

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXII.

I. Ueber Kältemischungen; von Fr. Rüdorff.

I. **E**rst seit der Mitte des sechzehnten Jahrhunderts ist es bekannt, daß man durch gewisse physikalische und chemische Prozesse eine Temperaturerniedrigung erzeugen kann. Im Jahre 1550 machte ein in Rom lebender Arzt Blasius Villafranca darauf aufmerksam, daß man das Wasser durch Auflösen von Salpeter abkühlen könne, und 1607 beobachtete Latinus Trancredus, daß eine Mischung von Schnee und Salpeter eine noch niedrigere Temperatur zeige. Kurz darauf stellten Andere und namentlich Boyle Versuche mit verschiedenen Salzen an, und erzeugten mit Hilfe dieser Mischungen kleine Mengen Eis. Seit jener Zeit sind ähnliche Versuche von verschiedenen Beobachtern wiederholt, es wurden sowohl die Mengenverhältnisse der mit Schnee oder Eis vermischten Salze, als auch die Temperatur der angewandten Materialien variiert. Das am häufigsten untersuchte Gemisch war das aus Kochsalz und Schnee. Indessen so zahlreiche Versuche über diesen Gegenstand vorliegen, so stimmen doch kaum zwei Beobachter in ihren Angaben überein. So zum Beispiel schwanken die Angaben über die durch eine Mischung von Kochsalz mit Schnee zu erzielende Temperaturerniedrigung zwischen $-17^{\circ},0$ und $-21^{\circ},5$ C.

In Folge der von mir früher ¹⁾ angestellten Versuche über das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen, habe ich einige jener Versuche wiederholt und werde im Folgenden die Beziehungen auseinandersetzen, welche zwischen diesen und meinen früheren Versuchen stattfinden.

1) Pogg. Ann. Bd. CXIV, S. 63 und Bd. CXVI, S. 55.

2. Der Grund weshalb beim Vermischen eines Salzes mit Schnee die Temperatur dieser Mischung unter die mittlere Temperatur der angewandten Substanzen sinkt, ist ohne Frage die Veränderung des Aggregatzustandes beider Stoffe, beide werden aus festen Körpern flüssige, es entsteht eine Salzlösung. Deshalb bin ich bei Anstellung der folgenden Versuche von der Ansicht ausgegangen, daß man die vortheilhafteste Mischung aus einem bestimmten Salz mit Schnee erhalten wird, wenn man diese in den Gewichtsverhältnissen zusammen bringt, in welchen sie sich gerade zu einer bei niedriger Temperatur gesättigten Lösung vereinigen können.

Zu den von mir angestellten Versuchen wurden die Salze fein gepulvert und mit möglichst lockerem, feinkörnigem Schnee so innig und rasch als möglich vermischt. Der Schnee hatte eine Temperatur von ungefähr -1° C. und die Salze wurden auf nahe dieselbe Temperatur gebracht. Die Mischung geschah in einer Porcellanschale, welche ebenfalls vorher unter 0° C. abgekühlt war und die Temperatur wurde an einem Thermometer abgelesen, mit welchem man die Mischung umrührte. Die folgende Tabelle enthält die beobachteten Temperaturen, welche beim Vermischen von 100 Gewichtstheilen Schnee mit der nebenstehenden Menge Salz, mit welcher sie sich zu einer bei der niedrigen Temperatur gesättigten Lösung verbinden, erzielt wurden.

Salze.	Mit 100 Schnee wurden gemengt.	Temp. der Mischung.
Schwefelsaures Kali	10	— $1^{\circ},9$ C.
Kohlensaures Natron krystallisirt	20	— $2^{\circ},0$ "
Salpetersaures Kali	13	— $2^{\circ},85$ "
Chlorkalium	30	— $10^{\circ},9$ "
Chlorammonium	25	— $15^{\circ},4$ "
Salpetersaures Ammon	45	— $16^{\circ},75$ "
Salpetersaures Natron	50	— $17^{\circ},75$ "
Chlornatrium	33	— $21^{\circ},3$ "

Die in dieser Tabelle angegebenen Zahlen sind das Resultat sehr zahlreicher Beobachtungen; die mit demselben

Salz angestellten Versuche wichen um weniger als $0^{\circ},1$ C. von einander ab. Die absoluten Mengen Salz und Schnee, welche mit einander vermischt wurden, betragen meistens zusammen gegen 500 Grm., doch gaben auch kleinere und sehr viel gröfsere Mengen stets dieselben Temperaturen.

3. Die durch eine Mischung von Schnee mit einem Salze erzielte Temperaturerniedrigung kann nie unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung dieses Salzes herabgehen, denn sollte die Temperatur unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung sinken, so würde sich sofort Eis ausscheiden und sich dadurch die Temperatur bis zum Gefrierpunkt der gesättigten Lösung erhöhen, wie dieses bei allen Lösungen der Fall ist, welche ich früher ¹⁾ überkäl-tete genannt habe. Es mufs aber auch durch die Mischung eines Salzes mit Schnee genau dieselbe Temperatur erzeugt werden, bei welcher die gesättigte Lösung dieses Salzes gefriert. Denken wir uns, dass eine Quantität Schnee plötzlich flüssig würde, so müfste sich dadurch, wenn von afsen gar keine Wärme zugeführt noch entzogen würde, die Temperatur des entstehenden Wassers um 79° C. erniedrigen, da ja die latente Wärme des Eises 79 ist. Es ist aber unmöglich reines Eis in Wasser von niedrigerer Temperatur als 0° zu verwandeln. Anders aber verhält sichs, wenn wir durch ein zugesetztes Salz dem entstehenden Wasser die Eigenschaft ertheilen sich weit unter 0° abkühlen zu lassen. Wir würden deshalb durch Verflüssigung des Schnees jede Temperaturerniedrigung erzielen können, wenn wir demselben nur eine Substanz darbieten könnten, mit welcher das Wasser verbunden, sich zu dieser Temperatur abkühlen liefse. Sehen wir ab von der absoluten Wärmemenge, welche nöthig ist, um das Gemisch von Salz mit Schnee flüssig zu machen, so kann man die durch eine Kältemischung erzielte Temperaturerniedrigung als wesentlich von der Verflüssigung des Schnees her-rührend betrachten, das zugesetzte Salz wirkt dann nur in sofern, als es dem Wasser die Möglichkeit gewährt, sich

1) Pogg. Ann. Bd. CXVI, S. 57.

bis zu niedriger Temperatur abkühlen zu lassen. Beim Vermischen von Salz mit Schnee tritt in Folge einer Anziehungskraft zwischen beiden eine Verflüssigung beider Substanzen ein und dadurch wird sich die Temperatur so weit als möglich, das heisst bis zu der Temperatur erniedrigen, bei welcher die Anziehung zwischen Salz und Wasser gleich Null ist und diese ist der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung, bei welcher dieselbe in Eis und Salz zerfällt. Es kann hierbei nur so viel Salz und Schnee flüssig werden, als nöthig ist, um die ganze Masse auf diese Temperatur abzukühlen, in dem Maasse aber als von Aussen Wärme zugeführt wird, wird eine neue Menge Salz und Schnee flüssig und dadurch die Masse auf derselben niedrigen Temperatur erhalten. Es kann hierbei aber nur eine gesättigte Lösung entstehen, denn eine Uebersättigung der Lösung wird durch die Gegenwart von Salz verhindert, das Entstehen einer nicht gesättigten Lösung ist aber deshalb unmöglich, weil durch die Verflüssigung einer weitem Menge Schnee die Temperatur unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung sinken müßte, welche Ueberkältung durch die Gegenwart von Schnee vermieden wird. Es versteht sich hierbei ganz von selbst, dafs die Temperatur dieser Mischung eine ebenso constante ist, wie die des schmelzenden Schnees, das Salz bewirkt nur eine Schmelzung des Schnees bei niedrigerer aber constanter Temperatur.

Um die Uebereinstimmung, welche die Temperatur einer Mischung von Schnee und Salz mit dem Gefrierpunkt der gesättigten Lösung dieses Salzes zeigt, einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, habe ich den Gefrierpunkt einiger gesättigten Salzlösungen bestimmt. Die Lösungen wurden bei gewöhnlicher Temperatur durch längeres Schütteln mit festem Salz gesättigt, dann bis zu einer Temperatur abgekühlt, welche ungefähr 2 bis 3° über dem vorher annähernd ermittelten Gefrierpunkt der gesättigten Lösung lag. Es schied sich eine grössere oder geringere Menge Salz aus, von welchem die klare überstehende Lösung abgegossen wurde. Diese Lösung wurde nun in einer Kälte-

mischung zum Gefrieren gebracht und die Temperatur der gefrierenden Lösung in der sich neben dem Eis auch Salz ausschied unter Umrühren mit einem Thermometer bestimmt. Bei den Lösungen von Kochsalz, salpetersaurem Natron, salpetersaurem Ammon wandte ich als umgebende Kältemischung Salzsäure mit Schnee an, welche je nach der Menge des zugesetzten Schnees eine Temperaturerniedrigung bis gegen -35° C. zeigte. Bei den übrigen Lösungen diente ein Gemenge aus Kochsalz und Schnee oder auch eine Mischung aus Schnee mit concentrirter Kochsalzlösung. Die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Beobachtungen wurden zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Lösungen desselben Salzes wiederholt, aber stets Werthe gefunden, welche bis auf $0^{\circ},1$ C. mit einander übereinstimmten.

Gesättigte Lösung von:	Gefriert bei:
Schwefelsaurem Kali	— $1^{\circ},9$ C.
Kohlensaurem Natron	— $2^{\circ},0$ "
Salpetersaurem Kali	— $2^{\circ},85$ "
Chlorkalium	— $10^{\circ},85$ "
Chlorammonium	— $15^{\circ},4$ "
Salpetersaurem Ammon	— $16^{\circ},75$ "
Salpetersaurem Natron	— $17^{\circ},75$ "
Chlornatrium	— $21^{\circ},3$ "
Phosphorsaurem Natron	— $0^{\circ},45$ "
Schwefelsaurem Natron	— $1^{\circ},15$ "
Schwefelsaurem Kupferoxyd	— $2^{\circ},0$ "
Chlorbarium	— $8^{\circ},7$ "
Neutr. chromsaurem Kali	— $12^{\circ},5$ "

Außer den zu Kältemischungen benutzten Salzen habe ich in vorstehender Tabelle noch von einigen anderen Salzen den Gefrierpunkt ihrer gesättigten Lösungen mitgetheilt, ein Gemenge dieser Salze mit Schnee wird gewiß genau die Temperatur der gefrierenden gesättigten Lösung zeigen, wie dieses bei den untersuchten Salzen der Fall ist.

4. Bei Anstellung dieser Versuche ist es aber uuer-

läßlich, daß man der zu untersuchenden Lösung von vornherein ein Körnchen des aufgelösten Salzes und ebenso etwas Eis zusetzt, um sowohl eine Uebersättigung als Ueberkältung der Lösung zu verhüten. Welchen Einfluß das Unterlassen dieser Vorsichtsmaßregel hat, zeigte sich deutlich bei Lösungen von kohlensaurem Natron. Drei bei etwa $+2^{\circ}$ C. gesättigte Lösungen wurden bis -3° C. abgekühlt und ohne, daß sich Salz ausschied durch eingeworfenes Eis zum Gefrieren gebracht. Das Thermometer zeigte in der einen Lösung $-2^{\circ},1$, der andern $-2^{\circ},2$ und in der dritten $-2^{\circ},3$ C. Bewirkte man indessen von vornherein eine Ausscheidung von Eis und Salz zugleich, so hatten alle 3 Lösungen eine unveränderte Temperatur von $-2^{\circ},0$ C. Scheidet man hingegen beim Abkühlen der gesättigten Lösung unter ihren Gefrierpunkt, bis etwa $-2^{\circ},5$ C., Salz aus und bewirkt dann erst die Eisbildung so steigt das Thermometer bis $-1^{\circ},5$ und erst nach einiger Zeit sinkt es bis -2° C. und bleibt dort constant stehen.

Läßt man eine größere Menge einer gesättigten Salzlösung unter beständigem Umrühren gefrieren, so verwandelt sich dieselbe in einen Brei von Salz und Eis und die Temperatur bleibt in dieser Mischung so lange dieselbe bis die ganze Lösung fest geworden ist, so daß uns eine gefrierende gesättigte Salzlösung ein Mittel gewährt, um Substanzen mit derselben Sicherheit auf einer niedrigen Temperatur zu erhalten, wie in gefrierendem Wasser. Entfernt man den Brei von Salz und Eis aus der umgebenden Kältemischung, so hält die Constanz der Temperatur noch lange Zeit an, da wir jetzt in diesem Gemenge dieselben Verhältnisse haben, wie wir sie in einer Kältemischung absichtlich herbeiführen. Durch abwechselndes Hineinbringen in eine Kältemischung und wieder Entfernen, aus derselben kann man in einer verhältnißmäßig kleinen Menge einer gesättigten Salzlösung stundenlang eine völlig constante Temperatur erhalten.

5. Aus dem Gesagten leuchtet ein, daß man zur Her-

stellung der vortheilhaftesten Kältemischung aus einem Salz mit Schnee, diese in den Gewichtsverhältnissen anzuwenden, in welchen dieselben in der bei der zu erzeugenden Temperatur gesättigten Lösung vorhanden sind. In diesem Falle wird die Lösung nämlich am längsten wirksam seyn. Ein Ueberschufs von Salz oder Schnee wird nur unnützer Weise mit abgekühlt werden müssen und deshalb die Mischung nicht so lange die möglichst niedrige Temperatur besitzen, als es bei Anwendung der angegebenen Verhältnisse der Fall ist. Zur Erzielung des Maximums der Temperaturerniedrigung ist indessen ein Innehalten jener Verhältnisse nicht unbedingt erforderlich; man wird mit denselben Substanzen dieselbe niedrige Temperatur erzielen, auch wenn man sie in etwas ändern als den durch die gesättigte Lösung bedingten Verhältnissen zusammenbringt. Da die spec. Wärme der Salze im Verhältniß zu der der Salzlösungen und des Eises eine geringe ist, so wird offenbar ein Ueberschufs von Salz einen weniger ungünstigen Einfluß ausüben als ein Ueberschufs an Schnee. Man kann aber auch von diesem einen großen Ueberschufs anwenden und wird noch immer dieselbe Temperaturerniedrigung erhalten, nur nicht so lange dauernd, als wenn man dieselbe Menge Salz nur mit der zur Herstellung einer gesättigten Lösung erforderlichen Menge Schnee mischt.

Es kommt aber alles darauf an, daß man trocknen feinkörnigen Schnee und recht feingepulvertes Salz anwendet. Vermischt man auch nur etwas feuchten, also schon theilweise geschmolzenen Schnee mit Salz, so erhält man nie die möglichst niedrige Temperatur, wie ich mich durch wiederholte Versuche mit Kochsalz überzeugt habe. Das Salz läßt sich mit dem feuchten, oder auch nur zusammenbackenden Schnee nicht so innig mischen und wird durch Gefrieren des im Schnee enthaltenen Wassers eine nicht unbedeutende Menge Wärme frei. In der Nichtbeachtung dieses Umstandes sehe ich auch die Ursache der so sehr abweichenden Angaben über die durch eine Kältemischung zu bewirkende Temperaturerniedrigung und die von ver-

schiedenen Beobachtern so sehr gerühmte Wirkung, welche das vorherige Abkühlen der anzuwendenden Materialien in einer besondern Kältemischung haben soll, ist nur in soweit begründet, als dadurch wirklich trockner Schnee erhalten wird, welcher sich leicht und rasch mit dem ebenfalls trocknen Salz mengen läßt. Im Uebrigen ist es ganz gleichgültig, welche Temperatur die zusammengemischten Substanzen besitzen, nie kann die Temperatur unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung sinken, wie ich mich durch Versuche mit Salmiak und Schnee beide von -10° C. überzeugt habe, stets erhielt ich die Temperatur von $-15^{\circ},4$ C.

6. Aus den Angaben über die Löslichkeit der Salze bei verschiedener Temperatur und den Versuchen über den Einfluß der Salze auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungswassers läßt sich der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung oder was dasselbe ist, das Maximum der Temperaturerniedrigung, welches durch Zusammenmischen dieses Salzes mit Schnee erlangt werden kann, berechnen. Bezeichnet man mit P die Anzahl Gramme Salz, welche bei einer bestimmten Temperatur t in 100 Grm. Wasser löslich sind, mit a den Löslichkeitscoefficienten, d. h. die Menge Salz, welche bei der Zu- oder Abnahme der Temperatur um 1° C. mehr oder weniger löslich ist, mit b die Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche 1 Grm. Salz in 100 Grm. Wasser gelöst bewirkte, endlich mit t' die Anzahl der Grade unter der Temperatur t bei welcher P Grm. Salz löslich, so ist wenn man noch mit T den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung bezeichnet:

$$(1) \quad T = t - t' \text{ und}$$

$$(2) \quad t' = \frac{t - b \cdot P}{1 - a \cdot b}$$

so ist z. B. für salpetersaures Natron nach den Angaben von Poggiale¹⁾:

$P = 79,75$ bei 0° , $a = 1,825$ und nach den früher von mir mitgetheilten Versuchen $b = -0,370$ hieraus ergibt

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) T. VIII, p. 463.

sich $T = -17^{\circ},6$ C, während die directe Beobachtung $-17^{\circ},75$ giebt.

Beim Kochsalz müssen wir beachten, daß dasselbe unter -9° C. als mit 4 Aequivalenten Wasser verbunden sich in der Lösung befindet ¹⁾, und wenn man hiernach die Angaben Poggiale's über die Löslichkeit des Kochsalzes ²⁾ umrechnet, so ist $P=66,18$ bei -15° C. $a=0,392$ und $b=-0,341$ hiernach also $T=-21,6$; gefunden war durch die Beobachtung $-21^{\circ},3$ C.

Auf dieselbe Weise berechnet sich für Chlorkalium $T=-11^{\circ},6$, die Beobachtung giebt $-10^{\circ},85$.

Die Uebereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werthen ist eine befriedigende, besonders wenn man bedenkt, daß unsere Kenntniß der Löslichkeit der Salze namentlich bei niedriger Temperatur eine höchst mangelhafte ist.

7. Das Verhalten der Salzlösungen bei niedriger Temperatur tritt vielleicht am klarsten hervor, wenn man sowohl die durch verschiedene Mengen eines Salzes bewirkte Erniedrigungen des Gefrierpunktes, als auch die Löslichkeit desselben Salzes bei verschiedener Temperatur graphisch darstellt und auf dieselben Coordinatenaxen bezieht. Auf der Abscissenaxe (Fig. 9 Taf. I) seyen die Temperaturen und zwar unter der Ordinatenaxe die über 0° , über derselben die unter 0° , auf der Ordinatenaxe die Mengen des in 100 Theilen Wasser gelösten Salzes aufgetragen. Nach der Angabe von Poggiale erhalten wir z. B. als Löslichkeitscurve des Kochsalzes die Linie *NN*. Die durch verschiedene Mengen Kochsalz bewirkten Erniedrigungen des Gefrierpunktes werden dargestellt durch die Linie *AB*. Hierbei ist der Einfachheit wegen davon abgesehen, daß das Kochsalz unter -9° C. als wasserhaltiges in der Lösung enthalten ist, vielmehr angenommen, daß es als wasserfreies Salz gelöst sey.

Man sieht sofort, daß zu jeder Abscisse zwei Ordinaten

1) Pogg. Ann. Bd. CXIV, S. 77.

2) Ann. de Chim. et de Phys. (3) T. VIII, p. 463.

gehören, die eine giebt uns das *Maximum* des Salzgehaltes, welches wir bei der durch die Abscisse gegebenen Temperatur in 100 Theilen auflösen *können*, ohne dafs sich Salz ausscheidet, die andere zeigt uns das *Minimum* der Salzmenge an, welche wir in 100 Theilen Wasser lösen *müssen*, um die Lösung auf dieselbe Temperatur abkühlen zu können, ohne dafs sich Eis ausscheidet, da mit wachsender Abscisse die eine Ordinate ebenfalls zu, die andere dagegen abnimmt, so mufs eine Abscisse existiren, für welche beide Ordinaten einander gleich sind und dieses ist der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung. Sieht man ab von den durch Uebersättigung oder Ueberkältung künstlich erzeugten, abnormen Verhältnissen, so ist klar, dafs eine Kochsalzlösung unter 0° nur existiren kann, wenn sie sich innerhalb der durch das Dreieck *APQ* vorgeschriebenen Gränzen hält.



II. *Ueber den Einfluss der Temperaturänderungen auf den Magnetismus des Eisens und Stahls;* *von G. Wiedemann.*

In einer früheren Reihe von Beobachtungen hatte ich die Einwirkung verschiedener Temperaturen auf den permanenten Magnetismus von Stahlstäben näher untersucht. Dieselben hatten mehr den Zweck, die Analogieen des mechanischen und magnetischen Verhaltens der Körper auch bei dem Einfluss der Wärme auf dieselben festzustellen und so die magnetischen Erscheinungen auf mechanische Principien zurückzuführen, als genauere quantitative Gesetze für den Magnetismus aufzufinden. Im Anschluss an jene Beobachtungen erlaube ich mir, im Folgenden einige theils ältere, theils neuere, in derselben Richtung angestellte Versuche mitzutheilen.