tammann
$s = 17$	$s = 13$
$\Theta = 2,48^\circ$	$\mu = 0,0326 (\text{stark } >)$
	$\Theta = -3,44^\circ$
	$\delta = +0,96^\circ$.
$s = 36,06$	$s = 43,97$
$\Theta = 2,70^\circ$	$\mu = 0,0256 (\text{stark } <)$
	$\Theta = 2,71^\circ$
	$\delta = +0,01$.

1) S. Thomsen, a. a. O. 3. p. 31.

Bromnatrium.

Rüdorff	Tammann
$s = 26,31$	$s = 31,93$
$\Theta = -3,80^{\circ}$	$\mu = 0,0373 (>)$
	$\Theta = -3,97^{\circ}$
	$\delta = +0,17.$
$s = 12,00$	$s = 18,24$
$\Theta = 3,54^{\circ}$	$\mu = 0,0317 (<)$
	$\Theta = 3,25^{\circ}$
	$\delta = -0,29.$

Schwefelsaures Natron.

(W anfänglich <0 , später >0).

Coppet

$s = 12,2$	$s = 13,31$
$\Theta = -2,50^{\circ}$	$\mu = 0,0209 (<)$
	$\Theta = -2,20^{\circ}$
	$\delta = -0,30^{\circ}.$

Rüdorff Tammann

$s = 20$	$s = 20,22$
$\Theta = -2,25^{\circ}$	$\mu = 0,0297 (>)$
	$\Theta = -3,15^{\circ}$
	$\delta = +0,90^{\circ}.$

Salpetersaures Natron.

($W < 0$).

Rüdorff

$s = 16$	$s = 15,20$
$\Theta = -3,45^{\circ}$	$\mu = 0,0252 <$
	$\Theta = -2,76^{\circ}$
	$\delta = -0,69^{\circ}.$

Coppet

$s = 40$	$s = 52,47$
$\Theta = -3,07^{\circ}$	$\mu = 0,029 (<)$
	$\Theta = -3,15^{\circ}$
	$\delta = +0,08.$

Chlorbarium.

$s = 38$	$s = 39,10$
$\Theta = -2,23$	$\mu = 0,0209 (=)$
	$\Theta = -2,20$
	$\delta = -0,03.$

$s = 14$	$s = 13,27$
$\Theta = -1,88$	$\mu = 0,0091 (>)$
	$\Theta = 0,96$
	$\delta = -0,92.$

Während die Natronsalze bald positives, bald negatives δ ergeben, zeigen die folgenden drei Salze, sowie anscheinend alle anderen mit Wasser auskrystallisirenden Salze einen sehr stark positiven Fehler.

($\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) ($W > 0$)

Rüdorff Tammann

$s = 17,20$	$s = 17,42$
$\Theta = -2,26^{\circ}$	$\mu = 0,0360 (>)$
	$\Theta = -3,83^{\circ}$
	$\delta = +1,57^{\circ}.$

$s = 43,05$	$s = 39,71$
$\Theta = 2,31$	$\mu = 0,0304 (>)$
	$\Theta = 3,22$
	$\delta = +0,91^{\circ}.$

$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. ($W > 0$).

Coppet

$s = 50$	$s = 51,52$
$\Theta = 0,78$	$\mu = 0,0098 >$
	$\Theta = 1,04$
	$\delta = +0,26^{\circ}.$

$\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. ($W > 0$).

Rüdorff

$s = 70$	$s = 65,7$
$\Theta = 0,61$	$\mu = 0,0076 >$
	$\Theta = 0,81^{\circ}$
	$\delta = +0,20.$

Ferner führe ich noch Kali- und Natronlauge an, für die Wüllner Interpolationsformeln gegeben hat, welche für alle Concentrationen gelten sollen:

NaOH. ($W < 0$).		KOH. ($W < 0$).	
Rüdorff	Wüllner	Rüdorff	Wüllner
$\Theta = -5,09^\circ$	$\mu = 0,04089$	$\Theta = -3,99^\circ$	$\mu = 0,0332$
	$\Theta = -4,36^\circ$		$\Theta = -3,52^\circ$
$\delta = -0,73^\circ$.		$\delta = -0,47^\circ$.	

Endlich liegen noch sehr genaue Beobachtungen von Pfaundler und Schnegg¹⁾ über Schwefelsäurelösungen vor. Auch die Dampfspannung derselben ist längst von Regnault bestimmt. Ferner habe ich dieselbe mittelst der Nebelmethode bis 0° herab bestimmt. Aus meiner Tabelle für $\text{H}_2\text{SO}_4 + 50\text{H}_2\text{O}$ ergibt sich:

$$\text{Log} \left(\frac{p}{p'} \right)_{-5^\circ} = 0,02232,$$

und hieraus mittelst (9):

$$t = -5^\circ,354,$$

also: $\Theta = \frac{10t}{10,88} = -4^\circ,921.$

Dem entspricht bei Pfaundler der Gefrierpunkt einer genau zehnprocentigen Lösung:

$$t = \Theta = -5^\circ,00.$$

Die Differenz δ beträgt also in diesem Fall nur:

$$-0,08^\circ,$$

was um so wichtiger ist, als die hier citirten Beobachtungen wohl die für unseren Zweck zuverlässigsten sind. Die Temperaturcorrection für μ war nur für ein Intervall von 5° nöthig, und Pfaundler's Zahl ist das Mittel von 16 sehr genauen Versuchen.

Leider ist schon die nächste Schwefelsäurelösung $\text{H}_2\text{SO}_4 + 17\text{H}_2\text{O}$ (also 32,03 Procent) zu concentrirt, um einen sicheren Vergleich zuzulassen. Pfaundler gibt den Gefrierpunkt einer 32,3procentigen Säure als:

$$t = -41,6^\circ.$$

1) Pfaundler u. Schnegg, Wien. Ber. 71. p. 351. 1874.

Das liegt weit ausserhalb unserer Tabelle. Wenden wir doch (9) zur Gefrierpunktsberechnung an, so erhalten wir:

$$- 20,7^{\circ},$$

also genau die Hälfte. Für die Grösse dieser Differenz weiss ich keine Erklärung. In der Unrichtigkeit unserer Eiscurve kann sie allein nicht begründet sein. Ich vermute eher, dass p/p'' und die Verdünnungswärme in tiefen Temperaturen ganz anders verlaufen als in den gewöhnlichen.

Wenn wir die Gesammtheit des hier zusammengestellten Materials überblicken, so scheint das Resultat ziemlich unbefriedigend. Die Differenzen δ sind in der That meist so gross, dass sie durch Beobachtungsfehler nicht erklärt werden können. Dagegen ergibt sich bei genauerer Betrachtung ein entschieden nicht zufälliger Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen von δ , dem von $d\mu/d\vartheta$ und dem der Verdünnungswärmen. Ist nämlich W , d. h. die von Thomsen bei circa 18° bestimmte Verdünnungswärme positiv, also, wie es die Theorie verlangt, $d\mu/d\vartheta$ (selbst in den höheren Tamman'schen Temperaturen) negativ, so ist δ positiv, und umgekehrt. Es widersprechen dieser Regel in geringem Grade einige Na-Salze und BaCl_2 . Dieselben verhalten sich aber überhaupt in thermochemischer Hinsicht sehr complicirt. Das Vorzeichen der Verdünnungswärme und von $d\mu/d\vartheta$ wechselt bei manchen Concentrationen mit der Temperatur und in manchen Temperaturen mit der Concentration. Ein sachgemässer Vergleich ist daher für sie nicht möglich. Die Natronsalze stehen offenbar in der Mitte zwischen zwei Classen von Salzen, die nach Thomsen folgendermassen charakterisirt werden:

Die erste Classe krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei aus. Dieselbe hat eine negative Lösungs- und Verdünnungswärme. Demgemäss wächst μ mit der Temperatur. Für sie sind die berechneten Gefrierpunktänderungen zu klein, also δ negativ.

Hierzu gehören in obiger Liste die Kaliumsalze mit Ausnahme der chromsauren, die Ammoniumsalze NaOH und KOH .

Die zweite Classe umfasst die Salze, welche sich mit Krystallwasser ausscheiden. Dieselben zeigen als wasserhaltige Salze gelöst negative, als wasserfreie positive Lösungswärmen und immer positive Verdünnungswärmen. μ nimmt mit der Temperatur ab. δ ist positiv.

Hierzu gehören: CaCl_2 , CuSO_4 , ZnSO_4 , wahrscheinlich auch K_2CrO_4 und viele andere von Tammann untersuchte, die ich hätte zum Vergleich heranziehen können, wenn es Zweck gehabt hätte.

In der Mitte stehen die Natronsalze und Chlorbarium. Dieselben kommen theils mit, theils ohne Krystallwasser vor, und beim selben Salz haben oft W , $d\mu/d\vartheta$ und δ wechselndes Vorzeichen.

Hier interessirt uns nur die Frage, ob man das Vorzeichen von δ und seine geschilderte Gesetzmässigkeit aus der Theorie der Verdünnungswärmen erklären kann.

μ_0 ist, wie oben angegeben, durch lineare Extrapolation aus μ_{50} und μ_{100} erhalten. Es ist aber bekannt, dass die Verdünnungswärme W , also auch $d\mu/d\vartheta$ nicht constant ist, dass daher jene Extrapolation ungenau ist. Kann man δ diesem Fehler zuschreiben?

Thomsen stellt allgemein die Regel auf:

Positive Verdünnungswärmen wachsen mit der Temperatur, negative nehmen ab (d. h. werden schwächer negativ).

Zieht man hieraus Schlüsse über den Verlauf von μ und die Abweichung des linear extrapolirten μ vom wahren, so findet sich, dass im Fall positiver Verdünnungswärmen δ in der That positiv werden muss, wie wir es fanden.

Dasselbe ergibt nun aber auch die Theorie für negative Verdünnungswärmen. Auch hier trifft die extrapolirte Gerade die Nullordinate in einem höheren Punkt, da ja μ zuerst schneller dann schwächer ansteigt. Wir hätten also in diesen Fällen nicht, wie es fast regelmässig der Fall ist, negative, sondern positive δ erhalten sollen. Da Thomsen's Regel durchweg sowohl durch specielle Versuche, als durch die sehr reichhaltige Tabelle der specifischen Wärmen von Lösungen bestätigt wird (man beachte auch hier, dass es sich um Verdünnungs-, nicht um Lösungswärmen handelt),

so ist an ihr nicht zu zweifeln. Andererseits ist das negative Vorzeichen in obiger Liste wohl kaum ein Zufall zu nennen. Ich habe für diese Incongruenz nur eine Vermuthung, die ich vielleicht später rechnend bestätigen kann, dass nämlich die Verdünnungswärmen unter dem Dichtigkeitsmaximum der Lösung einen ganz anderen Gang verfolgen, als oberhalb desselben.

Ehe diese Frage untersucht ist, kann man aus der Gefrierpunkttemperatur einer Lösung mit Genauigkeit nur ihre Dampfspannung bei derselben Temperatur, nicht die bei höheren folgern. Aber schon das ist für gewisse Zwecke eine wichtige und äusserst bequeme Methode, Dampfspannungs- und Energiedifferenzen zu messen. Z. B. braucht man für das Herz'sche Chlorcalciumhygrometer die Spannkraft des Salzes bei tiefen Temperaturen. Hierfür wäre obige Methode empfehlenswerth.

Um aber umgekehrt aus den Spannkraften die Gefrierpunkte zu folgern, verfährt man sonach noch besser, wenn man nicht extrapolirt. Tammann hat daher auch in einer diesbezüglichen Zusammenstellung mittelst der Koláček'schen Formel im Durchschnitt richtigere Gefrierpunkte erhalten als wir. Dennoch zogen wir unsere Berechnungsart vor, weil sie theoretisch besser zu vertreten ist. Sie hat uns zu weniger gut stimmenden Zahlen, aber zu einem neuen Problem geführt.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass durch unser Gefrierpunktsgesetz auf einfachste Weise die theoretischen Gesetze Raoult's über „moleculare Gefrierpunktserniedrigung“ aus den analogen Spannkraftsgesetzen Tammann's gefolgert werden können und umgekehrt.

Berlin, December 1886.