PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLV.

I. *Die Lösungswärme einiger Salze in Wasser
von 0°; von R. Scholz.*

Für die Thermodynamik ist die Kenntniss der Lösungswärme von Salzen von grossem Interesse. Genauere Messungen derselben stellte zuerst Person¹⁾ an, indem er die Abhängigkeit der Lösungswärme einiger Salze in Wasser von der Temperatur, bei welcher er die Lösung der Salze vornahm, bestimmte. Seine Beobachtungen führten ihn zu der Formel:

$$\lambda_1 = \lambda_2 + \left(\frac{c+p}{p+1} - k \right) (p+1)(t_2 - t_1),$$

worin λ_1 und λ_2 die Wärmemengen sind, welche absorbirt werden, wenn 1 g Salz in p g Wasser bei der Temperatur t_1 bez. t_2 gelöst wird, und c und k die specifischen Wärmen des Salzes bez. der Lösung bezeichnen.

Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Concentration der Lösung untersuchte Winkelmann²⁾ sehr eingehend an sechs Salzen und stellte sie durch Interpolationsformeln dar.

Hauptsächlich um den Einfluss der molecularen Zusammensetzung der Salze auf ihre Lösungswärme kennen zu lernen, bestimmte Thomsen³⁾ die Lösungswärme einer grossen Anzahl von Salzen bei Zimmertemperatur.

So genau und sorgfältig die erwähnten Beobachtungen ausgeführt sind, so haben sie doch den Nachtheil, dass nicht die gesuchten Wärmemengen selbst, sondern die durch den Auflösungsprocess hervorgerufenen Temperatur-

1) Person, Ann. de chim. et de phys. (3) **33**, p. 449. 1847.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. **149**, p. 1. 1873.

3) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen.

änderungen gemessen und aus diesen erst die Lösungswärmen berechnet wurden. Zu dieser Berechnung ist die Kenntniss der specifischen Wärme des Wassers und der Lösung erforderlich. Beide sind wohl vielfach untersucht, aber meist sehr abweichend von einander bestimmt worden, so dass die mit ihrer Hilfe berechneten Wärmemengen nicht die Sicherheit gewähren, welche für die theoretischen Untersuchungen verlangt wird.

Eine Möglichkeit, die Wärmemengen, welche beim Lösen eines Salzes auftreten, direct zu messen, bietet das Eiscalorimeter von Bunsen, indem man die Lösung im Calorimeter selbst vor sich gehen lässt. Allerdings kann mit diesem Apparat nicht die Frage nach der Abhängigkeit der Lösungswärmen von der Temperatur beantwortet werden, wohl aber diejenige nach der Abhängigkeit von der Concentration. Da das Eiscalorimeter kleine Wärmemengen mit Genauigkeit zu messen gestattet, so war insbesondere die Möglichkeit gegeben, zu untersuchen, bei welchen Graden der Verdünnung die Lösungswärmen constant, also die Verdünnungswärmen Null werden.

Diese Frage zu entscheiden ist gerade jetzt von erhöhtem Interesse, denn die Theorie van't Hoff's über den osmotischen Druck von Salzlösungen gilt nur für solche Verdünnungen bei denen die Verdünnungswärmen Null sind.

Die Anregung zu Versuchen nach dieser Richtung hin, verdanke ich Hrn. Prof. Dieterici. Es sei mir gestattet, ihm sowie Hrn. Prof. Kundt hier für die Unterstützung, die sie mir vielfach bei meinen Untersuchungen zu Theil werden liessen, den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Nach Abschluss meiner Beobachtungen veröffentlichte Staub¹⁾ seine Untersuchungen über Lösungswärmen von drei Salzen nach der Eiscalorimetermethode.

Die Ausführung meiner Versuche geschah mittelst eines Eiscalorimeters, das im allgemeinen die von Bunsen angegebene Form hatte, dessen Abmessungen jedoch möglichst vergrößert wurden. Das innere Glasgefäss *A* zur Aufnahme der Salzlösung hatte einen lichten Durchmesser von 2,5 cm und

1) G. Staub, Inaug.-Diss., Zürich 1890.

war etwa 22 cm tief in den äusseren Glascylinder *B* von 6 cm Weite eingeschmolzen.

Das nach Bunsen vorgerichtete Calorimeter wurde nach der verbesserten Methode von Schuller und Wartha¹⁾ in ein Glasgefäss mit destillirtem Wasser gestellt, das vorher an den Wänden des Gefässes zum Gefrieren gebracht worden war und mit zerkleinertem, aus destillirtem Wasser hergestelltem Eise überschüttet wurde. Ein gut schliessender Zinkdeckel schützte das Ganze vor fremden Beimischungen.

Das Glasgefäss mit dem destillirten Wasser befand sich in einem Zinkkasten und war von allen Seiten sorgfältig mit Eis bepackt. Zur Erhaltung einer möglichst constanten und niedrigen äusseren Temperatur wurde der soweit fertiggestellte Messapparat in einem Eisspinde untergebracht.

In den dünnen, mit Quecksilber gefüllten Schenkel des Glascylinders *B* wurde mittelst eines guten Schiffs eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre *a* fest eingefügt, deren anderes, freies Ende eine Saugspitze mit birnförmiger Erweiterung bildete und in ein enges Glasgefäss mit Quecksilber tauchte.

Durch halbstündliches Wechseln und Wägen unter die Saugspitze gesetzter Quecksilberfläschchen ergab sich, dass nach einiger Zeit die Bewegung des Quecksilbers in der Röhre *a* stationär geworden war; es wurden halbstündlich 9,8—11,1 mgr Quecksilber eingesogen. Es fand also ein gleichmässiges, schwaches Abthauen des Eismantels im Calorimeter statt. Um dasselbe möglichst zu verringern, wurde die Saugspitze tiefer gelegt, und dadurch das Einsaugen von Quecksilber auf halbstündlich 4 mg herabgesetzt.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Eine gewogene Quantität reinen Wassers wurde nahezu auf 0° abgekühlt und in das vorher gut gereinigte und getrocknete Glasgefäss *A* gebracht. Hierauf wurde an einem dünnen Seidenfaden ein Gläschen mit einer bestimmten Menge des zu lösenden Salzes in das Gefäss *A* und zum Theil in das darin befindliche Wasser hinabgesenkt. Der Seidenfaden sowie ein Rührer wurden durch 2 Pfropfen, mit denen *A* und die darüber

1) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 359. 1877.

befindliche Oeffnung im Zinckdeckel verschlossen wurden, hindurchgeführt und festgeklemmt. Mit dem Lösen des Salzes im Wasser wurde solange gewartet, bis beides sowie Gläschen und Rührer die Temperatur 0° angenommen hatten, was meist schon nach einer Stunde der Fall war. Sobald der Temperatureausgleich im Innern des Calorimeters stattgefunden hatte, wurde mittelst des Rührers das Gläschen mit dem Salz ins Wasser hinabgedrückt und das Lösen und gleichmässige Vertheilen des Salzes im Wasser durch Umrühren mit dem Rührer und Heben und Senken des Gläschens am Seidenfaden beschleunigt. Gewöhnlich war schon nach 20—30 Minuten das Lösen vollendet, und der Wärmeaustausch im Calorimeter erfolgt.

Das Gewicht des als Lösungsmittel benutzten Wassers wurde auf 0,1 g genau bestimmt; nur bei den concentrirteren Lösungen war eine sorgfältigere Bestimmung erforderlich.

Die acht untersuchten Salze wurden vor dem Gebrauch pulverisirt und im Trockenkasten eine halbe Stunde auf 125° erhitzt mit Ausnahme von $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, welches zwischen Fliesspapier getrocknet wurde.

Als Rührer diente ein Glasfaden von etwa 1 mm Durchmesser, an dessen einem Ende ein kreisrundes Platinblech von 0,8 cm Radius senkrecht zur Axe des Glasfadens befestigt war. Das Rühren geschah immer in möglichst gleicher Weise. Die dadurch dem Calorimeter zugeführte Wärme wurde durch besondere Versuche gemessen und bedingte für die einzelnen Messungen eine Correction von 2—10 mg Quecksilber.

Bei den concentrirteren Lösungen wurde die Lösungswärme nicht direct gemessen, sondern die beim Verdünnen der betreffenden Lösung auftretende Wärmetönung, und aus ihr und der Lösungswärme der verdünnten Lösung die der concentrirteren berechnet. Es geschah deshalb, weil einerseits bei nahezu gesättigten Lösungen das vollständige Auflösen des Salzes nur sehr langsam erfolgt und andererseits durch die bedeutende Kälteentwicklung der Eismantel um A zu sehr verstärkt worden wäre. Durch vergleichende Versuche zeigte es sich überdies, dass die so berechnete Lösungswärme mit der direct gemessenen gut übereinstimmte.

Die Ausführung der Versuche geschah in derselben Weise

wie bei den Lösungswärmen, nur dass an Stelle des Salzes im Gläschen eine gewogene Menge Salzlösung von der Concentration trat, für die die Lösungswärme bestimmt werden sollte.

Das was wir als Lösungswärme bezeichnen und allein messen können, ist die Wärmemenge, welche Salz und Wasser von gleicher Temperatur während des Lösungsprocesses oder nach demselben von den sie umgebenden Körpern aufnehmen oder an sie abgeben müssen, damit die Lösung dieselbe Temperatur besitze wie vorher Salz und Wasser. Bei den acht von mir untersuchten Salzen wird zum Lösen in Wasser bei 0° Wärme verbraucht. Den durch den Lösungsprocess im Calorimeter eintretenden Wärmeverbrauch liefert die am Eismantel befindliche Wasserschicht, indem sie zum Gefrieren gebracht wird. Als Eis nimmt sie einen grösseren Raum ein und treibt eine entsprechende Quecksilbermenge durch die Saugspitze in das untergesetzte Quecksilberfläschchen. Das Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers gibt uns das in Eis umgesetzte Wasserquantum, bez. die dadurch frei gewordene und an die Lösung abgegebene Wärmemenge. Ueber die Beziehung zwischen ihr und der ausgestossenen Quecksilbermenge geben uns die Beobachtungen von Bunsen¹⁾, Schuller und Wartha²⁾ und Velten³⁾ genauen Aufschluss. Nimmt man als Wärmeeinheit die sogenannte mittlere Gramm-Calorie an, d. h. den hundertsten Theil derjenigen Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 g Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen, so entspricht der Zufuhr einer Wärmeeinheit an das Calorimeter ein Einsaugen von

15,41 mg Hg nach Bunsen,
15,44 „ Hg „ Schuller u. Wartha,
15,47 „ Hg „ Velten.

Der Mittelwerth aus diesen Zahlen 15,44 mg Hg ist bei den folgenden Berechnungen der Lösungswärme als die einer Wärmeeinheit entsprechende Quecksilbermenge angenommen worden.

1) Bunsen, Pogg. Ann. **141**. p. 1. 1870.

2) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. **2**. p. 359. 1877.

3) Velten, Wied. Ann. **21**. p. 13. 1884.

In den folgenden Tabellen I—V sind die Beobachtungsergebnisse zusammengestellt und zwar in I und III die Einzelbeobachtungen für NaCl, in II und IV für die übrigen Salze die Mittelwerthe aus je zwei bis vier Einzelbeobachtungen.

Es sei in Tabelle I und II:

w das Gewicht des zur Lösung des Salzes benutzten Wassers;

s das Gewicht des gelösten Salzes;

n der Salzgehalt der Lösung in Gramm-Aequivalenten im Liter Wasser; das zur Berechnung von $n = \frac{1000 \cdot s}{m \cdot w}$ benutzte Aequivalentgewicht m ist neben der chemischen Formel des betreffenden Salzes angegeben;

Hg die beim Lösen des Salzes ausgeflossene Quecksilbermenge mit Einschluss der anzubringenden Correctionen;

q die Hg entsprechende Wärmemenge in mittleren Gramm-Calorien;

L die auf 1 g Salz berechnete Wärmemenge, die sogenannte Lösungswärme.

Die Tabellen III und IV enthalten die beim Verdünnen einer Lösung beobachteten Wärmeabsorptionen und die daraus berechneten Lösungswärmen.

s und q behalten die frühere Bedeutung;

w_1 sei die Wassermenge, in der s vor dem Hineinbringen ins Calorimeter gelöst wurde;

w_2 diejenige, mit der die Lösung im Calorimeter verdünnt wurde;

$$n_1 = \frac{1000 \cdot s}{m \cdot w_1}, \quad n_2 = \frac{1000 \cdot s}{m (w_1 + w_2)};$$

Hg die beim Verdünnen der Lösung ausgeflossene Quecksilbermenge, einschliesslich der anzubringenden Correctionen;

$$V = \frac{q}{s};$$

L_1 die zu n_1 gehörige, gesuchte Lösungswärme;

L_2 die dem Normalgehalt n_2 entsprechende, aus Tabelle I—II entnommene Lösungswärme.

Tabelle V gibt eine Zusammenstellung aller beobachteten Lösungswärmen bezogen auf 1 g Salz.

Tabelle I.
Na Cl, $m = 58,5$.

w	s	n	Hg	q	L
g	g		mg		
70,0	0,2567	0,0627	128,8	8,34	32,5
70,0	0,2550	0,0623	131,1	8,49	33,3
70,0	0,2558	0,0625	128,6	8,33	32,6
70,0	0,2557	0,0624	133,9	8,67	33,9
$M = 0,0625$			$M = 33,07$		
70,0	0,5117	0,1250	261,3	16,93	33,08
70,0	0,5123	0,1251	264,9	17,16	33,49
70,0	0,5130	0,1253	263,5	17,07	33,27
70,0	0,5125	0,1252	262,3	17,00	33,18
$M = 0,1251$			$M = 33,25$		
70,0	1,023	0,2498	514,3	33,31	32,56
70,0	1,023	0,2498	516,5	33,45	32,70
70,0	1,026	0,2505	517,6	33,53	32,68
70,0	1,023	0,2498	514,6	33,33	32,58
70,0	1,026	0,2505	520,3	33,70	32,85
70,0	1,025	0,2503	512,3	33,18	32,37
$M = 0,2501$			$M = 32,62$		
70,0	2,0492	0,5004	963,5	62,40	30,45
70,0	2,049	0,5004	969,7	62,80	30,65
70,0	2,050	0,5006	971,7	62,93	30,70
$M = 0,5005$			$M = 30,60$		
50,1	2,928	0,999	1221,9	79,14	27,03
49,7	2,908	1,0003	1217,8	78,87	27,16
49,7	2,907	1,000	1221,4	79,10	27,11
$M = 1,000$			$M = 27,13$		
49,7	5,816	2,000	1894,7	122,71	21,10
49,7	5,816	2,000	1890,3	122,43	21,05
49,7	5,814	2,000	1876,2	121,52	20,90
$M = 2,000$			$M = 21,02$		
20,4	4,804	4,025	978,1	63,35	13,19
20,7	4,810	3,972	980,6	63,51	13,20
20,6	4,811	3,992	979,8	63,46	13,19
$M = 3,996$			$M = 13,19$		

Tabelle II.

w	s	n	Hg	q	L
g	g		mg	cal.	cal.
K Cl $m = 74,6$					
49,7	0,2318	0,0625	256,4	16,60	71,59
49,7	0,4652	0,1254	512,0	33,17	71,29
49,7	0,9295	0,2507	1016,7	65,85	70,84
49,7	1,8597	0,5016	1998,0	129,4	69,58
49,7	3,720	1,003	3845,4	249,05	66,94
20,05	2,985	1,996	2912,2	188,62	63,19

	<i>w</i>	<i>s</i>	<i>n</i>	<i>Hg</i>	<i>q</i>	<i>L</i>
	g	g		mg	cal.	cal.
Na NO ₃ <i>m</i> = 84,9						
	49,7	0,2642	0,0626	285,2	18,475	69,98
	49,7	0,5275	0,1250	558,2	36,15	68,53
	49,7	1,0561	0,2502	1083,7	70,20	66,46
	25	2,125	1,001	1927,4	124,83	58,74
K NO ₃ <i>m</i> = 100,9						
	49,7	0,3168	0,0632	457,5	29,63	93,54
	49,7	0,6330	0,1262	908,8	58,86	92,97
	49,7	1,2663	0,2525	1773,4	114,86	90,11
	49,7	2,533	0,5051	3421,5	221,60	87,49
$\frac{1}{2}$ (Cu SO ₄ + 5 H ₂ O) <i>m</i> = 124,4						
	49,7	0,7738	0,1251	162,5	10,52	13,60
	49,7	1,5465	0,2501	319,7	20,70	13,38
	49,7	3,0959	0,5007	620,3	40,18	12,98
	49,7	6,1922	1,0015	1208,4	78,27	12,64
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄ <i>m</i> = 87,0						
	49,7	0,2702	0,0625	202,6	13,12	48,57
	49,7	0,540	0,125	402,5	26,06	48,26
	49,7	1,0796	0,2497	784,3	50,80	47,06
	49,7	2,160	0,500	1505,6	97,51	45,14
K J <i>m</i> = 165,6						
	49,7	0,5137	0,0624	279,5	18,10	35,24
	49,7	0,0287	0,125	563,2	36,48	35,46
	49,7	2,0567	0,250	1105,9	71,76	34,82
	49,7	4,1144	0,500	2152,2	139,39	33,88
K Br <i>m</i> = 118,8						
	49,7	0,3685	0,0624	277,9	18,00	48,83
	49,7	0,7384	0,1251	556,5	36,05	48,82
	49,7	1,4757	0,250	1110,0	71,90	48,72
	49,7	2,952	0,500	2171,8	140,66	47,64

Tabelle III.

<i>s</i>	<i>w</i> ₁	<i>w</i> ₂	<i>n</i> ₁	<i>n</i> ₂	<i>Hg</i>	<i>q</i>	<i>V</i>	<i>L</i> ₂	<i>L</i> ₁
g	g	g			mg	cal.		cal.	cal.
1,871	7,993	23,77	4,001	1,007	402,7	26,08	13,94	27,09	13,15
0,880	15,01	45,03	1,002	0,2507	76,1	4,93	5,60	32,61	27,01
2,103	6,100	29,89	5,898	0,999	581,1	37,63	17,89	27,14	9,25
2,803	8,135	39,92	5,890	0,997	776,8	50,31	17,95	27,15	9,20
4,208	12,191	23,96	5,900	1,990	780,4	50,54	12,01	21,08	9,07
5,262	14,987	29,94	6,002	2,002	982,5	63,63	12,09	21,01	8,92
M = 5,921					M = 9,11				

Tabelle IV.

<i>s</i>	<i>w</i> ₁	<i>w</i> ₂	<i>n</i> ₁	<i>n</i> ₂	<i>Hg</i>	<i>q</i>	<i>V</i>	<i>L</i> ₂	<i>L</i> ₁
g	g	g			mg	cal.		cal.	cal.
K Cl									
4,200	15,58	40,62	3,603	1,002	562,0	36,40	8,67	66,95	58,28
Na NO ₃									
0,957	7,515	52,5	1,501	0,1879	184,0	11,92	12,46	67,40	54,94
4,057	12,01	36,0	3,999	1,000	979,5	63,44	15,57	58,75	43,18
4,072	6,006	42,0	7,99	1,000	1472,4	95,36	23,42	58,75	35,33
K NO ₃									
0,764	15,00	45,0	0,505	0,126	64,5	4,18	5,47	92,97	87,50
1,273	12,62	37,4	1,000	0,2526	171,1	11,09	8,71	90,71	82,00
1,656	12,54	52,4	1,309	0,2526	290,8	18,82	11,37	90,71	79,34
$\frac{1}{2}$ (Cu SO ₄ + 5 H ₂ O)									
3,110	10,03	40,0	2,494	0,500	75,9	4,91	1,58	12,98	11,40
4,976	16,02	24,0		1,000	83,1	5,38	1,08	12,64	11,56
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄									
1,016	11,986	34,75	0,974	0,250	78,3	5,07	4,99	47,06	42,07
1,708	20,04	18,4	0,980	0,511	77,9	5,05	2,95	45,06	42,11
K Br									
0,743	12,50	37,5	0,500	0,125	14,0	0,91	1,23	48,82	47,59
1,484	12,51	37,5	0,998	0,250	61,4	3,98	2,68	48,72	46,04
1,486	6,26	40,6	2,000	0,268	127,4	8,26	5,56	48,94	43,08
1,497	3,15	47,25	3,995	0,250	224,5	14,55	9,72	48,72	39,00
K J									
2,068	12,60	37,55	0,991	0,249	72,80	4,71	2,28	34,82	32,54
1,656	10,00	30,00	1,000	0,250	58,60	3,80	2,30	34,82	32,52
2,069	6,245	43,75	2,001	0,250	157,8	10,22	4,94	34,82	29,88
3,138	9,50	28,45	1,995	0,500	193,8	12,55	4,00	33,88	29,88
2,957	4,463	31,25	4,001	0,500	358,3	23,53	7,96	33,88	25,92
1,646	2,484	37,25	4,001	0,250	220,8	14,30	8,68	34,82	26,14
1,994	1,607	46,60	7,49	0,250	386,1	25,01	12,54	34,82	22,28
3,359	2,704	37,85	7,50	0,500	620,8	40,21	11,97	33,88	21,91
1,427	1,151	33,40	7,48	0,249	222,3	34,76	12,81	34,82	22,01
1,274	12,53	37,5	1,008	0,2528	171,3	11,10	8,72	90,71	81,99
1,272	12,71	37,3	0,992	0,2524	170,9	11,07	8,70	90,71	82,01
M = 1,000					M = 82,00				

Tabelle V.

<i>n</i>	NaCl	KCl	NaNO ₃	KNO ₃	$\frac{1}{2}(\text{Cu SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O})$	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$	KJ	KBr
0,0625	33,07	71,59	69,93	93,55	—	48,57	35,24	48,83
0,125	33,25	71,29	68,53	92,99	13,60	48,26	35,46	48,82
0,25	32,62	70,84	66,46	90,75	13,38	47,06	34,82	48,72
0,5	30,60	69,59	—	87,55	12,98	45,14	33,88	47,62
0,977	—	—	—	—	—	42,09	—	—
1,0	27,13	66,95	58,75	82,00	12,64	—	32,52	46,04
1,3	—	—	—	79,42	—	—	—	—
1,5	—	—	54,95	—	—	—	—	—
2,0	21,02	63,18	—	—	—	—	29,88	43,08
2,5	—	—	—	—	11,48	—	—	—
3,6	—	58,29	—	—	—	—	—	—
4,0	13,18	—	43,18	—	—	—	26,03	38,99
6,0	9,00	—	—	—	—	—	—	—
7,5	—	—	—	—	—	—	22,06	—
8,0	—	35,31	—	—	—	—	—	—

Die Fehlergrenze der angeführten Lösungswärmen lässt sich schwer bestimmen, weil hierbei eine ganze Reihe, wenn auch meist geringer Fehlerquellen in Betracht kommen, wie die Bestimmung der Constanz des Calorimeters und der durch das Rühren bedingten Correction, Ungleichmässigkeiten in der Beschaffenheit des Salzes, besonders hinsichtlich der Trockenheit, Ungenauigkeiten beim Wägen des Quecksilberfläschchens und von Wasser und Salz. Die dadurch entstehenden Fehler sind mehr oder weniger, zum Theil auch gar nicht von der gelösten Salzmenge abhängig. Die in der gemessenen Wärmermenge q auftretenden constanten und langsamer als die gelöste Salzmenge s anwachsenden Fehler werden $L = q/s$ um so mehr beeinflussen, je kleiner s ist, Fehler in q aber, die s proportional sind, werden in L für jede Concentration als constante Fehler auftreten. L wird also um so ungenauer sein, je verdünnter die Lösung ist.

Abgesehen von etwaigen einseitigen Beobachtungsfehlern kann man ein annähernd richtiges Urtheil über die Grösse der möglichen Fehler der in Tabelle V gegebenen L dadurch gewinnen, dass man sie mit den ursprünglichen L vergleicht, aus denen sie als Mittelwerthe bestimmt sind. Die hierbei auftretenden Differenzen zeigen, dass im allgemeinen für mittlere und stärkere Concentrationen die Unsicherheit nahezu gleich gross ist, aber kaum zwei Einheiten der ersten Deci-

malen überschreiten wird, dass dagegen bei verdünnteren Lösungen von $n = 0,25$ an die Unsicherheit erheblich wächst und wohl auch 0,5 Calorien betragen kann.

Die folgende Tabelle VI enthält eine Zusammenstellung der von mir beobachteten Lösungswärmen mit denen anderer Beobachter.

Winkelmann bestimmte Lösungswärmen zwischen 0° und 60° und berechnete aus ihnen die Lösungswärmen für $t = 0^{\circ}$ nach der oben erwähnten Person'schen Formel. Ihre Abhängigkeit von der Concentration stellte er durch Interpolationsformeln dar. Aus diesen berechnete ich die Lösungswärmen in Tabelle VI.

Die von Thomsen bei Zimmertemperatur gemessenen Lösungswärmen rechnete ich nach der Person'schen Formel auf solche bei 0° um. Für das in ihr vorkommende k , die spezifische Wärme der Lösung, benutzte ich, die von Thomsen selbst gegebenen Werthe.

Von Hrn. Staub wurden die Lösungswärmen mit einem Eiscalorimeter gemessen. Die Abhängigkeit derselben von der Concentration geben je 2 Versuchsreihen. Aus jeder von beiden berechnete ich durch Interpolation die gesuchten Lösungswärmen und multiplicirte das Mittel aus je 2 zusammengehörigen Werthen mit $15,261 : 15,44 = 0,9884$, dem durch Quecksilbergewicht gegebenen Verhältniss der von ihm und mir gewählten Wärmeeinheiten.

Tabelle VI.

	n	Scholz	Winkelmann	Differenz
NaCl	0,5	30,60	27,31	3,29
	1	27,13	23,71	3,42
	2	21,02	19,79	1,23
	4	13,18	13,12	0,06
	6	9,00	8,62	0,38
KCl	0,5	69,59	66,68	2,91
	1	66,95	63,88	3,07
	2	63,15	60,47	2,68
	3,6	58,29	56,41	1,88
NaNO ₃	1	58,75	58,22	0,53
	1,5	54,95	55,13	— 0,18
	4	43,18	43,42	— 0,24
	8	35,31	34,84	0,47

	<i>n</i>	Scholz	Winkelmann	Differenz
K N ₃ O	0,25	90,75	90,54	0,21
	0,5	87,55	85,19	2,36
	1	82,00	81,51	0,49
	1,3	79,42	79,30	0,12
	<i>n</i>	Scholz	Thomsen	Differenz
NaCl	0,277	32,45	30,86	1,59
KCl	0,277	70,55	71,24	— 0,69
NaNO ₃	0,277	66,02	65,93	0,09
KNO ₃	0,277	90,52	93,22	— 2,70
NJ	0,277	34,72	35,02	— 0,30
KBr	0,277	48,54	48,64	— 0,10
	<i>n</i>	Scholz	Staub	Differenz
NaCl	0,5	30,60	27,48	3,12
	1	27,13	24,37	2,76
	2	21,02	19,58	1,44
	4	13,18	13,07	0,11
	6	9,00	8,18	0,82
K NO ₃	0,25	90,75	89,31	1,44
	0,5	87,55	84,20	3,35
	1	82,00	78,90	3,10
	1,3	79,42	74,92	4,50
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	0,154	48,02	48,02	0
	0,25	47,06	46,22	0,84
	0,5	45,18	41,91	3,27
	0,958	42,19	36,73	5,46

Diese Zusammenstellung von Lösungswärmen weist eine nur mangelhafte Uebereinstimmung auf. Die Differenzen sind oft ganz erheblich grösser als sie nach den beiderseitig gegebenen Beobachtungsfehlern auch im ungünstigsten Falle sein dürften.

Für die Unterschiede mit den von Thomsen und Winkelmann erhaltenen Lösungswärmen liesse sich wohl in der vollständigen Verschiedenheit der angewandten Methoden und der Unsicherheit und Unbestimmtheit der zu Grunde gelegten Wärmeinheit eine Erklärung finden. Denn nach der von Winkelmann und Thomsen angewandten Mischungsmethode werden nur die durch das Lösen des Salzes hervorgerufenen Temperaturerniedrigungen bestimmt und aus ihnen mit Hilfe einer Reihe bisher noch nicht genau genug bestimmter physikalischer Constanten die verbrauchten Warmemengen und daraus erst die

Lösungswärmen für $t = 0^0$ berechnet. Diese Berechnung von Lösungswärmen für $t = 0^0$ aus den bei höheren Temperaturen bestimmten, geschieht mittelst der oben erwähnten Person'schen Gleichung:

$$\Delta = \lambda + \left(\frac{c + p}{1 + p} - k \right) (p + 1) t.$$

Die Herleitung derselben aus thermodynamischen Principien geschieht unter der Voraussetzung, dass die spezifische Wärme des Wassers constant ist. Es ist jedoch sicher, dass sie sich mit der Temperatur ändert.

Ist nun die spezifische Wärme des Wassers merklich abhängig von der Temperatur, so ist $(c + p)t$ in der Person'schen Gleichung etwa durch $(c + \gamma p)t$ zu ersetzen, denn 1 g Salz und p g Wasser geben bei Abkühlung von t^0 auf 0^0 die Wärmemenge ct und $\gamma p t$ ab, worin c und γ die mittleren spezifischen Wärmen des Salzes und des Wassers zwischen 0^0 und t^0 in einer festen Einheit bedeuten.

Zu der Ungenauigkeit, die man dadurch begeht, dass man γ constant und $= 1$ setzt, tritt noch bei Winkelmann eine Unsicherheit in der Berechnung von k . Es werden in der allgemeinen Person'schen Gleichung:

$$\lambda_1 - \lambda_2 = \left(\frac{c + p}{1 + p} - k \right) (1 + p) (t_2 - t_1)$$

λ_1 und λ_2 durch ihre Werthe $k_1 \alpha_1 (p + 1)$ und $k_2 \alpha_2 (p + 1)$ ersetzt, wo α_1 und α_2 die beim Lösen von 1 g Salz in p g Wasser von der Temperatur t_1 bez. t_2 eingetretenen Temperaturerniedrigungen, k_1 und k_2 die mittleren spezifischen Wärmen der Lösung im Temperaturintervall α_1 bez. α_2 bedeuten. k_1 , k_2 und k , die mittlere spezifische Wärme der Lösung zwischen t_1 und t_2 , werden einander gleichgesetzt und der so aus der obigen Gleichung erhaltene Näherungswerth für k wird zur Berechnung von λ und Δ benutzt. Jedenfalls aber muss man k ebensowohl, wie die spezifische Wärme des Wassers als abhängig von t ansehen. Für NaNO_3 -Lösungen bestimmt auch Winkelmann k als lineare Function von t und gerade bei diesem Satze findet die beste Uebereinstimmung mit den von mir beobachteten Lösungswärmen statt.

Da $(c + p)/(p + 1)$ und k besonders bei verdünnten Lösungen nur sehr wenig von einander verschieden sind, so wird schon ein kleiner Fehler, veranlasst durch die Annahme der Constanz für die specifische Wärme von Wasser und Lösung, in einem der beiden Bestandtheile, die in der Gleichung für A vorkommende Differenz $(c + p)/(p + 1) - k$ und somit auch A selbst sehr ungünstig beeinflussen, sodass die Differenzen zwischen den von Winkelmann und mir beobachteten Lösungswärmen hauptsächlich dadurch zu erklären sein dürften.

Die Gleichung

$$A = \lambda + \left(\frac{c + p}{1 + p} - k \right) (p + 1) t$$

bleibt selbstverständlich streng gültig, sobald man in einem einzelnen Falle die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und t° als Wärmeeinheit wählt und A , λ , c und k entsprechend bestimmt.

Die von Thomsen in der Nähe von 18° für $n = 0,277 \dots$ beobachteten und von mir mittelst der Person'schen Formel für $t = 0^\circ$ umgerechneten Lösungswärmen stimmen besser mit meinen Beobachtungen überein. Die Abweichungen liegen fast gleichmässig nach beiden Seiten hin, auch dann noch, wenn man die von Thomsen benutzte Wärmeeinheit um etwa 1 Proc. kleiner annimmt als die mittlere Calorie zwischen 0° und 100° und dementsprechend die Thomsen'schen Lösungswärmen zum Vergleich mit meinen Werthen vermindern würde.

Am grössten sind die Abweichungen zwischen den von Hrn. Staub und mir beobachteten Lösungswärmen, trotzdem die Beobachtungsmethode dem Princip nach in beiden Fällen dieselbe war und die beiderseits zu Grunde gelegten Wärmeeinheiten in einem genau angebbaren Verhältnis zu einander stehen und infolge dessen einen strengen Vergleich ermöglichen. Die Differenzen sind hier so gross, dass man jedenfalls auf einer Seite ganz erhebliche einseitige Beobachtungsfehler annehmen muss.

In Bezug auf die theoretischen Folgerungen, welche aus den mitgetheilten Beobachtungen fliessen, verweise ich auf die folgende Arbeit.

Berlin, Physik. Institut, 1891.