

## Zur Stöchiometrie der Lösungen

von

Dr. **Gustav Jäger.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. April 1892.)

Was im Folgenden gezeigt werden soll, ist eine sehr einfache Darstellung der Beziehungen, welche zwischen verschiedenen Eigenschaften der Lösungen bestehen, nebst mehreren neuen Thatsachen, auf die bis jetzt noch nicht aufmerksam gemacht worden ist.

Um den Zusammenhang zwischen dem osmotischen Drucke und der Dampfspannung zu zeigen, führt van't Hoff folgenden umkehrbaren Kreisprocess durch.<sup>1</sup> Er entfernt mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand eine gewisse Menge des Lösungsmittels aus der Lösung, wobei eine bestimmte Arbeit, die durch den osmotischen Druck und die Menge des herausgepressten Lösungsmittels gegeben ist, erfordert wird. Das Lösungsmittel wird nun in gesättigten Dampf verwandelt, dieser Dampf sodann ausgedehnt, bis er die Dampfspannung der Lösung besitzt, und hierauf in die Lösung wieder übergeführt. Da Alles bei derselben Temperatur geschieht, so muss die Arbeit bei der Entfernung des Lösungsmittels aus der Lösung durch die halbdurchlässige Wand gleich der Arbeit bei der Ausdehnung des Dampfes von der Dampfspannung des Lösungsmittels zu jener der Lösung sein. Wählt man die Lösung so verdünnt, dass man die Dampfdruckverminderung gegenüber dem Dampfdrucke selbst als sehr kleine Grösse ansehen kann, und nimmt man für die gesättigten Dämpfe das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz und die Regel von Avogadro als giltig an, so folgt

---

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem., I, S. 494 ff.

unmittelbar aus dem Raoult'schen Gesetz der Dampfdruckverminderung die vollständige Analogie zwischen dem Gasdrucke und dem osmotischen Drucke.

Es ist dies jedoch nicht Alles, was sich aus diesem einfachen Kreisprocesse folgern lässt. Man erfährt dabei auch, dass bei der Verdampfung des Lösungsmittels aus der Lösung mehr Wärme aufgewendet werden muss als bei der unmittelbaren Verdampfung des reinen Lösungsmittels. Was man nämlich durch die Verdampfung der Lösung sofort erreicht, kann man auch dadurch erlangen, dass man das Lösungsmittel mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand aus der Lösung entfernt, dann verdampft und den Dampf von der Dampfspannung des Lösungsmittels auf jene der Lösung bringt. Die verbrauchte Energie muss in beiden Fällen dieselbe sein.

Das Resultat, dass die Verdampfungswärme der Lösung grösser sein muss als jene des Lösungsmittels, leitete ich schon früher in der Abhandlung: »Über die Verdampfungswärme«<sup>1</sup> ab. Dasselbst erhielt ich die beiden Gleichungen

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} r' &= r [1 + (\alpha - \lambda) q] \\ r' &= r \left[ 1 + \frac{b\alpha}{r} q \right], \end{aligned} \right\} \dots 1)$$

wobei  $r'$  die Verdampfungswärme der Lösung,  $r$  die des Lösungsmittels,  $q$  die Zahl der im Liter der Lösung gelösten Grammmolekeln,  $\alpha$  und  $\lambda$  Constanten bedeuten und  $b$  jener Theil der Verdampfungswärme ist, welcher als Arbeit zur Überwindung der Capillarkräfte auftritt.

Der oben angeführte Kreisprocess liefert uns nun noch zwei neue Gleichungen für die Verdampfungswärme der Lösungen. Unter der Voraussetzung nämlich, die Dämpfe seien wie ideale Gase zu behandeln, gilt für dieselben die bekannte Gleichung

$$pv = RT,$$

wobei die Constante  $R$  so gewählt sein soll, dass sie sich auf eine Grammmolekel des Dampfes bezieht. Da sich das Mass

<sup>1</sup> Diese Sitzungsber., C, S. 1122 ff.

der Verdampfungswärme in der Regel auf die Masseneinheit bezieht, so gilt für diese Menge

$$pv = \frac{RT}{M}, \quad \dots 2)$$

wenn  $M$  das Moleculargewicht des Dampfes ist. Die Wärmemenge, welche nun zugeführt werden muss, damit sich die Masseneinheit des Dampfes vom Dampfdrucke  $d$  des Lösungsmittels auf jene  $d'$  der Lösung bei constanter Temperatur ausdehnt, ist gleich  $A \int_v^{v'} p dv$ , wenn  $A$  das calorische Äquivalent der Arbeit,  $v$  und  $v'$  die zu  $d$  und  $d'$  gehörigen Volumina sind. Nun können wir aber mit Zuhilfenahme der Gleichung 2)

$$A \int_v^{v'} p dv = \frac{ART}{M} \int_v^{v'} \frac{dv}{v} = \frac{ART}{M} l \frac{v'}{v} = \frac{ART v' - v}{M} \dots 3)$$

setzen. Das letzte Glied dieser Gleichung ist natürlich nur insoweit richtig, als wir sehr verdünnte Lösungen in Betracht ziehen. Es ist dann  $v'$  von  $v$  nur wenig verschieden, so dass wir uns bei der Entwicklung von  $l \frac{v'}{v}$  in eine Reihe aufs erste Glied  $2 \frac{v' - v}{v' + v}$  beschränken können, welches wiederum angenähert gleich  $\frac{v' - v}{v}$  gesetzt werden kann. Es ist aber

$$\frac{v' - v}{v} = \frac{\frac{1}{d'} - \frac{1}{d}}{\frac{1}{d}} = \frac{d - d'}{d'} = \frac{d - d'}{d},$$

indem wir wiederum beachten, dass  $d$  und  $d'$  wenig von einander verschieden sind, also überall dort, wo sie nicht als Differenz auftreten, mit einander vertauscht werden können. Gleichung 3) lässt sich also auch schreiben:

$$\frac{ART v' - v}{M} = \frac{ART d - d'}{M} = Av(d - d'). \quad \dots 4)$$

Diese Grösse ist nun auch gleich jener Arbeit, welche nothwendig ist, um mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand

die Masseneinheit des Lösungsmittels aus der Lösung heraus zu pressen. Denken wir uns die Menge der Lösung so gross, dass dabei keine merkliche Concentrationsänderung eintritt, so ist diese Arbeit gleich  $pV$ , wenn  $p$  der osmotische Druck und  $V$  das spezifische Volumen des Lösungsmittels ist. Wir erhalten mithin für die Verdampfungswärme der Lösung

$$r' = r + ApV + Av(d-d') = r + 2ApV = r + 2Av(d-d').$$

Ist für eine Grammmolekel an gelöster Substanz im Liter  $d-d' = \Delta$ ,  $p = p_1$ , so

$$r' = r + 2Av\Delta q = r + 2Ap_1Vq.$$

Diese Gleichungen mit 1) verglichen ergeben

$$(\kappa-\lambda)r = \kappa b = 2Av\Delta = 2Ap_1V. \quad \dots 5)$$

Es eröffnet uns diese mehrfache Gleichung eine Reihe Beziehungen, welche zwischen den einzelnen Constanten der Flüssigkeiten bestehen. Ich will, als nach meiner Meinung interessant, nur zwei Fälle hervorheben.

In den Abhandlungen: »Zur Theorie der Dampfspannung«<sup>1)</sup> und »Das Gesetz der Oberflächenspannung von Lösungen«<sup>2)</sup> habe ich gezeigt, dass sich innerhalb enger Temperaturgrenzen die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur darstellen lässt durch

$$p = Ce^{-k_0 \frac{1-\varepsilon t}{1+\gamma t}}, \quad \dots 6)$$

wobei  $C$  und  $k_0$  Constanten,  $\varepsilon$  der Temperaturcoefficient der Capillaritätsconstanten und  $\gamma$  der Ausdehnungscoefficient der Gase ist, und dass

$$\frac{d-d'}{d} = q(\kappa-\lambda)k \quad \dots 7)$$

ist. Ist die Dampfspannung einer Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen bekannt, so lässt sich nach 6)  $k$  leicht berechnen,

<sup>1)</sup> Diese Sitzungsber., XCIX, S. 679 ff.

<sup>2)</sup> Ebenda, C, S. 511.

da  $k = k_0 \frac{1-\varepsilon t}{1+\gamma t}$ . Aus den Gleichungen 4), 5) und 7) können wir aber folgern:

$$(\alpha-\lambda)r = 2Av\Delta = \frac{2ART}{M} \frac{\Delta}{d} = \frac{2ART}{M} (\alpha-\lambda)k,$$

also

$$r = \frac{2ARTk}{M},$$

oder

$$k = \frac{Mr}{2ART}.$$

Wir haben also zwei Wege, auf welchen wir  $k$  finden können, und es soll diese Möglichkeit uns gleichzeitig als Controlle dienen, inwieweit Theorie und Wirklichkeit mit einander übereinstimmen. Wir können

$$k = \frac{Mr}{4T} \quad \dots 8)$$

setzen, da  $AR = 2$  ist. Abermals will ich zu erwähnen nicht unterlassen, dass wir es nur mit einer angenäherten Formel zu thun haben. Dafür haben wir aber einfache, in ihrer Bedeutung leicht zu übersehende Gleichungen erhalten, welche ohne Vernachlässigungen überaus complicirte Formen angenommen hätten, die den Einblick in die thatsächlichen Verhältnisse eher erschweren als erleichtern würden. Auch die letzte Gleichung 8) muss in diesem Sinne aufgefasst werden, da dieselbe sonst einen leicht zu entdeckenden Widerspruch zu enthalten scheint. Es ist nämlich

$$k = k_0 \frac{1-\varepsilon t}{1+\gamma t} = \frac{Mr}{4T}.$$

Da  $1+\gamma t$  und  $T$  sich in gleicher Weise ändern, so würde daraus folgen, dass dies auch mit  $1-\varepsilon t$  und  $r$  der Fall ist. Allerdings ändern sich diese Grössen mit der Temperatur in gleichem Sinne, doch bleibt ihr Verhältniss dabei nicht dasselbe, indem der Temperaturcoefficient der Capillaritätsconstanten  $\varepsilon$  mit dem Temperaturcoefficienten der Verdampfungswärme nicht identisch ist. Desshalb habe ich auch immer ausdrücklich

erwähnt, dass die Formel für die Dampfspannung, aus welcher wir  $k_0$  gewinnen, nur innerhalb geringer Temperaturintervalle genügt, dass mithin für grössere Intervalle  $k_0$  selbst als variabel angesehen werden muss, wodurch der scheinbare Widersinn der Gleichung 8) behoben ist.

In folgender Tabelle sind für einige Flüssigkeiten die  $k$ , nach beiden Methoden berechnet, zusammengestellt. Unter  $k(d)$  sind jene Werthe von  $k$ , welche aus den Dampfspannungen bei 20° und 25° bestimmt sind und sich auf die Temperatur 20° beziehen. Die letzte Spalte enthält die  $k$  für dieselbe Temperatur, nach Gleichung 8) berechnet.

	$r_{20}$	$M$	$k(d)$	$k$
Wasser . . . . .	582·3	18	10·5	8·9
Äther . . . . .	92·1	74	3·9	5·5
Alkohol . . . . .	240·6	46	8·2	9·5
Schwefelkohlenstoff . . . . .	88·0	76	5·0	5·7
Chloroform . . . . .	65·1	119·5	5·4	6·6
Aceton . . . . .	137·3	58	5·6	6·8

Die Verschiedenheit der zusammengehörigen Werthe ist thatsächlich nicht grösser, als aus den gemachten Vernachlässigungen gefolgert werden kann.

Wichtiger nun als die Möglichkeit der Berechnung des  $k$  ist mir der Umstand, dass Gleichung 5) einen neuen Weg liefert, das  $b$  zu bestimmen, d. i. jenen Theil der Verdampfungswärme, welcher als Arbeit zur Überwindung der Capillarkräfte auftritt. Aus den Gleichungen 4) und 5) folgt

$$b = \frac{2Av\Delta}{\kappa} = \frac{2ART}{\kappa M} \frac{d-d'}{d} = \frac{4T}{\kappa M} \frac{d-d'}{d}.$$

In folgender Tabelle sind die diesbezüglichen Resultate zusammengestellt. Die Werthe unter  $b$  sind nach unserer Gleichung, die unter  $b_1$  nach der Formel

$$b = \frac{\kappa - \lambda}{\kappa} r$$

berechnet, wie ich sie in der Abhandlung: »Über die Capillaritätsconstanten nicht-wässriger Lösungen«<sup>1</sup> veröffentlicht habe. Zu

<sup>1</sup> Diese Sitzungsber., CI.

ergänzen ist noch das Moleculargewicht des Methylalkohols gleich 32.

	$\frac{d-d'}{d}$	$\alpha$	$b$	$b_1$
Wasser . . . . .	0·0185	0·00808	149	122
Äther . . . . .	0·0965	0·0658	23	27
Methylalkohol . . . . .	0·0405	0·0413	36	41
Chloroform . . . . .	0·0853	0·0359	23	31
Aceton . . . . .	0·0725	0·0492	30	42

Beachtet man, dass die Werthe der Spalte  $b_1$  sich zum Theil auf andere Temperaturen als jene unter  $b$  beziehen, ferner, dass die Werthe von  $\alpha$  nur als angenähert richtig angesehen werden können, so müssen wir mit der Übereinstimmung zwischen  $b$  und  $b_1$  vollständig zufrieden sein.

In den bereits erwähnten Abhandlungen: »Über die Verdampfungswärme« und »Über die Capillaritätsconstanten nicht-wässriger Lösungen« habe ich gezeigt, wie man aus  $b$  den inneren Druck der Flüssigkeiten und den gegenseitigen Abstand der Flüssigkeitsmolekeln bestimmen kann, und habe daselbst auch die numerischen Werthe für verschiedene Flüssigkeiten angegeben. Ich erlasse mir es, aus den obigen Werthen von  $b$  diese Grössen zu berechnen, indem sie sich ebenfalls innerhalb jener Grenzen bewegen, welche wir schon durch verschiedene andere Methoden gefunden haben.

---

Auf ganz ähnliche Weise wie bei der Verdampfungswärme können wir auch einen Unterschied zwischen der Schmelzwärme der Lösung und des reinen Lösungsmittels nachweisen. Die Anzahl  $w'$  von Calorien, welche wir nämlich erhalten, wenn wir die Masseneinheit des Lösungsmittels aus der Lösung herausgefrieren lassen, muss gleich jenem Energiegewinne sein, welchen wir auf folgendem Wege erhalten. Wir denken uns beim Gefrierpunkte  $t'$  der Lösung mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand die Masseneinheit des Lösungsmittels aus der Lösung entfernt. Die dabei zu leistende Arbeit ist nach der obigen Bezeichnungsweise  $pV$ . Wir setzen die Möglichkeit voraus, dass dabei das Lösungsmittel nicht gefriert, sondern

sich in überkaltetem flüssigen Zustande erhält. Das Lösungsmittel wird nun bis zum eigenen Erstarrungspunkte  $t$  erwärmt, was die Wärmemenge  $c(t-t')$  erfordert, wenn  $c$  die spezifische Wärme des Lösungsmittels im flüssigen Zustande ist. Jetzt lassen wir das Lösungsmittel gefrieren, erhalten dabei die latente Schmelzwärme  $w$  und kühlen wiederum das erstarrte Lösungsmittel auf die Temperatur  $t'$  ab, wodurch wir die Wärmemenge  $\gamma(t-t')$  erhalten, wenn  $\gamma$  die spezifische Wärme des festen Lösungsmittels ist. Nach all dem muss also

$$w' = -ApV - c(t-t') + w + \gamma(t-t')$$

sein, oder

$$w' = w - q[Ap_1V + (c-\gamma)\delta],$$

wenn wir mit  $\delta$  die Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche eine Grammmolekel des im Liter Gelösten hervorruft, und mit  $q$  die Zahl der letzteren bezeichnen. Also auch bezüglich der Schmelzwärme der Lösungen haben wir ein stöchiometrisches Gesetz, welches sagt:

Die Schmelzwärme der Lösung ist kleiner als die des Lösungsmittels, und zwar wächst die Verminderung proportional der Zahl der in der Volumeneinheit gelösten Molekeln.

Für den Fall, dass bei einer Substanz die spezifische Wärme im festen Zustande grösser wäre als im flüssigen, könnte unsere Regel eine Ausnahme erleiden, doch ist bisher kein derartiger Körper bekannt. Was den numerischen Werth der Grösse  $Ap_1V + (c-\gamma)\delta$  anbelangt, so ist er im Vergleich zur Schmelzwärme selbst klein. Für Wasser erhalten wir z. B., wenn wir  $V=1$ ,  $c=1$  und  $\gamma=0.5$  setzen, den Werth 1.47 Cal.

Van't Hoff zeigt nun ebenfalls an der Hand eines umkehrbaren Kreisprocesses den Zusammenhang zwischen der molecularen Gefrierpunktserniedrigung und der latenten Schmelzwärme des Lösungsmittels. »Denken wir uns eine sehr verdünnte  $P$ -procentige Lösung, die eine Gefrierpunktserniedrigung von  $\Delta$  zeigt; das Lösungsmittel selbst gefriert bei  $T$  und seine latente Schmelzwärme ist  $W$  pro Kilogramm:



1. Die Lösung wird vermittelt Kolben und Cylinder mit halbdurchlässiger Wand bei  $T$  derjenigen Menge des Lösungsmittels beraubt, worin das Kilogrammolekül ( $M$ ) des gelösten Körpers vorhanden ist; die Menge der Lösung ist dabei eine so grosse, dass Concentrationsänderung hierdurch nicht eintritt und also die Arbeitsleistung  $2T$  beträgt.

2. Dann lässt man bei  $T$  die erhaltenen  $\frac{100M}{P}$  Kilogramm des Lösungsmittels gefrieren, indem man  $\frac{100MW}{P}$  Calorien erhält, kühlt Lösung und festes Lösungsmittel um  $\Delta$  ab und lässt letzteres in Berührung mit der Lösung schmelzen, unter Aufnahme der eben erhaltenen Calorien.

In diesem umkehrbaren Kreisprocesse sind  $\frac{100MW}{P}$  Calorien um  $\Delta$  bis  $T$  erhöht, was einer Arbeitsleistung von  $\frac{100MW\Delta}{PT}$  entspricht; darin ist aber  $\frac{M\Delta}{P}$  die moleculare Gefrierpunkts-erniedrigung, welche wir durch den Buchstaben  $t$  bezeichnen wollen; die Arbeitsleistung wird somit  $\frac{100Wt}{T}$ , und diese ergab sich im ersten Theil des obigen Processes auf  $2T$ , also

$$\frac{100Wt}{T} = 2T \quad \text{oder} \quad t = 0.02 \frac{T^2}{W}.$$

Die so erhaltene Beziehung findet in den Thatsachen eine höchst befriedigende Bestätigung<sup>1</sup>.

Nach unseren Resultaten über die Schmelzwärme der Lösungen können wir den Kreisprocess in der Weise, wie er hier gegeben ist, nicht mehr aufrecht erhalten; denn beim Schmelzen in der Lösung werden weniger Calorien gebunden als beim Schmelzen im Lösungsmittel, ferner sind die Wärmemengen, welche bei der Erwärmung des ganzen Systems von der Temperatur  $T-\Delta$  auf die Temperatur  $T$  zugeführt werden

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem., I, S. 497.

müssen, verschieden, je nachdem das aus der Lösung entfernte Lösungsmittel im festen oder im flüssigen Zustande ist. Schliesslich wird bei dieser Erwärmung bezüglich Abkühlung äussere Arbeit entweder im positiven oder im negativen Sinne geleistet. Allerdings ist dieselbe verschwindend klein gegenüber der äusseren Arbeit zur Überwindung des osmotischen Druckes; ferner erhalten wir auch mit Berücksichtigung dieser Verbesserungen als Wärmemenge, welche um  $\Delta$  bis zur Temperatur  $T$  erhöht wird, dieselbe Grösse wie in van't Hoff's Kreisprocess, so dass das schliessliche Resultat das alte mit den Thatsachen übereinstimmende bleibt.

---

Es soll nun noch eine Untersuchung bezüglich der specifischen Wärme von Lösungen vorgenommen werden.

Es ist ein bekannter Satz der Erfahrung, dass in genügend verdünnten Lösungen bei weiterer Verdünnung keine Wärmetönung mehr auftritt, und dass das Volumen der Lösung um das Volumen des beigemischten Lösungsmittels wächst, oder, was dasselbe ist, dass das Lösungsmittel in der verdünnten Lösung keine Volumänderung mehr erfährt. Halten wir dies fest, so können wir uns folgende Überlegung gestatten.

Wir haben in einem Gefässe mit halbdurchlässiger Wand eine verdünnte Lösung vom absoluten Gewichte  $G$  und der Temperatur  $t$ . Wir erwärmen die Lösung auf die Temperatur  $t'$ , wobei wir ihr die Wärmemenge  $G\gamma(t'-t)$  zuführen müssen, wenn  $\gamma$  die specifische Wärme der Lösung innerhalb der Temperaturen  $t$  und  $t'$  ist. Bei der Temperatur  $t'$  wollen wir die Gewichtseinheit des Lösungsmittels durch die halbdurchlässige Wand aus der Lösung entfernen. Die Arbeit, welche wir dabei zu leisten haben, ist  $pV$ . Vernachlässigen wir die Wärmeausdehnung des Lösungsmittels, so können wir schreiben

$$pV = p_0V(1 + \alpha t'),$$

wenn  $p_0$  der osmotische Druck bei  $0^\circ$  und  $\alpha$  der Spannungskoeffizient der Gase ist.

Den Zustand, in welchem sich jetzt unser System von Lösung und Lösungsmittel befindet, können wir auch so

erreichen, dass wir aus der ursprünglichen Lösung bei der Temperatur  $t$  die Masseneinheit des Lösungsmittels herauspressen, wobei wir die Arbeit  $p_0 V(1 + \alpha t)$  zu leisten haben, und sodann Lösung und Lösungsmittel bis zur Temperatur  $t'$  erwärmen, was die Wärmemenge  $(G-1)\gamma'(t'-t) + c(t'-t)$  erfordert, wenn wir unter  $\gamma'$  die spezifische Wärme der nun concentrirteren Lösung und unter  $c$  die spezifische Wärme des Lösungsmittels verstehen. Da wir auf beiden Wegen aus Gleichem Gleiches erhalten, so muss auch die Änderung des Energiewerthes des Systems für beide Fälle dieselbe sein. Folglich ist

$$G\gamma(t'-t) + Ap_0 V(1 + \alpha t') = Ap_0 V(1 + \alpha t) + (G-1)\gamma'(t'-t) + c(t'-t).$$

Diese Gleichung lässt sich leicht in folgende umwandeln:

$$Ap_0 V\alpha = (G-1)\gamma' - G\gamma + c,$$

oder

$$\gamma' = \frac{G}{G-1}\gamma - \frac{c - Ap_0 V\alpha}{G-1}.$$

Wir können nun noch weitere Transformationen vornehmen. Sei in der ursprünglichen Lösung vom Gewichte  $G$ , die Zahl der in der Volumeneinheit gelösten Grammmolekeln  $n$ , nachdem die Masseneinheit des Lösungsmittels daraus entfernt ist,  $n'$ , so

$$\frac{G}{G-1} = \frac{n'}{n},$$

indem wir bei verdünnten Lösungen das Verhältniss der Gewichte mit dem Verhältnisse der Volumina vertauschen können, und letzteres in unserem Falle wiederum verkehrt proportional dem Verhältnisse der zugehörigen Concentrationen ist. Daraus folgt weiter

$$\frac{1}{G-1} = \frac{n'-n}{n},$$

so dass

$$\gamma' = \frac{n'}{n} \gamma - \frac{n' - n}{n} (c - Ap_0 V\alpha),$$

oder auch

$$\gamma = \frac{n}{n'} \gamma' + \frac{n' - n}{n'} (c - Ap_0 V\alpha) \quad \dots 9)$$

wird. Wir haben hier also die directe Beziehung zwischen den specifischen Wärmen und den zugehörigen Concentrationen, die jedoch, wie schon erwähnt, nur dann gilt, wenn beim Übergange von der einen Concentration zur anderen weder Wärmetönung noch Volumänderung stattfindet.

Zur Verification der Gleichung 9) entnahm ich den »Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein« folgende Angaben:

	<i>s</i>	$\gamma$	<i>n</i>
NH <sub>4</sub> Cl + 50 H <sub>2</sub> O	... 1·0176	0·937	1·07
» + 200 »	... 1·0046	0·982	0·275
KCl + 50 »	... 1·0501	0·904	1·08
» + 200 »	... 1·0131	0·970	0·275
NaCl + 50 »	... 1·0444	0·931	1·09
» + 200 »	... 1·0116	0·978	0·277
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 65 »	... 1·1006	0·892	0·837
» + 100 »	... 1·0673	0·920	0·549
» + 200 »	... 1·0346	0·955	0·276

Die erste Spalte dieser Tabelle gibt an, wie viel Wassermolekeln auf eine Molekel der gelösten Substanz kommen, unter *s* stehen die specifischen Gewichte, unter  $\gamma$  die specifischen Wärmen der Lösungen und unter *n* die im Liter der Lösung enthaltenen Zahlen der Grammmolekeln der gelösten Substanzen, welche nach den Angaben der beiden ersten Spalten berechnet wurden.

Weiter entnahm ich der Abhandlung von Blümcke: »Über den Einfluss des Concentrationsgrades auf die specifische Wärme wässriger und alkoholischer Lösungen von Metallchloriden«<sup>1</sup> Folgendes:

<sup>1</sup> Wied. Ann., XXIII, S. 161 ff.

## 1. Wasser als Lösungsmittel.

	<i>s</i>	$\gamma$	<i>n</i>
BaCl <sub>2</sub> +213·9 H <sub>2</sub> O ...	1·043	0·951	0·257
» +104·9 » ...	1·090	0·898	0·520
HgCl <sub>2</sub> +712·3 » ...	1·017	0·983	0·0777
» +458·0 » ...	1·025	0·961	0·120

2. Alkohol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) als Lösungsmittel.

	<i>s</i>	$\gamma$	<i>n</i>
HgCl <sub>2</sub> +183·7 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O ...	0·822	0·667	0·0943
» + 93·8 » ...	0·845	0·652	0·184
» + 54·3 » ...	0·877	0·632	0·317
MnCl <sub>2</sub> + 48·5 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O ...	0·832	0·667	0·353
» + 23·6 » ...	0·867	0·654	0·715

Blümcke gibt als spezifische Wärme des Wassers innerhalb jenes Temperaturintervalles, für welches seine Beobachtungen gelten,  $c = 1·013$ , in gleicher Weise für den Alkohol  $c = 0·683$  an.

Schliesslich existirt noch eine Beobachtungsreihe von W. Timofejew<sup>1</sup> über Lösungen von Quecksilberchlorid in Methylalkohol, deren Resultate folgende sind:

Methylalkohol (CH<sub>4</sub>O) als Lösungsmittel.

HgCl <sub>2</sub> +50 CH <sub>4</sub> O ...	0·55406
» +100 » ...	0·58236
» +200 » ...	0·59703

Für die spezifische Wärme des Methylalkohols gibt Timofejew  $c = 0·56755 + 0·001633t$  an. Daraus folgt für die spezifische Wärme innerhalb des Temperaturintervalles 10—50°, auf welches sich obige Angaben beziehen,  $c = 0·617$ .

Das ist das gesammte, gegenwärtig vorhandene, verwendbare Beobachtungsmaterial nichtwässeriger Lösungen. Was die wässerigen Lösungen betrifft, so hätte ich die Tabelle bedeutend vergrössern können. Doch hielt ich obige Angaben für genügend.

<sup>1</sup> Compt. rend., 112. Bd., S. 1261 ff. (1891).

Folgende Tabelle wurde nun derartig berechnet, dass aus den Werthen von  $n$ ,  $n'$  und  $\gamma'$  nach der Gleichung 9) die Grösse  $\gamma$  bestimmt wurde. Die beiden letzten Spalten der Tabelle enthalten sowohl die beobachteten, als auch die berechneten Werthe der  $\gamma$ . Für  $p_0$  wurde das arithmetische Mittel aus den osmotischen Drucken bei den Concentrationen  $n$  und  $n'$  genommen. Es ist dies vollständig genügend, da das Glied  $Ap_0V\alpha$  von sehr geringem Einflusse auf das Resultat ist, indem es wegen  $A = \frac{1}{42500}$  und  $\alpha = \frac{1}{273}$  sehr klein ausfällt. Dabei ist noch zu bemerken, dass für die wässerigen Lösungen vollständige Dissociation der Elektrolyten angenommen wurde.

#### Wasser als Lösungsmittel.

	$n$	$n'$	$\gamma'$	$\gamma$ beob.	$\gamma$ ber.
NH <sub>4</sub> Cl ...	0.275	1.07	0.937	0.982	0.980
KCl ....	0.275	1.08	0.904	0.970	0.972
Na Cl ...	0.277	1.09	0.931	0.978	0.979
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..	0.276	0.549	0.920	0.955	0.958
» ..	0.276	0.837	0.892	0.955	0.962
» ..	0.549	0.837	0.892	0.920	0.923
Ba Cl <sub>2</sub> ...	0.257	0.520	0.898	0.951	0.955
Hg Cl <sub>2</sub> ...	0.0777	0.120	0.961	0.983	0.979

#### Alkohol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) als Lösungsmittel.

Hg Cl <sub>2</sub> ...	0.0943	0.184	0.652	0.667	0.667
» ...	0.0943	0.317	0.632	0.667	0.668
» ...	0.184	0.317	0.632	0.652	0.653
Mn Cl <sub>2</sub> ...	0.353	0.715	0.654	0.667	0.668

#### Methylalkohol (CH<sub>4</sub>O) als Lösungsmittel.

Hg Cl <sub>2</sub> ...	1	2	0.582	0.597	0.599
» ...	1	4	0.554	0.597	0.600
» ...	2	2	0.554	0.582	0.584

Die vorkommenden Abweichungen, welche unsere Tabelle zwischen Messung und Beobachtung zeigt, liegen überall innerhalb jener Grenzen, welche durch die Beobachtungsfehler und die Vernachlässigungen bei der Rechnung gezogen sind. Bezüglich des Methylalkohols hat es Timofejew leider unter-

lassen, die specifischen Gewichte der Lösungen anzugeben, so dass es nicht möglich war, die in der Volumeinheit enthaltenen Grammmolekeln der gelösten Substanz genau zu berechnen. Ich musste mich daher mit der Angabe relativer Werthe begnügen, die wiederum nur angenähert bestimmt werden konnten, indem die Concentrationen verkehrt proportional der Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels, welche auf eine Molekel des Gelösten kommt, gesetzt wurden.

Es erweisen sich demnach die Ergebnisse unserer theoretischen Betrachtungen in vollständiger Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

---