

$$D_c^{i+k, M} = D_w^{i+k, M}, \quad D_c^{Mk} = D_w^{Mk} = -D_w^{kM}, \quad \text{also:}$$

$$(16) \quad D_c = D_w^{ik} + D_w^{i+k, M} - D_w^{kM} = D_w^{ik} + D_w^{iM} = D_w.$$

Hierin ist  $D_w^{ik}$  von der constanten Stromvertheilung im Körper  $M + a$  abhängig und pflegt in der gewöhnlichen Theorie des Versuches vernachlässigt zu werden; ist ferner  $iA'$  die in der Zeiteinheit von  $b$  an  $M$  geleistete ponderomotorische Arbeit, so ist  $D_w^{iM} = iA'/\gamma$ , mithin, wie oben nachgewiesen:

$$D_w^{iM} = -\frac{i}{\gamma} \int_1^2 E_w' ds = \frac{i}{\gamma} \int_1^2 E_w ds,$$

also nach Gl. (10):

$$(17) \quad D_w^{iM} = \frac{i}{\gamma} \int_1^2 \frac{d\psi}{ds} ds = \frac{i}{\gamma} (\psi_2 - \psi_1),$$

wo  $\psi/\gamma$  durch eine der Gl. (12), (12<sub>a</sub>), (12<sub>b</sub>) bestimmt ist.

Strassburg, Dec. 1888.

## VII. Ueber die Gesetze der Dampfspannungen wässeriger Salzlösungen von Babo und Wüllner; von G. Tammann.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich auf Grundlage meiner Messungen der Dampfspannungen wässeriger Salzlösungen die Ungültigkeit der Verallgemeinerungen v. Babo's<sup>2)</sup> und Wüllner's<sup>3)</sup>, die mit den Forderungen der mechanischen Wärmetheorie im Widerspruch stehen, nachzuweisen gesucht. Beiden Gesetzen kommt nur der Werth grober Annäherungsregeln zu. Die Abhängigkeit der Spannkraftserniedrigungen von der Concentration der Lösungen habe ich späterhin<sup>4)</sup> eingehend verfolgt,

1) Tammann, Wied. Ann. **24**. p. 523. 1885.

2) v. Babo, Ber. d. Gesellsch. z. Beförd. d. Naturwiss. Freiburg i. B. 17—18. 1857.

3) Wüllner, Pogg. Ann. **103**. p. 529. 1858; **105**. p. 85. 1858; **110**. p. 564. 1860.

4) Tammann, Mém. de l'Acad. de St. Petersburg (7) **35**. Nr. 9.

und kam zum Resultat, dass die Wüllner'sche Proportionalitätsregel für keinen von den 185 untersuchten Stoffen die Abhängigkeit der Spannkraftserniedrigungen von der Concentration der Lösungen befriedigend darzustellen vermag.

Als Wüllner sein Gesetz aufstellte, bemerkte er, dass mehrere Stoffe sich der Regel nur dann fügen, falls man diese als Hydrate in der Lösung annimmt. Diese Idee Wüllner's schien für die Constitution der Lösungen von Bedeutung zu werden, als Rüdorff<sup>1)</sup> und später de Coppet<sup>2)</sup> aus den Gefrierpunkten wässeriger Lösungen, die in denselben existirenden Hydrate abzuleiten suchten. In neuester Zeit hat D. Mendelejew<sup>3)</sup> eine schon von Graham benutzte Methode zur Feststellung der in Lösungen existirenden Hydrate weiter ausgearbeitet und mit einigen in der That sehr schlagenden Beispielen belegt. Beide Methoden werde ich im Folgenden auf die Dampfspannungen der Lösungen zu übertragen suchen.

Die Abhängigkeit der Dampfspannung einer Lösung von der Temperatur wird durch v. Babo's Gesetz dahin geregelt, dass bei allen Temperaturen die Dampfspannung der Lösungen proportional der Dampfspannung des Lösungsmittels bleibt. Für die meisten, besonders aber für fast alle concentrirten Lösungen ergaben meine früheren Messungen Abweichungen vom Babo'schen Gesetz, die um so weniger auf Versuchsfehler zurückgeführt werden konnten, als dieselben den theoretischen Forderungen Kirchhoff's entsprechen. In jüngster Zeit sind Raoult<sup>4)</sup> und Emden<sup>5)</sup> für die Gültigkeit des v. Babo'schen Gesetzes eingetreten. Raoult untersuchte einige ätherische Lösungen und behauptet, dass das Verhältniss zwischen der Dampfspannung der Lösung und der des Lösungsmittels ( $T_1/T$ ), von der Temperatur unabhängig sei, trotzdem die von ihm bestimmten Quotienten  $T_1/T$  mit wachsender Temperatur ab-

---

1) Rüdorff, Pogg. Ann. 114. p. 63. 1861; 116. p. 55. 1862; 145. p. 599. 1871.

2) de Coppet, Ann. de chim. et de phys. (4) 23. p. 366. 1871; 25. p. 502. 1872; 26. p. 98. 1872.

3) Mendelejew, Étude des dissolutions aqueuses, fondée sur les changements de leur poids spécifiques. St. Pétersbourg 1887.

4) Raoult, Zeitschrift f. phys. Chemie. 2. p. 368. 1888.

5) Emden, Wied. Ann. 31. p. 145. 1887.

nehmen. Bei den Lösungen von Perchloräthan und Benzoëssäure nimmt  $T_1/T$  mit steigender Temperatur zwischen  $0^0$  bis  $20^0$  um 1 Proc. ab, beide Lösungen bilden sich, wie die Theorie es fordert, unter Wärmeabsorption. Bei den Lösungen von Terpentinöl und Anilin in Aether bleibt  $T_1/T$  bei Variation der Temperatur fast unverändert, die Lösungen bilden sich unter Wärmeentwicklung. Emden untersuchte die Dampfspannungen wässriger Salzlösungen und kam zum Resultat, dass die Abweichungen vom Babo'schen Gesetz für die von ihm untersuchten Lösungen innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Indem Emden auf eine Reihe von Fehlerquellen, die frühere Beobachter nicht vermieden hätten, hinwies, suchte er den Widerspruch zwischen seinen Erfahrungen und denen anderer zu erklären. Ein Vergleich der jetzt vorhandenen Messungen wird am besten den Werth derselben beurtheilen lassen, und somit zur Entscheidung der Frage über die Gültigkeit des v. Babo'schen Gesetzes beitragen. Wir werden sehen, dass gleich wie das Gesetz von Wüllner, so auch das von Babo der Wirklichkeit nicht entspricht, dass aber die Sätze von Kirchhoff über die Abhängigkeit der Dampfspannungen von der Temperatur durch die Beobachtungen bestätigt werden.

### I. Ein Vergleich der Messungen verschiedener Beobachter.

Bekanntlich weichen die Resultate verschiedener Beobachter sehr erheblich voneinander ab, und da man sich meistens damit begnügt hat, die gewonnenen Verallgemeinerungen mit denen anderer zu vergleichen, so fehlt für's erste ein Urtheil über den Werth der verschiedenen Beobachtungsreihen. Nur indem wir diese einem Vergleich unterziehen, dürfen wir hoffen, zur Erkenntniss der offenbar vorhandenen Fehlerquellen zu gelangen.

Speciell zur Ergründung des Einflusses der Concentration und der Temperatur auf die Dampfspannungen der Lösungen sind sechs grössere Beobachtungsreihen angestellt worden. Ausserdem besitzen wir noch eine Anzahl von Beobachtungen, die zu anderen Zwecken von Regnault,<sup>1)</sup> Moser,<sup>2)</sup> R. von

1) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) 15. p. 179. 1845.

2) Moser, Wied. Ann. 14. p. 76. 1881.

Helmholtz<sup>1)</sup> und Bremer ausgeführt wurden. Die Dampfspannungen der Schwefelsäurelösungen hat Regnault bis zu  $+ 35^{\circ} \text{C.}$ , und die für Lösungen von Zinnchlorid, Jodcadmium und Zinksulfat Moser bei  $30^{\circ} \text{C.}$  gemessen. Da bis jetzt die Verdünnungswärmen dieser Lösungen bei  $100^{\circ}$  nicht bekannt sind, so ist ein Vergleich jener Dampfspannungen mit meinen entsprechenden Messungen bei  $100^{\circ}$  für's erste nicht durchführbar. Betreffs der Dampfspannungen von Chlornatriumlösungen hat R. v. Helmholtz gezeigt, dass die aus seinen Messungen abgeleiteten relativen Spannkraftserniedrigungen mit den aus meinen Messungen berechneten in genügender Uebereinstimmung sich befinden.

Wir werden uns in Folgendem besonders mit den Messungen Wüllner's, Pauchon's, Nicol's und Emden's, ferner mit meinen beiden Beobachtungsreihen zu beschäftigen haben. Da bei höheren Temperaturen die Ablesungsfehler gegenüber den Dampfspannungserniedrigungen verschwinden, so wird ein Vergleich der Dampfspannungen bei  $100^{\circ} \text{C.}$  etwaige methodische Fehler besonders deutlich hervortreten lassen. Ich werde soweit als möglich alle Beobachtungen bei  $100^{\circ} \text{C.}$  mit meiner letzten Beobachtungsreihe bei  $100^{\circ} \text{C.}$  vergleichen, und zwar, indem ich die directen Messungen anderer Beobachter mit den entsprechenden aus meiner letzten Beobachtungsreihe interpolirten Werthen zusammenstelle.

1. Entnimmt man den Tabellen Wüllner's die in der Nähe von  $100^{\circ} \text{C.}$  beobachteten Spannkraftserniedrigungen, reducirt diese auf  $100^{\circ} \text{C.}$  und interpolirt für dieselben Lösungen aus meinen graphischen Darstellungen die entsprechenden Spannkraftserniedrigungen, so überzeugt man sich, dass beide Versuchsreihen genügend übereinstimmen.

Eine noch bessere Uebereinstimmung ergibt ein Vergleich der aus Wüllner's Interpolationsformeln berechneten Spannkraftserniedrigungen mit den von mir direct gemessenen. Nur die Dampfspannungen der Lösungen von Kali und Natron weichen stark voneinander ab. Wüllner's Messungen ergeben bedeutend grössere Werthe derselben als meine. Diese auffallende Abweichung findet ihre Erklärung in dem eigenthüm-

---

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27. p. 532. 1886.

lichen Verhalten der Kali- und Natronlösungen bei einer Vergrößerung der Dampfäume über denselben. Während bei einer Vergrößerung der Dampfäume über all den anderen Lösungen die Flüssigkeitssäulen ruhig sanken, so kochten sie bei jenen stürmisch auf.<sup>1)</sup> Die entwickelten Dämpfe condensiren sich grössten Theils an den Manometerwänden und verdünnen so die oberen Lösungsschichten.

NaCl					KCl			
Wüllner	44,0	61,7	90,6		W.	30,5	61,3	
Tammann	44,0	68,5	94,0		T.	32,5	65,7	
	0,0	-6,8	-3,4			-2,0	-4,4	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
W.	9,5	18,3	28,3	46,9	W.	8,8	17,6	
T.	9,0	18,8	26,4	43,5	T.	8,3	15,8	
	+0,5	-0,5	+1,9	+3,4		+0,5	+1,8	
NaNO <sub>3</sub>					KNO <sub>3</sub>			
W.	27,0	53,7	78,3		W.	11,0	20,6	31,3
T.	27,8	54,1	79,0		T.	10,1	21,0	30,5
	-0,8	-0,4	-0,7			+0,9	-0,4	+0,8

In der That waren die nach einer Dilatation des Dampf-  
raumes gemessenen Dampfspannungen bei diesen Lösungen  
10—50 mm grösser als sonst.<sup>2)</sup>

KCl					KNO <sub>3</sub>			K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
Wüllner	8,1	15,9	39,7	63,2	W.	12,2	24,8	36,7	W.	11,4	18,1
Tammann	8,1	15,2	39,7	63,2	T.	11,8	24,5	35,1	T.	10,1	15,4
	0,0	+0,7	0,0	0,0		+0,4	+0,3	+1,6		+1,3	+2,7
NaCl				NaNO <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		CaCl <sub>2</sub>			
W.	26,6	52,8	77,9	W.	18,0	32,2	65,7	W.	16,7	44,2	73,0
T.	25,1	50,3	78,7	T.	15,8	30,2	61,0	T.	15,3	44,2	76,0
	+1,5	+2,5	-0,8		+2,2	+2,0	+4,7		+0,1	+0,4	+1,1
									+1,4	0,0	-3,0
KHO											
W.	8,9	18,2	23,3	32,6	37,9	51,6	58,0	69,9	129,0	211,0	
T.	13,1	25,8	34,0	49,2	55,5	76,5	84,1	102,8	191,1	294,2	
	-4,2	-7,6	-10,7	-16,6	-17,6	-24,9	-26,1	-32,9	-62,1	-83,2	
NaHO											
W.	9,2	15,9	42,8	82,7	137,4	143,7					
T.	10,2	17,5	47,2	94,5	158,6	180,5					
	-1,0	-1,6	-4,4	-11,8	-21,2	-36,8					

1) Tammann, Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg 7. 35. Nr. 9.  
p. 13—18. 1887.

2) Um jede Vergrößerung oder Verkleinerung des Dampf-  
raumes zu vermeiden, verringert man den Druck in den Mano-  
metern so viel als nöthig und erwärmt sie alsdann.

2. Ferner hat Nicol<sup>1)</sup> nach einer dynamischen Methode die Dampfspannungen mehrerer Salzlösungen bei 5°—95° C. untersucht. Ich entnahm den Tabellen Nicol's die bei 95° C. gemessenen Spannkraftserniedrigungen, reducirt sie auf 100° C. und verglich sie mit den aus meinen Bestimmungen interpolirten Werthen. Die Spannkraftserniedrigungen Nicol's sind fast durchweg um 1—2 mm grösser als meine. Doch glaube ich, da die dynamischen Methoden für Lösungen häufig zu kleine Werthe der Dampfspannungen ergaben, Nicol's Messungen als eine Bestätigung meiner betrachten zu dürfen.

NaCl							KCl				
N.	29,5	60,2	75,9	92,3	128,5	163,6	N.	26,7	55,2	84,7	114,1 144,8
T.	28,0	58,3	74,5	91,4	125,0	161,6	T.	26,8	54,3	83,0	113,3 142,2
	+1,5	+1,9	+1,4	+0,9	+3,5	+2,0		-0,1	+0,9	+1,7	+0,8 +2,6

NaNO <sub>3</sub>							
N.	28,5	52,9	78,6	102,7	123,9	173,5	217,3 255,3
T.	26,0	51,4	81,7	100,1	122,0	173,4	215,9 256,0
	+2,5	+1,5	-3,1	+2,6	+1,9	+0,1	+1,4 -0,7

KNO <sub>3</sub>							
N.	13,3	25,4	35,1	46,8	55,8	130,5	161,0 184,6
T.	11,5	23,8	34,0	43,9	53,8	130,4	159,2 185,5
	+1,8	+1,6	+1,1	+2,9	+2,0	+0,1	+1,8 -0,9

3. Um meine beiden Beobachtungsreihen unter einander vergleichen zu können, habe ich die früher<sup>2)</sup> bei ca. 100° ange-  
stellten Messungen auf 100° C. reducirt (I) und die diesen  
entsprechenden Spannkraftserniedrigungen (II) aus den graphi-  
schen Darstellungen<sup>3)</sup> entnommen. Man bemerkt, dass die  
grösste Menge der Differenzen innerhalb der früher vermutheten  
Fehlergrenze 2,0 mm bleibt. Die mittlere Abweichung be-  
rechnet sich aus 127 Differenzen zu  $\pm 1,31$  mm; davon sind  
in 66 Fällen die Differenzen negativ (mittlere Abweichung  
- 1,6 mm) und in 61 Fällen positiv (mittlere Abweichung  
+ 1,1).

1) Tammann, Wied. Ann. **24**. p. 523. 1885.

2) Tammann, Mém. d. l'Acad. de St. Petersburg (7) **35**. Nr. 9.  
Taf. I—IV.

3) Die Abweichungen sind zufälligen analytischen Fehlern zuzuschreiben.

	I	II	$\Delta$		I	II	$\Delta$
KCl	45,1 90,0 93,2	45,3 89,9 92,0	— 0,2 + 0,1 + 1,2	NH <sub>4</sub> Br	36,0 73,2 139,6 152,4	35,5 73,5 138,2 151,8	— 0,5 — 0,3 + 1,4 + 0,6
KBr	50,7 73,5 96,8	51,2 76,7 97,8	— 0,5 — 3,2 — 1,0	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,0 21,6	17,8 22,5	+ 0,2 — 0,9
KJ	18,7 56,8 111,7	19,8 57,5 113,0	— 1,1 — 0,7 — 1,3	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	40,1 <sup>3)</sup> 59,5 79,4 112,7	39,0 58,0 77,0 106,0	+ 1,1 + 1,5 + 2,4 + 6,7
KCNS	54,1 116,6 137,0	52,5 119,5 136,0	+ 1,6 — 2,9 + 1,0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	117,2 219,0	118,0 223,5	— 0,8 — 4,5
KNO <sub>3</sub>	30,3 <sup>1)</sup> 53,8 <sup>1)</sup> 122,8 <sup>1)</sup> 163,1	35,5 75,3 132,4 162,5	— 5,2 — 21,5 — 9,6 + 0,6	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24,4 36,8 66,1 78,8 <sup>2)</sup>	23,8 35,5 64,5 85,0	+ 0,6 + 1,3 + 1,6 — 6,2
KF	38,2 88,7	35,8 86,0	+ 2,4 + 2,7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	28,3 57,3 72,4 90,7	28,3 55,0 70,3 89,0	0,0 + 2,3 + 2,1 + 1,7
RbCl	30,4 72,5 94,3 167,9	31,2 73,8 92,0 170,0	— 0,8 — 1,3 + 2,3 — 2,1	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,7 61,5 100,0 <sup>2)</sup> 173,5	36,5 63,5 106,0 172,0	— 0,8 — 2,0 — 6,0 + 1,5
NaCl	66,3 102,8 179,3	67,3 104,2 180,5	— 1,0 — 1,4 — 1,2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24,2 57,3 57,4 70,6	25,1 57,8 58,4 71,3	— 0,9 — 0,5 — 1,0 — 0,7
NaBr	48,4 92,2 122,8 180,7	48,2 92,5 124,0 182,3	+ 0,2 — 0,3 — 1,2 — 1,6	LiCl	51,8 94,3 153,5 218,2	49,7 93,5 153,5 218,8	+ 2,1 + 0,8 0,0 — 0,6
NaJ	23,1 92,3 126,6 208,5	23,0 93,0 129,8 212,5	+ 0,1 — 0,7 — 3,2 — 4,0	LiBr	62,4 122,0 186,8	62,0 118,6 183,8	+ 0,4 + 3,4 + 3,0
KClO <sub>3</sub>	20,1 24,5 <sup>1)</sup>	20,0 29,0	+ 0,1 — 4,5	LiJ	22,0 70,1 126,5 147,4	22,5 71,0 130,8 146,5	— 0,5 — 0,9 — 4,3 + 0,9
NaClO <sub>3</sub>	54,0 <sup>2)</sup> 123,6 226,9 <sup>2)</sup>	57,0 123,2 198,5	— 3,0 + 0,4 + 28,4	LiNO <sub>3</sub>	66,1 158,7	66,0 157,8	+ 0,1 + 0,9
NaNO <sub>3</sub>	41,0 71,7 133,7 209,0	41,2 71,0 134,7 210,0	— 0,2 + 0,7 — 1,0 — 1,0	BaCl <sub>2</sub>	19,3 58,6 60,1 74,1	18,0 58,2 59,0 76,0	+ 1,3 + 0,4 + 1,1 — 1,9
NH <sub>4</sub> Cl	23,4 <sup>2)</sup> 102,1 123,8	26,5 108,0 126,0	— 3,1 — 5,9 — 2,2				

1) Nicol, Phil. Mag. 22. p. 502. 1886.

2) Beim Erkalten der Lösung hatte sich ein Theil des Salzes ausgeschieden, und nach der Wiederauflösung desselben war die Homogenität der Lösung nicht erreicht worden.

3) Das Kaliumchromat enthält 3—4 Proc. Kaliumsulfat.

	I	II	$\Delta$		I	II	$\Delta$
SrCl <sub>2</sub>	21,0	21,5	— 0,5	MgSO <sub>4</sub>	9,6	11,1	— 1,5
	57,4	59,5	— 2,1		18,4	18,2	+ 0,2
	91,1	93,5	— 2,4		19,8	19,5	+ 0,3
CaCl <sub>2</sub>	25,8	26,0	— 0,2		26,5	25,4	+ 1,1
	53,4	54,0	— 0,6	BeSO <sub>4</sub>	15,3	15,8	+ 0,5
	64,4	66,0	— 1,6		34,3 <sup>4)</sup>	38,0	+ 3,7
	144,2	145,0	— 0,8		56,8	58,5	+ 1,7
MgCl <sub>2</sub>	45,0	45,0	0,0		80,9 <sup>4)</sup>	94,5	+ 13,7
	98,3	102,3	— 0,4	NiSO <sub>4</sub>	20,1	16,9	+ 3,2
	140,5	143,0	— 2,5		39,8	41,0	— 1,2
	246,7 <sup>2)</sup>	258,0	— 11,3	CoSO <sub>4</sub>	19,6	19,0	+ 0,6
BaBr <sub>2</sub>	35,4	34,0	+ 1,4		42,2	41,0	+ 1,2
	78,3	77,8	+ 0,5	ZnSO <sub>4</sub>	22,7	19,0	+ 3,7
	122,1	121,5	+ 0,7		51,6	50,5	+ 1,1
	184,6	184,0	+ 0,6	MnSO <sub>4</sub>	23,2	24,0	— 0,8
SrBr <sub>2</sub>	29,4	29,0	+ 0,4		45,9	46,0	— 0,1
	70,5	65,5	+ 5,0	CaSO <sub>4</sub>	14,6	16,0	— 1,4
	118,9	117,5	+ 1,4		22,9	23,0	— 0,1
	221,8	217,0	+ 4,8	FeSO <sub>4</sub>	19,4 <sup>5)</sup>	16,2	+ 3,2
CaBr <sub>2</sub>	51,4	51,4	+ 0,4		40,2	38,0	+ 2,2
	93,7	97,0	— 3,3	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	6,2	6,8	— 0,6
	215,7 <sup>2)</sup>	226,0	— 10,3		11,6	14,5	— 2,9
	266,2	299,0	— 32,8		31,0	32,0	— 1,0
MgBr <sub>2</sub>	38,0	38,0	0,0		54,9	56,0	— 1,1
	72,0	74,0	— 2,0				
	123,1	125,0	— 1,9				
	218,0	223,0	— 5,0				

4. Vergleicht man bei Temperaturen von 45—55° C. die von Emden und mir gegebene relative Spannkraftserniedrigungen, so findet man eine sehr befriedigende Uebereinstimmung; bei steigender Temperatur schwindet diese mehr und mehr. Aus den von Emden gegebenen Mittelwerthen der relativen Spannkraftserniedrigungen habe ich die Spannkraftserniedrigungen bei 100° berechnet und diese mit den aus meinen neueren Messungen interpolirten Werthen zusammengestellt. Ferner habe ich für jede Lösung die von Emden bei der höchsten Temperatur direct beobachtete Spannkraftserniedrigung auf 760 mm Dampfspannung reducirt, und gebe diese Erniedrigungen in der ersten Reihe der Tabellen.

4) Die angewandte analytische Methode, starkes Glühen des Beryllium-sulfates, ergibt leicht zu hohe Concentrationswerthe.

5) Das Ferrosulfat war nicht neutral.



NaCl							KCl			
Emden	24,5	48,9	71,5	99,7	136,3	157,3	E.	32,9	68,6	101,2
	25,1	48,6	71,4	99,6	136,8	157,4		33,4	69,2	101,9
Tammann	22,0	44,5	67,0	94,2	128,8	147,5	T.	33,0	65,9	102,0
	+3,1	+4,1	+4,4	+5,4	+8,0	+9,9		+0,4	+3,3	-0,1

NaNO <sub>3</sub>							KNO <sub>3</sub>					
E.	32,8	31,7	55,9	111,0	151,1	189,4	E.	12,9	23,1	33,0	42,6	51,1
	33,4	31,9	56,3	111,7	151,2	190,0		12,9	23,5	33,5	43,3	51,7
T.	26,8	26,8	53,5	109,2	153,0	190,0	T.	10,3	21,2	30,3	39,7	48,0
	+6,6	+5,1	+2,8	+2,5	-1,8	0,0		+2,6	+2,3	+3,2	+3,6	+3,7

K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		ZnSO <sub>4</sub>			CuSO <sub>4</sub>		
E.	{12,1    19,2	E.	{17,6    19,5		E.	{ 8,3    13,2    17,7	
	{12,9    19,8		{18,3    27,4    31,2			{ 8,3    13,7    18,2	
T.	{ 8,2    15,0	T.	{ 9,9    15,9    15,9		T.	{ 5,2    9,3    13,0	
	+4,7    +4,8		+8,4    +11,5    +15,3			+3,1    +4,4    +5,2	

CaCl <sub>2</sub>				
E.	51,8	63,3	89,7	93,0
	52,5	63,8	89,7	93,5
T.	45,0	57,0	82,5	84,0
	+7,5	+6,8	+7,2	+9,5

Gestützt auf seine Messungen der Spannkkräfte des Dampfes aus reinem Wasser, die eine ausgezeichnete Uebereinstimmung mit den Messungen von Regnault und Magnus ergeben, glaubt Emden seinen Messungen der Spannkkräfte des Dampfes aus wässerigen Salzlösungen einen ähnlichen Werth beimessen zu dürfen. Die Differenzen zwischen seinen und meinen Beobachtungen erklärt Emden durch die Annahme, dass ich die Messungen nach einer Verkleinerung des Dampfraumes angestellt hätte. Dem gegenüber erkläre ich nochmals, nie eine Beobachtung nach einer Compression des Dampfes, sondern stets nach einer Dilatation, und zwar nie früher als zehn Minuten nach dieser angestellt zu haben. Hätte ich in der von Emden vermutheten Weise beobachtet, so wären die Differenzen zwischen beiden Beobachtungsreihen ungefähr zehnmal grösser ausgefallen.

Der Umstand, dass Emden's Bestimmungen der Spannkkräfte des Dampfes aus reinem Wasser so gut mit den Bestimmungen von Magnus und Regnault übereinstimmen, während die von ihm gegebenen Dampfspannungen der Salzlösungen bei höheren Temperaturen von den Daten aller anderer Beobachter erheblich abweichen, wird durch die Versuchs-

anordnung Emden's genügend erklärt. Emden hat nicht abgewartet, bis sich das Gleichgewicht zwischen den in ihrer Concentration gestörten Lösungsschichten eingetreten war, sondern hat schon zwei Minuten nach der Bildung eines Dampf- raumes seine Beobachtungen angestellt. Nun kann man sich aber leicht überzeugen, dass nach einer Vergrößerung des Dampf- raumes über einer Lösung die Spannkraft der Dämpfe 20 Minuten lang zunimmt. Die während der Verdampfung erfolgende Temperaturerniedrigung ist in Manometern, deren Dimensionen den Emden'schen gleichkommen, schon nach einer Minute wieder ausgeglichen.<sup>1)</sup> Dagegen dauert der Aus- gleich der Concentrationsstörungen weiter fort, und die Spann- kraft des Dampfes über der Lösung nimmt bei 100° C. von der zweiten bis zur zwanzigsten Minute um 3—6 mm zu.

Emden's Versuchsanordnung muss demnach für reines Wasser richtige Daten, für Lösungen aber um 3—6 mm zu grosse Spannkraftserniedrigungen ergeben. Sinkt die Tempera- tur, so gleichen sich die jetzt schwächer auftretenden Concen- trationsstörungen schneller aus. Von etwa 60° C. an stimmen meine Beobachtungen mit denen Emden's überein; die Ab- weichungen betragen selten mehr als wenige Zehntelmillimeter.

5. Emden's Beobachtungen wurden für niedere Tempera- turen noch von einer zweiten Beobachtungsreihe, die von Pauchon<sup>2)</sup> herrührt, bestätigt. Pauchon hat seine Messungen zwischen 0—50° angestellt und gibt seine Resultate in Form von Interpolationsformeln. Diese ergeben zwischen 30 und 35° brauchbare Werthe (wie man aus der Uebereinstimmung der relativen Spannkraftserniedrigungen von Pauchon und Emden ersieht). Für höhere Temperaturen sind Pauchon's Formeln nicht mehr brauchbar; bei 100° erhält man viel zu kleine Dampfspannungen, dieselben werden sogar negativ.

NaCl	NaNO <sub>3</sub>	KCl	KNO <sub>3</sub>
P. 5,84 5,33 4,85	P. 3,38 3,96 4,16	P. 4,26 4,05 3,94	P. 3,24 2,78 2,48
E. 6,77 6,53 6,39	E. 3,12 3,30 3,49	E. 4,43 4,50 4,30	E. 3,16 3,08 3,22
R <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
P. 1,39 1,24			
E. 2,50 3,06			
T. 1,51 1,66			

1) Tammann, Wied. Ann. 32. p. 684. 1887.

2) Pauchon, Compt. rend. 89. p. 752. 1879.

6. Schliesslich hat noch Bremer<sup>1)</sup> die Dampfspannungen einiger Chlorcalciumlösungen gemessen. Vergleicht man die Spannkrafts erniedrigungen Bremer's mit denen von Wüllner und mir, so ergibt sich, dass jene durchweg um 10–20% kleiner ausgefallen sind als diese. Der Grund der Abweichung ist in dem Verfahren Bremer's zu suchen. Bremer benutzte ein Differentialmanometer. Dieser Apparat ist aber für die hier in Frage kommenden Messungen ungeeignet, denn bei steigender Temperatur wird der Dampfraum über den Lösungen beständig verkleinert. Die stetige Condensation von Wasserdampf über der Lösung erklärt genügend die gefundenen Differenzen.

$t = 67,81^{\circ} \text{ C.}$	$\text{CaCl}_2$	Bremer	5,7	11,3	18,5
		Wüllner	6,2	13,2	20,8
		Tammann	6,1	12,3	20,3.

Das Resultat unseres Vergleiches ist meinen Messungen günstig gewesen. Bei niederen Temperaturen stimmen sie genügend mit denen Wüllner's und Emden's, bei höherer mit denen Wüllner's und Nicol's überein. Vermeidet man vor einer Beobachtung jede unnütze Compression oder Dilatation des Dampfes, kurz sorgt man dafür, dass sich das heterogene Gleichgewicht zwischen Dampf und Lösung wirklich herstellen kann, so wird es leicht gelingen, die Beobachtungsfehler innerhalb der genannten Grenzen einzuschränken.

## II. Die Spannkrafts erniedrigungen in ihrer Abhängigkeit von der Concentration.

Um die Spannkrafts erniedrigungen der Dämpfe aus Lösungen als Functionen der Concentration darzustellen, genügen häufig, besonders für Stoffe, die sich nicht reichlich lösen, parabolische Ausdrücke zweiter Ordnung. Doch gibt es eine Anzahl von Fällen, in denen auch Gleichungen dritter und vierter Ordnung zur genügenden Darstellung nicht ausreichen würden.

---

1) Bremer, Recueil d. travaux chimiques d. Pays-Bas. 6. p. 122. 1887.

Die relativen Spannkraftserniedrigungen<sup>1)</sup>  $\mu$  sind proportional den Differentialquotienten der Dampfspannungserniedrigungen nach der Concentration. Die  $\mu$ -Werthe werden also durch lineare Gleichungen ausdrückbar, wenn die Spannkraftserniedrigungen durch parabolische Gleichungen dargestellt werden können. Die graphische Darstellung der  $\mu$ -Werthe in ihrer Abhängigkeit von der Concentration ( $n$ ) ergibt für viele Salze über das ganze mögliche Concentrationsintervall gerade Linien. Für andere Salze genügen zwei gerade Linien zur Darstellung der  $\mu$ -Werthe, diese Linien schneiden sich in einem Punkte, dessen Abscisse entweder der eines Knickes oder der eines Inflexionspunktes für die Curve der Dampfspannungserniedrigung entspricht. Schliesslich gibt es noch eine dritte Gruppe von Stoffen, deren  $\mu$ -Werthe nur bis zur Concentration  $n = 2 - 5$  gerade Linien bilden, die dann bei höheren Concentrationen in Curven, die ausgeprägte Maxima besitzen, übergehen. Als Beispiele für den letzten Typus der Erniedrigungscurven sind besonders die der folgenden Salze zu nennen: LiCl, LiBr, LiJ, LiNO<sub>3</sub>, KHO, NaHO, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BeCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub>, Sr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, BaBr<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>.

Man bemerkt, dass nur Stoffen, die sich in grosser Menge im Wasser lösen, Curven vom dritten Typus zukommen. Die Stoffe, deren Erniedrigungscurven den beiden ersten Typen angehören, sind im allgemeinen weniger löslich. Ihre Erniedrigungscurven stellen sich nur als Specialfälle des dritten Typus dar.

Um eine Uebersicht über die soeben geschilderten Verhältnisse zu geben, habe ich im Folgenden die linearen Gleichungen, die die  $\mu$ -Werthe als Functionen der Concentrationen  $n$  darstellen, die Abscissenwerthe der Knicke und Inflexionspunkte und die Grenzen des untersuchten Concentrationsintervalles zusammengestellt. Im Falle die  $\mu$ -Curven zum dritten Typus gehören, habe ich nur die Gleichung für das lineare Stück der Curve gegeben und sowohl die Abscisse des Uebergangs der Geraden in die Curve als auch das Maximum der letzteren verzeichnet.

---

1)  $\mu = T - T_1 1000 / Tm$ . Hier bedeuten  $T$  und  $T_1$  die Spannkräfte der Dämpfe aus dem Lösungsmittel und der Lösung,  $m$  die in 100 g Wasser gelöste Salzmenge.

Die  $\mu$ -Werthe der Kali- und Natronsalze der Monocarbonsäuren bilden für Concentrationen von  $n = 1$  bis  $n = 7$  flache Curven, deren Maxima tabellirt wurden. Von  $n = 7$  bis  $n = 23$  lassen sich  $\mu$ -Werthe für Kalium- und Natriumformiat als gerade Linien darstellen. Aehnliches scheint auch für die anderen Salze dieser Gruppe zu gelten, doch habe ich aus Mangel an Beobachtungen auf eine eingehende Darstellung verzichten müssen. Zur Aufstellung der folgenden Gleichungen benutzte ich meine letzten Messungen.<sup>1)</sup> Dieselben sind bei 100° C. ausgeführt. Indem ich die Manometer in ein Dampfbad tauchte, gelang es mir, die Fehler, welche durch Temperaturschwankungen bedingt werden, innerhalb der Grenzen von  $\pm 0,6$  mm einzuschränken. Man hat, wenn man von den hier gar nicht in Betracht kommenden Messungsfehlern absieht, noch zwei Fehlergruppen zu berücksichtigen. Die einen entspringen der häufig nicht genügend verwirklichten Bedingung, dass die Lösung homogen ist. Die anderen sind auf analytische Fehler bei der Concentrationsbestimmung zurückzuführen. Diese sind je nach der analytischen Methode von Fall zu Fall verschieden. Jene sind bei den vorliegenden Messungen vollständig verschieden. Da nach einer Vergrößerung des Dampfraumes eine halbe Stunde vor dem Beginn der Messungen verstrich, war erfahrungsgemäss genügend Zeit zur Herstellung der Homogenität geboten.

Berechnet man aus den tabellirten Interpolationsformeln die Dampfspannungen und vergleicht diese mit den direct beobachteten, so erhält man für Lösungen bis zu 30% eine mittlere Abweichung von  $\pm 0,5$  mm, für concentrirtere Lösungen eine solche bis zu  $\pm 1,5$  mm. Diese Differenzen, die die Summe aller aus verschiedenen Quellen herstammenden Fehler darstellen, sind ein wenig kleiner, als die der Messungen verschiedener Beobachter.

(Folgt Tabelle p. 641.)

Wie früher bemerkt, giebt es zwei Methoden zur Berechnung der in den Lösungen hypothetisch angenommenen Hydrate. Die auf verschiedenem Wege errechneten Hydrate stimmen unter einander durchaus nicht überein.

---

1) Tammann, *Mém. d. l'Acad. de St. Pétersbourg* 7. 35. Nr. 9. p. 21—141. 1887.

Interpolationsformeln der relativen Spannkrafts-  
erniedrigungen für begrenzte Konzentrationsgebiete und  
die Knicke der Erniedrigungscurven.

Formel		Knicke od. Reflec- tionspunkt	Grenzen des untersuchten Konzentrations- gebietes
NaCl . . . . .	$\mu = 5,44 + 0,199 n$	—	1—6
NaCNS . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 3,69 + 0,281 n \\ \mu_2 = 5,71 - 0,062 n \end{cases}$	5,9	0,6—12
NaBr . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 3,04 + 0,243 n \\ \mu_2 = 3,84 + 0,068 n \end{cases}$	3,4	0,5—8,5
NaJ . . . . .	$\mu_1 = 1,94 + 0,313 n$	3,4	0,7—16
	Maximum	9,3	
KCl . . . . .	$\mu = 4,16 + 0,070 n$	—	0,8—6,9
KCNS . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 3,07 + 0,097 n \\ \mu_2 = 3,93 - 0,063 n \end{cases}$	5,3	0,7—27
KBr . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 2,39 + 0,159 n \\ \mu_2 = 2,90 - 0,004 n \end{cases}$	3,5	0,5—7,3
KJ . . . . .	$\mu_1 = 1,91 + 0,080 n$	4,5	0,6—12
		7—8	
KF . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 4,75 + 0,354 n \\ \mu_2 = 5,88 + 0,076 n \end{cases}$	4,1	0,8—9
NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 5,72 + 0,036 n \\ \mu_2 = 6,18 - 0,088 n \end{cases}$	3,7	1—11
NH <sub>4</sub> CNS . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = \\ \mu_2 = 4,75 - 0,070 n \end{cases}$	—	0,9—20
NH <sub>4</sub> Br . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 3,12 + 0,007 n \\ \mu_2 = 3,53 - 0,045 n \end{cases}$	7,9	0,6—12
NH <sub>4</sub> J . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 2,23 + 0,033 n \\ \mu_2 = 2,64 - 0,045 n \end{cases}$	5,3	0,8—14
LiCl . . . . .	$\mu_1 = 7,20 + 0,774 n$	4,5	1—23
	Maximum	8,3	
LiBr . . . . .	$\mu_1 = 3,45 + 0,502 n$	2,0	0,4—15
		6,8	
	Maximum	9,6	
LiJ . . . . .	$\mu_1 = 2,48 + 0,327 n$	5,9	0,8—12
	Maximum	10,3	
RbCl . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 2,70 + 0,024 n \\ \mu_2 = 2,79 - 0,010 n \end{cases}$	2,8	1—10
KNO <sub>2</sub> . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 3,47 - 0,000 n \\ \mu_2 = 3,75 - 0,065 n \end{cases}$	4,2	1,5—26
KNO <sub>3</sub> . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 2,75 - 0,075 n \\ \mu_2 = 2,41 - 0,0445 n \end{cases}$	2,6	0,4—21
KClO <sub>3</sub> . . . . .	$\mu = 2,38 - 0,056 n$	—	0,3—4
KHSO <sub>4</sub> . . . . .	$\mu = 2,13 - 0,006 n$	—	0,8—8,5
NaNO <sub>2</sub> . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 4,42 + 0,091 n \\ \mu_2 = 5,25 - 0,094 n \end{cases}$	4,5	0,4—16
NaNO <sub>3</sub> . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 3,52 - 0,012 n \\ \mu_2 = 3,83 - 0,071 n \end{cases}$	5,2	0,7—14
NaClO <sub>3</sub> . . . . .	$\mu = 2,94 + 0,016 n$	—	0,8—8
NaBrO <sub>3</sub> . . . . .	$\mu = 2,21 + 0,039 n$	—	0,6—5
NaHSO <sub>4</sub> . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 2,29 + 0,154 n \\ \mu_2 = 2,95 - 0,040 n \end{cases}$	3,4	1,5—11

Formel	Knicke od. Inflexions- punkt	Grenzen des untersuchten Concentrations- gebietes
$C_6H_5SO_4Na$ . . . . . $\mu = 1,56 + 0,047 n$	—	0,8—4
$NH_4NO_3$ . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 3,72 - 0,069 n \\ \mu_2 = 3,25 - 0,043 n \end{cases}$	17,9	0,6—24
$NH_4HSO_4$ . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 2,61 + 0,029 n \\ \mu_2 = 2,90 - 0,040 n \end{cases}$	4,1	0,8—12
$NH_4FbF_3$ . . . . . $\mu = 3,01 - 0,099 n$	—	1—3
$LiNO_3$ . . . . . $\mu_1 = 4,42 + 0,384 n$	3,5	0,3—18
	Maximum 7,3	
$LiHSO_4$ . . . . . $\mu = 3,02 + 0,304 n$		0,7—5
$RbNO_3$ . . . . . $\mu = 2,01 - 0,081 n$		0,7—6
$RbHSO_4$ . . . . . $\mu = 1,59 - 0,018 n$		0,5—5
$HCOOK$ . . . . . Maximum	8,4	1—23
	$\mu = 4,84 - 0,080 n$	
$CH_3COOK$ Maximum . . . . .	7,3	0,8—28
$C_3H_5COOK$ . . . . .	4,3	1—13
$C_3H_7COOK$ (normal) . . . . .	2,7	1—11
$C_3H_7COOK$ (iso) . . . . .	6,0	2—15
$C_4H_9COOK$ . . . . .	4,9	1—16
$C_6H_5COOK$ . . . . . $\mu = 2,02 - 0,011 n$		1,5—6
$HCOONa$ Maximum	3,4	1,5—22
	$\mu_3 = 5,69 - 0,106 n$	
$CH_3COONa$ . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 3,54 + 0,332 n ? \\ \mu_2 = 4,15 + 0,091 n \\ \mu_3 = 5,00 - 0,060 n \end{cases}$	2,5	1—9
	5,7	
$C_2H_5COONa$ Maximum	5 ?	1—15
$C_3H_7COONa$ (normal) Maximum . . .	2,4	1—12
$C_3H_7COONa$ (iso) . . . . .	4,0	
$C_4H_9COONa$ . . . . .	1,4	1—12
$C_6H_5COONa$ . . . . . $\mu = 2,05 - 0,028 n$		0,5—5
$NH_2CH_3HCl$ . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 3,60 + 0,279 n \\ \mu_2 = 5,03 - 0,082 n \end{cases}$	4,1	0,6—14
$N(CH_3)_4Cl$ . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 2,60 + 0,148 n \\ \mu_2 = 3,25 + 0,005 n \end{cases}$	4,5	1—10
$CN_3H_5HCl$ . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 3,25 - 0,140 n \\ \mu_2 = 2,98 - 0,043 n \end{cases}$	2,8	1—14
$NH_2C_6H_5HCl$ . . . . . $\mu = 2,12 - 0,056 n$		1—12
$NH_2C_6H_5HNO_3$ . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 1,72 - 0,114 n \\ \mu_2 = 1,38 - 0,039 n \end{cases}$	4,4	1—8
$LiHO$ . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 15,07 + 4,95 n \\ \mu_2 = 20,92 + 0,22 n \end{cases}$	1,2	0,5—2,5
$KHO$ . . . . . $\mu_1 = 6,74 + 0,348 n$		
	Maximum	
$NaHO$ . . . . . $\mu_1 = 7,47 + 0,319 n$	7	0,5—13
	Maximum	
$BaOH_2O$ . . . . . $\mu = 2,02 - 0,258 n$	9,0	0,5—19
		0,5—2
$H_2SO_4$ . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 3,29 + 0,415 n \\ \mu_2 = 4,38 + 0,187 n \end{cases}$	4,8	1—9
	Maximum 7,6	
$H_2PO_4$ . . . . . $\mu_1 = 1,70 + 0,099 n$	8,4	2—33
	Maximum 18	
$H_3AsO_4$ . . . . . $\mu_1 = 1,31 + 0,044 n$	—	1—4

Formel	Knicke od. Inflexions- punkt	Grenzen des untersuchten Konzentrations- gebietes
$H_3BO_3$ . . . . . $\mu_1 = 2,59 + 0,030 n$	—	1—4
Milchsäure . . . . . $\mu_1 = 1,90 - 0,070 n$	—	
Maximum	5,2	1—12
Bernsteinsäure . . . . . $\mu = 1,38 - 0,009 n$	—	1—8
Äpfelsäure . . . . . $\mu = 1,28 + 0,035 n$	—	1—11
Weinsäure rechts . . . . . $\mu_1 = 1,17 + 0,073 n$	—	2—10
Maximum	4,9	
Traubensäure . . . . . $\mu = 1,33 + 0,037 n$	—	0,7—8
Citronensäure . . . . . $\mu = 0,93 + 0,060 n$	—	1—6
Oxalsaures Kali . . . . . $\mu = 2,18 + 0,103 n$	—	0,5—4
Bernsteinsaures Kali $\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = 2,13 + 0,276 n \\ \mu_2 = 3,40 - 0,050 n \end{array} \right.$	3,9	1—5
Bernsteinsaures Natron $\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = 2,57 + 0,272 n \\ \mu_2 = 3,08 + 0,067 n \end{array} \right.$	2,5	0,6—4
Weinsaures Kali $\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = 1,71 + 0,033 n \\ \mu_2 = 1,99 - 0,029 n \end{array} \right.$	4,6	1—9
Brechweinstein . . . . . $\mu = 0,60 - 0,070 n$	—	0,4—1,4
Weinsaures Natron . . . . . $\mu = 2,01 - 0,045 n$	—	1—6
Citronensaures Kali $\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = 1,34 + 0,290 n \\ \mu_2 = 1,90 + 0,059 n \end{array} \right.$	2,4	0,6—5
Citronensaures Natron $\mu = 1,67 + 0,113 n$	—	0,5—8
$KH_2PO_4$ . . . . . $\mu = 1,78 - 0,068 n$	—	1—7
$KH_2AsO_4$ . . . . . $\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = 1,66 - 0,131 n \\ \mu_2 = 1,36 - 0,030 n \end{array} \right.$	2,9	1—5
$NaH_2PO_4$ . . . . . $\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = 2,35 - 0,153 n \\ \mu_2 = 1,82 - 0,009 n \end{array} \right.$	3,7	1—11
$NaH_2AsO_4$ . . . . . $\mu = 1,59 - 0,022 n$	—	0,5—6
$Na_2HPO_4$ . . . . . Knick	1,6	0,5—6
Minimum	3,0	
$Na_2NaSO_4$ . . . . . $\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = 2,18 - 0,255 n \\ \mu_2 = 1,80 - 0,010 n \end{array} \right.$	1,6	0,5—4
$Na_3PO_4$ . . . . . $\mu = 2,73 - 0,263 n$	—	0,4—3
$Na_4P_2O_7$ . . . . . $\mu = 1,48 - 0,370 n$	—	0,5—1,2
$(NaPO_3)_3$ . . . . . $\mu = 1,42 + 0,083 n$	—	0,3—1,2
$K_2MoO_4$ . . . . . $\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = 1,44 + 0,254 n \\ \mu_2 = 1,70 + 0,142 n \end{array} \right.$	2,3	1—5
$K_2CrO_4$ . . . . . $\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = 2,29 - 0,236 n \\ \mu_2 = 1,72 + 0,130 n \end{array} \right.$	1,5	0,5—3
$K_2S_2O_6$ . . . . . $\mu = 1,40 - 0,049 n$	—	0,5—2
$K_2SO_4$ . . . . . $\mu = 2,15 - 0,150 n$	—	0,4—1,2
$K_2S_2O_3$ . . . . . $\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = 1,95 - 0,134 n \\ \mu_2 = 1,72 + 0,059 n \end{array} \right.$	1,2	
	6,5	0,3—10
$K_2CO_3$ . . . . . $\mu_3 = 2,38 - 0,042 n$		
$4KCyFeCy_2$ . . . . . $\mu_1 = 2,62 + 0,258 n$	5,5	1—10
		0,3—15
$Na_2WO_4$ . . . . . $\mu = 1,09 + 0,202 n$	—	
$Na_2MoO_4$ . . . . . $\mu = 1,34 + 0,131 n$	—	0,3—3,3
$Na_2CrO_4$ . . . . . $\mu = 1,87 + 0,211 n$	—	0,3—3
$Na_2CrO_4$ . . . . . $\mu = 2,22 + 0,207 n$	—	0,4—4
$Na_2SO_4$ . . . . . $\mu = 2,38 - 0,034 n$	—	0,3—3
$Na_2S_2O_8$ . . . . . $\mu = 1,66 + 0,172 n$	—	0,7—3
$Na_2S_2O_3$ . . . . . $\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = 2,28 + 0,136 n \\ \mu_2 = 3,40 - 0,066 n \end{array} \right.$	5,5	0,5—11



Formel		Knicks od. Inflexions- punkt	Grenzen des untersuchten Concentrations- gebietes
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 3,74 - 0,258 n \\ \mu_2 = 3,11 + 0,080 n \end{cases}$	1,9	0,5—4
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 3\text{WO}_3$ . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 0,38 - 0,126 n \\ \mu_2 = 0,00 + 0,158 n \end{cases}$	1,3	0,2—3
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 3,29 - 1,175 n \\ \mu_2 = 1,99 - 0,137 n \end{cases}$	1,3	0,3—2,5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	$\mu = 2,30 + 0,004 n$	—	0,4—6
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . . . . .	$\mu = 1,83 + 0,050 n$	—	0,5—4
$(\text{NH}_4\text{F})_2\text{SiF}_6$ . . . . .	$\mu = 1,78 - 0,091 n$	—	0,6—2,5
$\text{Li}_2\text{CrO}_4$ . . . . .	$\mu = 2,90 + 0,377 n$	—	0,3—4,5
$\text{Li}_2\text{SO}_4$ . . . . .	$\mu = 3,18 + 0,128 n$	—	0,5—2,7
$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 1,90 + 0,855 n \\ \mu_2 = 2,40 + 0,512 n \end{cases}$	1,4	0,5—4
$\text{Rb}_2\text{SO}_4$ . . . . .	$\mu = 1,47 - 0,064 n$	—	0,4—2,5
$\text{AlCl}_3$ . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 3,06 + 2,830 n \\ \mu_2 = 8,61 + 0,560 n \end{cases}$	2,4	0,5—3,4
$\text{CeCl}_3$ . . . . .	$\mu_1 = 1,86 + 0,861 n$	—	0,3—3,8
$\text{BeCl}_2$ . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 4,74 + 2,104 n \\ \mu_2 = 6,38 + 1,414 n \end{cases}$	2,4 4,0	0,4—5
$\text{BeBr}_2$ . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 2,72 + 1,037 n \\ \mu_2 = 5,22 + 0,289 n \end{cases}$	3,3	0,7—4,6
$\text{MgCl}_2$ . . . . .	$\mu_1 = 3,91 + 1,518 n$ Maximum	3,4 5,2	0,7—6,2
$\text{MgBr}_2$ . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 2,10 + 0,957 n \\ \mu_2 = 4,15 + 0,309 n \end{cases}$	3,2	0,4—4,7
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 2,69 + 0,962 n \\ \mu_2 = 3,39 + 0,577 n \end{cases}$	1,8	0,3—3,4
$\text{CaCl}_2$ . . . . .	$\mu_1 = 3,48 + 1,052 n$ Maximum	2,8 6,1	0,5—6,5
$\text{CaBr}_2$ . . . . .	$\mu_1 = 1,95 + 0,769 n$	2,8	0,3—5,6
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 2,67 + 0,164 n \\ \mu_2 = 3,40 - 0,027 n \end{cases}$	3,8	0,4—10
$\text{SrCl}_2$ . . . . .	$\mu_1 = 2,45 + 0,650 n$ Maximum	2,6 4,1	0,5—5,4
$\text{SrBr}_2$ . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 1,64 + 0,523 n \\ \mu_2 = 2,94 + 0,155 n \end{cases}$	3,5	0,4—4,6
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . . . . .	$\mu = 1,95 + 0,030 n$	—	0,3—3,7
$\text{BaCl}_2$ . . . . .	$\mu = 2,17 + 0,150 n$	—	0,5—2,4
$\text{BaBr}_2$ . . . . .	$\mu_1 = 1,29 + 0,405 n$ Maximum	1,3 3,2	0,4—4,4
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . . . . .	$\mu = 1,35 - 0,025 n$	—	0,2—1,2
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ . . . . .	$\mu = 1,32 + 0,086 n$	—	0,3—2,8
$\text{BaF}_2(\text{BF}_3)_2$ . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 1,62 + 0,160 n \\ \mu_2 = 1,83 + 0,042 n \end{cases}$	1,8	0,6—3
$\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2$ . . . . .	$\mu = 1,75 + 0,142 n$	—	0,5—1
$\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_3)_2$ . . . . .	$\mu = 1,73 + 0,060 n$	—	0,4—2
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . . . . .	$\mu = 1,54 - 0,071 n$	—	1—3
$\text{NiCl}_2$ . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 2,93 + 0,709 n \\ \mu_2 = 4,35 + 0,246 n \end{cases}$	3,1	0,5—5
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . . . . .	$\mu_1 = 2,22 + 0,505 n$	—	0,5—4,7
$\text{CoCl}_2$ . . . . .	$\begin{cases} \mu_1 = 2,77 + 0,714 n \\ \mu_2 = 4,48 + 0,055 n \end{cases}$	2,6	3,5—4,4

Formel	Knicke od. Inflexionspunkt	Grenzen des untersuchten Konzentrationsgebietes
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 2,25 + 0,480 n \\ \mu_2 = 3,31 + 0,157 n \end{cases}$	3,3	0,5—6,6
MnCl <sub>2</sub> . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 3,01 + 0,460 n \\ \mu_2 = 4,38 - 0,004 n \end{cases}$	3,0	0,7—5,3
FeCl <sub>2</sub> . . . . . $\begin{cases} \mu = 3,13 + 0,578 n \\ \text{Maximum} \end{cases}$	2,1 4,8	0,3—7
ZnCl <sub>2</sub> . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 1,60 + 0,270 n \\ \mu_2 = 2,37 + 0,148 n \end{cases}$	6,3	1—9
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 1,98 + 0,670 n \\ \mu_2 = 2,69 + 0,304 n \end{cases}$	1,9	0,5—4
CdCl <sub>2</sub> . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 1,41 - 0,063 n \\ \mu_2 = 1,12 + 0,062 n \end{cases}$	2,3	0,7—5,6
CdBr <sub>2</sub> . . . . . $\mu = 0,79 + 0,038 n$	—	1—4
CdJ <sub>2</sub> . . . . . $\mu = 0,51 + 0,045 n$	—	1—3
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 1,57 + 0,406 n \\ \mu_2 = 1,90 + 0,143 n \end{cases}$	1,2	0,3—4
Cd(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . . $\mu_1 = 1,60 + 0,290 n$	—	0,5—5
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . . $\mu = 1,10 + 0,260 n$	—	0,4—1,2
Hg(CN) <sub>2</sub> . . . . . $\mu = 0,71 - 0,055 n$	—	0,4—1,2
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . . $\mu = 1,00 - 0,055 n$	—	0,6—3,4
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 0,69 - 0,100 n \\ \mu_2 = 0,47 - 0,005 n \end{cases}$	2,3	1—6
CaS <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . . $\mu = 1,03 + 0,410 n$	—	0,6—3,3
SrS <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . . $\mu = 0,62 + 0,312 n$	—	0,6—2,3
BaS <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . . $\mu = 0,55 + 0,125 n$	—	1—1,8
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . . $\mu = 0,62 + 0,751 n$	—	0,3—1,2
BeSO <sub>4</sub> . . . . . $\mu = 1,00 + 0,394 n$	—	1—6
MgSO <sub>4</sub> . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 1,49 - 0,165 n \\ \mu_2 = 0,58 + 0,374 n \end{cases}$	1,7	1—4
MgSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . . $\mu = 2,91 + 0,572 n$	—	0,3—2
NiSO <sub>4</sub> . . . . . $\mu = 0,86 + 0,000 n$	—	0,7—2,5
CoSO <sub>4</sub> . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 0,92 + 0,000 n \\ \mu_2 = 0,22 + 0,336 n \end{cases}$	2,1	0,7—3,4
FeSO <sub>4</sub> . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 1,75 - 0,332 n \\ \mu_2 = 0,82 + 0,321 n \end{cases}$	1,4	0,6—3,5
MnSO <sub>4</sub> . . . . . $\begin{cases} \mu_1 = 1,13 - 0,187 n \\ \mu_2 = 0,60 + 0,163 n \end{cases}$	1,5	0,3—2,7
ZnSO <sub>4</sub> . . . . . $\mu_2 = 0,45 + 0,210 n$	—	1—5
CdSO <sub>4</sub> . . . . . $\mu = 0,55 + 0,000 n$	—	1—2,4
USO <sub>6</sub> . . . . . $\mu = 0,29 + 0,070 n$	—	0,6—5
USO <sub>6</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . . $\mu = 0,89 + 0,342 n$	—	0,3—2
Salicin . . . . . $\mu = 0,58 + 0,062 n$	—	0,4—3,6

Die erste Methode ist bisher wohl nur auf Eigenschaften cumulativer Natur, wie die Gefrierpunkte und Dampfspannungs-erniedrigungen angewandt worden. Ihre Grundlage bilden die Befunde Rüdorff's<sup>1)</sup>: 1. Die Gefrierpunktserniedrigungen meh-

1) Rüdorff, l. c.

rerer wasserfrei krystallisirender Salze sind proportional der Concentration. 2. Die Gefrierpunktserniedrigungen der Salze, die mit Krystallwasser verbunden sich aus ihren Lösungen abscheiden, nehmen schneller als die Concentration zu. Rüdorff stellte, gestützt auf jene Verallgemeinerungen, den Satz auf: Die Gefrierpunktserniedrigungen sind direct proportional den gelösten Hydratmengen, und berechnete mit Hülfe deren Voraussetzung die Formeln der gelösten Hydrate. Für jedes Salz berechnete Rüdorff nur ein Hydrat, während de Coppet auf Grundlage seiner Bestimmungen, um die Proportionalität zu erzwingen, häufig die Existenz mehrerer Hydrate annehmen musste. Bestände innerhalb eines grösseren Concentrationsintervalls in der Lösung ein Hydrat von constanter Zusammensetzung, so müssten sich die relativen Spannkraftserniedrigungen in ihrer Abhängigkeit von der Concentration ( $n$ ) durch Stücke einer gleichschenkligen Hyperbel darstellen lassen, es genügen aber zu diesem Zwecke häufig gerade Linien. Aus Rüdorff's Formel folgt nämlich, wenn  $\mu$  und  $\mu'$  zwei relative Spannkraftserniedrigungen,  $n$  und  $n'$  die zugehörigen Concentrationen und  $r$  die Anzahl Wassermolecüle des Hydrates bedeuten,  $r = (\mu_1 - \mu) / (\mu_1 n_1 - \mu n)$ . Setzen wir hier für ein gewisses Concentrationsgebiet  $r$  als unveränderlich voraus, so folgt, indem wir von Differenzen zu Differentialen übergehen,  $\mu dn + n d\mu = d\mu / r$  und nach einer Integration  $1/\mu = R(n - 1/r)$ . Man müsste demnach, um eine Proportionalität zwischen den Erniedrigungen und den Hydratmengen zu erzwingen, mindestens zwei Hydrate, deren Mischung von der Concentration abhängig ist, annehmen. Der Rechnungsweise von Rüdorff scheinen heute alle Stützen entzogen zu sein. Einerseits sind für manche Salze, die sich wasserfrei aus ihren Lösungen abscheiden, relative Erniedrigungen bekannt, die zuerst mit wachsender Concentration zunehmen, dann aber abnehmen. Andererseits nehmen für stark concentrirte Lösungen, auch der als Hydrate bekannten Salze, die relativen Spannkraftserniedrigungen bei wachsender Concentration sehr häufig ab. Erklärt man diese Abnahme durch Bildung von Doppelmoleculen, so fällt, da man nicht weiss, bei welcher Concentration die Bildung polymerer Molecüle beginnt, jede Stütze der Rechnungsweise Rüdorff's.

Die zweite Methode zur Berechnung der hypothetischen

Hydrate in Lösung, die besonders Mendelejew<sup>1)</sup> auf die specifischen Gewichte der Lösungen angewandt hat, lässt sich auf jede Eigenschaft der Lösungen anwenden. Stellt man irgend eine Eigenschaft der Lösungen als Function ihrer Concentration dar, so bemerkt man häufig in den Curven Knicke. Zur Erklärung dieser Knicke nimmt Mendelejew eine Reihe von Hydraten in der Lösung an. Jede Concentration, bei der ein Knick eintritt, giebt nach Mendelejew die Zusammensetzung des innerhalb jenes Concentrationsgebiets in der Lösung existierenden Hydrates. Stellt man verschiedene Eigenschaften der Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Concentration als Curven dar, so wäre, wenn wirklich Hydrate das Auftreten von Knicken bedingen, eine allgemeine Uebereinstimmung der Knickabscissen zu erwarten. In der That besteht für die Dampfspannungen und die specifischen Gewichte eine solche Uebereinstimmung. Doch scheint, besonders wenn man noch andere Eigenschaften zum Vergleich heranzieht, die Uebereinstimmung keine allgemeine zu sein.

Ich tabellire im Folgenden die Abscissen der Knicke für die Curven der Dampfspannungen und der specifischen Gewichte. Die Curven sind auf die gleiche Abscisseneinheit (ein Gramm-molecul Salz in 1000 Wasser,  $n_1$ ) bezogen. Zwar sind die Temperaturen, bei denen beide Eigenschaften bestimmt sind, sehr verschieden (Die specifischen Gewichte sind den Zusammenstellungen Gerlach's<sup>2)</sup> entnommen, sie beziehen sich auf Temperaturen von 15—20° C. Die Dampfspannungen wurden bei 100° C. gemessen.), doch geht aus den Bestimmungen der Dampfspannungen bei verschiedenen Temperaturen hervor, dass sich die Knicke dieser Curven bei Variation der Temperatur nicht wesentlich verschieben. Man bemerkt, dass bald die aus den Dampfspannungen abgeleiteten Knickabscissen  $nD$  grösser sind als die aus den Curven der specifischen Gewichte gewonnenen  $nS$ , bald der umgekehrte Fall eintritt. Sind wirkliche Hydratbildungen die Ursache der Inflexionspunkte, so wäre anderen Analogien nach bei steigender Temperatur eine

---

1) Mendelejew, l. c.

2) Gerlach, Zeitschrift für analyt. Chem. 8. p. 245. 1871; 27. p. 271. 1888.

Bildung von wasserärmeren Hydraten, eine Vergrößerung der Knickabsceissen zu erwarten.

	<i>nD</i>	<i>nS</i>		<i>nD</i>	<i>nS</i>
KCl	—	2,6	K <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	4,6	3,2
KBr	3,5	2,6	AlCl <sub>3</sub>	2,4	3,8
KJ	4,5 7—8	3,0 7—8	MgCl <sub>2</sub>	3,4	3,0
NaCl	—	3,0	MgBr <sub>2</sub>	3,2	1,8
NaBr	3,4	4,0	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,8	1,7
NaJ	3,4	2,8	CaCl <sub>2</sub>	2,8	2,7
NH <sub>4</sub> Cl	3,7	3,8	CaBr <sub>2</sub>	2,8 4,2	2,5 4,0
LiCl	4,5 8,3	8,2	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,8	3,2
LiBr	2,0 6,8	4,5?	SrCl <sub>2</sub>	2,6	1,7
LiJ	5,9 10,3	3,0 7,5	SrBr <sub>2</sub>	3,5	1,7
NaNO <sub>3</sub>	5,2	4,5	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,7?	1,7
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,8	8,2	BaCl <sub>2</sub>	—	0,8
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,5 5,7	2,0 4,3	BaBr <sub>2</sub>	1,3	1,5
KHO	8,5	9,8	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,9	2,5
NaHO	9,0	8,5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,2	—
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1,6	1,9	Pb(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,3	1,2
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,5 9,0	3,2 7,1	MgSO <sub>4</sub>	1,7	1,7
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5	3,7	MnSO <sub>4</sub>	1,5	2,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,9	2,0	ZnSO <sub>4</sub>	1,5?	1,0 2,1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5?	2,2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,8 7,6	3,4 6,7

### III. Die Resultate der Beobachtungen und die Forderungen der Thermodynamik.

Nach Kirchhoff<sup>1)</sup> kann man die Bildungswärme einer Lösung berechnen, wenn die Beziehung zwischen der Temperatur, der Concentration und dem Dampfdruck derselben bekannt ist. Da aber weder die Abhängigkeit der Dampfspannungen, noch die der Bildungswärmen von der Temperatur genügend bekannt ist, muss man auf die Durchführung jener Rechnung verzichten. Doch werden wir sehen, dass zum wenigsten in qualitativer Beziehung die theoretischen Forderungen von der Erfahrung durchweg bestätigt werden.<sup>2)</sup> Der Theorie nach sollen die  $\mu$ -Werthe für verdünnte Lösungen, deren Verdünnungswärme Null wird, bei Variation der Temperatur unverändert bleiben. Ferner sollen die  $\mu$ -Werthe mit steigender Temperatur abnehmen, wenn die Bildungswärme der gesättigten

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. 103. p. 200. 1858.

2) Berechnet man aus der Formel Kirchhoff's für gesättigte Lösungen den Werth der Differentialquotienten  $(\partial \log \text{nat } T_1/T)/\partial t$ , so stimmen diese mit den aus meinen Messungen für concentrirte Lösungen abgeleiteten Differentialquotienten der Dimension nach überein.

Lösungen positiv sind, und mit der Temperatur wachsen, wenn die Bildungswärmen negativ sind.

1. Nach Kirchhoff sind die  $\mu$ -Werthe von der Temperatur unabhängig, wenn die Verdünnungswärmen unendlich klein sind. Folgende experimentellen Befunde bestätigen Kirchhoff's Forderungen.

a) Die für verschiedene Temperaturen geltenden  $\mu$ -Curven der Schwefelsäure- und Jodcadmiumlösungen schneiden sich bei der Abscisse  $n = 0$ .

b) Es coincidiren für verdünnte Lösungen die bei  $17^\circ \text{C}$ . bestimmten isosmotischen<sup>1)</sup> Curven mit den analogen Curven gleichen Dampfdrucke, die sich auf  $100^\circ \text{C}$ . beziehen.

c) Gilt jener Satz, so stehen nach Guldberg die relativen Gefrierpunkts- ( $\nu$ ) und Spannkraftserniedrigungen ( $\mu$ ) verdünnter Lösungen in der Beziehung  $\nu/\mu = 104,5$ .

Nach der Dissociationstheorie von Arrhenius müssen die relativen Spannkraftserniedrigungen für verdünnte Lösungen mit wachsender Concentration abnehmen. Dieses Concentrationsgebiet bleibt fürs erste unerforscht, und die Extrapolation der  $\mu$ -Werthe für  $n = 0$  ist nicht möglich. Eine solche ist aber zum vorliegenden Zweck gar nicht nöthig, denn schon für Lösungen von der Concentration  $n = 0,5$  wird der Einfluss der Verdünnungswärme auf die Veränderlichkeit innerhalb der Temperaturgrenzen von  $0^\circ$  bis  $100^\circ \text{C}$ . so gering, dass er gegenüber den Versuchsfehlern vollständig zu vernachlässigen ist.

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der Quotienten  $\nu/\mu$  für die Concentration  $n = 0,5$ . Zur Interpolation der  $\nu$ -Werthe dienten die Versuchsdaten Rüdorff's und de Coppet's, zu der der  $\mu$ -Werthe die gegebenen Formeln.

KCl	KCNS	KBr	KJ	KNO <sub>3</sub>	NaCl	NaBr	NaJ	NaNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl
105	100	119	108	97	101	104	109	106	113
NH <sub>4</sub> CNS	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COONa	NaHO	KHO	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
114	110	123	112	91	107	100	121		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>		
123	91	113	97	117	118	98	115		
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CdJ <sub>2</sub>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
100	102	88	102	120	119	120	111		
	CoCl <sub>2</sub>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>			
	128	92	114	105	119	115			

1) Tammann, Wied. Ann. 34. p. 299. 1888.

Für  $\nu/u$  ergibt sich als Mittelwerth die Zahl 108,8, diese ist um 4 Proc. grösser als der berechnete Werth. Der beobachtete Gefrierpunkt einer Lösung liegt immer tiefer als der wahre Gefrierpunkt. Denn die sich aus einer Lösung ausscheidenden Eiskrystalle werden von concentrirteren Lösungsschichten umschlossen. Ein Umstand, der die Abweichung zu erklären scheint.

2. Um den zweiten Theil der Forderungen Kirchhoff's zu prüfen, muss die Abhängigkeit der Lösungswärmen von der Temperatur bekannt sein. Für diese hat J. Thomsen<sup>1)</sup> eine einfache Regel gegeben: Ist die Lösungswärme wasserfreier Salze positiv, so nimmt sie mit der Temperatur stets zu; ist die Lösungswärme negativ, so nimmt sie mit steigender Temperatur ab und kann sogar positiv werden. Wir haben daher nach Kirchhoff für Salze, deren Lösungswärme positiv ist, immer eine Abnahme der  $\mu$ -Werthe mit wachsender Temperatur zu erwarten. Sowohl meine Messungen der Dampfspannungen bei verschiedenen Temperaturen, als auch ein Vergleich der relativen Spannkrafts- und Gefrierpunktserniedrigungen verificiren ausnahmslos die Forderung Kirchhoff's. Dagegen können die  $\mu$ -Werthe jener Lösungen, deren Bildungswärme negativ ist, mit steigender Temperatur nur wachsen oder erst wachsen, dann aber abnehmen. Die Beobachtungen ergeben Beispiele für beide Fälle. Betreffs der Einzelheiten verweise ich auf meine frühere Zusammenstellung.<sup>2)</sup> In 50 Fällen stimmen die Forderungen der Theorie mit den Befunden des Experiments überein, und nur in vier Fällen ist die Entscheidung von einer Feststellung der Beziehung der Lösungswärme zur Temperatur zu erwarten.

Dorpat, 30. November 1888.

---

1) J. Thomsen, Thermochem. Untersuch. 1. p. 8.

2) Tammann, Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg. (7) 35. No. 9. p. 154—168.