

Vorträge.

27. Fr. Rüdorff: Ueber die durch Auflösen von Salzen zu erzielende Temperaturerniedrigung.

In Folge früher von mir angestellter Versuche über Kältemischungen*) sah ich mich veranlaßt, die Temperaturerniedrigung zu ermitteln, welche durch Auflösen einiger Salze in Wasser herbeigeführt wird. Die Resultate dieser Versuche, sowie Darlegung der Gründe, weshalb die von mir erhaltenen Zahlen mit denen anderer Beobachter wie Walker, Karsten und Hanamann, von denen ähnliche Beobachtungen über eine kleine Anzahl Salze vorliegen, nicht übereinstimmen, bilden den Gegenstand der folgenden Mittheilung.

Die Temperaturerniedrigung, welche beim Auflösen eines Salzes eintritt, wird im Allgemeinen um so bedeutender sein, jemehr von demselben Salze in Wasser gelöst wird. Da sich aber bei einer bestimmten Temperatur nur eine bestimmte Salzmenge in Wasser löst, so wird man das Maximum der Temperaturerniedrigung dann erreichen, wenn man Salz und Wasser in dem Verhältniß zusammenbringt, in welchem sie eine bei der zu erzielenden niedrigen Temperatur gerade gesättigte Lösung bilden. Jede dieses Verhältniß überschreitende Menge Wasser oder Salz wird man unnützer Weise mit abkühlen müssen und daher das Maximum der Temperaturerniedrigung nicht erreichen. Dieser Umstand ist bei allen früheren Versuchen außer Acht gelassen, und daher die so geringe Uebereinstimmung unter den Angaben verschiedener Beobachter erklärlich. Wendet man aber Salz und Wasser genau in dem Verhältniß an, in welchem sie eine gesättigte Lösung bilden, so dauert es eine lange Zeit, bis sich die letzte Menge des Salzes völlig gelöst hat, und es tritt dann der Einfluß der umgebenden Luft in merklicher Weise hervor. Es ist dafür zu sorgen, daß die Zufuhr von Wärme während der Zeit des Auflösens eine möglichst geringe sei. Dieses ist aber nur dann zu erreichen, wenn die Bildung einer gesättigten Lösung in kürzester Zeit erfolgt. Durch möglichst feine Zertheilung des Salzes, Umrühren des Gemisches und einen das Löslichkeitsverhältniß um wenige Gramm überschreitenden Ueberschuß von Salz wird man am sichersten zum Ziele gelangen. Ein geringer Ueberschuß von Salz wirkt weniger merklich auf das Endresultat ein, als wenn man längere Zeit zur völligen Lösung des Salzes gebraucht.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß das höchst fein pulverisirte Salz und die erforderliche Menge Wasser in dünn-

*) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 337.

wandigen Bechergläsern 12 bis 18 Stunden in einem Raum von nahezu constanter Temperatur neben einander aufgestellt wurden, so daß beide eine gleiche und zwar die Temperatur des Zimmers angenommen hatten. Die Mischung geschah durch Zugießen des Wassers zum Salz und Umrühren mit einem empfindlichen Thermometer. Das Maximum der Temperaturerniedrigung erfolgte in höchstens 1 Minute. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt und sind die Angaben die Mittel aus mehreren Versuchen, welche um höchstens 0°,2 von einander abweichen.

	Löslich in 100 Wasser	Gemischt mit 100 Wasser	Die Temperatur sinkt:		
			von	bis	um
Alaun cryst.	10	14	+10°,8C.	+ 9°,4	1°,4
Chlornatrium	35,8	36	12°,6	+ 10°,1	2°,5
Schwefels. Kali	9,9	12	14°,7	+ 11°,7	3°,0
Phosphors. Natron cryst. . .	9,0	14	10°,8	+ 7°,1	3°,7
Schwefels. Ammon	72,3	75	13°,2	+ 6°,8	6°,4
Schwefels. Natron cryst. . .	16,8	20	12°,5	+ 5°,7	6°,8
Schwefels. Magnesia cryst. .	80	85	11°,1	+ 3°,1	8°,0
Kohlens. Natron cryst. . .	30	40	10°,7	+ 1°,6	9°,1
Salpeters. Kali	15,5	16	13°,2	+ 3°,0	10°,2
Chlorkalium	28,6	30	13°,2	+ 0°,6	12°,6
Kohlens. Ammon	25	30	15°,3	+ 3°,2	12°,1
Essigs. Natron cryst.	80	85	10°,7	— 4°,7	15°,4
Chlorammonium	28,2	30	13°,3	— 5°,1	18°,4
Salpeters. Natron	69	75	13°,2	— 5°,3	18°,5
Unterschweflign. Natron cryst.	98	110	10°,7	— 8°,0	18°,7
Jodkalium	120	140	10°,8	— 11°,7	22°,5
Chlorcalcium cryst.	200	250	10°,8	— 12°,4	23°,2
Salpeters. Ammon	55	60	13°,6	— 13°,6	27°,2
Schwefelcyanammonium . . .	105	133	13°,2	— 18°,0	31°,2
Schwefelcyankalium	130	150	10°,8	— 23°,7	34°,5

Die absoluten Mengen der angewandten Substanzen betragen zwischen 250 bis 500 Grm. Wasser und der entsprechenden Salzmenge. Bei kleineren Mengen ist der Einfluss des Mischgefäßes ein merklicher, so daß bei allen Salzen die Temperaturerniedrigung mit der Menge der angewandten Substanzen bis zu 200 Grm. Wasser hin größer wird, von da ab zeigt sie sich constant.

Durch besondere Versuche habe ich festgestellt, daß man bei Anwendung einer verhältnismäßig größeren Salzmenge als in obiger Tabelle angegeben eine erheblich geringere Temperaturerniedrigung erhält. Auch beim Auflösen eines nicht sehr fein pulverisirten Salzes

erzielt man eine von der oben mitgetheilten abweichende Abkühlung. Da bei einigen Salzen die Löslichkeit mit der Temperatur sehr bedeutend steigt und die durch Auflösung zu bewirkende Temperaturerniedrigung bei demselben Salz von der Menge des sich lösenden Salzes abhängt, so wird man bei einer anderen als der oben angegebenen Anfangstemperatur auch eine andere Abkühlung beobachten. So sank die Temperatur beim Auflösen der entsprechenden Menge Salpeter im Wasser von $23^{\circ},0$ auf $10^{\circ},2$, also um $12^{\circ},8$, während bei $13^{\circ},2$ die Temperaturerniedrigung nur $10^{\circ},2$ betrug. Es ist also bei derartigen Angaben die Anfangs- und Endtemperatur und nicht die Anzahl von Graden anzugeben, um welche die Temperatur sinkt.

Die durch Auflösen eines Salzes in Wasser zu erzielende Temperaturerniedrigung kann nie unter den Gefrierpunkt der betreffenden Salzlösung herabgehen, denselben aber unter Umständen erreichen. Es sank die Temperatur beim Mischen von Wasser mit der entsprechenden Menge

Salpeter	von 0° auf — $2^{\circ},7$
Soda kryst. . .	- 0° - — $2^{\circ},0$
Salpeters. Ammon	- 0° - — $16^{\circ},7$.

Die Gefrierpunkte der gesättigten Lösungen obiger Salze sind — $2^{\circ},8$, — $2^{\circ},0$ und — $16^{\circ},7$, wie ich in einer früheren Arbeit*) gezeigt habe.

Unter den in obiger Tabelle enthaltenen Salzen ist vorzugsweise das Rhodankalium geeignet, um die durch Auflösen eines festen Körpers bewirkte Abkühlung zu zeigen. Löst man etwa 500 Grm. Rhodankalium in 400 Cc. Wasser und rührt die Flüssigkeit mit einem halb mit Wasser gefüllten Reagensglase um, so ist in 2 bis 3 Minuten das Wasser zu einem Eiscylinder erstarrt. Auch zur künstlichen Eisbereitung möchte dieses Salz das geeignetste sein.

Bei Angabe der in der ersten Colonne obiger Tabelle enthaltenen Löslichkeitsverhältnisse bin ich den von Mulder**) angegebenen Zahlen gefolgt. Nur beim Rhodankalium und Rhodanammonium sah ich mich genöthigt, durch besondere Versuche die Löslichkeit festzustellen. Ich fand, daß sich in 100 Theilen Wasser bei 6° 177,2 Theile und bei 20° 217,0 Theile Schwefelcyankalium, bei 0° 122,1 Theile und bei 20° 162,2 Theile Schwefelcyanammonium lösen, woraus dann die in obiger Tabelle angegebenen Zahlen durch Interpolation hergeleitet wurden.

*) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 341.

**) Mulder: Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water. Rotterdam 1864.