

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Wärme

Winkelmann, Adolph August

1896

Uebergang des festen in den flüssigen Aggregatzustand

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}$$

gegeben, nämlich

$$N = \frac{3}{4\pi l\sigma^2}.$$

Berechnet man diese Zahl für ein Gas unter einem bestimmten Druck, z. B. einer Atmosphäre, so gilt dieselbe natürlich entsprechend der Regel von AVOGADRO auch für alle übrigen Gase. Wir gelangen so zu dem Resultat, dass sich in 1 cm^3 unter dem Druck einer Atmosphäre etwa

$$N = 21 \text{ Trillionen}$$

Molekeln befinden.

Als weitere Litteratur über diesen Gegenstand sei noch erwähnt:

MAXWELL, Phil. mag. (4) 46, pag. 453. 1873.

N. D. C. HODGES, Sill. J. 5, pag. 135—136. 1879.

W. THOMSON, Nature 28, pag. 203, 250, 274. 1883; EXNER's Rep. 21, pag. 182—197, 217—240.

A. W. REINOLD, Rep. Brit. Ass. Aberdeen 1885, pag. 986—987.

G. JÄGER.

Uebergang des festen in den flüssigen Aggregatzustand.

Diejenige Eigenschaft, deren Grösse vor allem den Unterschied fester und flüssiger Körper bedingt, ist ihre innere Reibung oder ihr Widerstand gegen Formveränderung, während sie in Bezug auf Volumveränderlichkeit nicht sehr von einander entfernt stehen. Aus den jüngsten Versuchen von VOIGT¹⁾ geht hervor, dass z. B. Kupfer eine etwa $4 \cdot 10^9$ fach so grosse innere Reibung hat als Wasser²⁾. Da jedoch die Werthe dieser Constanten bei verschiedenen flüssigen und jedenfalls auch festen Substanzen innerhalb weiter Grenzen variiren, so lässt sich allgemein hierauf keine scharfe Abgrenzung zwischen festem und flüssigem Aggregatzustand basiren. (s. Artikel »Aggregatzustand«.)

Die innere Reibung ist in erster Linie eine Function der Temperatur, mit der sie in hohem Grade variabel ist, in zweiter eine solche des Druckes.

Es scheint in Folge dessen möglich, durch Temperaturänderung einen kontinuierlichen Uebergang zwischen beiden Aggregatzuständen herbeizuführen, wie das Verhalten von Substanzen, wie Glas, Siegellack. Guttapercha, Pech, Butter zu illustriren scheint. Allen solchen ist jedoch gemeinsam, dass sie nicht als chemisch einheitliche Individuen anzusprechen sind, und die Betrachtung der physikalischen Gemische (s. weiter unten), denen sie somit zugehören, wird ihr Verhalten in wesentlich anderer Weise verstehen lehren.

Einheitliche Körper.

Bei keinem chemischen Individuum ist bisher eine Continuität zwischen fester und flüssiger Form bekannt, sondern der Uebergang beider erfolgt derart,

¹⁾ W. VOIGT, Götting. Nachrichten, Bd. 38, pag. 71. 1892.

²⁾ In C. G. S.-System nach VOIGT: Cu $\eta = 54.8 \cdot 10^6$, Ni $\eta = 138 \cdot 10^6$, Messing $\eta = 55.4 \cdot 10^6$, Bronze $\eta = 107 \cdot 10^6$ H₂O (flüssig) $\eta = 12 \cdot 10^{-3}$.

dass bei einer bestimmten Temperatur der Körper inhomogen wird. Dass jeder feste Körper durch genügende Temperatursteigerung flüssig, jeder flüssige durch Abkühlung fest wird, ist zwar nur ein Analogieschluss, jedoch von hoher Wahrscheinlichkeit, indem die Fälle der Nichtrealisierbarkeit dieses Ueberganges innerhalb der erreichbaren oberen und unteren Temperaturgrenze von geringer Zahl sind. Unter den chemischen Elementen sind nur Kohle und Molybdän bis zu den höchsten erreichten Temperaturen nicht verflüssigt worden.

Schmelzpunkt. Für jeden einheitlichen Körper existirt (bei gegebenem Druck) nur eine einzige Temperatur, bei welcher die feste und flüssige Phase im Gleichgewicht neben einander bestehen können. Führt man der festen Phase continuirlich Wärme zu, so beginnt bei eben dieser Temperatur der Uebergang in die Flüssigkeit, indem gleichzeitig weiter zugeführte Wärme keine Temperatursteigerung des Systems hervorbringt, ehe nicht die feste Phase völlig flüssig geworden ist. Es gelingt nicht, einen festen Körper über diese Temperatur, seinen Schmelzpunkt, zu erhitzen.

Die Bestimmungsmethoden des Schmelzpunktes basiren einerseits auf der bei ihm auftretenden plötzlichen Aenderung der inneren Reibung, andererseits auf der trotz Wärmezufuhr unveränderlichen Temperatur während des Ueberganges von fest zu flüssig.

Unter Anwendung genügend grosser Substanzmengen ist es am einfachsten und genauesten, ein Thermometer mit dem festen Körper zu umgeben und zu erhitzen. Bei geeigneter Umrührung zeigt während des Schmelzens das Thermometer constant, bis alles verflüssigt ist, die gesuchte Schmelztemperatur.

Geringe Substanzmengen werden fein pulverisirt in einseitig geschlossenen, dünnwandigen Capillarrohren in möglichster Nähe des Gefässes eines Thermometers in passendem Bade einer durchsichtigen Flüssigkeit langsam erhitzt und beim Beginn des Schmelzens die Temperatur abgelesen. Zur Steigerung der Genauigkeit, mit der man den Zeitpunkt des beginnenden Schmelzens beachtet, schmilzt man wohl auch die Substanz vorher in der Mitte eines beiderseits offenen Capillarröhrchens fest, so dass beim Beginn des Schmelzens während des Erhitzens im Bade die Substanz durch den hydrostatischen Druck der Badflüssigkeit in die Höhe geschoben wird. Auf elektrischem Wege den Schmelzpunkt zu beobachten, hat J. LÖWE vorgeschlagen, indem ein Platindraht mit der festen Substanz durch Schmelzen überzogen und so in ein Quecksilberbad getaucht wird, dessen Erwärmung mittelst Thermometers gemessen wird. Bei beginnender Verflüssigung der Substanz stellt sich der Contact zwischen Draht und Quecksilber her und schliesst den galvanischen Strom einer elektrischen Klingel, deren Ertönen das Signal zum Ablesen der Schmelztemperatur am Thermometer giebt.¹⁾

Die Schmelzpunkte der chemischen Elemente in Celsiusgraden enthält folgende Tabelle²⁾.

¹⁾ Vergl. NERNST und HESSE, Siede- und Schmelzpunkt, Braunschweig 1893, woselbst noch weitere Methoden beschrieben sind und folgende Literaturnachweise sich finden: LANDOLT, Zeitschr. phys. Chem. 4, pag. 349. — PICCARD, Berl. Ber. 8, pag. 687. — ANSCHÜTZ und SCHULTZ, ibid. 10, pag. 1800. — ROTH, ibid. 19, pag. 1970. — POTILIZIN, Chem. Centr. 1893, I, pag. 379; Journ. russ. phys. Ges. 24, pag. 1. etc.

²⁾ Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, physikal.-chem. Tabellen, 2. Aufl.

Bronze	+ 900	Jodoform	+ 120	Stickstoffdioxid	— 10
Butter	+ 32	Kohlensäure	— 57	Terpentinöl	— 10
Campher	+ 175	p-Kresol	+ 36	Thymol	+ 53
Caprinsäure	+ 27	Laurinsäure	+ 43·4	p-Toluidin	+ 42·5
Chloral	— 75	Naphtalin	+ 80	Urethan	+ 48·7
Chloralhydrat	+ 58	Naphtylamin	+ 47·1	Urethylan	+ 50
Chloroform	— 70	Nitrobenzol	+ 5·3	Wachs	+ 60—68
Diphenyl	+ 70·2	Palmitinsäure	+ 59·9	Walrat	+ 48
„ amin	+ 50·2	Paraffin	+ 46	2 Wismuth, 1 Blei,	
„ methan	+ 26	Phenol	+ 39	1 Zinn, (Rose'sches	
Eis	0	Salpetersäure	— 47	Metall)	+ 95
Essigsäure	+ 16·595	Schwefeltrioxyd	+ 15	4 Wismuth, 2 Blei,	
Glycerin	+ 20	„ säure	+ 10·5	1 Zinn, 1 Cadmium	
Glas	um 1000	Stearin	+ 43—50	(Wood'sches	
Harnstoff	+ 132	„ säure	+ 70	Metall)	+ 65·5

Während Wärmezufuhr einen festen Körper als solchen bei seinem Schmelzpunkt zu erwärmen nicht im Stande ist, sondern seinen Aggregatzustand verändert, ist es andererseits möglich, eine Flüssigkeit beim Schmelzpunkt als solche durch Wärmeentziehung abzukühlen, ohne dass sie erstarrt. Die Leichtigkeit, mit der solche »Unterkühlung« (Ueberschmelzung, Ueberkaltung) eintritt, hängt sowohl von der Natur des Körpers als von äusseren Versuchsbedingungen ab. In luftleeren und capillaren Räumen gelingt die Unterkühlung am besten; durch Erschütterungen, weitere Temperaturniedrigung, namentlich schnelle, sowie vor allem durch Berührung mit einem Krystall des festen Körpers oder auch einem isomorphen wird sie momentan aufgehoben.

Die hierbei freiwerdende Energiedifferenz zwischen fester und flüssiger Phase (Schmelzwärme) erwärmt die unterkühlte Flüssigkeit und den sich ausscheidenden Körper auf die Schmelztemperatur.

Das Phänomen der Unterkühlung wurde zuerst von FAHRENHEIT am Wasser beobachtet¹⁾, welches bis auf -13° zu unterkühlen neuerdings JUHLIN²⁾ gelegentlich seiner Dampfdruckmessungen gelang. Alle Flüssigkeiten lassen sich mehr oder weniger unterkühlen, anscheinend um so leichter, je zähflüssiger sie in der Kälte werden. Zur Demonstration eignen sich besonders z. B. Eisessig, Schwefel, Natriumthiosulfat (Fixirnatron), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, Natriumsulfat (Glaubersalz), $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Die Zustandscurven unterkühlter Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur sind continuirliche Fortsetzungen derselben oberhalb des Schmelzpunkts, der den Schnittpunkt der Zustandscurve des flüssigen und festen Aggregatzustandes bildet. Eine Fortsetzung der Zustandscurve des festen Körpers über den Schmelzpunkt hinaus lässt sich jedoch fast nie realisiren; die anscheinend einzige Ausnahme bildet die Beobachtung FRANKENHEIM's⁴⁾, der das Hydrat $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, das bei -12° schmilzt, unter dem Mikroskop noch bis $+15^{\circ}$ existiren sah.

DE COPPET⁵⁾ sucht wesentlich in folgender Weise die Erscheinungen des Schmelzens, Erstarrens, der Unterkühlung und ihrer Aufhebung durch den festen Körper aus molekularkinetischen Anschauungen verständlich zu machen.

¹⁾ Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, physikal. chem. Tabellen, 2. Aufl.

²⁾ Phil. Trans. 1724, No. 382.

³⁾ JUHLIN, Bihg. till Sv. Vetensk. Akad. Handlgr., Bd. 17, Afd. I, No. 1, 1891.

⁴⁾ POGG. Ann. 37, pag. 638. 1836, und 111, pag. 16. 1860.

⁵⁾ Ann. chim. phys. (5) 6, pag. 275. 1875.

Durch Erwärmen eines festen Körpers wird die mittlere kinetische Energie seiner Molekeln erhöht, sie überwiegt schliesslich die gegenseitige Anziehung, und die Verflüssigung beginnt.

Durch Abkühlung einer krystallisirbaren Flüssigkeit in Berührung mit einem Krystall desselben Körpers wird die mittlere kinetische Energie der Flüssigkeitsmolekeln verringert. Diejenigen mit einer geringeren kinetischen Energie, als der Schmelztemperatur entspricht, werden beim Aufprallen auf die Krystalloberfläche durch deren Anziehung festgehalten; dadurch wird die mittlere kinetische Energie der übrigbleibenden Flüssigkeitsmolekeln grösser, die Temperatur also höher werden, wenn keine weitere Wärme von aussen entzogen wird, wie es bei der Berührung einer überkalteten Flüssigkeit mit ihrem Krystall geschieht.

Es ist ersichtlich, dass die Krystalloberfläche stets als ein Temperaturregulator wirken muss, der die Schmelztemperatur herzustellen strebt.

Kühlt sich eine Flüssigkeit ohne Berührung mit dem ihr zugehörigen Krystall ab, so ist zur Bildung eines Krystalls nothwendig, dass sich Molekeln begegnen, deren kinetische Energie unterhalb der der Schmelztemperatur entsprechenden liegt; je niedriger die Temperatur der Flüssigkeit unterhalb des Schmelzpunktes, um so grösser ist auch die Anzahl solcher Molekeln, um so wahrscheinlicher auch ihr Zusammentreffen: Das Erstarren überkalteter Flüssigkeiten tritt um so leichter ein, je stärker die Unterkühlung.

Die Wahrscheinlichkeit eines solchen für die Bildung des Krystalls günstigen Zusammenpralls wird auch vom Volumen der Flüssigkeit abhängen; je geringer dieses, um so ungünstiger für die Krystallbildung. In der That lassen sich kleine Tropfen und in Capillaren eingeschlossene Flüssigkeiten weit leichter und stärker unterkühlen, als grosse Mengen.

Unterkühlte Wassertropfen kommen häufig in der Natur vor, man schreibt ihnen die Bildung von Glatteis zu. Auch mittelst der Hygrometrie hat sich nach EKHOLMS¹⁾ Untersuchungen die Existenz solcher nachweisen lassen, indem nämlich häufig bei Temperaturen unter 0° C. ein eisbekleidetes Thermometer höher zeigt, als ein trockenes.

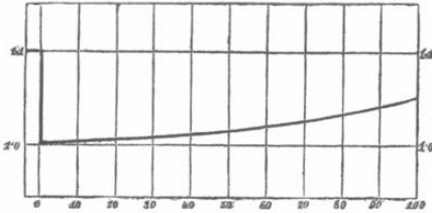
Die thermische Volumänderung der Körper in der Nähe des Schmelzpunktes zeigt gegenüber der bei anderen Temperaturen manches besondere. Namentlich die der festen Körper, die bei anderen Temperaturen sehr annähernd linear erfolgt, nimmt nach dem Schmelzpunkt hin gewöhnlich beschleunigt zu, wie die folgenden Diagramme für Wachs, Schwefel, Stearinsäure illustriren. Es scheint allerdings in Anbetracht der Erfahrungen PETERSSONS (s. w. u.) und von BATTELLI und PALAZZO an organischen Verbindungen²⁾, dass dies vielleicht grösstentheils die Schuld von Verunreinigungen ist, auf deren Abwesenheit frühere Forscher mit geringerer Sorgfalt geachtet haben mögen. In der That zeigen die Diagramme der relativ leicht rein zu erhaltenden Körper die Beschleunigung des Zuwachses in bedeutend geringerem Maasse, dagegen um so deutlicher den plötzlichen Sprung des specifischen Volumens fester und flüssiger Körper, der allen Körpern gemeinsam ist.

Die thermische Volumänderung der Flüssigkeiten zeigt in der Nähe des Schmelzpunktes (Gefrierpunktes) keinerlei Anomalien.

¹⁾ Undersökningar i hygrometri. Akad. Afhandl. Upsala 1888, pag. 58. sqq.

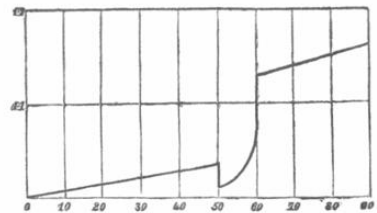
²⁾ BATTELLI u. PALAZZO, R. Ac. d. Lincei I, pag. I. 1885; WIED. Beibl. 9, pag. 730.

Wasser.



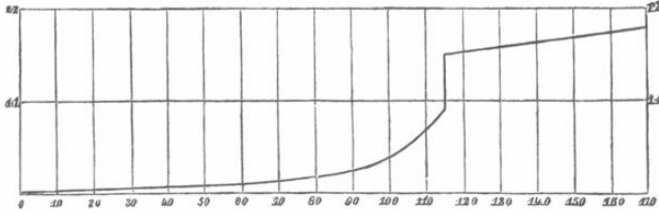
(Ph. 570.)

Stearin.



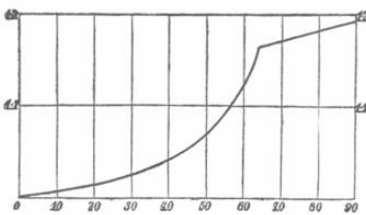
(Ph. 571.)

Schwefel.



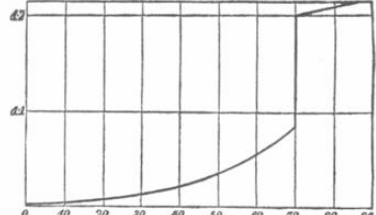
(Ph. 572.)

Wachs.



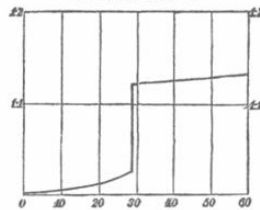
(Ph. 573.)

Stearinsäure.



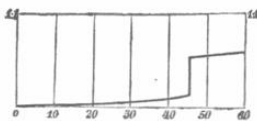
(Ph. 574.)

Chlorcalcium.



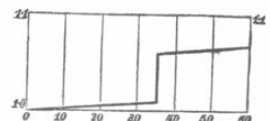
(Ph. 576.)

Unterschwefligs. Natron.



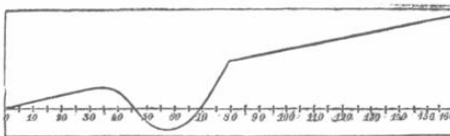
(Ph. 575.)

Natriumphosphat.



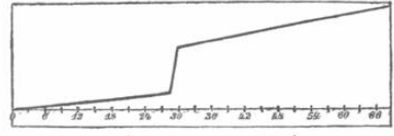
(Ph. 577.)

Rose's Metall*).



(Ph. 578.)

Phosphor*).



(Ph. 579.)

*) Die Abscissen für Rose's Metall und Phosphor bedeuten Temperaturen nach Réaumur, der darunter verzeichnete Maassstab $\frac{1}{10}$ des Volums bei 0°.

Die Volumänderung beim Schmelzen beurtheilte schon 1726 RÉAUMUR nach der convexen oder concaven Gestalt der Oberfläche der erstarrten Flüssigkeiten und fand so, dass viele Stoffe beim Erstarren sich zusammenziehen, wenige andere sich ausdehnen. Um wieviel letzteres der Fall war, maass MARX¹⁾ durch

¹⁾ MARX, SCHWEIGG. 58, pag. 454; ib. 60, pag. 1. 1830.

Abtrennen und Ausmessen der Warzen, die beim Erstarren aus der zuerst fest gewordenen Oberfläche hervorgetrieben wurden. Bedeutend genauer waren ERMAN's¹⁾ Messungen mittelst hydrostatischer Wägung an ROSE'schem Metall und Phosphor, wobei gleichzeitig die Volumänderungen der festen und flüssigen Phasen in der Nähe des Schmelzpunktes ermittelt wurden. Den gleichen Vortheil bot KOPP²⁾ die dilatometrische Methode, die später nur noch von NIES und WINKELMANN³⁾ wieder verlassen wurde, die mittelst des Schwimmens fester Metalle auf geschmolzenen deren Volumänderung zu bestimmen suchten. Dieser Methode scheinen jedoch nach E. WIEDEMANN⁴⁾ nicht unbedeutende Fehlerquellen innewohnen.

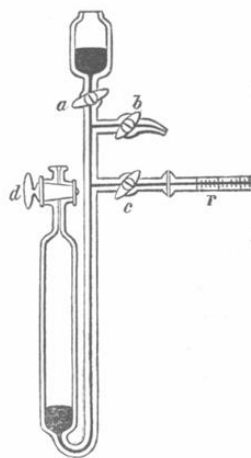
Am genauesten und sorgfältigsten hat O. PETERSSON⁵⁾ die dilatometrische Methode mittelst nebenstehenden Apparates auf die Untersuchung von Wasser, Ameisensäure und Essigsäure angewandt und die grossen Einflüsse gezeigt, die geringe Verunreinigungen und Gehalt an Luft auf das Resultat ausüben. Da letztere beim Erstarren ausgeschieden wird, so vergrössert sie scheinbar das Volumen des festen Körpers. Verunreinigungen dagegen wirken in folgender Weise⁶⁾:

Enthalte die Masse der Flüssigkeit = 1, die (z. B. sehr kleine) der Verunreinigung = s , sei ferner a die Erniedrigung der Gefriertemperatur G der Flüssigkeit, die durch 1 % der Verunreinigung hervorgebracht werde, so wird bei einer nur wenig (t^0) unter dem Gefrierpunkt der Flüssigkeit liegenden Temperatur nicht die ganze Menge derselben erstarren können, sondern es wird die Menge x flüssig bleiben, nämlich soviel, bis die durch das Ausfrieren an Verunreinigung concentrirte Flüssigkeit den Gefrierpunkt $(G - t)^0$ hat; man wird also bei $(G - t)^0$ nicht die ganze Volumdifferenz d beobachten, sondern nur $(1 - x)d$. Da nach dem BLAGDEN'schen Gesetz (s. w. u.) die Gefrierpunktserniedrigung proportional dem Gehalt einer Lösung an gelöstem Stoff, also hier dem Gehalt der Flüssigkeit an Verunreinigung ist, so ist

$$t = \frac{s}{a} \cdot \frac{100}{x} \quad \text{und} \quad x = \frac{100as}{t}.$$

Dem Werth von x ist die Differenz der Volumänderung beim Erstarren der verunreinigten gegen die reine Flüssigkeit proportional. Es ist ersichtlich, dass die Verunreinigung die scharfe Ecke der Volumcurve (nach der Temperatur) des festen Körpers beim Schmelzpunkt durch eine Hyperbel abrundet, was PETERSSON'S Beobachtungen entspricht.

Zu den Körpern, deren feste Phase specifisch leichter ist als die flüssige, die also beim Erstarren ihr specifisches Volumen vergrössern, gehören:



(Ph. 580.)

Die schwarzen Theile bedeuten Quecksilber, welches bei grösseren Volumänderungen aus b austreten gelassen und gewogen wurde, bei geringeren durch c seine Ausdehnung an der Scala r ablesen liess.

¹⁾ ERMAN, POGG. 9, pag. 557. 1827.

²⁾ KOPP, LIEB. Ann. 93, pag. 129. 1855.

³⁾ NIES u. WINKELMANN, WIED. Ann. 13, pag. 43. 1881.

⁴⁾ E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 17, pag. 576. 1882; 20, pag. 226. 1883.

⁵⁾ PETERSSON, Journ. pr. Chem. 24, pag. 129 u. 293. 1881.

⁶⁾ Vergl. OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chemie 1, pag. 1005, 2. Aufl. Leipz. 1891.

Wasser, Wismuth, Schwefelwismuth, Wismuthlegirungen mit 4 Thln. Antimon oder $\frac{1}{4}$ Natrium, Gusseisen; auch Kaliumnitrat nach Arons¹⁾.

Das quantitative Verhalten der Metalle ist am eingehendsten von VICENTINI und OMODEI²⁾ untersucht worden, deren Ergebnisse folgende Tabelle enthält, worin D_{liq} und D_{sol} die Dichten im flüssigen und festen Zustand bei der Schmelztemperatur bedeuten, Δ den procentischen Unterschied beider, a_{liq} und a_{sol} die thermischen Ausdehnungscoefficienten in flüssiger und fester Form in der Nähe des Schmelzpunktes.

	D_{sol}	D_{liq}	Δ	a_{sol}	a_{liq}	a_{sol}/a_{liq}
Pb	11.005	10.645	3.39	0.0 ₃ 129	0.0 ₄ 884	1.5
Cd	8.3665	7.989	4.72	0.0 ₃ 170	0.0 ₄ 948	1.8
Bi	9.673	10.004	—3.31	0.0 ₂ 120	0.0 ₄ 395	3.0
Sn	7.1835	6.988	2.80	0.0 ₃ 114	0.0 ₄ 689	1.7
S	—	1.8114	—	0.0 ₃ 482	0.0 ₃ 354	1.4
Na	0.9519	0.9287	2.5	0.0 ₂ 278	0.0 ₂ 216	1.3
K	0.8514	0.8298	2.6	0.0 ₂ 299	0.0 ₂ 250	1.2
P	1.80654	1.74529	3.5	0.0 ₂ 520	0.0 ₃ 376	1.4
Hg	14.193	13.6902	3.67	0.0 ₃ 179	—	—
H ₂ O	0.91666	0.99988	—9.1	0.0 ₄ 770	< 0	—
Ameisensäure	1.420 (0°)	1.2448 (0°)	12.3	0.0 ₃ 435	0.0 ₂ 817	0.53
Essigsäure .	1.231 (0°)	1.071 (0°)	12.6	0.0 ₃ 514	0.0 ₂ 108	0.48

Der Tabelle sind noch die Daten für Wasser nach BUNSEN aus seinen Bestimmungen für das Eiscalorimeter³⁾ und die in PETTERSSONS Untersuchungen für Ameisensäure und Essigsäure gegeben und aus ihnen berechneten beigefügt.

Aus der letzten Kolumne geht hervor, dass bis auf Wismuth die Ausdehnungscoefficienten der festen Metalle etwa um die Hälfte grösser sind als die der flüssigen in der Nähe des Schmelzpunkts, die beiden letzten Zahlen zeigen jedoch, dass dies Resultat nicht allgemeiner Natur ist.

Die Schmelzwärme. Die Wärmemenge, welche der Masseneinheit eines festen Körpers von der Temperatur des Schmelzpunkts zugeführt werden muss, um ihn ohne Temperaturerhöhung in den flüssigen Zustand überzuführen, heisst seine (latente) Schmelzwärme. Sie ist somit das Maass des Energieunterschiedes der beiden Aggregatzustände.

Ihre Messung erfolgt nach den gewöhnlichen calorimetrischen Methoden z. B. als diejenige Wärmemenge, die von einer bestimmten Menge des geschmolzenen Körpers beim Erstarren an die Calorimeterflüssigkeit abgegeben wird oder die von einer bestimmten Menge des festen Körpers beim Schmelzen (Auftauen) dem Calorimeter entzogen wird. Soweit hierbei noch Temperaturänderungen der Phasen als solcher in Betracht kommen, müssen ihre specifischen Wärmen bekannt sein, und die mit Hilfe dieser berechenbaren, zur Temperaturänderung dienenden Wärmemengen in Abzug gebracht werden; hierbei ist für genaue Untersuchungen auch die Veränderlichkeit der specifischen Wärmen mit der Temperatur zu berücksichtigen.

¹⁾ ARONS, WIED. Ann. 53, pag. 107. 1894.

²⁾ VICENTINI u. OMODEI, Atti Acc. Torino 22. 1887, u. 23. 1887; Beibl. 11, pag. 768; 12, pag. 176.

³⁾ BUNSEN, POGG. Ann. 141, pag. 31, 1870.

PETTERSSON¹⁾ bestimmte die Schmelzwärme überkalteter Flüssigkeiten, die sich in einem Quecksilber-Calorimeter befanden und durch Berührung mit einem Krystall zu momentanem Erstarren gebracht wurden. Er konnte so die Schmelzwärme auch bei verschiedenen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes (Erstarrungspunktes) bestimmen und ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur constataren.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes (Gefrierpunktes) von Flüssigkeiten durch Auflösung anderer Stoffe in ihnen gewährt eine weitere Methode zur Bestimmung der Schmelzwärme, wie VAN T'HOFF²⁾ theoretisch ableitete und an der Erfahrung bestätigt fand. Die Anwendbarkeit ist namentlich von EYKMAN³⁾ in weitem Umfang erwiesen worden. Die Theorie ergibt nämlich (s. w. u.), dass:

$$K = 0.02 \frac{T^2}{L}.$$

worin K die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet, die durch ein Gramm-Molekulargewicht des gelösten Stoffes in 100 gr der lösenden Flüssigkeit hervorgebracht wird (die Gefrierconstante); T ist die absolute Temperatur und L die Schmelzwärme der lösenden Flüssigkeit; es ist also

$$L = \frac{T^2}{50 K}.$$

Die Veränderlichkeit der Schmelzwärme mit der Temperatur ist bereits 1847 von PERSON unter Voraussetzung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik abgeleitet worden, obwohl dieser als solcher damals noch unbekannt war. Sei die Wärmecapacität im festen Zustand c , im flüssigen c' , so ist

$$\frac{dL}{dT} = c' - c$$

denn es erstarre die Masseneinheit eines Stoffes bei der Temperatur T , so giebt sie die Schmelzwärme L ab, beim Abkühlen des erstarrten Stoffes um dT wird ausserdem die Wärmemenge cdT frei; man gewinnt somit die Wärmemenge $L + cdT$, um die Masseneinheit von dem flüssigen Zustand bei T in den festen bei $T - dT$ zu bringen. In denselben Zustand kann der Stoff jedoch noch auf einem zweiten Wege übergeführt werden: er wird als Flüssigkeit von T auf $T - dT$ abgekühlt (unterkühlt) die freiwerdende Wärmemenge ist $c'dT$, und nun wird er bei $T - dT$ erstarren lassen, wobei seine Wärmemenge L' , die Schmelzwärme bei $T - dT$, in Freiheit gesetzt wird.

Da die auf beiden Wegen durch die Volumänderung gegen den äusseren Druck geleistete (sehr kleine) Arbeit gleich ist und sich deshalb heraushebt, so müssen die auf beiden Wegen erhaltenen Wärmemengen gleich sein, also:

$$L + cdT = L' + c'dT$$

oder

$$\frac{L - L'}{dT} = c' - c = \frac{dL}{dT}.$$

Da in allen bekannten Fällen $c' > c$, die Wärmecapacität der Flüssigkeit grösser ist, als die des festen Körpers, so muss die Schmelzwärme gleichzeitig mit der Temperatur wachsen resp. abnehmen.

¹⁾ PETTERSSON, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 151.

²⁾ VAN T'HOFF, Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 481. 1887.

³⁾ EYKMAN, Zeitschr. f. physikal. Chemie 3, pag. 203; 4, pag. 497. 1889.

Eine weiter von PERSON¹⁾ aufgestellte Formel, nach der die Schmelzwärme aller Stoffe bei etwa 160° verschwindet:

$$(160 + T)(c' - c) = L$$

hat sich als unhaltbar erwiesen, wenngleich sie nach PERSON für Wasser, Phosphor Schwefel, Natriumnitrat und Kaliumnitrat wenigstens annähernd genügt.

PETTERSSON hat, wie oben angegeben, die Temperaturvariation für Wasser und Phosphor experimentell bestimmt; seine Resultate sind für

Wasser		Phosphor	
<i>T</i>	<i>L</i>	<i>T</i>	<i>L</i>
273—2·8°	77·85 cal ²⁾	273+27·8°	4·74 cal.
273—4·995°	76·75 „	273+28·3°	4·69 „
273—6·5°	76·00 „	273+30·1°	4·74 „
		273+35·4°	4·97 „
		273+35·9°	4·86 „
		273+38·0°	5·08 „
		273+40·5°	4·97 „

Aus den Unregelmässigkeiten im Gange der Zahlen für Phosphor sprechen die Versuchsfehler, doch ist die Zunahme mit der Temperatur deutlich. Aus den Zahlen für Wasser ergibt sich

$$\frac{dL}{dT} = 0·50,$$

aus PERSON's³⁾ Versuchen in vorzüglicher Uebereinstimmung:

$$c' - c = 0·498.$$

Der Werth $c' - c$ des Wassers scheint der grösste beobachtete zu sein, sehr klein ist derjenige für Quecksilber, nämlich ca 0·001.

Dieselben Stoffe bilden auch die Extreme für die Werthe der Schmelzwärme, die mit besonderer Genauigkeit für Wasser von PERSON⁴⁾ und BUNSEN⁵⁾ bestimmt worden ist. Sie ergab sich in fast absoluter Uebereinstimmung zu 80·02 resp. 80·025 cal. für 1 gr. Diejenige für 1 gr Quecksilber fand PERSON⁶⁾ zu 2·82 cal. Weitere Schmelzwärmen finden sich in cal. in folgender Tabelle, unter *L* für 1 gr, unter *ML* für ein Grammmolekulargewicht (molekulare Schmelzwärme), gültig für den Schmelzpunkt der Substanzen:

	<i>L</i>	<i>ML</i>		<i>L</i>	<i>ML</i>
Blei	5·8	1200	Phosphor	4·74	147
Brom	16·2	1295	Platin	27·2	5300
Cadmium	13·7	1435	Schwefel	9·4	301
Gallium	19·1	1335	Silber	28·1	2280
Gusseisen	ca. 30	ca. 1700	Wismut	12·4	2600
Jod	11·7	1480	Zink	28·1	1840
Natrium	7·6	175	Zinn	12·4	1465
Palladium	36	3840			

¹⁾ PERSON, Ann. chim. phys. 21, pag. 312. 1847.

²⁾ cal. bedeutet hier, wie weiterhin, die Wärmemenge, die 1 gr Wasser von 0° auf + 1° erwärmt.

³⁾ PERSON, loc. cit.

⁴⁾ PERSON, Ann. chim. phys. 30, pag. 73. 1850.

⁵⁾ BUNSEN, POGG. Ann. 141, pag. 31. 1870.

⁶⁾ PERSON, POGG. Ann. 73, pag. 469. 1848.

	<i>L</i>	<i>ML</i>		<i>L</i>	<i>ML</i>
Chlorcalcium ($\text{CaCl}_2 + 6\text{aq}$) . . .	40.7	8900	Chloralhydrat	33.2	5480
Schwefelsäure (H_2SO_4) . . .	24.03	2360	Essigsäure	46.4	2780
Kaliumnitrat (KNO_3) . . .	48.9	4950	Glycerin	42.5	3910
Natriumnitrat (NaNO_3) . . .	64.9	5510	Naphtalin	35.6	4560
Natriumphosphat			Nitrobenzol	22.3	2740
($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{aq}$) . . .	66.8	23900	Paraffin	35.1	—
Natriumthiosulfat			Phenol	24.9	2340
($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{aq}$) . . .	37.6	9320	Spermaceti	37	—
Ameisensäure	58.5	2700	p-Toluidin	39	4175
Benzol	30.2	2350			

Eine grössere Anzahl von Legirungen sind von SPRING¹⁾ und MAZOTTO²⁾ auf ihre Schmelzwärmen untersucht worden, namentlich solche von Blei, Zinn, Wismuth und Zink. Die Schmelzwärmen der ersten beiden variiren mit der Zusammensetzung von 5.5—17.0 cal.

Die Zahlen obiger Tabelle entstammen Untersuchungen von PERSON, BERTHELOT, REGNAULT, RUDBERG (nach der Abkühlungsmethode), PETTERSSON (z. Thl. nach der oben angeführten Ueberkaltungsmethode) u. A.

Eine Anzahl weiterer Schmelzwärmen werden im folgenden bei Behandlung der VAN T'HOFF'schen Theorie des Gefrierens von Lösungen aufgeführt werden.

Aenderung des Schmelzpunktes mit dem Druck.

Da der Uebergang fester und flüssiger Körper ineinander unter Volumänderung erfolgt, so lässt sich mit Hilfe der Thermodynamik eine Abhängigkeit der Uebergangstemperatur (des Schmelzpunktes) vom äusseren Druck folgendermaassen ableiten:

Nach HELMHOLTZ's Fassung des zweiten Hauptsatzes ist die mit einem Vorgang verbundene Abnahme der freien Energie vermindert um die der Gesamtenergie gleich der Aenderung der freien Energie mit der Temperatur multiplicirt mit der absoluten Temperatur, bei welcher der Vorgang erfolgt.

Sei p der Druck, unter dem die Schmelzung erfolgt, das spezifische Volum des dem Schmelzprocess unterworfenen Körpers im festen Zustande V_{sol} , im flüssigen V_{liq} , so ist beim Schmelzen die Abnahme der freien Energie, die gegen den äusseren Druck durch die Volumänderung geleistete Arbeit,

$$p(V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}}).$$

Die Abnahme der Gesamtenergie ist gleich der geleisteten äusseren Arbeit, vermindert um die zugeführte Wärmemenge, die Schmelzwärme, also

$$p(V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}}) - L.$$

Die Anwendung des HELMHOLTZ'schen Satzes ergibt also

$$p(V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}}) - [p(V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}}) - L] = T \frac{\partial}{\partial T} [p(V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}})]$$

oder

$$L = T \frac{\partial p}{\partial T} (V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}})$$

daraus wird

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{T}{L} (V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}}).$$

Diese Beziehung wurde aus der Analogie des Schmelzens fester Körper mit dem Verdampfen flüssiger 1849 von JAMES THOMSON abgeleitet.

¹⁾ SPRING, Bull. de Bruxelles (3) 11, pag. 355. 1886.

²⁾ MAZOTTO, Mem. d. R. Ist. Lombard. 16, pag. 1. 1891.

Sie ergibt, dass der Schmelzpunkt mit dem Drucke steigt, wenn das spezifische Volum des geschmolzenen Körpers grösser ist, als das des festen, dagegen mit steigendem Drucke sinkt im entgegengesetzten Falle, wie z. B. bei Wasser.

Für dieses berechnete J. THOMSON, dass der Schmelzpunkt bei Drucksteigerung um 1 Atm. um 0.0075° sinken müsse. Die experimentelle Prüfung führte WILLIAM THOMSON¹⁾ aus und fand für

8.1 Atm.	0.059°	statt	0.061°
16.8 Atm.	0.129°	statt	0.126°

mit Hilfe eines OERSTED'schen Piezometers und eines Aetherthermometers, dessen Angaben etwa $\frac{1}{140}^\circ$ betragen.



(Ph. 581.)

Im nebenstehenden einfachen Glasapparat bestimmte BUNSEN 1857 für Walrat und Paraffin $\frac{\partial T}{\partial p}$. Der umgebogene,

geschlossene Schenkel A des durchweg sehr starkwandigen Glasrohres enthält die zu untersuchende Substanz, abgeschlossen durch Quecksilber, welches den weiteren Behälter B ausfüllt, und den ebenfalls geschlossenen Schenkel C, in dem sich Luft befindet, abschliesst. Das Volum der Luft dient als Manometer. Der Schenkel A wird in ein Flüssigkeitsbad getaucht, welches bis zum Schmelzen der in A befindlichen Substanz erwärmt wird. Bei tieferem Einsenken des Apparates in das Bad wird ein grösserer Theil des Quecksilbers erwärmt und ausgedehnt. Der Druck im Innern steigt und die geschmolzene Substanz erstarrt wieder, wenn ihr spezifisches Volum in fester Form geringer ist, als in flüssiger. Durch weiteres Erwärmen

des Bades findet man den dem nunmehrigen Druck entsprechenden Schmelzpunkt etc.

BUNSEN fand so für

Walrat	Druck:	1	29	96	141	156
	Schmelzpunkt:	47.7°	48.3°	49.7°	50.5°	50.9°
Paraffin	Druck:	1	85	100		
	Schmelzpunkt:	46.3°	48.9°	49.9°		

Analog sind die Ergebnisse einer Untersuchung von HOPKINS²⁾, der die Substanzen in einem Cylinder durch einen Stempel unter Druck setzte und den Moment der Verflüssigung durch das Herabsinken einer eisernen Kugel constatirte. Er fand die Schmelztemperaturen für

	bei	1	519	792 Atm.
Walrat		51°	60°	80.2°
Wachs		64.5°	74.5°	80.2°
Schwefel		107°	135.2°	140.5°
Stearin		72.5°	73.6°	79.2°

Die Gefrierpunkterhöhung des Wassers durch Druckverminderung um 76 cm constatirte GOSSENS³⁾ mittelst Thermoelements und fand 0.0066° statt 0.0075° .

¹⁾ W. THOMSON, POGG. Ann. 81, pag. 163. 1850, aus Phil. Mag. 37, pag. 123.

²⁾ HOPKINS, Athenaeum 1854, pag. 1207; DINGLER's Polyt. Journ. 134, pag. 314.

³⁾ GOSSENS, Arch. Néerl. 20, pag. 449. 1886.

BATTELLI¹⁾ bestimmte für einige organische Stoffe die Schmelzwärmen, sowie die Volumänderungen beim Schmelzen, aus denen er einerseits nach der THOMSON'schen Formel die Variation des Schmelzpunkts mit dem Druck berechnete, während er andererseits dieselbe experimentell für 8 und 12 Atmosphären Druck direkt bestimmte.

Von seinen Ergebnissen seien folgende mitgetheilt:

	$V_{liq} - V_{sol}$	ΔT_8		ΔT_{12}	
		beob.	ber.	beob.	ber.
Naphtalin	0.146	0.282°	0.286°	0.423°	0.405°
Nitronaphtalin . .	0.078	0.180°	0.196°	0.300°	0.294°
p-Toluidin	0.066	0.100°	0.102°	0.140°	0.153°
Diphenylamin . . .	0.062	0.180°	0.185°	0.260°	0.277°
Naphtylamin	0.041	0.105°	0.130°	0.180°	0.195°

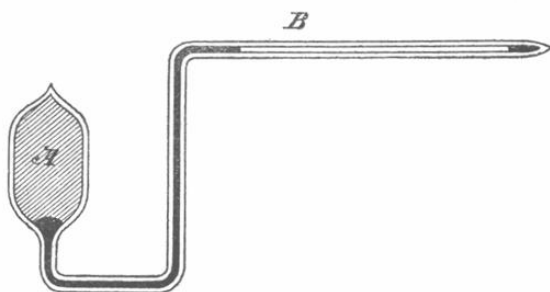
Bei einer Anzahl nicht einheitlicher Stoffe, wie Paraffin, Walrath und einigen Legirungen ist die Uebereinstimmung weniger gut.

AMAGAT²⁾ ging bis zu Drucken von fast 1200 Atm. und erreichte so sehr bedeutende Temperaturänderungen des Schmelzpunkts:

Tetrachlormethan	Druck:	1	210	620	900	1160	Atm.
	Schmelzpunkt:	-30°	-19.5°	0°	+10°	+19.5°	„
Benzol	Druck:	1	ca. 700				
	Schmelzpunkt:	+5.4°	+22°				

DE VISSER³⁾ schlug im Wesentlichen BUNSEN's Methode ein, indem er nicht die zu einem bestimmten Druck gehörige Schmelztemperatur, sondern den zu einer bestimmten Temperatur gehörigen Druck maass, was er in eleganter Weise mit Hilfe seines »Manokryometers« bewerkstelligte. Sein Versuchsobject war Essigsäure.

Der einfache, nebenstehend abgebildete Apparat, der im Princip mit dem BUNSEN'schen übereinstimmt, unterscheidet sich dadurch von jenem, dass die Druckänderungen im Innern wesentlich durch die Volumänderung beim Schmelzen oder Erstarren der eingeschlossenen Substanz hervorgerufen werden und demgemäss in dem verhältnissmässig grossen Volum des Behälters *A* ziemlich viel von derselben in theils festem, theils flüssigem Zustande untergebracht ist. Je nach der Temperatur des umgebenden Bades wird sich derjenige Druck im Innern herstellen, bei dem feste und flüssige Phase im Gleichgewicht stehen, indem die Volumänderungen der Substanz in *A* durch das absperrende Quecksilber auf das Luftvolum übertragen wird, welches in dem am Ende geschlossenen Schenkel des Capillarrohres *B* sich befindet und den Gleichgewichtsdruck ausübt.



(Ph. 582.)

¹⁾ BATELLI, Atti del R. Ist. Ven. (3), pag. 3. 1886.

²⁾ AMAGAT, Compt. rend. 105, pag. 165. 1887.

³⁾ DE VISSER, Dissertation Utrecht 1892; ref. Zeitschr. phys. Chem. 9, pag. 767.

Aus der Schmelzwärme und der Volumänderung $V_{liq} - V_{sol} = 0.0001595$ Liter berechnet sich $\frac{dT}{dp} = 0.0242^\circ$, während DE VISSER's Beobachtung hierfür ergab 0.02435° .

Neuerdings untersuchte DAMIEN¹⁾ die Abhängigkeit des Schmelzpunkts einiger organischer Körper vom Drucke und fand, dass sich die Schmelztemperatur T gut aus der Interpolationsformel

$$T = T_0 + a(p - 1) - b(p - 1)^2$$

berechnen lässt, worin T_0 der Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck ist, die Coëfficienten a und b für folgende Stoffe folgende Werthe besitzen:

	a	b		a	b
Walrat . . .	0.022034	0.04166	Nitronaphtalin .	0.021056	0.04610
Paraffin . . .	0.029776	0.04523	p-Toluidin . .	0.014215	0.04430
Wachs . . .	0.020523	0.04130	Diphenylamin .	0.024156	0.04850
Naphtalin . .	0.035840	0.04155	Naphtylamin . .	0.017012	0.041030

Da das quadratische Glied stets negativ ist, so muss, wenn die Formel weit genug gilt, der Schmelzpunkt T für einen gewissen Druck ein Maximum erreichen und bei weiterer Drucksteigerung wieder sinken. Bei Naphtylamin hat sich wegen der Kleinheit von a und der Grösse von b diese Consequenz bei erreichbaren Drucken realisiren lassen, wie die folgende Tabelle lehrt:

p	T		p	T	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
1	49.75	49.75	143	50.012	50.033
62	50.487	50.404	166	49.834	49.752
81	50.543	50.451	173	49.646	49.629
93	50.329	50.443			

Auf Grund der THOMSON'schen Formel muss also Naphtylamin bei gewöhnlichen Drucken unter Volumzunahme schmelzen, bei Drucken um 80 Atm. ohne Volumänderung und bei noch höheren unter Volumverminderung, wo es demnach zu den pag. 612 aufgeführten Körpern, wie Wasser, gehört.

Das Phänomen der Regelation des Eises beruht auf dem Umstand, dass Eis durch Erhöhung des Druckes flüssig wird und beim Vermindern desselben wieder erstarrt. Es wird in einfachster Weise demonstriert, indem man ein Stück Eis mit einer Drahtschlinge umgiebt, die durch ein Gewicht beschwert ist. Der so von dem Draht ausgeübte Druck schmilzt das unter ihm befindliche Eis, welches als Wasser dem Draht den Durchtritt gestattet und über denselben tretend vom Druck befreit wieder friert, so dass schliesslich der Draht das Eisstück durchgeschnitten hat, dies jedoch oberhalb des Drahts wieder zusammengefroren ist.

Durch Pressen in starre Formen kann man analog Eisstücken jede beliebige Gestalt ertheilen.

Das leichte Gleiten der Schlittschuhe ist ebenfalls der Schmelzung des Eises durch den Druck beizumessen.

Die Gletscherbildung in den Bergen und des Inlandeises in den Polarländern erklärt sich analog so, dass von den sich aufhäufenden Schneemassen allmählich

¹⁾ DAMIEN, Compt. rend. 112, pag. 785. 1891.

durch den Druck der oberen Schneeschichten Schmelzung erfolgt. Das Schmelzwasser bedingt dann erstens das »Fliesen« der Gletscher und zweitens das Kompaktwerden der Schneemassen (Verwandlung in »Eis«), indem es zu Stellen niederen Druckes empordringt und dort wieder fest wird.

Einen historisch interessanten qualitativen Nachweis für die Verflüssigung des Eises unter genügend hohen Drucken selbst bei Temperaturen von ca. -20° hat MOUSSON¹⁾ erbracht. Er verschloss die Bohrung eines prismatischen Stahlstückes auf einer Seite mit einer Schraube, füllte die Bohrung mit ausgekochtem Wasser und senkte in dieses einen Kupferstift, der auf die als Boden dienende Verschlussraube berabsank und während einer kalten Nacht in das untere Ende des massiven Eiscylinders einfro, zu dem das Wasser erstarrte. Nun wurde das obere Ende des in einer Kältemischung von etwa -20° befindlichen Stahlcylinders durch eine Ueberwurfschraube verschlossen, durch die ein Stahlstempel mittelst Schraube in das Innere des Cylinders eingepresst wurde und so einen Druck von etwa 13000 Atm. nach MOUSSON's Schätzung hervorbrachte.

Das Einpressen des Stahlstempels geschah nun in umgekehrter Lage des Apparats, so dass bei einer Verflüssigung des Eises der oben eingefrorene Kupferstift auf den Druckstempel herabsinken musste. In der That trat beim Oeffnen der Druckschraube, während der Apparat noch umgekehrt in der Kältemischung sich befand, zuerst der Kupferstift und dann ein Eiscylinder hervor.

Physikalische Gemische.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen einfachen Körpern, deren Bestandtheile durch chemische Kräfte verbunden sind, stehen die physikalischen und die mechanischen Gemische. Jene sind auf physikalischem Wege von einander trennbar, diese einfach mechanisch ohne Aufwand von Energie. In mechanischen Gemischen bestehen danach die Componenten völlig unabhängig von einander und jede von ihnen verhält sich in Betreff ihres Schmelzpunkts genau wie bei Abwesenheit der anderen. In den physikalischen Gemischen dagegen findet eine gegenseitige Beeinflussung der Componenten statt, die naturgemäss eine Function der Mengenverhältnisse ist. Ein einheitlicher Körper ist dann der Specialfall, dass in einem physikalischen Gemisch eine Componente, in unendlicher Menge gegenüber den anderen zugegen ist.

In Betreff des Schmelzens und Erstarrens physikalischer Gemische (Lösungen, Legirungen, Amalgame) ist der theoretisch, wie experimentell völlig durchgearbeitete Fall der, dass die eine Componente im grossen Ueberschuss vorhanden ist und sich beim Erstarren allein ausscheidet²⁾; es sind dies die sogen. verdünnten Lösungen.

Kühlt man eine verdünnte Lösung ab, so beginnt bei einer gewissen Temperatur, der Gefriertemperatur, festes Lösungsmittel sich auszuschcheiden, oder, um dem Phänomen der Unterkühlung Rechnung zu tragen, bei einer bestimmten Temperatur wird die Lösung mit einem dazu gebrachten Stück Eis (= festes Lösungsmittel) im Gleichgewicht sein, derart, dass sich dieses weder vergrössert noch verkleinert. Die Lösung ist bei dieser (Gefrier-) Temperatur mit Eis ge-

¹⁾ MOUSSON, POGG. Ann., pag. 105. 1858.

²⁾ Dass sich aus Lösungen in der That das reine feste Lösungsmittel allein ausscheidet, ist experimentell von RÜDORFF durch Analyse des aus wässrigen Salzlösungen ausgefrorenen Eises, von FRITZSCHE durch die Farblosigkeit des aus gefärbten Lösungen ausfrierenden Eises nachgewiesen worden, und wird vor allem durch die allgemeine Anwendbarkeit der weiterhin unter dieser Voraussetzung abgeleiteten Gesetze erhärtet.

sättigt; bei tieferer Temperatur würde sie unterkühlt, gleichsam übersättigt an Eis sein, denn das Zubringen von Eis würde die Ausscheidung von weiterem Lösungsmittel als Eis veranlassen. Bei höherer Temperatur würde sich soviel zugebrachtes Eis lösen, bis die Lösung bei dieser Temperatur an Eis gesättigt wäre, d. h. sie würde sich durch Schmelzen zugebrachten Eises so weit verdünnen, bis diese Temperatur zur Gefriertemperatur würde.

Die Gefriertemperatur einer Lösung liegt nun stets tiefer als die des Lösungsmittels in reinem Zustande, und zwar ist diese Temperaturdifferenz, die Gefrierpunktserniedrigung, proportional der Menge des gelösten Stoffes, wie BLAGDEN¹⁾ bereits erkannte und RÜDORFF²⁾ nochmals entdeckte. Aus den Zahlen des letzteren stammen die folgenden Beispiele. M ist die Gewichtsmenge Salz auf 100 gr Wasser, t die Depression des Gefrierpunkts:

KCl			NaNO ₃			K ₂ CO ₃		
M	t	t/M	M	t	t/M	M	t	t/M
1	0·45°	0·450	1	0·4°	0·400	1·41	0·45°	0·319°
2	0·9°	0·450	2	0·75°	0·375	3·06	0·95°	0·310°
4	1·8°	0·450	4	1·5°	0·391	5·29	1·7°	0·321°
6	2·65°	0·442	6	2·35°	0·362	7·715	2·45°	0·318°
8	3·55°	0·443	8	2·9°	0·360	12·20	3·9°	0·319°
10	4·4°	0·440	10	3·6°	0·363	14·86	4·7°	0·316°
12	5·35°	0·446	12	4·35°	0·350			
			14	4·9°	0·355			
			16	5·65°	0·353			

Die Constanz des Quotienten t/M ist ein Maass für die Proportionalität von t und M . Bei manchen Salzen fand sich eine Zunahme des fraglichen Quotienten; wenn jedoch das Salz als verbunden mit Wasser in Rechnung gesetzt wird, ergab sich wiederum Constanz. Als Beispiel folge:

CaCl ₂			CaCl ₂ + 6H ₂ O		
M	t	t/M	M	t	t/M
1	0·4°	0·400	1·99	0·4°	0·201
2	0·9°	0·450	4·02	0·9°	0·223
4	1·85°	0·462	8·21	1·85°	0·225
6	2·85°	0·476	12·57	2·85°	0·226
8	3·9°	0·487	17·20	3·9°	0·226
10	4·9°	0·490	21·80	4·9°	0·224
14	7·4°	0·528	31·89	7·4°	0·232
18	10·0°	0·555	43·05	10·0°	0·231

Weiterhin wies DE COPPET nach, dass die RÜDORFF'schen Beobachtungen betreffend die Hydratisirung von Salzen nicht einwurfsfrei seien, indem namentlich der Gang der Gefrierpunkte nicht auf eine sprungweise Aenderung des Hydratisirungsgrades schliessen lasse, wie RÜDORFF z. B. bei Chlornatrium zu finden glaubte, welches von 0 bis — 9° als NaCl, bei tieferen Temperaturen als NaCl + 2H₂O gelöst sein sollte.

Das wichtigste Ergebniss von DE COPPET's Arbeiten war jedoch die Erkenntniss, dass die Gefrierpunktserniedrigungen äquimolekularer Mengen analoger

¹⁾ BLAGDEN, Phil. Trans. 78, pag. 277. 1788.

²⁾ RÜDORFF, Pogg. Ann. 114, pag. 63. 1861; 116, pag. 55. 1862; 145, pag. 599. 1871.

Salze nahezu gleiche sind. Einige seiner Zahlen folgen und bedeuten die von einer Gramm-Molekel des Salzes auf 100 *gr* Wasser hervorgebrachte (»molekulare«) Gefrierpunktserniedrigung:

KCl	33·6	BaCl ₂ , 15 aq	43·4
KBr	34·8	SrCl ₂ , 15 aq	41·6
KJ	35·2	CaCl ₂ , 15 aq	43·2
NH ₄ Cl	34·8	CuCl ₂ , 15 aq	44·5
		MnCl ₂ , 15 aq	47·2
KNO ₃	27·0		
NaNO ₃	26·4	FeSO ₄ , 7 aq	15·3
		ZnSO ₄ , 7 aq	15·8
		MgSO ₄ , 7 aq	18·0
		CuSO ₄ , 5 aq	17·5

RAOULT¹⁾ erweiterte die Forschung dahin, dass er die durch organische Stoffe hervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigungen studirte und als Lösungsmittel ausser Wasser noch eine Anzahl weiterer verwandte. Er konnte DE COPPET's Resultat dahin verallgemeinern, dass für jedes einzelne Lösungsmittel die molekulare Erniedrigung der verschiedensten gelösten Stoffe nahe constant sei. Die Werthe dieser Constanten für 1 Grammmolekel gelöst in 100 *gr* Lösungsmittel sind für

Wasser	37° resp. 18·5°	Benzol	49°
Ameisensäure . . .	28°	Nitrobenzol	70·5°
Essigsäure	39°	Aethylenbromid . .	117°

Aus diesen Zahlen glaubte RAOULT weiter schliessen zu dürfen, da sie dem Molekulargewicht der Lösungsmittel etwa umgekehrt proportional sind, dass »eine Molekel irgend eines zusammengesetzten Stoffes, in 100 Molekeln einer Flüssigkeit gelöst, deren Erstarrungspunkt um eine nahezu constante Grösse, 0°62 C., erniedrigt«. Man müsste jedoch dazu das Molekulargewicht des Wassers 3 resp. 1½-fach so gross, wie üblich, annehmen.

Durch spätere Untersuchungen an einer grösseren Zahl Lösungsmittel, wie durch die Erkenntniss der theoretischen Grundlagen dieser empirischen Gesetzmässigkeiten ist diese letzte Folgerung RAOULT's²⁾ als nicht zutreffend erwiesen worden.

Für die Constanz der Molekularniedrigung verschiedener gelöster Stoffe in einem Lösungsmittel folgen einige von RAOULT's Daten, die über 200 Substanzen umfassen. Zur Beurtheilung der Grösse der Schwankungen um die Constanz sind die Extreme der Abweichungen unter den folgenden Zahlen mit aufgeführt.

Lösungen in Wasser.

Methylalkohol . . .	17·3	Ameisensäure . . .	19·3
Glycerin	17·1	Oxalsäure	22·9
Rohrzucker	18·5	Weinsäure	19·5
Phenol	15·5	Aether	16·6
Chloralhydrat . . .	18·9	Anilin	15·3
Arsensäure	42·6	Salpetersäure . . .	35·8
Phosphorsäure . . .	42·9	Chlornatrium . . .	35·1
Kali	35·3	Chlör ammonium . .	34·8
Cyankalium	32·2	Chlorkalium	33·6

¹⁾ DE COPPET, Ann. chim. phys. (4) 23, pag. 366. 1871; 25, pag. 502. 1872; 26, pag. 98. 1872.

²⁾ RAOULT, Compt. rend. 94, pag. 1517; 95, pag. 188 u. 1030. 1882; Ann. chim. phys. (5) 28, pag. 137. (1883); ibid. (6) 2, pag. 66. (1884).

Lösungen in Ameisensäure.

Benzol	29·4	Aceton	27·8
Chloroform	26·5	Kaliumformiat . . .	28·9
Aether	28·2	Arsenchlorür	26·6

Lösungen in Essigsäure.

Benzoësäure	43·0	Tetrachlormethan . .	38·9
Wasser	33·0	Jodmethyl	38·8
Nitrobenzol	41·0	Naphtalin	39·2
Methylalkohol . . .	35·7	Methylsalicylat . . .	39·1
Pikrinsäure	39·8	Senföl	38·2

Lösungen in Benzol.

Narcotin	52·1	Schwefelkohlenstoff .	49·7
Anilin	46·3	Aethylenchlorid . . .	48·6
Aldehyd	48·7	Aether	49·7
Chloral	50·3	Aethylformiat	49·3
Naphtalin	50·0	Essigsäurechlorid . .	47·0

Lösungen in Nitrobenzol.

Aether	67·4	Zinnchlorür	71·4
Naphtalin	73·6	Aceton	69·2
Schwefelkohlenstoff	70·2	Benzaldehyd	70·3
Benzol	70·6	Terpentinöl	69·8

Lösungen in Aethylenbromid.

Schwefelkohlenstoff	117	Chloroform	118
Benzol	119	Arsenchlorür	118

Bei einer Anzahl Stoffe, namentlich in Benzol-, Nitrobenzol- und Aethylenbromid-Lösung ergaben sich die Gefrierpunktserniedrigungen nur etwa halb so gross als nach ihrem üblichen Molekulargewicht der Fall sein sollte. Die Erscheinung erklärt sich in der Annahme von Doppelmolekeln für dieselben und wird in einigen Fällen dadurch erhärtet, dass dieselben Stoffe auch in Folge ihrer Dampfdichte als polymerisirt anzusprechen sind.

Ausnahmen im entgegengesetzten Sinne bilden die wässrigen Lösungen der Elektrolyte, also die Salze, Säuren und Basen, die durchweg bedeutend zu grosse Depressionen liefern. Diese Körper sind nach der 1887 von ARRHENIUS¹⁾ aufgestellten und seitdem in vielseitigster Weise bestätigten²⁾ Dissociationstheorie bei bestimmter Concentration als bis zu einem bestimmten Teil in ihre Ionen zerfallen anzusehen, d. h. in diejenigen Bestandteile ihrer Molekeln, die nach HITTORF³⁾ unabhängig von einander den Transport der Elektrizität durch die Elektrolyten vermitteln.

Die theoretische Deutung dieser empirisch gefundenen Gesetzmässigkeiten enthält die VAN T' HOFF'sche Theorie der Lösungen. Nach dieser gehorchen alle Stoffe in verdünnten Lösungen den Gasgesetzen (VON BOYLE, GAY-LUSSAC und AVOGADRO), wenn man an Stelle des Gasdrucks den osmotischen Druck π (s. Artikel »Osmotischer Druck«) setzt.

¹⁾ ARRHENIUS, Zeitschr. phys. Chem. 9, pag. 631. 1887.

²⁾ ARRHENIUS, *ibid.*, 2, pag. 491. 1888.

³⁾ s. Artikel »Electrolyse«.

Denke man sich nun eine grosse Menge einer Lösung, die auf je n gelöste Molekeln N des Lösungsmittels erhält, bei der Gefriertemperatur T des reinen Lösungsmittels, so kann man folgenden umkehrbaren Kreisprocess betrachten.

1) Die Lösung wird von T auf ihre Gefriertemperatur $T - \Delta$ abgekühlt.
 2) Bei der Temperatur $T - \Delta$ wird aus ihr so viel Lösungsmittel ausgefroren, wie auf ein Molekel gelösten Stoffes kommt, also $\frac{N}{n}$ Molekeln; die dabei freiwerdende Wärmemenge ist also $\frac{N}{n} \lambda$, wenn λ die molekulare Schmelzwärme des Lösungsmittels bezeichnet.

3) Eis und festes Lösungsmittel wird getrennt und so auf T erwärmt.

4) Bei T wird das Lösungsmittleis geschmolzen, wobei wiederum die Wärmemenge $\frac{N}{n} \lambda$ gebunden wird.

5) Die $\frac{N}{n}$ Molekeln des nunmehr flüssigen Lösungsmittels lässt man durch eine halbdurchlässige Wand (die nur für das Lösungsmittel, nicht für den gelösten Stoff durchdringlich ist) der übrigen Lösung wieder hinzu diffundiren. Dabei leistet der osmotische Druck π der Lösung Arbeit über das Volumen v der $\frac{N}{n}$ flüssigen Lösungsmittelmolekeln, also πv .

Nun verhält sich nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die bei einem umkehrbaren Kreisprocess gewinnbare Arbeit zur gesammten beteiligten Wärmemenge, wie der Temperaturunterschied zur absoluten Temperatur des Vorganges, also hier die Arbeit πv zur Gesamtwärme $\frac{N}{n} \lambda$, wie Δ zu T .

$$\frac{\pi v}{\frac{N}{n} \lambda} = \frac{\Delta}{T}; \text{ also } \Delta = \frac{n}{N} \frac{T \pi v}{\lambda}.$$

Da nach den Gasgesetzen $\pi v = RT$, wo $R = 2$ cal, wenn v das Volum einer Grammmolekel des gelösten Stoffes in der Lösung bedeutet, also mit dem Volum v der $\frac{N}{n}$ Lösungsmittelmolekeln für den vorausgesetzten Fall sehr verdünnter Lösung identisch ist, so wird die Gefrierpunkterniedrigung

$$\Delta = \frac{n}{N} \cdot \frac{2 T^2}{\lambda};$$

und für 1 Molekel des Stoffes auf 100 gr des Lösungsmittels $= \frac{100}{M}$ Molekeln (M = Molekulargewicht des Lösungsmittels)

$$\Delta = \frac{M}{100} \cdot \frac{2 T^2}{ML} = \frac{0.02 T^2}{L},$$

wenn $\lambda = LM$, also L die Schmelzwärme für 1 gr Lösungsmittel bedeutet. Die Brauchbarkeit der Formeln zur Molekulargewichtsbestimmung durch Vergleich der durch eine bestimmte Menge gelösten Stoffes hervorgebrachten Depression mit der Molekulardepression Δ leuchtet unmittelbar ein.

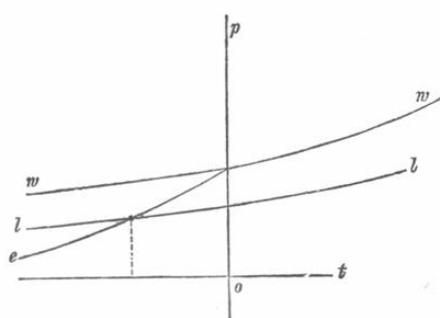
Inwieweit die Erfahrung diese Formeln VAN T'HOFF's bestätigt, zeigt folgende Tabelle, welche für die als Lösungsmittel betrachteten Substanzen einerseits die molekulare Gefrierpunkterniedrigung Δ bringt, wie sie bei Zusatz von einer Molekel gelösten Stoffes zu 100 gr des Lösungsmittels beobachtet, andererseits wie sie nach obiger Formel aus der absoluten Schmelztemperatur T und

der beobachteten Schmelzwärme L_{beob} berechnet ist; endlich zum Vergleich mit letzterer die aus Δ berechnete L_{ber} .

	Δ	$\frac{0.02 T^2}{L}$	$T - 273^\circ$	L beob.	L ber.
Wasser	18.5	18.5	0°	80	80
Stickstoffdioxid	41	43—37	-10°	32—37	34
Ameisensäure	27.7	28.4	8.5°	55.6	57.2
Essigsäure	39	38.8	16.6°	43.2	43.1
Laurinsäure	44	45.2	43.4°	43.7	44.9
Aethylenbromid	118	119	7.9°	13	13.4
Benzol	49	51	5.4°	30	31.6
Diphenyl	82	84	70.2°	28.5	29.4
Naphtalin	71	69.4	80°	35.5	35.7
Phenol	74	76	39°	25	26.1
Thymol	83	85	48.2°	27.5	27.9
Urethan	50	50	48.7°	40.8	41
Azobenzol	82	83	69.1°	29.2	29.4
Nitrobenzol	70.7	69.5	5.3°	22.3	21.8
p-Toluidin	52	49	42.5°	39	38.6
Diphenylamin	88	98.6	50.2°	21.3	24.4
Naphtylamin	78	102.5	47.1°	19.7	26.4

Die zu Grunde liegenden Bestimmungen von Δ , L (und T) stammen von RAOULT, BECKMANN¹⁾, EYKMAN²⁾, RAMSAY³⁾ und BATTELLI. Letzterer hat L für Diphenylamin und Naphtylamin an offenbar unreinen Präparaten bestimmt, da die Schmelzpunkte der reinen Körper je ca. 4° höher liegen; daher rührt wohl auch die Discrepanz von Δ und $\frac{0.02 T^2}{L}$.

Die Grösse der Gefrierpunktserniedrigung steht mit der der Dampfdruckverminderung (s. Art. »Dämpfe«) in ursächlichem Zusammenhang, wie GULDBERG⁴⁾



(Ph. 583.)

nachgewiesen hat. Bei der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung muss nämlich der Dampfdruck des Lösungsmittels über der Flüssigkeit gleich dem über dem festen Lösungsmittel sein, da beide bei dieser Temperatur im Gleichgewicht mit einander sind. Seien die Abscissen eines Koordinatensystems Temperaturen, die Ordinaten Dampfdrucke und demnach mm die Druckcurve des reinen Lösungsmittels, ll die der Lösung, e die des festen Lösungsmittels, die wie KIRCHHOFF gezeigt hat, beim Gefrierpunkt

mit einem Knick an die des flüssigen sich anschliesst, so ist der Punkt gleichen Dampfdruckes für Eis und Lösung der Schnittpunkt von e und l und der Gefrierpunkt die Abscisse dieses Punktes.

¹⁾ BECKMANN, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 715.

²⁾ EYKMAN, ibid. 3, pag. 113 u. 203; 4, pag. 497.

³⁾ RAMSAY, ibid. 5, pag. 222.

⁴⁾ GULDBERG, Compt. rend. 70, pag. 1349. 1870.

Nach der mechanischen Wärmetheorie besteht zwischen der Verdampfungswärme S_1 einer Flüssigkeit, ihrem Dampfdruck P und dem spezifischen Volumen v ihres Dampfes nach CLAPEYRON-CLAUSIUS die Gleichung

$$\frac{S_1}{T} = \frac{dP}{dT} v \quad \text{oder} \quad \frac{S_1}{T} = \frac{dP}{dT} \cdot \frac{RT}{P} \quad \text{oder} \quad \frac{S_1}{RT^2} = \frac{d \ln P}{dT},$$

wenn v aus der Gasgleichung ersetzt wird.

Analog gilt für einen festen Körper (Lösungsmittel) zwischen seiner Verdampfungswärme S_2 und seinem Dampfdruck die Beziehung

$$\frac{S_2}{RT^2} = \frac{d \ln p}{dT}.$$

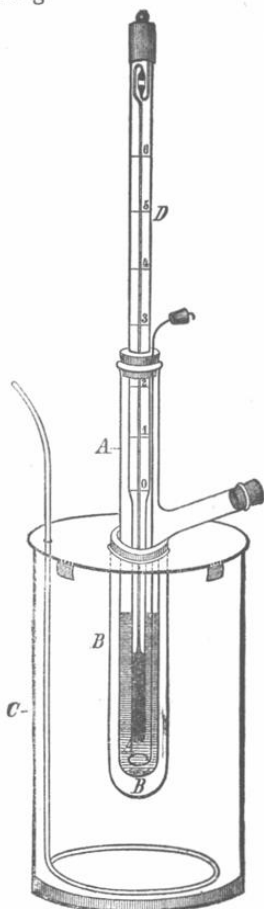
Nun ist die Differenz $S_2 - S_1$ der Verdampfungswärmen von festem und flüssigem Lösungsmittel gleich der Schmelzwärme L , man erhält also durch Subtraction obiger Gleichungen:

$$\frac{S_2 - S_1}{RT^2} = \frac{L}{RT^2} = \frac{d \ln \frac{p}{P}}{dT}$$

oder, da $\frac{L}{RT^2}$ als reciproker Werth der molekularen Gefrierpunktsdepression constant ist, so muss dT proportional $d \ln \frac{p}{P}$ sein, oder da die Gefrierpunktserniedrigung der Concentration des gelösten Stoffes proportional ist, so ist es auch $\ln \frac{p}{P}$, worin p , der Dampfdruck des Lösungsmittels, nach obiger Figur gleichzeitig der Dampfdruck der Lösung ist. Entwickelt man $\ln \frac{p}{P} = \ln \left(1 - \frac{P-p}{P} \right)$ in eine Reihe und vernachlässigt die höheren Glieder, so kann man $\ln \frac{p}{P}$ ersetzen durch $\frac{P-p}{P}$, die »relative Dampfdruckerniedrigung«, die nach dem BABO-WÜLLNER'schen Gesetze ebenfalls der Concentration proportional ist.

Zur Messung von Gefrierpunktserniedrigungen mit einer Genauigkeit von ca. $\frac{1}{100}^\circ$ dient der nebenstehend abgebildete BECKMANN'sche Apparat.

In dem mit einem seitlichen Stutzen versehenen weiten Probirrohr A wird durch einen Korken das Thermometer D befestigt. Zur Abkühlung der zu untersuchenden Flüssigkeit auf den Gefrierpunkt wird A in den Luftmantel B eingesetzt, der sich in dem mit der Kältemischung gefüllten Gefäß C befindet. Die in A sich abkühlende Flüssigkeit wird durch einen Rührer in steter Bewegung gehalten. Durch den Stutzen kann man der Flüssigkeit gewogene Mengen zu lösender Substanz hinzufügen. Die Capillare des Thermometers endigt in ein abwärts gebogenes, z. Thl. mit Quecksilber gefülltes Reservoir, dessen Inhalt man zu grösserem oder kleinerem Theile mit dem Quecksilber der Thermometerkugel und -capillare in Communication setzen kann, um dadurch das nur etwa 6° (in $\frac{1}{100}^\circ$ getheilt) umfassende Thermometer für verschiedene Temperaturen einstellen zu können.



(Ph. 584.)

Dass die für Lösungen gültigen Gefrierpunktsgesetze auch für die Metalllegierungen zutreffen, ist zunächst qualitativ darin bestätigt zu sehen, dass die Metalle durch Zusatz anderer ihren Schmelzpunkt erniedrigen. Die Anwendung der Blei-Zinnlegierungen als Löthmaterial beruht darauf. Bekannt sind ferner folgende Legierungen:

nach	NEWTON	ROSE	LICHTENBERG	WOOD
Wismut	8	2	5	4 Gew.-Theile
Blei	5	1	3	2 „ „
Zinn	3	1	2	1 „ „
Cadmium	—	—	—	1 „ „
Schmelzpunkt . . .	94.5°	93.75°	91.6°	60.5°

Eine Legierung von 8 Thln. Kalium und 5 Thln. Natrium ist oberhalb +6° eine dem Quecksilber gleichende Flüssigkeit, während Kalium bei 62.1° und Natrium bei 97.6° schmilzt. Ebenfalls hierher gehört, dass Stahl, also Eisen, welches Kohlenstoff gelöst enthält, niedriger schmilzt als reines Eisen. Das RAOULT-VAN T'HOFF'sche Gesetz hat TAMMANN¹⁾, für Amalgame, also das Lösungsmittel Quecksilber, HEYCOCK und NEVILLE²⁾ für Natrium- und Zinnlösungen nachgewiesen, wenigstens insoweit verschiedene Metalle annähernd gleiche Molekularerniedrigung geben. Die Uebereinstimmung dieser mit dem nach VAN T'HOFF zu berechnenden theoretischen Werth, wie er sich aus Schmelztemperatur und Schmelzwärme ergibt, ist für Hg genügend, für Na gut, wenn man die gelösten Metallmolekeln als aus 4 At. bestehend annimmt, für Sn nur ungefähr, wie folgende Tabelle lehrt:

$$\text{Quecksilberlösungen } \frac{0.02 T^2}{L} = 388.$$

	Δ
Kalium	560—312
Natrium	460—385
Thallium	460—320
Zink	436—336

$$\text{Natriumlösungen } \frac{0.02 T^2}{L} = 360$$

	Δ
Gold	112—103
Thallium	109— 98
Quecksilber	104—101
Cadmium	90— 73
Kalium	89— 77
Indium	87— 77

$$\text{Zinnlösungen } \frac{0.02 T^2}{L} = 408$$

	Δ
Nickel	347
Silber	346
Gold	346
Kupfer	343
Thallium	337
Natrium	335
Palladium	328
Magnesium	326

	Δ
Blei	326
Zinn	311
Cadmium	287
Quecksilber	282
Wismuth	283
Calcium	283
Indium	219
Aluminium	148

Die Δ -Werthe der Tabelle beziehen sich sämmtlich auf 1 Atomgewicht h (in Gramm) gelöst in 100 Gramm des lösenden Metalls; die annähernde Uebereinstimmung mit der Molekular-Erniedrigung $\frac{0.02 T^2}{L}$ bei Hg- und Sn-Lösungen

¹⁾ TAMMANN, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, pag. 441. 1889.

²⁾ HEYCOCK u. NEVILLE, Journ. Chem. Soc. 1889, pag. 666; 1890, pag. 376.

deutet demnach darauf, dass bei den Metallen im Allgemeinen die Molekel nur ein Atom enthält; die geringeren Depressionen für Jn und Al in Sn-Lösung lassen für diese beiden Metalle die Neigung zur Bildung von komplexen Molekeln (Jn_2 und Al_3) erkennen. In Natriumlösung müssten die Metallmolekeln vieratomig sein, wenn die dem theoretischen Werthe $\frac{0.02 T^2}{L}$ zu Grunde liegende Schmelzwärme L des Natriums richtig ist (von TAMMANN zu 7.6 cal »vorläufig« bestimmt). Für grössere Concentrationen der gelösten Stoffe verlieren die obigen einfachen Gesetze der Gefrierpunkterniedrigungen ihre strenge Gültigkeit, die Abweichungen wachsen mit der Concentration und scheinen sich analog der VAN DER WAALS'schen Theorie verdichteter Gase behandeln zu lassen¹⁾, doch sind die Verhältnisse noch nicht ausgiebig klargelegt.

Im Allgemeinen ergibt die Theorie also für das Erstarren von Gemischen, dass der Erstarrungspunkt jedes Körpers durch Auflösen irgend eines anderen erniedrigt wird. Als Lösungsmittel gilt somit derjenige Bestandtheil des Gemisches, der sich in fester Form abscheidet.

Denkt man sich nun verschiedene Gemische zweier Körper von variirender Zusammensetzung, so ist zunächst klar, dass einem dieser Gemische ein niedrigster Gefrierpunkt zukommt, welcher jedenfalls auch niedriger liegen muss, als derjenige der niedriger erstarrenden Componente; denn dieser wird ja durch Zusatz der anderen und zwar in erster Annäherung proportional ihrer Menge (BLAGDEN) noch herabgedrückt.

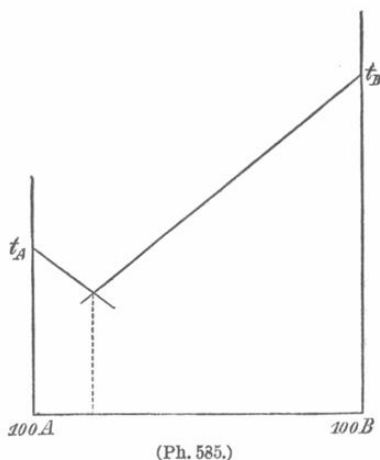
Man kann sich diesem Punkte von zwei Seiten nähern; einerseits indem man dem Körper A successive wachsende Menge des Körpers B zusetzt: die so niedrigste erreichbare Temperatur ist die Gefriertemperatur der gesättigten Lösung von B in A , d. h. diejenige, bei der sowohl der gelöste Körper B in fester Form, wie die feste Phase des Lösungsmittels A mit der Lösung im Gleichgewicht steht. Dieser Punkt ist aber andererseits identisch mit dem von B aus durch Zusatz von A erreichbaren, da er durch dieselbe Gleichgewichtsbedingung charakterisirt ist.

Man kann diese Temperatur ermitteln (in erster Annäherung, da das VAN T'HOFF'sche Gesetz nur für verdünnte Lösungen streng gilt), durch Anwendung der Formel (pag. 623)

$$\Delta = \frac{n}{N} \frac{2 T^2}{\lambda},$$

indem man ein Coordinatensystem benutzt, dessen Ordinaten Temperaturen, die Abscissen

Molekularprocente darstellen. Die gesuchte Minimalgefrieretemperatur dieses ausgezeichneten Gemisches von A und B findet sich dann annähernd als die Ordinate des Durchschnittspunktes der beiden Geraden, die von den Ordinaten der absoluten Schmelzpunkte t_A und t_B der reinen Körper aus unter Neigungswinkeln (gegen die Abscisse) ausgehen, deren resp. Tangenten $\frac{0.02 t_A^2}{\lambda_A}$ und $\frac{0.02 t_B^2}{\lambda_B}$ sind. Die Abscisse desselben Punktes ergibt die Zusammensetzung dieses Ge-



¹⁾ Vergl. BREDIG, Zeitschr. phys. Chem. 4, pag. 444. — NOYES, ib. 5, pag. 53. — EWAN, ib. 14, pag. 409. — ABEGB, ib. 15, pag. 209.

misches, das bei ungleichen Schmelzpunkten der Componenten im Allgemeinen reicher an der niedriger schmelzenden sein wird, etwa gleiche Werthe der Molekularniedrigung vorausgesetzt. Solche Gemische heissen mit GUTHRIE¹⁾, der sie zuerst untersuchte, »eutektische«. Er stellte sie so her, dass er ein Gemisch beliebiger Zusammensetzung erstarren liess und den festen Antheil so lange beseitigte, bis der flüssige Rest bei constanter Temperatur erstarrte. Einen Specialfall solcher eutektischen Gemische bilden die schon früher von demselben Forscher behandelten²⁾ »Kryohydrate«, d. h. die wässrigen Salzlösungen derjenigen Concentration, die bei constanter Temperatur als ganzes gefrieren, also bei dieser Gefrieretemperatur an Salz gesättigt sind, sodass sie bei Wärmeentziehung Eis und gleichzeitig Salz ausscheiden müssen. Da diese Gefrieremperaturen die niedrigsten sind, die man mit Eis und dem betreffenden Salz erzielen kann, so haben sie als Kältemischungen besonderes Interesse.

Die Theorie der Kältemischungen ergibt sich aus folgenden Betrachtungen: Bringt man festes Salz und schmelzendes Eis bei 0° in Berührung, so bildet sich zunächst mit dem Schmelzwasser eine an Salz gesättigte Salzlösung; mit dieser ist nun das Eis nicht mehr im Gleichgewicht, da ja ihr Gefrierpunkt tiefer als der des Wassers liegt. Es wird sich also das Eis in der Salzlösung auflösen (verflüssigen, schmelzen). Da nun hierzu pro Gramm Eis 80 cal., also eine sehr grosse Wärmemenge verbraucht wird, so wird die Temperatur so lange sinken, bis eben kein Eis mehr sich auflöst. Ist dafür gesorgt, dass während des Eisschmelzens so viel festes Salz zugegen ist, dass das Schmelzwasser stets an Salz gesättigt bleibt, so gelangt man offenbar schliesslich zu dem Punkt, wo die flüssige Phase sowohl mit Salz wie mit Eis im Gleichgewicht steht, und somit auch zu der »kryohydratischen Temperatur«.

Man kann natürlich auch analog wie zu den eutektischen Gemischen nach GUTHRIE zu den Kryohydraten gelangen, indem man aus einer Salzlösung beliebiger Concentration so lange Eis ausfriert und entfernt, bis die sich so an Salz concentrirende Lösung schliesslich an diesem gesättigt ist, so dass bei weiterer Wärmeentziehung sowohl Eis wie Salz ausgeschieden wird.

Die Zusammensetzung und kryohydratische Temperatur einiger Körper ist:

	Procent Salz	kryohydrat. Temperat.		Procent Salz	kryohydrat. Temperat.
Calciumoxyd . . .	0.14	— 0.15°	Bariumchlorid . .	21.8	— 7.5°
Kaliumchlorat . .	2.9	— 0.5°	Rohrzucker . . .	51.4	— 8.5°
Oxalsäure	5.2 (+ 2 aq)	— 0.5°	Kaliumchlorid . .		— 11.4°
Kaliumbichromat .	5.3	— 0.7°	Kaliumbromid . .		— 13°
Natriumsulfat . .	4.6	— 0.7°	Salmiak	19.6	— 15°
Bariumnitrat . . .	5.2	— 0.8°	Ammoniumsulfat .		— 17°
Kaliumsulfat . . .	8.5	— 1.2°	Strontiumchlorid .		— 17°
Kupfersulfat . . .	16.9	— 2°	Natriumnitrat . .		— 17.5°
Natriumcarbonat .	20.1 (+10 aq)	— 2°	Natriumacetat . .	23.3	— 18°
Eisenvitriol . . .	14.5	— 2°	Natriumchlorid . .	26.6	— 23°
Bleinitrat	26.2	— 2.5°	Kaliumjodid . . .		— 23°
Kaliumnitrat . . .	11.2	— 2.7°	Kaliumacetat . . .		ca. — 25°
Strontiumnitrat . .	26.0	— 6°	Natriumjodid . . .		— 30°
Magnesiumsulfat .	21.9	— 6°	Calciumchlorid . .		ca. — 40°
Zinksulfat	30.8	— 7°			

¹⁾ GUTHRIE, Phil. Mag. (5) 17, pag. 462. 1884.

²⁾ GUTHRIE, Phil. Mag. (4) 49, pag. 1. 1875; (5) 1, pag. 49, u. 2, pag. 211. 1876.

Gemische fester Salze verhalten sich in Betreff des Schmelzens ganz analog; charakteristisch ist folgende Beobachtungsreihe von SCHAFFGOTSCH¹⁾ an Gemischen von Kali- und Natronsalpeter, die rein bei resp. 338° und 313° schmelzen: A sind die Gewichtsprocente KNO_3 im Gemisch (also $100 - A$ diejenigen NaNO_3), t sind die Schmelzpunkte:

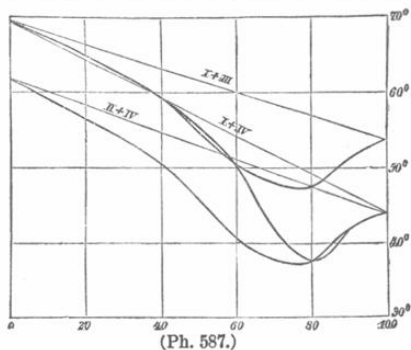
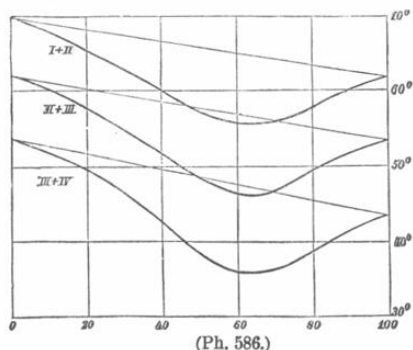
A	0	10	20	30	40	50	54.3	60	70	80	90	100
t	313°	298°	281°	262°	244°	229°	226°	230°	250°	280°	311°	338°

Die eutektische Mischung liegt also bei $A = 54.3$ und 226°.

Eine Reihe weiterer eutektischer Salzgemische und ihre Schmelzpunkte sind nach GUTHRIE:

Kaliumnitrat	96.24%	+	Kaliumchromat	3.76%	295°
„	74.64%	+	Calciumnitrat	25.36%	251°
„	74.19%	+	Strontiumnitrat	25.81%	258°
„	70.47%	+	Bariumnitrat	29.53%	278°
„	53.14%	+	Bleinitrat	46.86%	207°
„	97.64%	+	Kaliumsulfat	2.36%	300°
„	67.10%	+	Natriumnitrat	32.90%	215°
Natriumnitrat	57.16%	+	Bleinitrat	42.84%	268°

Der Gang der Schmelzpunkte von Gemischen zweier Fettsäuren schliesst sich, wie eine Arbeit von HEINTZ²⁾ erweist, ebenfalls eng den theoretisch vorauszusehenden Verhältnissen an, wie die beiden folgenden Curvendiagramme illustriren; es bedeutet darin I Stearinsäure, II Palmitinsäure, III Myristinsäure, IV



Laurostearinsäure. Die Abscissenwerthe sind die Procente der zweitgenannten Säure im Gemisch, die Ordinaten sind die Schmelztemperaturen. Die gerade Linie, welche die Schmelzpunkte der beiden Componenten verbindet, würde den nach der Mischungsregel berechneten Gang der Schmelzpunkte wiedergeben, welcher sonach, wie die Theorie verlangt, nicht realisiert ist.

Dass die Lösungsgesetze auch auf Metalllegierungen Anwendung finden, ist oben an Hg-, Sn- und Na-Legierungen bereits gezeigt worden. Ebenso haben sich auch Legierungen mit niedrigstem Schmelzpunkt, eutektische Legierungen, ergeben. GUTHRIE führt als solche an:

Wismuth	46.1%	Zinn	53.9%	133°
„	55.6%	Blei	44.4%	122.7°
„	59.2%	Cadmium	40.8%	144°
„	92.9%	Zink	7.1%	248°
„	100%			269.2°

¹⁾ SCHAFFGOTSCH, POGG. Ann. 102, pag. 293. 1857.

²⁾ HEINTZ, POGG. Ann. 92, pag. 588. 1854.

Ein Beispiel einer eutektischen Legirung von mehr als zwei Componenten bildet das bei 60° schmelzende WOOD'sche Metall (s. pag. 626). Eine Reihe eutektischer Mischungen (Kryohydrate) von mehreren Salzen und Eis sind von GUTHRIE und MAZOTTO¹⁾ dargestellt worden.

Von RUDBERG²⁾ wurde schon 1830 das Erstarren von Metallgemischen studirt und das Auftreten sogen. »mehrfacher Erstarrungspunkte« beobachtet. Wird nämlich ein geschmolzenes Gemisch, z. B. von Blei und Zinn, erkalten gelassen, so tritt im Allgemeinen folgender Gang der Temperaturabnahme ein: das anfangs rasche Sinken wird von einem bestimmten, von der Zusammensetzung der Legirung abhängigen Punkt plötzlich stark verlangsamt (erster Erstarrungspunkt), es beginnt sich feste Substanz auszuscheiden, deren freiwerdende Schmelzwärme den Temperaturabfall verzögert. Das Erstarren schreitet nun fort, zuerst unter weiterer Abkühlung, dann bei der constanten Temperatur des »zweiten Erstarrungspunktes«, der von der Zusammensetzung der ursprünglichen Legirung unabhängig ist und von RUDBERG für

Blei-Zinn	bei 187°
Zinn-Wismuth	„ 143°
Zinn-Zink	„ 204°
Wismuth-Blei	„ 120°.

gefunden wurde. An der Hand der Fig. 585 (pag. 627) lässt sich dies Verhalten leicht erklären. Der erste (mit den Mengenverhältnissen der Componenten in der Legirung veränderliche) Erstarrungspunkt ist der Gefrierpunkt einer Lösung von Metall in Metall, wobei das zuerst erstarrende als Lösungsmittel zu betrachten ist; welches dies ist, hängt nach pag. 627 von dem Mengenverhältniss ab, ebenso hängt davon der Beginn des Erstarrens ab (nach dem BLADEN'schen Gesetz, pag. 620). Der zweite constante Erstarrungspunkt stellt die »kryohydratische« Temperatur dar, diejenige, bei welcher der noch flüssige Rest durch das Ausscheiden des erstarrenden Metalls soweit an dem andern Metall concentrirt (gesättigt) ist, dass bei weiterer Wärmeentziehung auch dieses sich ausscheidet. Das bei dieser Temperatur noch flüssige und erstarrende Gemisch ist das eutektische, von der ursprünglichen Zusammensetzung der Legirung unabhängige.

Entsprechend mannigfaltigere, aber analog erklärbare Erscheinungen zeigen ternäre Gemische, die nach RUDBERG zwei bewegliche und einen stationären Erstarrungspunkt haben. Auch können Wärmetönungen in Folge der Umwandlung einer festen Modifikation eines Metalles in eine allotrope während des Erstarrens in Gemischen weitere Complicationen bedingen.

Ausser RUDBERG sind namentlich noch die Untersuchungen von E. WIEDEMANN³⁾ an der ROSE'schen, LIPOWITZ'schen und anderen Wismuth-Blei-Legirungen hierher gehörig. Die Anwendung der Lösungsgesetze zur Auffassung dieser Phänomene scheint von TAMMANN⁴⁾ und von OSTWALD⁵⁾ herzurühren.

Analoge Beobachtungen doppelter Erstarrungspunkte an nichtmetallischen Gemischen, nämlich binären aus Naphtalin, Paraffin, Spermaceti, Stearin und Nitronaphtalin sind von PALAZZO und BATELLI⁶⁾ gemacht worden.

¹⁾ MAZOTTO, Rend. d. R. Ist. Lomb. (2) 23. 1890; WIED. Beibl. 15, pag. 323. 1891.

²⁾ RUDBERG, POGG. Ann. 18, pag. 240. 1830.

³⁾ E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 3, pag. 237. 1878; 20, pag. 228. 1883.

⁴⁾ TAMMANN, Zeitschr. phys. Chem. 3, pag. 442.

⁵⁾ OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chemie. 2. Aufl., Bd. I, pag. 1023 ff.

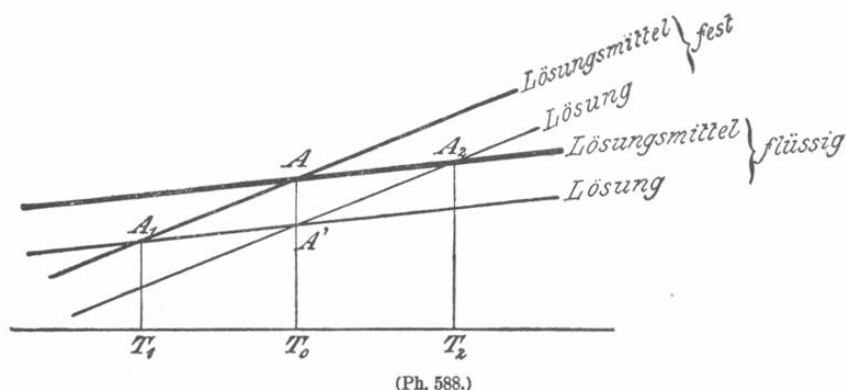
⁶⁾ PALAZZO und BATELLI, Atti Acc. Torino 19. 1884; nach WIED. Beibl. 8, pag. 812.

Die technische Methode des PATTINSON'schen Bleientsilberungsprocesses lässt sich, wie GUTHRIE bemerkt, einfach nach den oben entwickelten Gesichtspunkten erklären. Beim Erstarren eines sehr bleireichen Gemisches von Blei und Silber muss sich nämlich so lange das als Lösungsmittel fungierende Blei rein abscheiden, bis die nachbleibende Flüssigkeit so arm an Blei geworden ist, dass sie in ihrer Zusammensetzung der eutektischen Legirung entspricht.

Es kommt verhältnissmässig selten vor, dass aus einem physikalischen Gemisch (Lösung) bei Abkühlung nicht, wie in den bisher betrachteten Fällen, die als Lösungsmittel zu betrachtende Componente allein in reinem Zustande erstarrt. Solche Fälle sind jedoch auch constatirt worden. Die sich ausscheidende feste Phase stellt dann gewissermaassen ihrerseits ebenfalls ein physikalisches Gemisch, eine sogen. »feste Lösung« vor, welches mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht.

Die Gleichgewichtstemperatur wird natürlich in solchen Fällen von der Concentration des gelösten Stoffes einerseits in der flüssigen, andererseits in der festen Lösung abhängen.

Es ist ersichtlich¹⁾, dass bei gleicher Concentration in beiden Phasen eine Gefrierpunkterniedrigung nicht stattfinden wird; denn dann ist beim Ausfrieren



(Ph. 588.)

der festen Phase keine Arbeit gegen den osmotischen Druck der flüssigen zu leisten, weil ja der osmotische Druck des gelösten Stoffes in der festen Phase gleich dem in der flüssigen verbleibt.

Würde die Concentration des Gelösten in der festen Phase grösser als in der flüssigen sein, so müsste statt einer Gefrierpunkterniedrigung sogar eine Gefrierpunkterhöhung stattfinden und ist die Concentration in der festen Phase zwar kleiner als in der flüssigen, jedoch nicht gleich Null, so wird eine Gefrierpunkterniedrigung im Vergleich zum reinen Lösungsmittel eintreten, jedoch wird diese geringer sein, als die den RAOULT-VAN T'HOFF'schen Gesetzen entsprechende.

Dasselbe geht aus dem obenstehenden Diagramm Fig. 588 (Ordinaten Dampfdrucke, Abscissen Temperaturen) der Dampfdruckcurven für festes und flüssiges Lösungsmittel und Lösung hervor. Da Eis und Lösung nur bei gleichem Dampfdruck im Gleichgewicht nebeneinander existiren können, der Dampfdruck aber sowohl des flüssigen, wie des festen Lösungsmittels durch gelöstes erniedrigt wird, so wird der Punkt gleichen Dampfdrucks, der für das (reine)

¹⁾ Wenn der Dampfdruck fester Körper durch Gelöstes nach denselben Gesetzen wie der flüssiger erniedrigt wird.

Lösungsmittel bei A liegt und zur Temperatur T_0 gehört, für das Gleichgewicht zwischen flüssiger Lösung und festem, reinem Lösungsmittel A_1 werden und zu der niedrigeren Temperatur T_1 gehören (gewöhnlicher Fall). Der Gleichgewichtspunkt für feste Lösung und flüssiges Lösungsmittel ist dagegen A_2 und gehört zu der höheren Temperatur T_2 . Wie der Gleichgewichtspunkt A' veranschaulicht, können schliesslich auch feste und flüssige Lösung bei derselben Temperatur T_0 im Gleichgewicht stehen, wie festes und flüssiges Lösungsmittel. Dass für feste Lösungen dieselben Gesetze wie für flüssige gelten, ist von VAN T'HOFF¹⁾ wahrscheinlich gemacht worden. Beispiele solcher fester, aus flüssigen sich ausscheidenden Lösungen liefern namentlich Lösungen von organischen, in ihrer chemischen Natur sich nahestehenden Körpern, wie Benzol-Thiophen, Phenol-Kresol, Naphtol-Naphtalin u. A.²⁾.

Die bisher behandelten Uebergänge des festen in den flüssigen Aggregatzustand sind sämtlich Folgen von Temperaturänderungen. Es können jedoch solche Uebergänge auch bei constanter Temperatur erfolgen, nämlich durch Vermittlung eines anderen Körpers, gewöhnlich einer Flüssigkeit. Solche Art der Verflüssigung fester Körper nennt man einen »Lösungsvorgang« und die vermittelnde Flüssigkeit »die lösende«, das Produkt heisst »Lösung« und gehört seiner Natur nach zu den oben besprochenen physikalischen Gemischen.

Ob und in wie weit ein solcher Vorgang bei Berührung eines festen Körpers mit einer Flüssigkeit erfolgt, hängt von der Natur beider Stoffe ab, der Löslichkeit des festen Stoffes in der betr. Flüssigkeit.

Die Möglichkeit, dass zwei feste Körper sich ohne Temperaturerhöhung verflüssigen, ist natürlich vor allem an die Bedingung geknüpft, dass das physikalische Gemisch, welches das Resultat dieses Vorgangs werden würde, bei der betrachteten Temperatur flüssig ist, einen tiefer liegenden Gefrierpunkt besitzt. Beispiele eines solchen scheinbar spontanen Ueberganges eines mechanischen in ein physikalisches Gemenge sind in der That beobachtet worden und finden offenbar ihre Erklärung darin, dass ebenso wie gasförmige und flüssige, so auch feste Körper die Fähigkeit besitzen, in einander zu diffundiren. Eine Stütze findet diese Auffassung darin, dass solche Vorgänge bei höherer Temperatur leichter als bei niedriger erfolgen, entsprechend einer Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit. Ist durch genügend fortgeschrittene Diffusion das physikalische Gemisch, wenn auch nur stellenweise, entstanden, so nimmt es den der Temperatur entsprechenden Aggregatzustand an. Begreiflich ist innige Berührung der heterogenen Oberflächen zum Eintritt der Diffusion Vorbedingung.

So gelang es HALLOCK³⁾, aus den pulverisirten Componenten der Wood'schen Legirung (pag. 626) durch schwachen Druck bei 100° die flüssige Legirung zu erhalten, obwohl alle Componenten einzeln erst über 200° schmelzen. Ebenso konnte SPRING⁴⁾ ein Gemisch von Natriumacetat und Kaliumnitrat in wenigen Stunden bei 100° verflüssigen, während der Schmelzpunkt der beiden getrennten Salze oberhalb 300° liegt. Auch das Schmelzen festen Eises und Salzes in Berührung mit einander bei Temperaturen unter 0° gehört hierher.

Der Lösungsvorgang steht in vollkommener Parallele mit der Schmelzung, auch insofern leicht schmelzende Körper im Allgemeinen leicht und in vielen

¹⁾ VAN T'HOFF, Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 322. 1890.

²⁾ Vergl. VAN BIJLERT, Zeitschr. phys. Chem. 8, pag. 343. 1891.

³⁾ HALLOCK, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 378. 1888.

⁴⁾ SPRING, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 536. 1888.

Flüssigkeiten löslich sind. Andererseits besteht ein natürlicher Zusammenhang zwischen Lösung und Verdampfung, da ja der gelöste Stoff in der Lösung sich wie ein Gas verhält. Dem Dampfdruck eines sich verflüchtigenden Körpers entspricht hier genau ein »Lösungsdruck«, der ebenso wie jener für eine gewisse Temperatur constant, für verschiedene Temperaturen mehr oder weniger veränderlich ist. Der Lösungsdruck ist das Bestreben des festen Körpers, in der flüssigen Phase eine maximale Concentration zu erreichen, den Sättigungszustand, in welchem also der feste Stoff mit seiner Lösung im Gleichgewicht ist. Der osmotische Druck des festen Körpers in dieser gesättigten Lösung ist also mit dem Lösungsdruck identisch.

Analog weiter den übersättigten Dämpfen, wie den überkalteten (überschmolzenen) Flüssigkeiten, giebt es übersättigte Lösungen, deren Concentration grösser ist, als dem Gleichgewichtszustande entspricht. Sie wird, wie die Ueberkaltung, durch Hinzubringen der festen Phase aufgehoben oder am Zustandekommen verhindert. Bemerkenswerth ist jedoch, dass dies Aufheben einer Uebersättigung durch die feste Phase hier in manchen Fällen mit grosser Langsamkeit erfolgt, wie bei Weinstein, bei Eisenchlorid ($\text{FeCl}_3 + 6 \text{aq}$)¹⁾ u. a., wo die Erreichung des Gleichgewichts Tage beanspruchen kann.

Wasserhaltige Salze neigen im Allgemeinen mehr zur Uebersättigung, als wasserfrei krystallisirende. Salze, die leicht in grossen Krystallen zu erhalten sind, verdanken diese Eigenschaft wesentlich der besonderen Fähigkeit, übersättigte Lösungen zu bilden, indem sich in einer übersättigten Lösung solcher die feste Phase wesentlich nur da abscheiden wird, wo sich ihr durch einen Krystall Anlass dazu bietet, während an den Gegenden, wo noch kein Krystall sich befindet, die Uebersättigung bestehen bleibt und die Diffusion des Salzes nach den Stellen bewirkt, wo durch Anwesenheit von Krystallen keine Uebersättigung mehr vorhanden ist.

Leicht bilden übersättigte Lösungen Glaubersalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, Alaun, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, Magnesiumsulfat, $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, u. a., sehr schwer z. B. Kaliumnitrat, KNO_3 , und Salmiak, NH_4Cl .

Was die Abhängigkeit der Löslichkeit von der chemischen Natur betrifft, so sind in Bezug auf Elektrolyte allgemeine Regeln nicht vorhanden. Indifferenten, also vor allem organischen Stoffe, lösen sich gewöhnlich in einem Lösungsmittel um so leichter und reichlicher, je näher es ihnen in chemischer Hinsicht steht. Speciell für die Löslichkeit in Wasser scheint einerseits das Vorhandensein von OH-Gruppen, andererseits die Anzahl Kohlenstoffatome in der Molekel bestimmend zu sein. Mit ersterer nimmt sie zu, mit letzterer ab: C_6H_6 , Benzol ist kaum, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$, Phenol etwas, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, Hydrochinon gut, und $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, Pyrogallussäure sehr reichlich löslich, andererseits ist Methyl- und Aethylalkohol, auch noch Propylalkohol in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar; nicht mehr Butylalkohol, doch noch löslich; kaum löslich Amylalkohol; praktisch unlöslich Hexylalkohol, etc.

Der Uebergang fester Körper in den gelösten Zustand ist, wie das Schmelzen, mit Volumänderung verbunden, doch liegen die Verhältnisse hier deshalb complicirter, weil nicht nur der gelöste, sondern auch der lösende Stoff an dieser Volumänderung theilnimmt und bis jetzt die Constatirung des auf jeden von beiden entfallenden Antheils daran nicht gelungen ist. Die gesammte Volum-

¹⁾ ROOZEBOM, Zeitschr. phys. Chem. 10, pag. 479. 1892.

änderung beider zusammen ist auch ferner noch von dem Mengenverhältniss gelöster und lösender Substanz, also von der Concentration des gelösten Stoffes abhängig.

Von KOLHRAUSCH¹⁾ und HALLWACHS sind die wässrigen Lösungen einiger Körper mit grosser Genauigkeit untersucht worden.

Die folgende Tabelle enthält ihre Resultate, nämlich die Volume eines Aequivalent-Gewichts der folgenden Stoffe unter Φ in fester Form (ungelöst), unter $v = \frac{1}{3}, 1, 10, 100, \infty$ ihr Volum in Lösung bei 18° , die das Aequivalent-Gewicht in $\frac{1}{3}, 1$, etc. Litern Wasser gelöst enthält, berechnet unter der formalen Annahme²⁾, dass die Volumänderung beim Lösen lediglich den gelösten Körper betrifft:

	Zucker	Natrium-chlorid	Natrium-carbonat	Magnesi-umsulfat	Zinksulfat	Phosphor-säure	Weinsäure	Essigsäure
$\Phi =$	215	27	21	23	23	52	43	57
$v = \frac{1}{3}$	215.9	19.8	+ 3.8	+ 4.4	+ 3.7	47.7	42.1	51.7
1	211.5	18.0	+ 0.1	+ 1.7	+ 0.9	46.6	41.6	51.3
10	209.8	16.6	— 2.8	— 1.2	— 2.6	44.0	40.8	51.1
100	209.5	16.2	— 3.4	— 2.9	— 4.6	39.8	39.3	50.9
∞	209	16.5	— 3.0	— 6.0	— 9.0	32	33	

Die Volumverschiedenheit in festem und gelöstem Zustand bedingt ihrerseits eine Abhängigkeit der Löslichkeit der Körper vom Druck, insofern dieser das Volum der Lösung beeinflusst. Diese Abhängigkeit, die der des Schmelzpunkts vom Druck völlig entspricht, ist von SORBY³⁾ untersucht worden. Er findet, dass, wenn die Auflösung eines Salzes mit Contraction, wie meistens, verbunden ist, die Löslichkeit durch den Druck wächst; ist dagegen die Ausscheidung aus der Lösung mit Contraction des Salzes verbunden, so wird dieser durch erhöhten Druck Vorschub geleistet, die Löslichkeit nimmt also dann mit zunehmendem Drucke ab.

Aus SORBY's Daten ist folgende Tabelle zusammengestellt:

a bedeutet den Ueberschuss des specifischen Volums des Salzes in fester Form über das in gelöstem Zustande in Procenten des ersteren.

p den Druck in Atmosphären.

Δl die procentische Zunahme der Löslichkeit (ursprünglich gelöstes = 100) bei dem Druck p .

$\frac{\Delta l}{\Delta p}$ die danach zu berechnende Zunahme für eine Atmosphäre.

	a	p	Δl	$\frac{\Delta l}{\Delta p}$
Chlorammonium . .	< 0	164	— 1.045	— 0.00638
Chlornatrium . . .	13.57	97	0.407	0.00419
Kupfersulfat . . .	4.83	60	1.910	0.03183
Ferridcyankalium .	2.51	86	0.288	0.00335
Kaliumsulfat . . .	31.21	63	1.840	0.02914
Ferrocyankalium . .	8.90	66	1.640	0.02845

¹⁾ KOLHRAUSCH u. HALLWACHS, Gött. Nachr. 350—357. 1893; WIED. Ann. 53, pag. 14.

²⁾ Dass diese Annahme der Wirklichkeit nicht entspricht, geht schon aus den negativen Werthen einiger Körper hervor.

³⁾ SORBY, Proc. Roy. Soc. 12, pag. 538. 1863.

Es ist angenommen, aber noch nicht anderweitig geprüft, dass die Zunahme der Löslichkeit der des Drucks proportional sei. Von BRAUN¹⁾ ist mittels eines Kreisprocesses folgende Formel, die strenge Gültigkeit beansprucht, abgeleitet worden:

$$\epsilon = T\eta \frac{\nu\varphi}{\lambda - p\nu\varphi}.$$

ϵ bedeutet die Zunahme der Löslichkeit durch die des Drucks um Eins, η die durch die der Temperatur um Eins, φ ist das Volum der Masseneinheit festen Körpers, $\nu\varphi$ die Volumänderung dieser Masseneinheit beim Uebergang in den Zustand gesättigter Lösung, λ ist die Lösungswärme des festen Körpers (s. w. u.) in der nahezu gesättigten Lösung, wie überhaupt alle Grössen der Gleichung bei gesättigter oder annähernd gesättigter Lösung, und zwar in absolutem Maasse, zu messen sind.

T ist die absolute Temperatur des Experiments, p der Druck, bei dem alle Grössen gemessen sind.

Ist ϵ resp. η positiv, so nimmt die Löslichkeit gleichzeitig mit Druck resp. Temperatur zu, ν ist positiv bei kleinerem Volum des Körpers in der Lösung als in fester Form.

Das Eintreffen der SORBY'schen Regel ist also hiernach an die Bedingung gebunden, dass der Ausdruck $(\lambda - \nu\varphi \cdot p)$ negativ ist, was allerdings meistens der Fall ist.

Die von BRAUN ausgeführte experimentelle Prüfung und Bestätigung ist nur qualitativer Natur.

Der Uebergang fester Körper in den gelösten Zustand ist, wie das Schmelzen, mit einer Aenderung der inneren Energie verbunden, die sich als »Lösungswärme« äussert und der Schmelzwärme analog ist. Die Lösungswärme kann positiv oder negativ sein und wird in ersterem Sinne gerechnet, wenn der Lösungsvorgang Wärme producirt, der gelöste Körper somit eine geringere innere Energie hat als der ungelöste. Der umgekehrte Fall ist die Regel und entspricht dem Befunde, dass feste Körper beim Uebergang in die flüssige Form durch Schmelzung stets (die latente Schmelz-) Wärme absorbiren.

Die Lösungswärme ist für einen bestimmten festen Körper abhängig davon, wie viel Lösungsmittel zu seiner Lösung verwandt wird, über eine bestimmte grössere Menge des Lösungsmittels hinaus wird sie jedoch constant. Dieser letzte constante Werth heisst die Lösungswärme »in viel Wasser²⁾« oder »bis zur äussersten Verdünnung« und wird beobachtet, wenn man z. B. 1 gr Salz in sehr viel Wasser auflöst. Solche Lösungswärmen sind von J. THOMSEN³⁾ gemessen worden. Eine andere Grösse ist die Lösungswärme »bis zur Sättigung«, die man erhält, wenn man einer bestimmten Menge Wasser so viel Salz zusetzt, bis die entstehende Lösung gesättigt ist. Diese Lösungswärme kann man sich bestehend denken aus einer grossen Zahl sehr kleiner Wärmemengen, die durch successive sehr kleine Salzzusätze zum Wasser erzeugt werden. Offenbar ist die durch den ersten Salzzusatz erhaltene Wärme identisch mit der vorigen Lösungswärme »in viel Wasser«. Die Lösungswärme bis zur Sättigung heisst auch die »integrale« Lösungswärme⁴⁾. Theoretisch am wichtigsten ist der letzte Term

¹⁾ BRAUN, WIED. ANN. 30, pag. 250. 1887; Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 259. 1887.

²⁾ Andere Lösungsmittel als Wasser sind noch nicht untersucht.

³⁾ J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. III, Leipzig 1883.

⁴⁾ Vergl. VAN DEVENTER und VAN DE STADT, Zeitschr. phys. Chem. 9, pag. 43. 1892, und Tabelle, pag. 649.

derselben, d. h. die Wärmemenge, die der letzte Salzzusatz hervorbringt, mit dem also die Sättigung erreicht wird. Es ist die Lösungswärme des Salzes in seiner gesättigten Lösung und somit die latente Wärme des Ueberganges vom festen Körper in den Zustand der gesättigten Lösung.

Von diesen drei Arten der Lösungswärme ist nur die »in viel Wasser« dem Experiment gut zugänglich, die beiden andern gewinnt man durch das Studium der Veränderlichkeit der Lösungswärme in wenig Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Wassermenge.

Für sehr wenig lösliche Stoffe werden die drei Arten der Lösungswärme identisch.

Die Lösungswärmen der folgenden Salze sind, soweit anderweitige Angaben fehlen, von THOMSEN bei 18° bestimmt; sie bedeuten die Anzahl Cal. (= 1000 cal.), die von dem der Formel in Gramm entsprechenden Gewicht des Salzes bei Auflösung in der angegebenen Anzahl Gramm-Molekulargewichte Wasser in Freiheit gesetzt werden. Die Quantität dieses Wassers ist praktisch als »viel Wasser« anzusehen.

Substanz	Formel	Zur Lösung verwendete Mol. H ₂ O	Lösungswärme
Jodsäureanhydrid . . .	J ₂ O ₅	—	— 1·79
Jodsäure	HJO ₃	200	— 2·17
Ueberjodsäure	H ₅ JO ₆	550	— 1·38
Phosphorsäure	H ₃ PO ₄	120	+ 2·69
Phosphorige Säure . .	H ₃ PO ₃	120	— 0·13
Unterphosphorige Säure	H ₃ PO ₂	200	— 0·17
Phosphorsäureanhydrid .	P ₂ O ₅	550	+ 35·6
Arsensäureanhydrid . .	As ₂ O ₅	—	+ 6·0
Arsensäure	H ₃ AsO ₄	230	— 0·4
Arsentrioxyd	As ₂ O ₃	—	— 7·55
Selendioxyd	SeO ₂	200	— 0·92
Oxalsäure	C ₂ O ₄ H ₂	300	— 2·26
Oxalsäure, krystallisirt .	C ₂ O ₄ H ₂ , 2 aq	530	— 8·59
Borsäure, krystallisirt .	B ₂ O ₃ , 3 aq	800	— 10·79
Phosphorpentachlorid .	PCl ₅	1800	+ 123·44
Antimontrichlorid . .	SbCl ₃	—	+ 8·91
Wismuthtrichlorid . .	BiCl ₃	—	+ 7·83
Selentetrachlorid . .	SeCl ₄	1600	+ 30·37
Tellurtetrachlorid . .	TeCl ₄	1200	+ 20·34
Ammoniumchlorid . .	NH ₄ Cl	200	— 3·88
Ammoniumbromid . .	NH ₄ Br	200	— 4·38
Ammoniumjodid . . .	NH ₄ J	200	— 3·55
Ammoniumnitrat . . .	NH ₄ NO ₃	200	— 6·32
Ammoniumsulfat . .	(NH ₄) ₂ SO ₄	400	— 2·37
Ammoniumbisulfat . .	NH ₄ HSO ₄	200	— 0·02
Hydroxylaminchlorid .	NH ₃ OHCl	200	— 3·65
Hydroxylaminsulfat . .	(NH ₃ OH) ₂ SO ₄	660	— 0·96
Triäthylsulfinjodid . .	S(C ₂ H ₅) ₃ J	267	— 5·75
Weinsäure	C ₄ H ₆ O ₆	400	— 3·60
Citronensäure . . . {	C ₆ H ₈ O ₇	600	— 4·10
	C ₆ H ₈ O ₇ , 1 aq	400	— 6·43
Aconitsäure	C ₆ H ₆ O ₈	300	— 4·18

Substanz	Formel	Zur Lösung ver- wandte Mol. H ₂ O	Lösungswärme
Kaliumsalze . . .	KCl	200	— 4·44
	KBr	200	— 5·08
	KJ	200	— 5·11
	KCN	175	— 3·01
	KOH	250	+ 13·29
	KNO ₃	200	— 8·52
	KClO ₃	400	— 10·04
	KBrO ₃	200	— 9·76
	JK O ₃	500	— 6·78
	K ₂ CO ₃	400	+ 6·49
	K ₂ CO ₃ , $\frac{1}{2}$ aq	400	+ 4·28
	K ₂ CO ₃ , $\frac{3}{2}$ aq	400	— 0·38
	K ₂ SO ₄	400	— 6·38
	KHSO ₄	200	— 3·80
	K ₂ S ₂ O ₆	500	— 13·01
	K ₂ S ₃ O ₆	500	— 12·46
	K ₂ S ₄ O ₆	500	— 13·15
	K ₂ Cr ₂ O ₇	400	— 16·70
	K ₂ Mn ₂ O ₈	1000	— 20·78
	K ₂ C ₂ O ₄ , 1 aq	800	— 7·41
	KC ₂ H ₃ O ₂	200	+ 3·34
	NaCl	100	— 1·18
	NaBr	200	— 0·19
	NaBr, 2 aq	300	— 4·71
	NaJ	200	+ 1·22
	NaJ, 2 aq	300	— 4·01
Natriumsalze . . .	NaOH	200	+ 9·94
	NaNO ₃	200	— 5·03
	Na ₂ CO ₃	400	+ 5·64
	Na ₂ CO ₃ , 1 aq	400	+ 2·25
	Na ₂ CO ₃ , 2 aq	400	+ 0·02
	Na ₂ CO ₃ , 10 aq	400	— 16·16
	Na ₂ SO ₄ { geschmolzen	400	+ 0·46
	Na ₂ SO ₄ { verwittert	400	+ 0·17
	Na ₂ SO ₄ , 1 aq	400	— 1·90
	Na ₂ SO ₄ , 10 aq	400	— 18·76
	NaHSO ₄	200	+ 1·19
	Na ₂ S ₂ O ₆	400	— 5·37
	Na ₂ S ₂ O ₆ , 2 aq	400	— 11·65
	Na ₂ S ₂ O ₃ , 5 aq	400	— 11·37
	Na ₂ HPO ₄	400	+ 5·64
	Na ₂ HPO ₄ , 2 aq	400	— 0·39
	Na ₂ HPO ₄ , 12 aq	400	— 22·83
	Na ₂ NH ₄ PO ₄ , 4 aq	800	— 10·75
	Na ₄ P ₂ O ₇	800	+ 11·85
	Na ₄ P ₂ O ₇ , 10 aq	800	— 11·67
	Na ₂ B ₄ O ₇ , 10 aq	1600	— 25·86
Lithiumsalze . . .	NaC ₂ H ₃ O ₂ , 3 aq	400	— 4·81
	NaC ₂ H ₃ O ₂	200	+ 3·87
	LiCl	230	+ 8·44
	LiNO ₃	100	+ 0·30
	Li ₂ SO ₄	200	+ 6·05
	Li ₂ SO ₄ , 1 aq	400	+ 3·41

Substanz	Formel	Zur Lösung verwandte Mol. H ₂ O	Lösungswärme
Bariumsalze . . .	BaCl ₂	400	+ 2·07
	BaCl ₂ , 2 aq	400	— 4·93
	BaBr ₂	400	+ 4·98
	BaBr ₂ , 2 aq	400	— 4·13
	BaJ ₂ , 7 aq	500	— 6·85
	BaO	—	+ 34·52
	BaO ₂ H ₂	—	+ 12·26
	BaO ₂ H ₂ , 8 aq	400	— 15·21
	BaN ₂ O ₆	400	— 9·40
	BaCl ₂ O ₆ , 1 aq	600	— 11·24
	BaS ₂ O ₆ , 2 aq	400	— 6·93
	BaSO ₄	—	— 5·58
	Ba(H ₂ PO ₃) ₂ , 1 aq	800	+ 0·29
	Ba(C ₂ H ₃ SO ₄) ₂ , 2 aq	800	— 4·97
	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ , 3 aq	800	— 1·15
Strontiumsalze . . .	SrCl ₂	400	— 11·14
	SrCl ₂ , 6 aq	400	— 7·50
	SrBr ₂	400	+ 16·11
	SrBr ₂ , 6 aq	400	— 7·22
	SrO	—	+ 29·34
	SrO ₂ H ₂	—	+ 11·64
	SrO ₂ H ₂ , 8 aq	—	— 14·64
	SrN ₂ O ₆	400	— 4·62
	SrN ₂ O ₆ , 4 aq	400	— 12·30
	SrS ₂ O ₆ , 4 aq	400	— 9·25
	CaCl ₂	300	+ 17·41
	CaCl ₂ , 6 aq	400	— 4·34
	CaBr ₂	400	+ 24·51
	CaBr ₂ , 6 aq	400	— 1·09
	CaJ ₂	400	+ 27·69
Calciumsalze . . .	CaO	2500	+ 18·33
	CaO ₂ H ₂	2500	+ 2·79
	CaN ₂ O ₆	400	+ 3·95
	CaN ₂ O ₆ , 4 aq	400	— 7·25
	CaS ₂ O ₆ , 4 aq	400	— 7·97
	CaSO ₄	—	+ 4·44
	CaSO ₄ , 2 aq	—	— 0·30
	MgCl ₂	800	+ 35·92
	MgCl ₂ , 6 aq	400	+ 2·95
	MgO ₂ H ₂	—	0
	MgN ₂ O ₉ , 6 aq	400	— 4·22
	MgS ₂ O ₉ , 6 aq	400	— 2·96
	MgSO ₄	400	+ 20·28
	MgSO ₄ , 1 aq	400	+ 13·30
	MgSO ₄ , 7 aq	400	— 3·80
Magnesium	K ₂ Mg(SO ₄) ₂ , 6 aq	600	— 10·02
	K ₂ Mg(SO ₄) ₂	600	+ 10·60
	Al ₂ Cl ₆	2500	+ 153·69
	KAl(SO ₄) ₂ , 12 aq	1200	— 10·12
	Ce ₂ (SO ₄) ₃ , 4·4 aq	1200	+ 16·13
	Y ₂ (SO ₄) ₃ , 8 aq	1200	+ 10·68
	Di ₂ (SO ₄) ₃ , 8 aq	1200	+ 6·32
	La ₂ (SO ₄) ₃ , 8 aq	—	+ 4 ?
Aluminium			
Cerium			
Yttrium			
Didym			
Lanthan			

Substanz	Formel	Zur Lösung ver- wandte Mol. H ₂ O	Lösungswärme
Beryllium	Be ₂ (SO ₄) ₃ , 12 aq	1200	+ 3·30
Erbium	Er ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₆ , 8 aq	3000	+ 1·36
Chrom	K ₂ Cr ₂ (SO ₄) ₄ , 24 aq	1600	— 22·30
Zink	ZnCl ₂	300	+ 15·63
	ZnBr ₂	400	+ 15·03
	ZnJ ₂	400	+ 11·31
	ZnN ₂ O ₆ , 6 aq	400	— 5·84
	ZnS ₂ O ₆ , 6 aq	400	— 2·42
	ZnSO ₄	400	+ 18·43
	ZnSO ₄ , 1 aq	400	+ 9·95
	ZnSO ₄ , 7 aq	400	— 4·26
	K ₂ Zn(SO ₄) ₂	600	+ 7·91
	K ₂ Zn(SO ₄) ₂ , 6 aq	600	— 11·90
Cadmium	CdCl ₂	400	+ 3·01
	CdCl ₂ , 2 aq	400	+ 0·76
	CdBr ₂	400	+ 0·44
	CdBr ₂ , 4 aq	600	— 7·29
	CdJ ₂	400	— 0·96
	CdSO ₄	400	+ 10·74
	CdSO ₄ , 1 aq	400	+ 6·05
	CdSO ₄ , $\frac{8}{3}$ aq	400	+ 2·66
	CdN ₂ O ₆ , 1 aq	400	+ 4·18
	CdN ₂ O ₆ , 4 aq	400	— 5·04
Mangan	MnCl ₂	350	+ 16·01
	MuCl ₂ , 4 aq	400	+ 1·54
	MnSO ₄	400	+ 13·79
	MnSO ₄ , 1 aq	400	+ 7·82
	MnSO ₄ , 5 aq	400	+ 0·04
	MnS ₂ C ₆ , 6 aq	400	— 1·93
	MnN ₂ O ₆ , 6 aq	400	— 6·15
	K ₂ Mn(SO ₄) ₂	600	+ 6·38
	K ₂ Mn(SO ₄) ₂ , 4 aq	600	— 6·435
	FeCl ₂	350	+ 17·90
Eisen	FeCl ₂ , 4 aq	400	+ 2·75
	Fe ₂ Cl ₆	2000	+ 63·36
	FeSO ₄ , 7 aq	400	— 4·51
	CoCl ₂	400	+ 18·34
Kobalt	CoCl ₂ , 6 aq	400	— 2·85
	CoSO ₄ , 7 aq	800	— 3·57
	CoN ₂ O ₆ , 6 aq	400	— 4·96
	NiCl ₂	400	+ 19·17
Nickel	NiCl ₂ , 6 aq	400	— 1·16
	NiSO ₄ , 7 aq	800	— 4·25
	NiS ₂ O ₆ , 6 aq	400	— 2·42
	NiN ₂ O ₆ , 6 aq	400	— 7·47
Kupfer	CuCl ₂	600	+ 11·08
	CuCl ₂ , 2 aq	400	+ 4·21
	CuBr ₂	400	+ 8·25
	CuSO ₄	400	+ 15·80
	CuSO ₄ , 1 aq	400	+ 9·32
	CuSO ₄ , 5 aq	400	— 2·75
	K ₂ Cu(SO ₄) ₂	600	+ 9·40

Substanz	Formel	Zur Lösung ver- wandte Mol. H ₂ O	Lösungswärme
Kupfer	$K_2Cu(SO_4)_2$, 6 aq	600	— 13·57
	CuS_2O_6 , 5 aq	400	— 4·87
	CuN_2O_6 , 6 aq	400	— 10·71
	Tl_2Cl_2	9000	— 20·20
Thallium	Tl_2O	570	— 3·08
	$Tl_2O_2H_2$	470	— 6·31
	Tl_2SO_4	1600	— 8·28
	$Tl_2N_2O_6$	600	— 19·94
Blei	$PbCl_2$	1800	— 6·80
	$PbBr_2$	2500	— 10·04
	PbN_2O_6	400	— 7·61
	PbS_2O_6 , 4 aq	400	— 8·54
Zinn	$Pb(C_2H_3O_2)_2$, 3 aq	800	— 6·14
	$SnCl_2$	300	+ 0·35
	$SnCl_2$, 2 aq	200	— 5·37
	K_2SnCl_4 , 1 aq	600	— 13·42
Quecksilber	$SnCl_4$	300	+ 29·92
	K_2SNCl_6	800	— 3·38
	$HgCl_2$	300	— 3·30
	K_2HgCl_4 , 1 aq	600	— 16·39
Silber	K_2HgBr_4	660	— 9·75
	K_2HgJ_4	800	— 9·81
	$AgNO_3$	200	— 5·44
	Ag_2SO_4	1400	— 4·48
Gold	Ag_2SO_6 , 2 aq	400	— 10·36
	$AuCl_2$	900	+ 4·45
	$AuCl_3$, 2 aq	600	— 1·69
	$HAuCl_4$, 4 aq	400	— 5·83
Palladium	$AuBr_3$	2000	— 3·76
	$HAuBr_4$, 5 aq	1000	— 11·40
	K_2PdCl_4	800	— 13·63
	K_2PdCl_6	—	— 15 ?
Platin	K_2PtCl_4	600	— 12·22
	$(NH_4)_2PtCl_4$	660	— 8·48
	K_2PtCl_6	—	— 13·76
	Na_2PtCl_6	800	+ 8·54
	Na_2PtCl_6 , 6, aq	900	— 10·63
	K_2PtBr_4	800	— 10·63
	K_2PtBr_6	2000	— 12·26
	Na_2PtBr_6	600	+ 9·99
	Na_2PtBr_6 , 6 aq	800	— 8·55
	$Pt(NH_3)_4Cl_2$, 1 aq	400	— 8·76
	$KClO_4$ ¹⁾	100 fach. Gew. aq	— 12·13 (bei 23°)
	KJO_3 ²⁾	40 " " "	— 6·05 (bei 12°)
	KJO_3KJO_3 ²⁾	40 " " "	— 11·80 (bei 13°)
	K_2CrO_4 ³⁾	543 Mol. aq	— 5·254
	KCr_2O_7 ³⁾	825 " "	— 17·169
	$KCrO_2OCl$ ³⁾	488 " "	— 4·65

¹⁾ BERTHELOT, Ann. d. phys. (5) 10, pag. 389.²⁾ Ibid., Compt. rend. 84, pag. 737.³⁾ MORGES, Compt. rend. 86, pag. 1445.

Substanz	Formel	Zur Lösung ver- wandte Mol. H ₂ O	Lösungswärme
	Na ₂ S ¹⁾	130—140 Thle. aq	+ 15·00 (bei 14·5°)
	Na ₂ S, 5 aq ¹⁾	60—120 „ „	— 6·60 (bei 17°)
	Na ₂ S, 9 aq ¹⁾	60—105 „ „	— 16·72 (bei 13°)
	Na ₂ S, H ₂ S ²⁾	104—830 „ „	+ 8·80 (bei 16°)
	Na ₂ S, H ₂ S, 4 aq ¹⁾	60—100 „ „	— 3·06 (bei 17·5°)
	K ₂ S ¹⁾	—	+ 8·2? —
	K ₂ S, 2 aq ¹⁾	230 „ „	+ 3·80 (bei 17·6°)
	K ₂ S, 5 aq ¹⁾	57— 90 Th. aq	— 5·20 (bei 16·3°)
	K ₂ S, H ₂ S ¹⁾	40—400 „ „	+ 1·54 (bei 17°)
	K ₂ S, H ₂ S, 1 aq ¹⁾	45—240 „ „	+ 1·34 (bei 16°)
	NH ₄ S ₂ ²⁾	150 fach. Gew. aq	— 4·10 (bei 11·5°)
	CdCl ₂ , 2 HCl, 7 aq ³⁾	—	— 2·32 (bei 10·6°)
	Na ₂ CrO ₄ , 4 aq ⁴⁾ 1 Gew.-Thl. in	50 Gew.-Th. aq	+ 7·60 (bei 11°)
	Na ₂ CrO ₄ , 10 aq ⁴⁾ 1 Gew.-Thl. in	40 „ „	— 15·80 (bei 10·5°)
	Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18 aq ⁵⁾	—	+ 8·16 —
	NaCN ⁶⁾	100 Mol. aq	— 0·5 (bei 9°)
	NaCN, 2 aq ⁶⁾	„ „ „	— 4·41 „ „
	Ba(CN) ₂ ⁶⁾	200 „ „	+ 1·78 (bei 6°)
	Ba(CN) ₂ , 2 aq ⁶⁾	„ „ „	— 5·76 „ „
	NaC ₄ H ₇ O ₂ (Na-butyrat) ⁷⁾	—	+ 4·24 —
	NaC ₄ H ₇ O ₂ , 3 aq ⁷⁾	—	+ 3·44 —
	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄ (bernsteins. Na) ⁷⁾	ca. 4 (0 Mol. aq	+ 8·40 (bei 9°)
	N ₂ C ₄ H ₄ O ₄ , 6 aq ⁸⁾	„ „ „ „	— 11·00 (bei 10°)
	K ₂ C ₄ H ₄ O ₄ ⁸⁾	„ „ „ „	+ 0·20 (bei 11°)
	K ₂ C ₄ H ₄ O ₄ , 1 aq ⁸⁾	„ „ „ „	— 3·40 (bei 10°)
	KHC ₄ H ₄ O ₄ , 1 aq ⁸⁾	„ „ „ „	— 7·60 (bei 8°)
	NH ₄ HC ₄ H ₄ O ₄ ⁸⁾	„ „ „ „	— 4·90 (bei 11°)
	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ , 12 aq ⁹⁾	ca. 500 Mol. aq	— 9·53 (bei 8—11°)
	NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ , 12 aq ⁹⁾	„ „ „ „	— 9·63 „ „
	KFe(SO ₄) ₂ , 12 aq ⁹⁾	„ „ „ „	— 16·016 „ „
	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ , 12 aq ⁹⁾	„ „ „ „	— 16·57 „ „
	HClO ₄ , 1 aq (kryst.) ¹⁰⁾	100 fach. Gew. aq	+ 7·70 (bei 19°)
	H ₂ SO ₄ , 1 aq (kryst.) ¹¹⁾	400 Mol. aq	+ 7·12

Weitere Lösungswärmen in Cal. sind von BERTHELOT¹²⁾ bestimmt; sie beziehen sich auf das Gewicht der angegebenen Formel des Salzes in Grammnen bei Lösung in 50—100 Thln. Wasser, sind also nicht unbedingt als »Lösungswärme in viel Wasser« aufzufassen:

¹⁾ SABATIER, Compt. rend. 89, pag. 43.

²⁾ id., Compt. rend. 91, pag. 42.

³⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 91, pag. 1025.

⁴⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 87, pag. 574.

⁵⁾ FAVRE u. VALSON, Compt. rend. 74, pag. 1156.

⁶⁾ JOANNIS, Compt. rend. 92, pag. 1338.

⁷⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 80, pag. 512.

⁸⁾ CHROUSTCHOFF, Compt. rend. 89.

⁹⁾ FAVRE u. VALSON, Compt. rend. 74, pag. 1019.

¹⁰⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 93, pag. 214.

¹¹⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 88, pag. 716.

¹²⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 77, pag. 26 (1873).

Formiate (Fo = HCOO)	Acetate (Ac = CH ₃ COO)	Benzoate (Bz = C ₆ H ₅ CO ₂), Pikrate (Pk = C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ O etc.
HFo kryst. - 2·35	HAc kryst. - 2·13	HBz ca. - 6·50
HFo flüss. + 0·08	HAc flüss. 23° . . . + 0·24	Pivalinsäure + 0·34
KFo - 0·93	HAc flüss. 7° . . . + 0·40	HPk - 7·10
NaFo - 0·52	KAc , + 3·24	KBz - 1·48
NH ₄ Fo - 2·94	NaAc + 4·15	NaBz + 0·78
Ca $\frac{1}{2}$ Fo + 0·33	NaAc, 3 aq . . . - 4·58	NH ₄ Bz - 2·69
Sr $\frac{1}{2}$ Fo + 0·31	Ca $\frac{1}{2}$ Ac + 3·51	K Pivalinat + 7·35
Sr $\frac{1}{2}$ Fo, 1 aq . . . - 2·73	Ca $\frac{1}{2}$ Ac, $\frac{1}{2}$ aq . . . + 2·68	KPk - 10·00
Ba $\frac{1}{2}$ Fo - 1·20	Sr $\frac{1}{2}$ Ac + 2·78	NaPk - 6·44
Zn $\frac{1}{2}$ Fo + 1·99	Sr $\frac{1}{2}$ Ac, $\frac{1}{4}$ aq . . . + 2·63	NH ₄ Pk - 8·70
Zn $\frac{1}{2}$ Fo, 1 aq . . . - 1·20	Ba $\frac{1}{2}$ Ac + 2·62	Ba $\frac{1}{2}$ NO ₂ - 2·48
Cu $\frac{1}{2}$ Fo + 0·26	Ba $\frac{1}{2}$ Ac, $\frac{3}{2}$ aq . . . - 0·41	Ba $\frac{1}{2}$ NO ₂ , $\frac{1}{2}$ aq . . - 4·30
Cu $\frac{1}{2}$ Fo, 2 aq . . . - 3·92	Mn $\frac{1}{2}$ Ac + 6·12	KCNO - 5·17
Pb $\frac{1}{2}$ Fo - 3·45	Mn $\frac{1}{2}$ Ac, 2 aq . . . + 0·79	KCNS ca. - 5·7
	Zn $\frac{1}{2}$ Ac + 4·91	NH ₄ CN - 4·36
	Zn $\frac{1}{2}$ Ac, 1 aq . . . + 2·12	Hg $\frac{1}{2}$ CN - 1·50
	Cu $\frac{1}{2}$ Ac + 1·21	NH ₄ HS - 3·25
	Cu $\frac{1}{2}$ Ac, $\frac{1}{2}$ aq . . . + 0·40	Na ₂ C ₂ O ₄ - 4·30
	Pb $\frac{1}{2}$ Ac + 0·70	NaHC ₂ O ₄ - 5·60
	Pb $\frac{1}{2}$ Ac, $\frac{3}{2}$ aq . . . - 2·77	NaHC ₂ O ₄ , 1 aq . . - 9·50
	Ag $\frac{1}{2}$ Ac - 4·30	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ . . . - 7·98
		(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , 1 aq. - 11·47
		NH ₄ HCO ₃ - 6·28
Trichloressigsäure + 2·9 ¹⁾ [Wasser : 500 cm ³]	Chloral + 80 fach. Gew. aq + 11·88 ⁷⁾	} bei 16°
Phenol - 2·075 ²⁾ [100 fach. Menge aq]	Chloralhydrat + 8 fach. G. aq - 0·25 ⁷⁾	
Rechts- und Links- weinsäure . . . - 3·27 ³⁾	Mannit ⁶⁾ - 4·6	
Trauben- und inac- tive Weinsäure - 5·3 ³⁾	Dulcit ⁶⁾ - 5·9	
o-Nitrophenol . . - 6·33 ⁴⁾	Glucoseanhydrid ⁶⁾ . . . - 2·25	
p-Nitrophenol . . - 4·80 ⁴⁾	Milchzucker ⁶⁾ - 1·83	
m-Chlorphenol . . - 0·655 ⁴⁾	Rohrzucker ⁶⁾ - 0·80	
Dichlorphenol . . - 4·29 ⁴⁾	Nitrobenzoesäure ¹⁾ . . . - 5·1	
Resorcin - 3·9 [i. 100 Mol. aq bei 15° ⁵⁾]	Amidobenzoësäure ¹⁾ . . - 4·16	

Ueber die Veränderlichkeit der Lösungswärme mit dem Mengenverhältniss von Lösungsmittel und gelöstem Stoff, also mit der Concentration der entstehenden Lösung existiren Untersuchungen von PERSON⁸⁾ und von WINKELMANN⁹⁾, die jedoch entsprechend der Complicirtheit des Phänomens keine einfachen Ergebnisse geliefert haben, speciell da die Objecte dieser Untersuchungen Salze in wässriger Lösung waren, bei denen die elektrolytische Dissociation mannichfache damals noch unbekannte Schwierigkeiten hinzubringt, indem die

¹⁾ LOUGUININE, Compt. rend. 86, pag. 1329.

²⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 73, pag. 672.

³⁾ BERTHELOT u. JUNGFEISCH, Compt. rend. 78, pag. 711.

⁴⁾ LOUGUININE, Compt. rend. 86, pag. 1393.

⁵⁾ CALDERON, Compt. rend. 85, pag. 149.

⁶⁾ BERTHELOT, Essai de méc. chim. I, pag. 545. 1879.

⁷⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 85, pag. 9.

⁸⁾ PERSON, Ann. de chim. et de phys. (3) 33, pag. 449. 1851.

⁹⁾ WINKELMANN, POGG. Ann. 149, pag. I. 1873.

Wärmemengen z. Thl. auf Rechnung des sich verändernden Molekularzustandes zu setzen sind. Im allgemeinen fand PERSON die Lösungswärme (für gleiche Salzmenge) mit dem Wasserquantum zunehmend (in Bezug auf ihren absoluten Betrag) entsprechend der Anschauung, dass sich die Lösungswärme als Summe erstens der latenten Wärme der Verflüssigung des Salzes zweitens der Wärmemenge, welche der Vertheilungsarbeit des Salzes im Wasser äquivalent ist, und diese letztere wächst mit der angewandten Wassermenge. Nach WINKELMANN ist diese mit der Erfahrung jedoch nicht in allen Fällen im Einklang. Die folgenden Interpolationsformeln stellen nach ihm den Gang der (negativ gerechneten) Lösungswärmen bei 0° (λ_0) und 50° (λ_{50}) pro Gewichtseinheit des Salzes dar, wenn p den Salzprocentgehalt der beim Lösen entstehende Lösung angiebt:

Salz	λ_0	λ_{50}
NaCl . . .	$\begin{cases} 32.1 - 1.837 p + 0.0687 p^2 & (\text{bis } p = 11.2) \\ 28.62 - 0.8475 p + 0.00791 p^2 \end{cases}$	$6.41 - 0.07 p$
NaNO ₃ . . .	$\begin{cases} 64.4 - 0.728 p & (\text{bis } p = 23.6) \\ 58.1 - 0.5221 p + 0.002644 p^2 \end{cases}$	$\begin{cases} 51.1 - 0.3037 p & (\text{bis } p = 33.1) \\ 45.1 - 0.123 p \end{cases}$
KCl . . .	$\begin{cases} 69.48 - 0.75 p & (\text{bis } p = 9.6) \\ 65.54 - 0.34 p \end{cases}$	$45.3 - 0.1 p$
KNO ₃ . . .	$\begin{cases} 95.9 - 2.123 p & (\text{bis } p = 5.6) \\ 85.64 - 0.161 p - 0.0246 p^2 \end{cases}$	$73.66 - 0.42 p$
NH ₄ Cl . . .	$\begin{cases} 85.66 - 0.357 p - 0.0192 p^2 & (\text{bis } p = 9.98) \\ 78.26 + 0.387 p - 0.0287 p^2 \end{cases}$	$55.1 + 0.1 p$
NH ₄ NO ₃ . . .	$\begin{cases} 92.25 - 1.737 p + 0.04025 p^2 & (\text{bis } p = 11.2) \\ 89.1 - 0.985 p + 0.0105 p^2 \end{cases}$	

Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Temperatur ist durch den ersten Hauptsatz der Thermodynamik gegeben. Ist nämlich die spezifische Wärme der Lösung grösser als die Summe derjenigen des in ihr enthaltenen festen Salzes und Wassers, beide ausserhalb der Lösung, so steigt die Wärmeabsorption beim Lösen mit der Temperatur gleichzeitig, andernfalls sinkt sie mit steigender Temperatur. Die Verhältnisse liegen hier analog wie bei der Schmelzwärme.

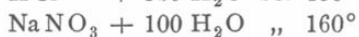
Die Wärmeabsorption beim Lösen ist gleich dem negativen Werth der Lösungswärme. Es bezeichne c_1 die spezifische Wärme des zu lösenden Körpers, c_2 diejenige des Lösungsmittels und bestehe die Lösung aus m_1 Theilen des ersteren, m_2 Theilen des letzteren, so würde sich für 1 Thl. der Lösung die spezifische Wärme berechnen zu $\frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2}$, sie sei thatsächlich beobachtet $= C$, dann wird also, wenn ρ die Lösungswärme für 1 gr Salz bezeichnet:

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2} - C.$$

Nach den bisherigen Beobachtungen ist bei Salzlösungen stets $C < \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2}$, also nimmt eine negative Lösungswärme bei steigender Temperatur kleinere absolute Werthe an, geht durch Null und wird schliesslich positiv, eine positive Lösungswärme wird immer grösser. Es scheint in Folge dessen möglich, bei passender Temperatur die Lösungswärme -0 zu erhalten. Dem entspricht die Beobachtung, indem

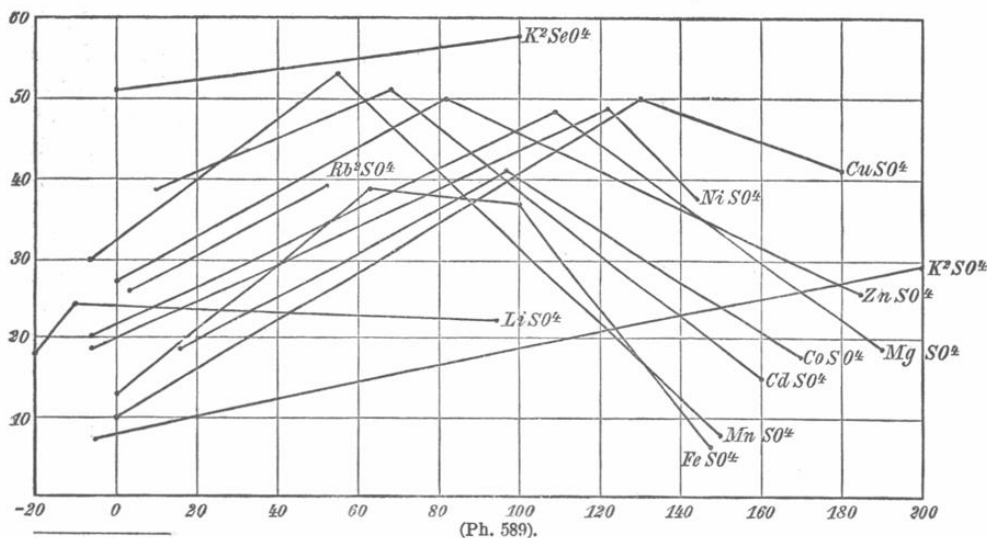
$$\text{K}_2\text{CO}_3, \frac{3}{2} \text{aq} + 360 \text{aq} \begin{cases} \text{bei } 17.6^\circ - 0.244 \text{ Cal.} \\ \text{bei } 32^\circ + 0.240 \text{ Cal.} \end{cases}$$

beim Lösen entwickelt, also bei ca. 25° sich ohne Wärmetönung lösen würde. Entsprechend berechnet sich die Lösungswärme = 0 für



Doch ist die Berechnung dieser Temperaturen unsicher, da erstens nicht auf die Veränderlichkeit von c_1 , c_2 und C mit der Temperatur Rücksicht genommen ist, andererseits der Temperaturcoefficient $\frac{d\rho}{dT}$ sich aus den Beobachtungen als die kleine Differenz zweier grösserer Zahlen ergibt, somit durch die Beobachtungsfehler erheblich entstellt sein kann.

In besonderem Maasse ist die Löslichkeit fester Körper von der Temperatur abhängig. Die erste Untersuchung darüber stammt von GAY-LUSSAC¹⁾, der auch die graphische Darstellung mit den Temperaturen als Abscissen, und den von 100 Thln. Wasser gelösten Substanzmengen als Ordinaten eingeführt hat. Weitere Untersuchungen haben POGGIALE²⁾, ALLUARD³⁾, MULDER⁴⁾, KREMERS⁵⁾, COPPET⁶⁾ u. A. geliefert. Die Resultate ergeben eine grosse Mannigfaltigkeit von Erscheinungen: der gewöhnliche Fall ist das gleichzeitige Steigen der Löslichkeit und der Temperatur, doch findet auch das Gegentheil statt (Na_2SO_4 , 10 aq), bei Kochsalz ist die Temperaturänderung fast ohne Einfluss, verschiedene Hydrate eines Salzes ändern ihre Löslichkeit in gleichem oder entgegengesetztem Sinne. TILDEN und SHENSTONE⁷⁾ haben die Löslichkeiten möglichst weit über 100° hinaus verfolgt. Einige ihrer Resultate stellt Fig. 591 dar, die übrigen Figuren sind MULDER und COPPET entnommen. ETARD⁸⁾ führte als die mit der



¹⁾ GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. II, pag. 296. 1819.

²⁾ POGGIALE, ibid. 8, pag. 463. 1843.

³⁾ ALLUARD, Compt. rend. 59, pag. 500. 1864.

⁴⁾ MULDER, Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig geboonden water. Rotterdam 1864.

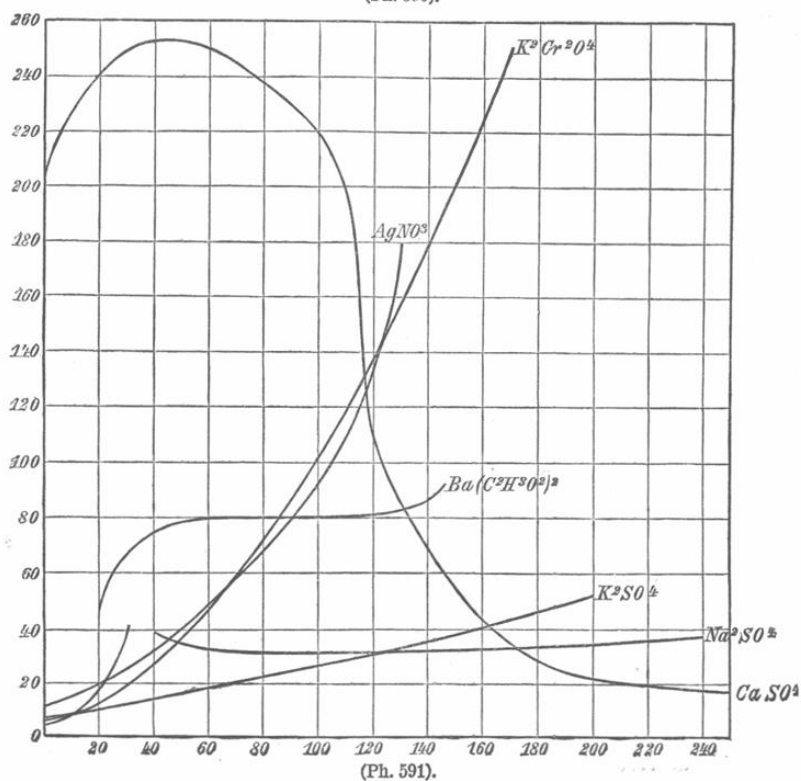
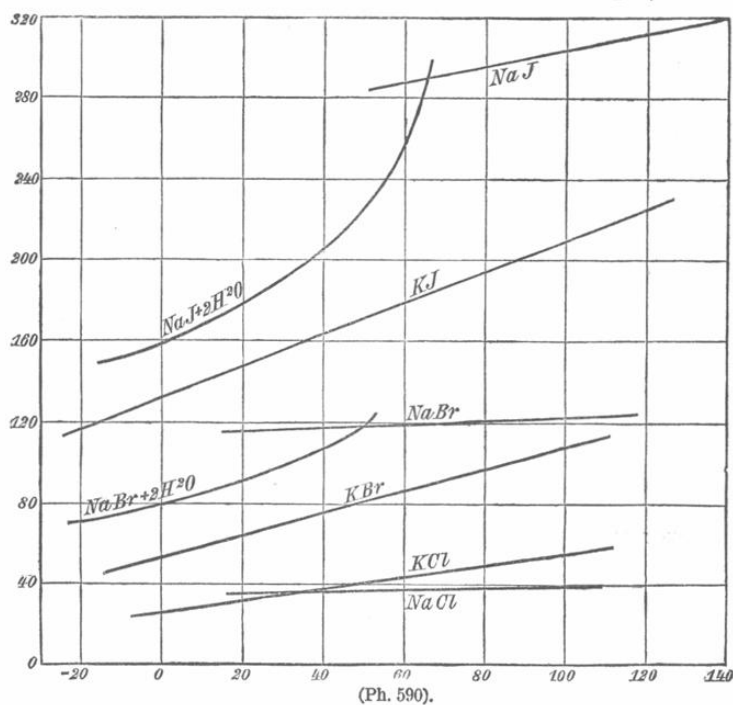
⁵⁾ KREMERS, POGG. Ann. 97, pag. I. 1856; 99, pag. 25. 1856 u. sqq.

⁶⁾ COPPET, Ann. chim. phys. (5) 30, pag. 411. 1883.

⁷⁾ TILDEN u. SHENSTONE, Phil. Trans. 1824, pag. 23.

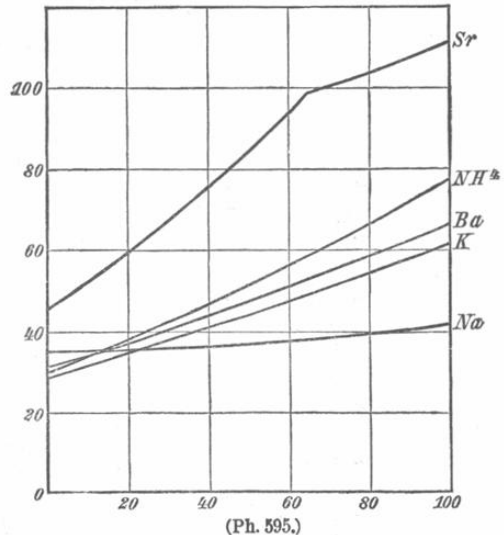
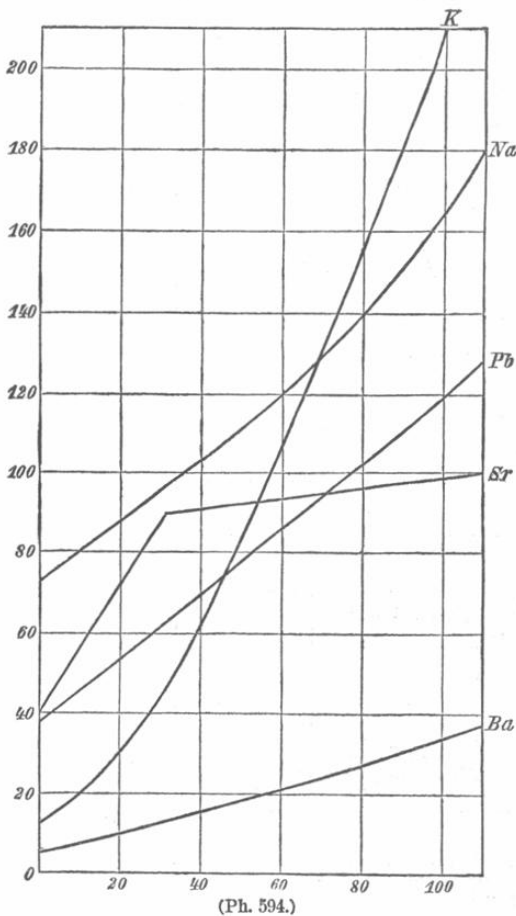
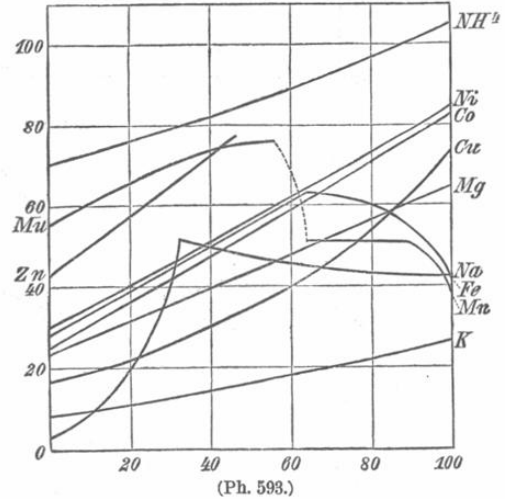
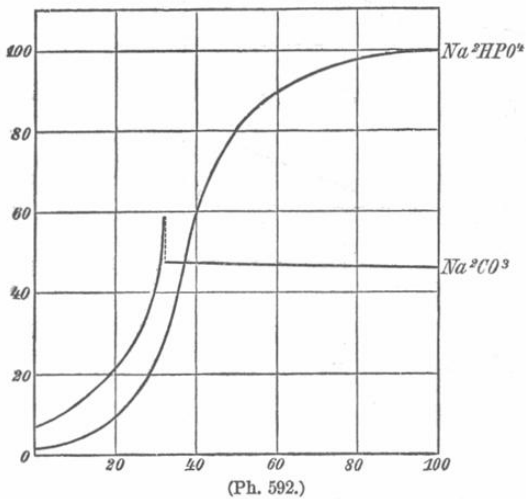
⁸⁾ ETARD, Compt. rend. 98, pag. 993, 1276. 1432; 104, pag. 1614; 106, pag. 206, 740.

Temperatur variable Löslichkeit die in 100 Thln. Lösung (nicht Wasser) ent-



haltene Salzmenge ein und fand so bei einer Anzahl von Sulfaten erst ein geradliniges Ansteigen der Löslichkeit bis zu bestimmter Temperatur und von da an

einen geradlinigen Abfall derselben bei weiterer Temperaturerhöhung, wie Fig. 589 verdeutlicht.



Dem Umstand, dass im Allgemeinen die Löslichkeit (Salz auf 100 gr Wasser) schneller wächst als die Temperatur, bestimmte NORDENSKJÖLD¹⁾ zu der Annahme, die Zunahme der Löslichkeit der Menge S des schon gelösten Salzes (und der Temperaturzunahme dt) proportional zu setzen, also $dS = bSdt$, wo b eine Constante ist. Durch Integration wird $\log S = a + bt$. Durch Hinzufügung noch eines Gliedes $c \cdot t^2$ erfüllt die so erhaltene Formel $\log S = a + bt + ct^2$

¹⁾ NORDENSKJÖLD, POGG. Ann. 136, pag. 309. 1869.

die Forderung in vorzüglicher Weise, die Beobachtungen wiederzugeben, wie folgende Beispiele beweisen (die Salz mengen S sind auf Wasser = 1 bezogen):

Natriumnitrat			Kaliumsulfat		
$\log S = -0.1364 + 0.3892 \cdot 10^{-2} t$ $- 0.0030 \cdot 10^{-2} t^2$			$\log S = -1.1061 + 0.8117 \cdot 10^{-2} t$ $- 0.3245 \cdot 10^{-2} t^2$		
t	S_{ber}	S_{beob}	t	S_{ber}	S_{beob}
0.0°	0.730	0.730	0.0°	0.078	0.078
13.9°	0.827	0.816	15.65°	0.103	0.103
44.65°	1.087	1.105	28.1°	0.125	0.128
60.65°	1.255	1.255	47.0°	0.160	0.160
99.9°	1.773	1.736	70.2°	0.201	0.203
119.7°	2.114	2.114	98°	0.239	0.239

Für weitere Salze hat NORDENSKJÖLD folgende Constanten für obige Formel berechnet:

	a	$10^2 \cdot b$	$10^2 \cdot c$
KNO ₃	-0.8755	+0.2003	-0.7717
BaNa ₂ O ₆	-1.2793	+1.2495	-0.4307
KClO ₃	-1.4776	+1.7834	-0.5555
K ₂ CrO ₄	-0.2219	+0.1741	-0.0445
NaCl	-0.4484	+0.0105	+0.0319
KCl	-0.5345	+0.3790	-0.0900
NH ₄ Cl	-0.5212	+0.5483	-0.1732
BaCl ₂	-0.5084	+0.3413	-0.0658

Die NORDENSKJÖLD'sche Formel kann natürlich keinerlei theoretische Bedeutung beanspruchen, sondern nur die einer sehr geeigneten empirischen Interpolationsformel, was sich schon aus der willkürlichen Temperaturzählung vom Gefrierpunkt des Wassers an ergibt.

Eine Theorie der Löslichkeitscurven haben LE CHATELIER¹⁾ und VAN T'HOFF²⁾ fast gleichzeitig aus der von NERNST gegebenen Analogie von Lösungsdruck und Dampfdruck hergeleitet. Sei p der Druck, T die (absolute) Temperatur, ρ die latente Verdampfungswärme, v das spezifische Volumen des Dampfes, so giebt die mechanische Wärmetheorie die bekannte Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\rho}{Tv}.$$

Ueberträgt man die Gleichung auf den Uebergang eines festen Körpers in seine gesättigte Lösung, so würden die analogen Grössen, nämlich p der Lösungsdruck = osmotischer Druck des Salzes in der gesättigten Lösung, welcher der Löslichkeit proportional ist, ρ die [negative³⁾] molekulare Lösungswärme in der gesättigten Lösung (s. oben) und v das eine Gramm-Molekel Salzes enthaltende Volum der gesättigten Lösung, durch diese Gleichung verknüpft sein.

Daraus folgt zuerst, dass das Vorzeichen von $\frac{dp}{dT}$ mit dem von ρ übereinstimmen muss, da T und v stets positiv sind. Es wird also die Löslichkeit bei negativer Lösungswärme des Salzes (Wärmeabsorption) mit der Temperatur gleich-

¹⁾ LE CHATELIER, Compt. rend. 100, pag. 441. 1885.

²⁾ VAN T'HOFF, Arch. néerl. 20, pag. 53. 1886.

³⁾ ρ ist die Wärmemenge, welche vom System aufgenommen wird, die Lösungswärme wird jedoch umgekehrt als die abgegebene Wärmemenge definirt, ist also hier mit entgegengesetztem Vorzeichen zu nehmen.

zeitig steigen und bei positiver Lösungswärme (Wärmeabgabe) mit steigender Temperatur abnehmen müssen. Das Gros der Salze realisiert den ersten Fall, den zweiten z. B. Kalk, Calciumbutyrat und Cersulfat. Lösungen von Flüssigkeiten und Gasen, von denen hier jedoch nicht die Rede sein soll, liefern viele weitere Belege für den zweiten Fall.

Lässt man die Gültigkeit der Gleichung $p v = R T$ für die gesättigte Lösung zu, was jedenfalls bei wenig löslichen Stoffen zugänglich ist, so erhält man durch

$$\text{Substitution von } v \text{ durch } \frac{RT}{p}$$

$$\frac{dp}{p dT} = \frac{\rho}{RT^2} = \frac{d \log p}{dT}.$$

Bestimmt man für zwei nicht zu sehr verschiedene Temperaturen, deren Differenz dT repräsentiren soll, die Sättigungsconcentrationen, so ist der Unterschied ihrer natürlichen Logarithmen $= d \log p$. Man gelangt so in Besitz der Daten, mit Hilfe der Formel die Lösungswärme ρ zu berechnen und durch deren Vergleich mit der beobachteten Lösungswärme die Richtigkeit der Formeln zu prüfen. VAN T'HOFF hat dies mit folgendem Ergebniss ausgeführt:

	Temperaturen		Löslichkeit		i	ρ ber.	ρ beob.
Oxalsäure	0°	10°	5.2	8.0	1.25	8.2	8.5
Kaliumbioxalat	0°	10°	2.2	3.1	1.84	9.8	9.6
Bernsteinsäure	0°	8.5°	2.88	4.22	1	6.9	6.7
Salicylsäure	12.5°	81°	0.16	2.44	0.93	8.4	8.5
Benzoësäure	4.5°	75°	0.182	2.193	0.93	6.3	6.5
Kaliumbichromat	0°	10°	4.6	7.4	2.36	17.3	17.0
Amylalkohol	0°	18°	4.23	2.99	0.93	-3.1	-2.8
Anilin	16°	55°	3.11	3.58	0.83	0.6	0.1
Phenol	1°	45°	7.12	10.2	0.84	1.2	2.1
Baryt	0°	10°	1.5	2.22	2.69	16.3	15.2
Kalk	15.6°	54.4°	0.129	0.103	2.59	-2.8	-2.8
Alaun	0°	9.38°	3.0	4.05	4.45	21.9	20.2
Mannit	17.5°	25°	15.8	18.5	0.97	4.8	4.6
Quecksilberchlorid . . .	10°	50°	6.57	11.84	1.11	3.0	3.0
Kaliumchlorat	0°	15.4°	3.3	6.03	1.78	11.0	10.0
Borsäure	0°	12°	1.95	2.92	1.11	5.8	5.6
Borax	0°	10°	2.83	4.65	3.57	27.4	25.8

ρ ist in Cal. = 1000 cal. gezählt. Der tabellierte Coefficient i trägt der durch elektolytische Dissociation vermehrten Molekelzahl Rechnung, so dass die Gleichung mit ihm lautet:

$$\frac{d \log p}{dT} = \frac{\rho}{i R T^2}.$$

In Anbetracht der in den Berechnungen enthaltenen mannigfachen Vernachlässigungen ist die Uebereinstimmung von ρ berechnet und ρ beobachtet überraschend gut. Die Substanzen sind alle wenig löslich, so dass man bei ihnen auch die beobachtete Lösungswärme mit der in ihrer gesättigten Lösung (vergl. pag. 635) annähernd gleichsetzen kann.

VAN DEVENTER und VAN DE STADT¹⁾ führten mit analogen Gesichtspunkten eine Untersuchung mit stark löslichen Körpern aus und fanden auch die Richtung der Concentrationsänderung mit der Temperatur in Uebereinstimmung mit dem Vorzeichen der Lösungswärme »in der gesättigten Lösung«. Ihre

¹⁾ VAN DEVENTER u. VAN DER STADT, Zeitschr. phys. Chem. 9, pag. 54. 1892.

Daten lehren zugleich die Verschiedenheit der drei Arten der Lösungswärme, welche z. B. bei $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ von verschiedenem Vorzeichen sein können. Die Konzentrationszunahme ΔC pro 1°C . ist durch die Concentration C bei 18° dividirt, wodurch sie annähernd dem $\frac{d \log p}{dT} = \frac{dp}{p dT}$ entspricht und so annähernd p proportional sein sollte, was wohl wegen der Ungültigkeit der Gasgesetze für so grosse Concentrationen nicht mehr zutrifft.

	Lösungswärme in 200 Mol. H_2O (=viel Wasser*)	Integrale Lösungswärme	Lösungswärme in gesättigter Lösung*	$\frac{\Delta C}{C}$
NH_4Cl	— 3.88 Cal.	— 3.75 Cal.	— 3.64 Cal.	0.01
KCl	— 4.44 „	— 3.84 „	— 3.85 „	0.0085
NaCl	— 1.18 „	— 0.475 „	< — 0.23 „	0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	— 2.32 „	— 1.57 „	— 1.45 „	0.0035
NaNO_3	— 5.03 „	— 2.9 „	— 2.17 „	0.008
NH_4NO_3	— 6.3 „	— 4 „	— 3.6 „	0.025
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{aq}$	— 3.8 „	— 4.1 „	— 4.3 „	0.03
NaBr , 2aq	— 4.36 „	— 3.28 „	— 3.01 „	0.0106
CuCl_2 , 2aq	+ 3.71 „	— 0.8 „	— 3 „	0.005
CaCl_2 , 6aq	— 4.34 „	— 7.55 „	— 8.4 „	0.075

Wie das Integral obiger Gleichung $\log p = \int \frac{p}{RT^2} dT + \text{const}$ lehrt, kann man nicht umgekehrt aus der Lösungswärme p den absoluten Werth der Löslichkeit (p) berechnen, sondern nur die Richtung der Löslichkeitscurve.

LE CHATELIER¹⁾ hat aus den Gleichungen

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{RT^2} \quad (1)$$

und

$$\frac{d^2p}{dT^2} = \frac{dp}{dT} \left(\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} + \frac{p}{RT^2} \right), \quad (2)$$

wovon die letztere aus der ersteren durch Differentiation nach T unter Vernachlässigung des mit $\frac{2}{T^3}$ multiplicirten, also sehr kleinen, Gliedes entstanden ist, eine allgemeine Form der Löslichkeitscurve abgeleitet.

Da die Löslichkeit (die p proportional gesetzt werden kann) bei sehr niedriger Temperatur minimal ist, wird nach (1) auch $\frac{dp}{dT}$ und daher nach (2) auch $\frac{d^2p}{dT^2}$ sehr klein, also beginnt die Löslichkeitscurve asymptotisch zur Temperaturaxe.

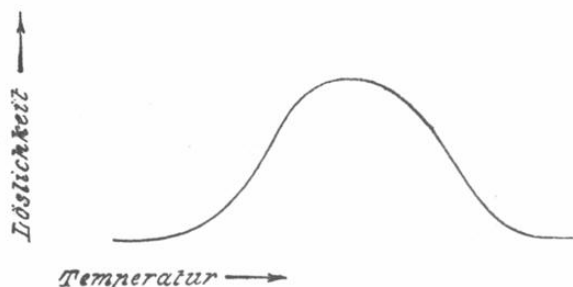
Bei steigender Temperatur hängt der Sinn der Krümmung von dem Vorzeichen von $\frac{d^2p}{dT^2}$ ab. Da nun $\frac{dp}{dT}$ gewöhnlich negativ ist, d. h. die Wärmeabsorption beim Lösen bei steigender Temperatur geringer wird, dagegen

$\frac{p}{RT^2}$ gewöhnlich positiv, so nimmt der Werth der Klammer in Gleichung (2)

und damit $\frac{d^2p}{dT^2}$ mit steigendem T ab, geht durch Null und wird negativ, also wird die Löslichkeitscurve erst convex gegen die Temperaturaxe, inflektirt sich und läuft dann concav bis zu einem Maximum, welches bei $p = 0$ also auch

¹⁾ LE CHATELIER, Rech. exp. et théor. sur les équil. chim. Paris 1888, pag. 138.

nach Gleichung (1) $\frac{d\rho}{dT} = 0$ liegt. Weiterhin wird ρ negativ, ebenso $\frac{d\rho}{dT}$, und somit nimmt die Löslichkeit wieder ab. Die Annahme, dass ρ weiter als bis 0 abnimmt, ist jedoch nicht geprüft und vielleicht unzutreffend. Wäre sie richtig, so würde die gewöhnliche Löslichkeitscurve den Charakter der Fig. 596 haben.



(Ph. 596).

Aus der Gültigkeit der Löslichkeitsformel (1) geht übrigens hervor, dass die Curve keine plötzlichen Richtungsänderungen (Knicke) haben kann. Das scheinbar gegentheilige Verhalten mancher Salze, wie Natriumsulfat, Eisensulfat, Strontiumnitrat, Natriumcarbonat u. a. findet seine Erklärung darin, dass diese

Salze bei bestimmten Temperaturen ihre Natur im festen Zustande ändern; es bilden sich verschiedene Hydrate, von denen jedem seine eigene Löslichkeitscurve zukommt, die mit der eines anderen Hydrats keine Beziehung hat.

Ein Zusammenhang der Löslichkeit besteht auch mit der Schmelzwärme, wie WALKER¹⁾ nachgewiesen hat. Aus thermodynamischen Gründen muss nämlich die Löslichkeit einer Substanz beim Schmelzpunkt für die feste und flüssige Phase gleich sein, da anderen Falles Diffusion von der gehaltreicheren zur ärmeren Lösung und dadurch eine Vermehrung der Phase mit geringerer Löslichkeit unter gleichzeitigem freiwilligem Auftreten von Temperaturdifferenzen vermöge der Lösungswärme erfolgen müsste, was dem zweiten Hauptsatz zuwiderläuft. Ebenso haben geschmolzene und feste Substanz beim Schmelzpunkt gleichen Dampfdruck, wie hier Lösungsdruck und da die mechanische Wärmetheorie beweist, dass der Winkel, in dem die Dampfdruckcurven fester und flüssiger Substanz sich beim Schmelzpunkt schneiden, von der Schmelzwärme abhängt, so muss dies auch der Winkel der Löslichkeits- (Lösungsdruck-) Curven analog thun.

Es gelte zunächst für die feste Substanz die obige Gleichung:

$$\frac{d\rho}{p} = \frac{\rho}{RT^2} dT,$$

welche integriert und mit T multiplicirt ergibt:

$$T \log p = -\frac{\rho}{R} + \left(\log p_0 + \frac{\rho}{RT_0} \right) T,$$

unter der Voraussetzung, dass ρ nicht von T abhängt. T_0 sei die Schmelztemperatur des festen Körpers und p_0 sein Lösungsdruck = osmotischer Druck in bei T_0 gesättigter Lösung. Für den flüssigen Körper gestaltet sich die Gleichung ganz analog, nur ist hier die Lösungswärme ρ um die Schmelzwärme λ (pro Molekel) zu vermehren, also

$$T \log p' = -\frac{\rho + \lambda}{R} + \left(\log p_0 + \frac{\rho + \lambda}{RT_0} \right) T.$$

Die Curven für $T \log p$ und $T \log p'$ sind demnach gerade Linien mit der Neigung

¹⁾ WALKER, Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 193. 1890.

$$\log p_0 + \frac{\rho}{RT_0} = \alpha$$

und

$$\log p_0 + \frac{\rho + \lambda}{RT_0} = \alpha'$$

gegen die T -Axe. Daraus ergibt sich

$$\lambda = RT_0(\alpha' - \alpha)$$

α und α' lassen sich aus Versuchen bestimmen. WALKER bestimmte so aus der Löslichkeit in Wasser die Schmelzwärme des p -Toluidins (Schmelzpunkt 44°) zu 44.5 cal. pro Gramm statt 39 cal., wie die direkte Bestimmung ergibt. Die Schmelzwärme des Wassers ergab sich aus einer Löslichkeit in Aether zu 77 cal. statt 80 unter der Annahme, dass die gelösten Wassermolekeln zu H_4O_2 polymerisirt seien, was anderweitigen Beobachtungen entspricht.

Dass die Löslichkeit mit der Schmelztemperatur des gelösten Stoffes in Zusammenhang stehen müsse, hat bereits LAVOISIER¹⁾ ausgesprochen und CARNELLEY²⁾ an der Hand eines grossen statistischen Materials bewiesen. Theoretisch ist das Problem von IWAN SCHRÖDER³⁾ folgendermaassen behandelt worden:

Wenn s das Verhältniss der gelösten Molekeln zur Gesamtzahl der in der Lösung vorhandenen bedeute, so ist (nach dem RAULT-VAN T'HOFF'schen Gesetz) s proportional dem osmotischen Druck, man kann also die obige Gleichung von LE CHATELIER schreiben:

$$\frac{dp}{p} = \frac{ds}{s} = \frac{\rho}{RT^2} dT$$

oder ihr Integral: $\log s = \frac{\rho}{RT} + C$, wenn ρ unabhängig von T ist. Die Integrationsconstante lässt sich folgendermaassen ermitteln. Steigert man T mehr und mehr, so wird die Concentration immer grösser und beim Schmelzpunkt T_0 wird sie $= 1$, wenn nämlich der flüssige Körper mit dem Lösungsmittel in allen Verhältnissen mischbar ist. Dann ist aber ρ offenbar identisch mit der Schmelzwärme λ geworden. Es ist also

$$C + \frac{\lambda}{RT_0} = \log 1 = 0 = \frac{\rho}{RT_0} + C, \text{ also: } C = -\frac{\rho}{RT_0} = -\frac{\lambda}{RT_0},$$

es wird also

$$\log s = \frac{\rho}{RT} - \frac{\lambda}{RT_0}.$$

Setzt man mit SCHRÖDER den Fall, dass ρ gleich λ , so wird

$$\log s = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{T_0 - T}{T_0 T} \right).$$

Für eine Anzahl organischer Stoffe, bei denen λ annähernd gleich ρ war, fand sich denn auch der Formel entsprechend $\log s$ nur von der Differenz $T_0 - T$, also nicht vom Lösungsmittel abhängig. Dieser Befund ist jedoch nur als ein durch die Einfachheit der Bedingung $\lambda = \rho$ ausgezeichnete Grenzfall zu betrachten, der ausgedehntere Gültigkeit nicht besitzen kann. R. ABEGG.

¹⁾ LAVOISIER, *Traité élem. de chimie*, Tome II, Partie III, pag. 104. 1793.

²⁾ CARNELLEY, *Phil. Mag.* (5) 13, pag. 180.

³⁾ JW. SCHRÖDER, *Zeitschr. phys. Chem.* 11, pag. 449. 1893.