©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Erstarrungswärme in Lösungen

O. Tumlirz.

(Mit 1 Textfigur.)

Zwei Flüssigkeiten A und B, welche die Erstarrungspunkte t_1 und t_2° C. haben, wobei t_2 grösser als t_1 ist, mögen bei einer Temperatur t, welche höher als t_2 ist, mit einander gemischt werden. Die Flüssigkeit A habe die Menge $1g$ und die Flüssigkeit B die Menge mg. Wird die Mischung unter t_2 abgekühlt, so wird das fernere Verhalten der Mischung davon abhängen, ob m grösser oder kleiner als ein gewisser Werth m_1 ist. Ist m grösser als m_1, dann wird bei einer gewissen Temperatur $t_2 - \Delta$ die Substanz B anfangen, im festen Aggregatzustand aufzutreten. Dabei ist die Depression Δ desto grösser, je kleiner m ist und umgekehrt; für $m = \infty$ wird $\Delta = 0$. Die Flüssigkeit, welche übrig bleibt, bildet eine gesättigte Lösung der Substanz B in A.

Ist m kleiner als m_1, dann wird die Mischung bis zu einer Temperatur $t_1 - \Delta'$, welche unter t_1 liegt, flüssig bleiben, worauf bei weiterer Abkühlung die Substanz A anfängt, in festem Aggregatzustande aufzutreten. Je kleiner m ist, desto kleiner ist Δ' und umgekehrt; für $m = 0$ ist $\Delta' = 0$.

Tragen wir demnach auf einem Coordinatensystem die Mengen m als Abscissen und die zugehörigen Temperaturen, bei welchen die Ausscheidung in den beiden Fällen gerade beginnt, als Ordinaten auf, dann erhalten wir im ersten Falle die Curve bc und im letzteren Falle die Curve ab. Die beiden

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Curven schneiden sich in dem Punkte b, welchem der Werth m_1 angehört.[1]

Dass die Erstarrungswärme der Substanzen A und B bei ihrer Ausscheidung aus der Lösung eine andere als bei der normalen Erstarrung ist, unterliegt von vornherein keinem Zweifel, und wir wollen es nun unternehmen, den Einfluss der Lösung auf die Erstarrungswärme näher zu bestimmen. Um aber diese Aufgabe durchführen zu können, müssen wir

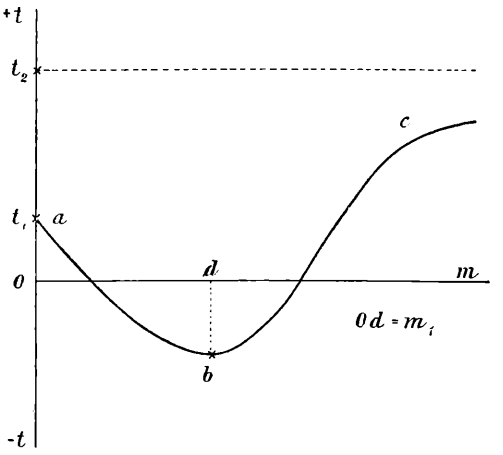

Fig. 1.

zunächst jene Wärme betrachten, welche bei der Mischung der Flüssigkeiten A und B entsteht.

§. 1.

Wenn wir die Flüssigkeiten A und B bei der Temperatur t mit einander mischen, dann wird die Temperatur der Mischung eine andere, und zwar t'° C. Wollen wir die Mischung auf die ursprüngliche Temperatur t zurückbringen, dann haben wir dem Ganzen Wärme zu entziehen oder zuzuführen, je nachdem t' grösser oder kleiner als t ist. Im ersteren Falle ist der Wärmegewinn oder, wie man sagt, die Mischungswärme positiv,

[1] Herr Pfaundler hat diese einfache Betrachtung zuerst (1877) angestellt, um die Entstehung der Kryohydrate zu erläutern.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

im letzteren negativ. Da die Mischungswärme sowohl von m, als auch von t abhängt, so können wir sie durch

$$Q = \Phi(m, t)$$

ausdrücken; halten wir eine bestimmte Temperatur fest, dann ist Q blos von m abhängig. Es ist klar, dass der Ausdruck für Q eigentlich ein Integral ist, welches auf die folgende Weise entsteht. Haben wir nämlich bei der Temperatur t eine Mischung aus $1\,g$ von der Substanz A und mg von der Substanz B gebildet und fügen wir dann noch von der Substanz B die Menge dm hinzu, dann entwickelt sich eine Wärmemenge, welche wir gleich Fdm setzen können, wo F wieder eine Function von m und t ist. Es ist nun klar, dass die Mischungswärme Q bei der Temperatur t durch

$$\Phi(m, t) = \int_0^m F(m, t)\, dm \qquad 1)$$

gegeben ist. Für die Grösse F wollen wir die Bezeichnung »die Bindungswärme pro Masseneinheit« anwenden.

Aus der Gleichung 1) ergibt sich sofort

$$F(m, t) = \frac{\partial \Phi(m, t)}{\partial m}. \qquad 2)$$

Was die Abhängigkeit der Mischungswärme $\Phi(m, t)$ von der Temperatur anbelangt, so hat Kirchhoff gezeigt, dass

$$\frac{\partial \Phi(m, t)}{\partial t} = mc' + c - (1 + m)C \qquad 3)$$

ist, wo c und c' die specifischen Wärmen der Flüssigkeiten A und B und C die specifische Wärme der Mischung bedeuten. Differentiiren wir die erste Gleichung nach t, so wird

$$\frac{\partial \Phi(m, t)}{\partial t} = \int_0^m \frac{\partial F(m, t)}{\partial t}\, dm$$

oder

$$\int_0^m \frac{\partial F(m, t)}{\partial t}\, dt = mc' + c - (1 + m)\, C,$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

woraus

$$\frac{\partial F(m,t)}{\partial t} = c' - C - (1+m)\frac{\partial C}{\partial m} \qquad 4)$$

hervorgeht.

Hätten wir umgekehrt $1\,g$ von der Substanz B mit $n\,g$ von der Substanz A gemischt, dann wäre die Mischungswärme durch

$$\Psi(n,t) = \int_0^n G(n,t)\,dn \qquad 5)$$

gegeben und es wäre wieder

$$G(n,t) = \frac{\partial \Psi(n,t)}{\partial n}; \qquad 6)$$

ferner wäre

$$\frac{\partial \Psi(n,t)}{\partial t} = c' + nc - (1+n)C',$$

wo C' die specifische Wärme der Mischung bedeutet. Verbinden wir diese Gleichung mit der Gleichung 5), so erhalten wir

$$\int_0^n \frac{\partial G(n,t)}{\partial t}\,dn = c' + nc - (1+n)C'$$

und daraus

$$\frac{\partial G(n,t)}{\partial t} = c - C' - (1+n)\frac{\partial C}{\partial n}. \qquad 7)$$

Wäre $n = \frac{1}{m}$, dann wäre

$$\Psi\left(\frac{1}{m}, t\right) = \frac{1}{m}\Phi(m,t) \qquad 8)$$

und daher

$$\int_0^m F(m,t)\,dm = m\int_0^{\frac{1}{m}} G(n,t)\,dn \qquad 8a)$$

und somit

$$F(m,t) = \int_0^{\frac{1}{m}} G(n,t)\,dn - \frac{1}{m}\,G\left(\frac{1}{m}, t\right). \qquad 9)$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Verbinden wir diese Gleichung mit der Gleichung 8*a*), so wird

$$G\left(\frac{1}{m}, t\right) = \int_0^m F(m, t)\,dm - mF(m, t) \qquad 10)$$

oder

$$G(n, t) = \int_0^{\frac{1}{n}} F(m, t)\,dm - \frac{1}{n} F\left(\frac{1}{n}, t\right). \qquad 10a)$$

§. 2.

Wir wollen jetzt den ersten Fall der Lösung ($m > m_1$) näher untersuchen. Wir kühlen die Mischung, welche aus 1 *g* von der Substanz *A* und *mg* von der Substanz *B* besteht, von der Temperatur t_2 bis zu jener Temperatur $t_2 - \Delta$ ab, bei welcher die Substanz *B* eben anfängt, in festem Aggregatzustand aufzutreten, und setzen dann den Abkühlungsprocess noch bis $t_2 - \tau$ fort. Sinkt während des ersten Abschnittes die Temperatur von t_2 auf $t_2 - \Delta$, so entspricht dem eine Wärmeabfuhr von

$$(1 + m) C\Delta, \qquad a_1)$$

wo *C* die mittlere specifische Wärme der Mischung zwischen $t_2 - \Delta$ und t_2 bedeutet.

Während des zweiten Abschnittes werden Theile der Substanz *B* im festen Aggregatzustand ausgeschieden, und es besteht zwischen der Menge der erstarrten Theile und der Temperatur eine bestimmte Beziehung. Wir fassen eine Temperatur *t* innerhalb dieses Abschnittes ins Auge; die Menge der erstarrten Theile sei bei dieser Temperatur $= s$. Sinkt dann bei fortgesetzter Wärmeabfuhr die Temperatur um *dt*, dann nimmt *s* um *ds* zu, und es besteht somit die entsprechende Wärmeabfuhr aus drei Theilen, nämlich aus jener Wärme, durch deren Abfuhr die Flüssigkeit um *dt* abgekühlt wird, dann aus jener Wärme, durch deren Abfuhr die festen Bestandtheile *s* um *dt* abgekühlt werden, und schliesslich aus der Erstarrungswärme des Theiles *ds*, welche wir mit λds bezeichnen wollen.

Die Flüssigkeit enthält 1 *g* von der Substanz *A* und $m - s$ *g* von der Substanz *B*. Nennen wir ihre specifische Wärme C_{m-s}

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

und die specifische Wärme der festen Theile $\mathfrak{C}$, dann können wir die abgeleitete Wärme durch

$$(1+m-s)C_{m-s}dt+s\mathfrak{C}dt+\lambda ds$$

ausdrücken. Sinkt nun bei fortgesetzter Wärmeabfuhr die Temperatur von $t_2-\Delta$ bis $t_2-\tau$, dann hat die entzogene Wärme die Grösse

$$\int_{t_2-\tau}^{t_2-\Delta}(1+m-s)C_{m-s}dt+\int_{t_2-\tau}^{t_2-\Delta}s\mathfrak{C}dt+\int_0^S\lambda ds, \qquad a_2)$$

wo S die Menge der erstarrten Theile bei der Temperatur $t_2-\tau$ bedeutet.

Ist die Temperatur $t_2-\tau$ erreicht, dann denken wir uns die festen Theile von der Flüssigkeit getrennt und beide abgesondert auf t_2° C. erwärmt. Die dazu nöthige Wärmezufuhr beträgt

$$(1+m-S)\int_{t_2-\tau}^{t_2}C_{m-S}dt+S\int_{t_2-\tau}^{t_2}\mathfrak{C}dt. \qquad z_1)$$

Hierauf denken wir uns die festen Theile bei der Temperatur t_2 geschmolzen. Dies erfordert eine Wärme von dem Betrage

$$\lambda_0 S, \qquad z_2)$$

wo λ_0 die Schmelzwärme der Substanz B bei dem normalen Schmelzpunkt t_2 bedeutet. Schliesslich denken wir uns die beiden Flüssigkeiten wieder mit einander gemischt. Dabei entwickelt sich Wärme. Wollen wir die Temperatur t_2 erhalten, dann haben wir die Wärmemenge

$$\Phi(m,t_2)-\Phi(m-S,t_2)=\int_{m-S}^{m}F(m,t_2)dm \qquad a_3)$$

zu entziehen.

Wir haben auf diese Weise einen vollständigen Kreisprocess beschrieben und wollen jetzt das Princip der Energie zur Anwendung bringen. Da die den Substanzen von aussen zugeführten Arbeiten gegen die Wärmemengen, welche ins Spiel kommen, verschwindend klein sind, so können wir sie vollständig vernachlässigen und somit die während des Processes aufgenommene Wärme gleich der abgegebenen setzen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zugeführt wurden die Wärmemengen z_1 und z_2, dagegen abgegeben die Wärmemengen a_1, a_2 und a_3; wir erhalten demnach die Gleichung

$$(1+m-S)\int_{t_2-\tau}^{t_2} C_{m-S}\,dt + S\int_{t_2-\tau}^{t_2} \mathfrak{C}\,dt + \lambda_0 S = (1+m)\,C\Delta + \\ + \int_{t_2-\tau}^{t_2-\Delta} (1+m-s)\,C_{m-s}\,dt \\ + \int_{t_2-\tau}^{t_2-\Delta} s\,\mathfrak{C}\,dt + \int_0^S \lambda\,ds + \int_{m-S}^{m} F(m, t_2)\,dm. \qquad 11)$$

Wenn wir die Abkühlung bis $t_2-\tau-d\tau$ vornehmen, d. h. den Kreisprocess zwischen den Grenzen t_2 und $t_2-\tau-d\tau$ durchführen, dann erhalten wir bei Anwendung des Princips der Energie eine analoge Gleichung wie 11). Subtrahiren wir die beiden Gleichungen von einander, so kommen wir zu einer neuen Gleichung, welche, wie man sieht, aus 11) durch einfache Differentiation entsteht. Diese Gleichung ist

$$(1+m-S)C_{m-S} - \frac{dS}{d\tau}\int_{t_2-\tau}^{t_2} C_{m-S}\,dt + S\mathfrak{C} + \\ + \frac{dS}{d\tau}\int_{t_2-\tau}^{t_2} \mathfrak{C}\,dt + \lambda_0 \frac{dS}{d\tau} \\ = (1+m-S)C_{m-S} + S\mathfrak{C} + \lambda_S \frac{dS}{d\tau} + F(m-S, t_2)\frac{dS}{d\tau}$$

oder

$$\lambda_S = \lambda_0 - \int_{t_2-\tau}^{t_2} (C_{m-S} - \mathfrak{C})\,dt - F(m-S, t_2). \qquad 12)$$

Hierin bedeutet λ_S die Erstarrungswärme der Substanz B, wenn dieselbe aus der Lösung, welche 1 g von der Substanz A und $m-S\,g$ von der Substanz B enthält, bei der Sättigungstemperatur $t_2-\tau$ in festem Aggregatzustande austritt, während λ_0 die Erstarrungswärme bei dem Schmelzpunkt t_2 ist.

§. 2.

Nun wollen wir auch den anderen Fall näher betrachten, dass $m < m_1$ ist. Wenn wir die Lösung von t_1 an abkühlen, so

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wird sie bis zu einer Temperatur $t_1 - \Delta'$ flüssig bleiben, worauf dann bei weiterer Abkühlung Theile von A in festem Aggregatzustand aufzutreten anfangen. Wir nehmen an, dass durch die Wärmeabfuhr die Temperatur auf $t_1 - \tau$ gesunken und von der Substanz A die Menge Σ fest geworden sei. War ursprünglich die Temperatur der Flüssigkeit gleich t_2, dann haben wir zwei Abkühlungsperioden zu unterscheiden, und zwar 1. von t_2 bis $t_1 - \Delta'$ und 2. von $t_1 - \Delta'$ bis $t_1 - \tau$. Bei dem ersten Process wird eine Wärme abgeleitet, welche gleich

$$(1+m)\int_{t_1-\Delta'}^{t_2} C\,dt \qquad a_1)$$

ist. Um die bei dem zweiten Process entzogene Wärme zu finden, betrachten wir wieder eine Zwischentemperatur t. Bei derselben sei die Menge der erstarrten Theile von A gleich σ und demnach die Menge der Flüssigkeit gleich $1+m-\sigma$. Wird jetzt eine unendlich kleine Wärmemenge entzogen, dann sinkt t um dt, während eine Menge $d\sigma$ von A in festem Zustand ausgeschieden wird. Bezeichnen wir die specifische Wärme der Flüssigkeit mit C'_σ, ferner die specifische Wärme der festen Substanz A mit $\mathfrak{c}$ und die Erstarrungswärme von A mit Λ, dann ist die entzogene Wärme durch

$$(1+m-\sigma)C'_\sigma dt + \sigma\mathfrak{c}\,dt + \Lambda\,d\sigma$$

gegeben. Sinkt also die Temperatur von $t_1 - \Delta'$ bis $t_1 - \tau$, dann beträgt die entzogene Wärme

$$\int_{t_1-\tau}^{t_1-\Delta'} (1+m-\sigma)\,C'_\sigma dt + \int_{t_1-\tau}^{t_1-\Delta'} \sigma\mathfrak{c}\,dt + \int_0^{\Sigma} \Lambda\,d\sigma. \qquad a_2)$$

Nun trennen wir wieder die feste Substanz von der Flüssigkeit und erwärmen beide gesondert zunächst auf t_1. Dies erfordert eine Wärmezufuhr von der Grösse

$$(1+m-\Sigma)\int_{t_1-\tau}^{t_1} C'_\Sigma dt + \Sigma\int_{t_1-\tau}^{t_1} \mathfrak{c}\,dt. \qquad z_1)$$

Dann lassen wir die Menge Σ schmelzen, wozu wir die Wärme

$$\Sigma\Lambda_0 \qquad z_2)$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

brauchen, und erwärmen hierauf abermals beide Theile von t_1 auf t_2, indem wir die Wärme

$$(1+m-\Sigma)\int_{t_1}^{t_2} C'_\Sigma\, dt + \Sigma\int_{t_1}^{t_2} c\, dt \qquad z_3)$$

zuführen. Schliesslich vereinigen wir wieder beide. Dabei müssen wir Wärme entziehen. Um diese zu finden, müssen wir erwägen, dass in der Lösung, welche die Menge $1+m-\Sigma$ enthält, die Substanz A sich zur Substanz B verhält wie $(1-\Sigma)\ m$ oder wie $\frac{1-\Sigma}{m}:1$. Wenn $1\,g$ von B mit $\frac{1-\Sigma}{m}\,g$ von A gemischt wird, dann entwickelt sich die Wärme

$$\Psi\left(\frac{1-\Sigma}{m},\ t_2\right) = \int_0^{\frac{1-\Sigma}{m}} G(n, t_2)\, dn;$$

mischen wir also $m\,g$ von B mit $1-\Sigma\,g$ von A, dann erhalten wir die Mischungswärme

$$m\Psi\left(\frac{1-\Sigma}{m},\ t_2\right) = m\int_0^{\frac{1-\Sigma}{m}} G(n, t_2)\, dn.$$

Und giessen wir dann noch Σ hinzu, dann wird das Verhältniss von A zu B gleich $1\ \ m$, oder es kommt auf $1\,g$ von B $\frac{1}{m}\cdot g$ von A. Der Mischung von $1\,g$ von B mit $\frac{1}{m}\,g$ von A entspricht die Wärmeentwicklung

$$\Psi\left(\frac{1}{m},\ t_2\right) = \int_0^{\frac{1}{m}} G(n, t_2)\, dn;$$

somit entspricht der Mischung von $m\,g$ von B mit $1\,g$ von A die Wärmeentwicklung

$$m\Psi\left(\frac{1}{m},\ t_2\right) = m\int_0^{\frac{1}{m}} G(n, t_2)\, dn.$$

Giessen wir also zur Lösung $(1+m-\Sigma)$ noch die Menge Σ von A hinzu, dann entwickelt sich die Wärme

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$m\int_0^{\frac{1}{m}} G(n, t_2)\,dn - m\int_0^{\frac{1-\Sigma}{m}} G(n, t_2)\,dn = m\int_{\frac{1-\Sigma}{m}}^{\frac{1}{m}} G(n, t_2)\,dn. \qquad a_3)$$

Ist diese Wärme entzogen, dann ist der Kreisprocess geschlossen. Das Princip der Energie verlangt, dass die abgegebene Wärme gleich der zugeführten ist oder dass die Gleichung besteht:

$$(1+m)\int_{t_1-\Delta'}^{t_2} C\,dt + \int_{t_1-\tau}^{t_1-\Delta'} (1+m-\sigma)C'_\sigma\,dt + \int_{t_1-\tau}^{t_1-\Delta'} \sigma\mathfrak{c}\,dt +$$

$$+\int_0^{\Sigma} \Lambda\,d\sigma + m\int_{\frac{1-\Sigma}{m}}^{\frac{1}{m}} G(n, t_2)\,dn =$$

$$= (1+m-\Sigma)\int_{t_1-\tau}^{t_2} C'_\Sigma\,dt + \Sigma\int_{t_1-\tau}^{t_1} \mathfrak{c}\,dt + \Sigma\Lambda_0 + \Sigma\int_{t_1}^{t_2} c\,dt. \qquad 13)$$

Wenn wir jetzt wieder denselben Kreisprocess zwischen den Grenzen $t_1-\tau-d\tau$ und t_2 betrachten, so erhalten wir eine ganz analoge Gleichung. Ziehen wir nun von dieser neuen Gleichung die Gleichung 13) ab, dann ergibt sich ein Resultat, zu dem wir auch ohne Weiteres durch Differentiation der Gleichung 13) nach τ gelangen, nämlich

$$(1+m-\Sigma)C'_\Sigma + \Sigma\mathfrak{c} + \Lambda_\Sigma \quad \frac{d\Sigma}{d\tau} + \frac{d\Sigma}{d\tau}\cdot G\left(\frac{1-\Sigma}{m}, t_2\right) =$$

$$= -\frac{d\Sigma}{d\tau}\int_{t_1-\tau}^{t_2} C'_\Sigma\,dt + (1+m-\Sigma)C'_\Sigma + \frac{d\Sigma}{d\tau}\int_{t_1-\tau}^{t_1} \mathfrak{c}\,dt + \Sigma\mathfrak{c} +$$

$$+\frac{d\Sigma}{d\tau}\quad \Lambda_0 + \frac{d\Sigma}{d\tau}\int_{t_1}^{t_2} c\,dt$$

oder

$$\Lambda_\Sigma = \Lambda_0 + \int_{t_1}^{t_2} c\,dt + \int_{t_1-\tau}^{t_1} \mathfrak{c}\,dt - \int_{t_1-\tau}^{t_2} C'_\Sigma\,dt - G\left(\frac{1-\Sigma}{m}, t_2\right) \qquad 14)$$

Hierin bedeutet Λ_Σ die Erstarrungswärme der Substanz A, wenn dieselbe aus der Lösung, welche $1-\Sigma\,g$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

von der Substanz A und mg von der Substanz B enthält, bei der Erstarrungstemperatur $t_1 - \tau$ in festem Aggregatzustand austritt, während Λ_0 die Erstarrungswärme bei dem Schmelzpunkt t_1 ist.

§. 3.

Wenn wir sowohl im ersten Fall ($m > m_1$), als auch im zweiten Fall ($m < m_1$) die Abkühlung immer weiter treiben, so gelangen wir endlich zu einem Zustand, bei dem die Lösung die beiden Substanzen A und B in dem Verhältniss 1 m_1 enthalten wird. Da dieses Verhältniss jenem Punkte b in der Fig. 1 entspricht, in welchem die beiden Curven ab und bc sich schneiden, so ist ohne Weiteres klar, dass dann die Lösung die den Curven ab und bc zukommenden Eigenschaften vereinigen wird, d. h. dass bei weiterer Wärmeabfuhr sowohl Theile der Substanz A, als auch Theile der Substanz B in festem Aggregatzustand auftreten werden. Es entsteht nun die Frage, welche Zustände die Lösung annimmt, wenn wir die Abkühlung über b hinaus fortsetzen. Nimmt die Lösung tiefere Temperaturen an, dann können die beiden Curven ab und bc sich über b hinaus nur in einer Curve fortsetzen, weil die Lösung von b aus nur eine Reihe stabiler Zustände durchlaufen kann. In Bezug auf den Verlauf dieser Curve sind aber drei Fälle denkbar: 1. die Curve ist derart, dass das Verhältniss von B zu A abnimmt oder 2. dass dieses Verhältniss zunimmt oder 3. dass es constant bleibt.

Es ist leicht zu zeigen, dass die genannten Fälle nicht möglich sind. Stellen wir nämlich eine Lösung her, deren Zustand einem Punkte der Curve ab entspricht und bringen wir sie dann zur Unterkühlung, dann nimmt sie lauter labile Zustände an. Diese labilen Zustände sind, weil dabei das Mischungsverhältniss m 1 constant bleibt und nur die Temperatur niedriger wird, durch die Punkte jener Geraden dargestellt, welche von dem Curvenpunkte aus parallel zur negativen t-Axe gezogen werden kann. Es entsprechen somit alle Punkte unterhalb der Curve ab den labilen Zuständen der Unterkühlung. Und ebenso entsprechen, wie man leicht einsieht, alle Punkte unterhalb der Curve bc den labilen Zuständen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Übersättigung. Was schliesslich den dritten Fall anbelangt, so entsprechen demselben Zustände, welche durch die Punkte jener Geraden dargestellt sind, die von b aus parallel zur negativen t-Axe gezogen werden kann. Da aber diese Gerade die Grenze zwischen dem Gebiete der Unterkühlung und dem der Übersättigung bildet, so stellen die Punkte derselben labile Zustände sowohl der Unterkühlung als auch der Übersättigung dar. Weil nun derselbe Zustand der Lösung nicht einmal stabil und das andere Mal labil sein kann, so kann es eine Fortsetzung stabiler Zustände über b hinaus gegen die tieferen Temperaturen zu nicht geben. Kommt also die Lösung in den Zustand b, dann bleibt sie auch bei weiterer Wärmeabfuhr in diesem Zustand, während gleichzeitig feste Theile der Substanzen A und B in dem Verhältniss $1 : m_1$ ausgeschieden werden.

§. 4.

Es sollen nun die Formeln 12) und 14) an zwei Beispielen näher erläutert werden. Als erstes Beispiel wählen wir die Mischungen von Schwefelsäurehydrat H_2SO_4 und Wasser. Da das Schwefelsäurehydrat nach Pfaundler und Schnegg seinen Schmelzpunkt bei $+6\cdot79°$ C. hat, so haben wir $t_1 = 0$ und $t_2 = 6\cdot79$ zu setzen. Das Wasser ist die Substanz A, das Schwefelsäurehydrat die Substanz B.

Wir wollen nur jene Fälle betrachten, wo das Eis ausgeschieden wird, also Zustände, welche der Curve ab entsprechen. Für diese Fälle gilt die Formel 14), nämlich

$$\Lambda_\Sigma = \Lambda_0 + \int_0^{6\cdot79} c\,dt + \int_{-\tau}^{0} \mathfrak{c}\,dt - \int_{-\tau}^{6\cdot79} C'_\Sigma\,dt - G\left(\frac{1-\Sigma}{m}, 6\cdot79\right).$$

In dieser Formel ist $\Lambda_0 = 79\cdot24$ (Regnault), $c = 1+0\cdot000307\,t$ (Baumgartner), $\mathfrak{c} = 0\cdot505$ (Person).

J. Thomsen fand,[1] dass wenn man $1\,g$ Schwefelsäurehydrat H_2SO_4 mit $n\,g$ Wasser mischt, die entwickelte Wärme gleich

$$\frac{n}{n+0\cdot3204}\,177\cdot1 \text{ Grammcalorien}$$

[1] Pogg. Ann., 90, S. 278.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ist. Es ist demnach

$$\Psi(n, t) = \int_0^n G(n, t)\, dn = \frac{n}{n + 0 \cdot 3204}\, 177 \cdot 1$$

oder

$$G(n, t) = \frac{0 \cdot 3204 \times 177 \cdot 1}{(n + 0 \cdot 3204)^2} = \frac{56 \cdot 742}{(n + 0 \cdot 3204)^2}.$$

Dabei ist zu bemerken, dass die Mischungswärme in diesem Falle sich nur äusserst wenig mit der Temperatur ändert. Ferner fanden Pfaundler und Schnegg,[1] dass, wenn die Mischung p Procent Schwefelsäurehydrat H_2SO_4 enthält, der Gefrierpunkt in folgender Weise herabgedrückt wird:

$p =$	6·45,	25·00,	32·3,	35·20
Gefrierpunkt =	—2·80°,	—21·59°,	—41·6°,	—61·7° C.

In diesen vier Mischungen kommen auf 1 g Schwefelsäurehydrat H_2SO_4 die folgenden Mengen Wasser in Gramm:

14·50, 3·00, 2·09, 1·841.

Da $\frac{1-\Sigma}{m}$ das Verhältniss angibt, in welchem die Substanz A zur Substanz B in der betrachteten Lösung steht, so ist $\frac{1-\Sigma}{m}$ in den genannten vier Fällen den zuletzt angegebenen Zahlen beziehungsweise gleich. Wir erhalten demnach für

$$G\left(\frac{1-\Sigma}{m}, 6 \cdot 79\right) = \frac{56 \cdot 742}{\left(\frac{1-\Sigma}{m} + 0 \cdot 3204\right)^2}$$

in diesen vier Fällen die Zahlen:

0·258, 5·147, 9·766, 12·15.

Und was schliesslich die specifische Wärme C'_Σ anbelangt, so ergeben sich aus den Zahlen, welche J. Thomsen[2] gefunden hat, die folgenden Werthe:

0·946, 0·796, 0·739, 0·718.

---

[1] Sitzb. 71, 2, 1875, S. 362.

[2] Thermochemische Untersuchungen, I, S. 46.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Berechnen wir darnach die Werthe von Λ_Σ, so erhalten wir:

$$\Lambda_0 - 1\cdot 12, \quad \Lambda_0 - 10\cdot 04, \quad \Lambda_0 - 17\cdot 72, \quad \Lambda_0 - 23\cdot 37$$

oder

$$78\cdot 12, \quad 69\cdot 20, \quad 61\cdot 52, \quad 55\cdot 87$$

Der Übersicht halber sind alle Daten in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Schwefelsäurehydrat in Gramm	Wasser in Gramm	Specifische Wärme	Mischungswärme	Bindungswärme	Gefrierpunkt	Erstarrungswärme
1	14·50	0·946	173·3	0·258	— 2·80	78·12
1	3·00	0·796	160·0	5·147	—21·59	69·20
1	2·09	0·739	153·6	9·766	—41·6	61·52
1	1·841	0·718	150·8	12·15	—61·7	55·87

§. 5.

Als zweites Beispiel wählen wir die Mischungen von Wasser und Äthylalkohol. Da vollkommen wasserfreier Alkohol bei $-130\cdot 5°$ erstarrt, so haben wir hier $t_1 = -130\cdot 5°$ und $t_2 = 0$ zu setzen. Der Alkohol ist jetzt die Substanz A und das Wasser die Substanz B.

Die Mischungswärme von Wasser und Äthylalkohol wurde von mehreren Physikern bestimmt, doch halte ich die Messungen des Herrn Winkelmann[1] für die sorgfältigsten und verlässlichsten und werde desshalb im Folgenden nur diese Messungen zu Grunde legen. Herr Winkelmann hat seine Messungen, ausser bei 0° C., noch bei Temperaturen vorgenommen, welche zwischen 2·4° und 5·1°, 16·9° und 19·2 und zwischen 28·8° und 30·1° C. schwanken. Wir wollen zunächst diese Messungsreihen mittelst der Formel 3) auf die einheitlichen Temperaturen 3·7°, 18·0° und 29·5° C. reduciren.

[1] Pogg. Ann., 150, S. 592, 1873.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Alkohol in Gramm	Wasser in Gramm	Mischungswärme			
		bei 0°	bei 3·7°	bei 18·0°	bei 29·5°
1	1/9	2·050	1·957	1·441	1·072
1	1/4	4·161	3·906	2·956	2·151
1	3/7	7·416	6·780	5·47	3 958
1	2/3	11·809	11·085	8·80	5·736
1	1	18·11	17·11	13·93	10·93
1	3/2	27·42	25·95	21·08	16·80
1	7/3	40·06	38·20	30·96	25·13
1	4	53·40	51·57	41·70	34·69
1	9	63·68	61·95	50·39	42·80

Mischen wir bei der Temperatur t 1 g Alkohol mit mg Wasser, dann ist die Mischungswärme durch

$$q = \int_0^m F(m, t)\, dm$$

gegeben, und mischen wir ein zweites Mal bei derselben Temperatur 1 g Alkohol mit einer grösseren Menge M Wasser, dann ist die Mischungswärme durch

$$Q = \int_0^M F(m, t)\, dm$$

gegeben. Giessen wir also zu der ersten Mischung die Wassermenge $M—m$ hiezu, dann erzeugt die Verdünnung eine Wärme gleich

$$Q—q = \int_m^M F(m, t)\, dm.$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich der mittlere Werth der Bindungswärme $F(m, t)$ zwischen m und M in der Form

$$\frac{Q—q}{M—m}.$$

Wir wollen nun diesen mittleren Werth von F aus der früheren Tabelle zwischen den Grenzen 0 und $\frac{1}{9}$, $\frac{1}{9}$ und $\frac{1}{4}$,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{7}$, $\frac{3}{7}$ und $\frac{2}{3}$, $\frac{2}{3}$ und 1, 1 und $\frac{3}{2}$, $\frac{3}{2}$ und $\frac{7}{3}$, $\frac{7}{3}$ und 4, 4 und 9 berechnen. Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

Zunahme des Wassergehaltes in Gramm	Mittlere Bindungswärme			
	bei 0°	bei 3·7°	bei 180°	bei 29·5°
von 0 bis $^1/_9$	18·450	17·613	12·969	9·648
$^1/_9$ » $^1/_4$	15·199	14·033	10·908	7·769
$^1/_4$ $^3/_7$	18·228	16·094	14·084	10·119
$^3/_7$ $^2/_3$	18·451	18·081	13·980	7·468
$^2/_3$ 1	18·903	17·075	15·390	15·582
1 $^3/_2$	18·62	17·680	14·300	11·740
$^3/_2$ $^7/_3$	15·17	14·70	11·856	9·996
$^7/_3$ 4	8·004	8·022	6·444	5·736
4 9	2·056	2·076	1·738	1·622

Während bei den Mischungen von Schwefelsäurehydrat und Wasser die Bindungswärme $G(n, t)$ mit wachsendem n stetig abnimmt, zeigt hier die Bindungswärme ein ganz anderes Verhalten. Wir ersehen nämlich aus der letzten Tabelle, dass die Bindungswärme bei 0° C. von $m = 0$ bis $m = \frac{3}{2}$ um den Werth 18·28 schwankt und dass die Abweichung von diesem Werthe im Mittel nur 0·74 beträgt. Von $m = \frac{3}{2}$ bis $m = 9$ nimmt die Bindungswärme beständig ab.

Bei 3·7° schwankt die Bindungswärme in dem Intervall von $m = 0$ bis $m = \frac{3}{2}$ um den Werth 17·30, wobei die mittlere Abweichung gleich 1·12 ist, und nimmt dann von $m = \frac{3}{2}$ bis $m = 9$ wieder beständig ab.

Bei 18·0° schwankt die Bindungswärme in dem Intervall von $m = 0$ bis $m = \frac{3}{2}$ um den Werth 14·05 bei einer mittleren Abweichung von 0·98 und nimmt hierauf wieder beständig ab.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bei 29·5° schwankt die Bindungswärme in dem Intervall von $m = 0$ bis $m = \frac{3}{2}$ um den Werth 11·20 bei einer mittleren Abweichung von 2·45, um dann wieder abzunehmen.

Noch merkwürdiger gestalten sich die Zahlenverhältnisse, wenn wir 1 *g* Wasser mit *n g* Alkohol mischen. War früher die Mischung in der Weise durchgeführt worden, dass einem Gramm Alkohol nach und nach Wasser zugegossen wurde, so wollen wir jetzt die Mischung so vornehmen, dass wir einem Gramm Wasser nach und nach Alkohol zusetzen. Die Mischungswärmen sind sehr leicht aus der ersten Tabelle zu berechnen.

Wasser in Gramm	Alkohol in Gramm	Mischungswärme			
		bei 0°	bei 3·7°	bei 18·0°	bei 29·5°
1	$^1/_9$	7·076	6·883	5·599	4·755
1	$^1/_4$	13·35	12·89	10·43	8·67
1	$^3/_7$	17·17	16·37	13·27	10·77
1	$^2/_3$	18·28	17·30	14·05	11·20
1	1	18·11	17·11	13·93	10·93
1	$^3/_2$	17·71	16·63	13·20	8·60
1	$^7/_3$	17·30	15·82	12·76	9·24
1	4	16·64	15·62	11·82	8·60
1	9	18·45	17·61	12·97	9·65

Aus diesen Zahlen ersehen wir schon unmittelbar, dass wenn wir einem Gramm Wasser nach und nach Alkohol zusetzen, die Mischungswärme bis zu dem Alkoholgehalte $\frac{2}{3}$ immer zunimmt; von da an nimmt sie aber wieder ab, um erst von dem Gehalte 4 an wieder anzusteigen. Noch anschaulicher wird das Verhalten durch die Bindungswärme.

Ist die Mischungswärme für die Alkoholmengen N und n beziehungsweise durch

$$Q' = \int_0^N G(n,t)\,dn, \qquad q' = \int_0^n G(n,t)\,dn$$

gegeben, dann ist die Wärme, welche erzeugt wird, wenn wir zu der Mischung, die *n g* Alkohol enthält, noch $N - ng$ Alkohol hinzugiessen, gleich

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$Q'-q' = \int_n^N G(n,t)\,dn$$

und demnach der mittlere Werth der Bindungswärme $G(n,t)$ zwischen n und N gleich

$$\frac{Q'-q'}{N-n}.$$

Wir wollen nun aus den Zahlen der letzten Tabelle diese mittlere Bindungswärme zwischen 0 und $\frac{1}{9}$, $\frac{1}{9}$ und $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{7}$, $\frac{3}{7}$ und $\frac{2}{3}$, $\frac{2}{3}$ und 1, 1 und $\frac{3}{2}$, $\frac{3}{2}$ und $\frac{7}{3}$, $\frac{7}{3}$ und 4, 4 und 9 berechnen und die Werthe in der folgenden Tabelle zusammenstellen.

Zunahme des Alkoholgehaltes in Gramm	mittlere Bindungswärme			
	bei 0°	bei 3·7°	bei 18·0°	bei 29·5°
von 0 bis $^1/_9$	+63·68	+61·95	+50·39	+42·80
$^1/_9$ $^1/_4$	+45·17	+43·27	+34·75	+28·20
$^1/_4$ $^3/_7$	+21·39	+19·48	+15·93	+11·75
$^3/_7$ $^2/_3$	+ 4·66	+ 3·90	+ 3·29	+ 1·81
» $^2/_3$ 1	− 0 51	− 0·57	− 0·37	− 0·81
1 $^3/_2$	− 0·80	− 0·96	− 1·46	− 4·65
$^3/_2$ » $^7/_3$	− 0·49	− 0·97	− 0·53	+ 0·76
$^7/_3$ » 4	− 0·40	− 0·12	− 0·56	− 0·38
4 » 9	+ 0·36	+ 0·40	+ 0·23	+ 0·21

Wenn wir also einem Gramm Wasser nach und nach Alkohol zusetzen, so nimmt die Bindungswärme von $n = 0$ bis $n = \frac{2}{3}$ stetig ab und wird in der Nähe von $n = \frac{2}{3}$ gleich Null. Giessen wir dann noch weiter Alkohol dazu, dann wird die Bindungswärme sogar negativ. Fand also früher eine Bindung statt, so wird jetzt der fernere Zusatz von Alkohol eine kleine Lockerung bewirken. Erst von $n = 4$ bis $n = 9$ ist $G(n,t)$ wieder positiv. (Bei der Temperatur 29·5° findet sogar ein zweimaliger Zeichenwechsel statt.)

Da die Werthe, welche $G(n,t)$ annimmt, wenn $n = \frac{2}{3}$ überschritten wird, durchwegs sehr klein sind, so können wir daraus schliessen, dass, wenn der Alkoholgehalt $\frac{2}{3}$ über-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

schritten wird, die Wirkung der zwischen dem Wasser und dem Alkohol thätigen Kräfte unbedeutend ist. Ferner ist der Umstand ganz besonders hervorzuheben, dass das Grenzverhältniss Alkohol : Wasser = 2 : 3 oder Wasser : Alkohol = 3 : 2 früher jene Grenze war, innerhalb welcher die Bindungswärme $F(m, t)$ um einen bestimmten Werth schwankte.

Der Umstand, dass die Bindungswärme in dem Intervall von $n = \frac{2}{3}$ bis $n = 1$ gleich Null wird, erinnert an die Thatsache, dass die Contraction der Mischung bei dem Verhältniss Alkohol Wasser = 46 : 54 als ein Maximum gefunden wurde. Da dieses Maximum bei verschiedenen Temperaturen bei demselben Mengenverhältniss auftritt und dieses Mengenverhältniss der Formel $C_2H_6O + H_2O$ entspricht, so hat man daraus den Schluss gezogen, dass die Contraction durch die Bildung einer Verbindung nach festen Verhältnissen innerhalb der Mischung bedingt wird. Diese Ansicht wird also durch das Verhalten der Bindungswärme bestätigt.

Eine fernere Bestätigung erhält die ausgesprochene Ansicht durch das Verhalten der specifischen Wärme der Mischungen.

Gewicht des Alkohols in Gramm	Gewicht des Wassers in Gramm	Specifische Wärme der Mischung bei 0° C.	Mittlere specifische Wärme der Bestandtheile bei 0° C.	Differenz beider	Specifische Wärme der Mischung berechnet	Differenz gegen die Beobachtung
1	0	0·57321	0·57321	±0	0·57321	±0
1	1/9	0·6448	0·6159	+0·0289	0·6437	−0·0011
1	1/4	0·7116	0·6586	+0·0530	0·7133	+0·0017
1	3/7	0·7813	0·7012	+0·0801	0·7816	+0·0003
1	2/3	0·8446	0·7439	+0·1007	0·8481	+0·0035
1	1	0·9061	0·7866	+0·1195	0·9117	+0·0056
1	3/2	0·9726	0·8293	+0·1433	0·9700	−0·0026
1	7/3	1·0106	0·8720	+0·1386	1·0153	+0·0047
1	4	1·0401	0·9146	+0·1255	1·0346	−0·0055
1	9	1·0268	0·9573	+0·0695	1·0276	+0·0008
1	∞	1	1	±0	1	±0

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Werthe für die specifische Wärme der Mischung bei 0° C. sind von H. Winkelmann bestimmt worden. Dieselben sind, wie wir sehen, immer grösser als die Werthe der mittleren specifischen Wärme der Bestandtheile und die Differenz beider erreicht in der Nähe des Mischungsverhältnisses Alkohol:Wasser = 2:3 ein Maximum. Die Berechnung der specifischen Wärme der Mischungen oberhalb des Striches geschah nach der Formel

$$C = \frac{0\cdot 57321 + m}{1+m} + \frac{0\cdot 2816\,m - 0\cdot 03139\,m^2}{1+m},$$

dagegen unterhalb des Striches nach der Formel

$$C = \frac{0\cdot 57321 + m}{1+m} + 0\cdot 1840 \times 10^{-0\cdot 04644 m}$$

Hiebei ist das Intervall zwischen $m = \frac{3}{2}$ und $m = \frac{7}{3}$ für beide Formeln ausgenommen. Die erste Formel kann so gedeutet werden, dass die Bestandtheile bei der Mischung eine grössere specifische Wärme erhalten.

Schliesslich wollen wir noch eine empirische Formel für die Bindungswärme $G(n, o)$ zwischen $n = 0$ und $n = \frac{2}{3}$ aufstellen. Mischen wir bei 0° C. 1 g Wasser mit $n\,g$ Alkohol, dann ist die entwickelte Wärme durch

$$q' = \int_0^n G(n, o)\,dn$$

gegeben. Da für

$$n = 0,\ \frac{1}{9},\ \frac{1}{4},\ \frac{3}{7},\ \frac{2}{3}$$

$$q' = 0,\ 7\cdot 076,\ 13\cdot 35,\ 17\cdot 17,\ 18\cdot 28$$

ist, so können wir die dazwischen liegenden Werthe durch die empirische Formel

$$q' = \int_0^n G(n, o)\,dn = 70\cdot 675\,n - 55\cdot 2564\,n^2 - 79\cdot 900\,n^3 + 98\cdot 0\,n^4 \qquad 19)$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wiedergeben und erhalten daraus durch Differentiation

$$G(n, o) = 70 \cdot 675 - 110 \cdot 5128 n - 239 \cdot 7 n^2 + 392 n^3. \quad 20)$$

Für $n = 0, \frac{1}{9}, \frac{1}{4}, \frac{3}{7}, \frac{2}{3}$ ist

$$G(n, o) = 70 \cdot 675, 55 \cdot 975, 34 \cdot 191, 10 \cdot 143, 6 \cdot 615.$$

Der letzte Werth 6·615 entspricht nicht mehr ganz den Thatsachen, denn die Function G hat, insofern sie durch die letzte Formel ausgedrückt ist, bei $n = 0 \cdot 57195$ ein Minimum; von da an wächst sie ins Unendliche. Es kann also die empirische Formel nur zwischen $n = 0$ und $n = 0 \cdot 57195$ zur Anwendung kommen. Für $n = 0 \cdot 57195$ erhält $G(n, o)$ den Werth 2·400.

Nach diesen Vorbereitungen sind wir nun im Stande, die Erstarrungswärme des Wassers in den Wasser-Alkoholmischungen zu berechnen. Rosetti[1] hat gefunden, dass wenn a g Alkohol in 100 g Mischung enthalten sind, der Gefrierpunkt in der folgenden Weise herabgedrückt wird:

a =	0·0,	5·85,	7·80,	9·75,	14·62,	19·50
Gefrierpunkt =	0°,	—2·63,	—3.54,	—4·45,	—7·47,	—12·10.

Für diejenigen Mischungen, welche weniger als 10 Procent Alkohol enthalten, steht die Gefrierpunktserniedrigung im geraden Verhältniss zu der Menge des Alkohols, und zwar beträgt die Erniedrigung für jedes in 100 Gramm der Mischung enthaltene Gramm Alkohol 0·45° Wenn wir hier die Ausdrücke »Gefrierpunkt« und »Gefrierpunktserniedrigung« gebrauchen, so stehen wir eigentlich nicht in Übereinstimmung mit dem, was wir früher gesagt haben, denn da der Erstarrungspunkt des Alkohols tiefer als der des Wassers liegt, so haben wir correcterweise die Mischungen von Alkohol und Wasser unterhalb 0° C. als »Lösungen von Eis in Alkohol« zu bezeichnen und statt Gefrierpunkt »Sättigungspunkt« zu sagen.

Für die Erstarrungswärme in den genannten Fällen gilt die Formel 12), in welcher $m - S$ die Wassermenge in g angibt,

[1] Pogg. Ann., 140, S. 329.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

die mit 1 g Alkohol gemischt ist. Wir haben demnach zunächst anzugeben, wie viel Gramm Wasser in den oben genannten Fällen auf 1 g Alkohol kommen. Diese Mengen sind

$$\infty,\ 16\cdot095,\ 11\cdot82,\ 9\cdot257,\ 5\cdot840,\ 4\cdot128.$$

Die zugehörigen specifischen Wärmen für 0° C. sind:

$$1,\ 1\cdot0080,\ 1\cdot0187,\ 1\cdot0252,\ 1\cdot0361,\ 1\cdot0386.$$

Dieselben sind in der Formel mit C_{m-S} bezeichnet. Da $t_2 = o$, $\lambda_0 = 79\cdot24$ und $\mathfrak{C} = 0\cdot505$ ist, so bleibt nur noch das Glied $F(m-S, o)$ zu bestimmen übrig. Nach der Gleichung 9) ist

$$F(m-S, o) = \int_0^{\frac{1}{m-S}} G(n, o)dn - \frac{1}{m-S} G\left(\frac{1}{m-S}, 0\right)$$

In den beobachteten Fällen liegt $\frac{1}{m-S}$ zwischen 0 und $\frac{1}{4\cdot128}$; wir können also die empirischen Formeln 19) und 20) anwenden und erhalten

$$F(m-S, o) = \frac{1}{(m-S)^2}\left(55\cdot2564 + \frac{159\cdot8}{m-S} - \frac{294}{(m-S)^2}\right)$$

oder für

$$m-S = \infty,\ 16\cdot095,\ 11\cdot82,\ 9\cdot257,\ 5\cdot840,\ 4\cdot128$$
$$F(m-S, o) = 0,\ 0\cdot247,\ 0\cdot477,\ 0\cdot806,\ 2\cdot170,\ 4\cdot501.$$

Somit ergibt sich

$$\lambda_S = 79\cdot24,\ 77\cdot670,\ 76\cdot945,\ 76\cdot119,\ 73\cdot103,\ 68\cdot282.$$

Diesen Werthen wollen wir noch einen Werth hinzufügen, den wir aus einer Beobachtung von Bussy[1] ableiten werden. Bussy fand, dass eine Alkoholmischung, welche ungefähr 25 p. C. Wasser enthielt, bei einer Temperatur von ungefähr —68° C. zum Gefrieren gebracht wurde. In dieser Mischung kam also auf 1 g Alkohol $\frac{1}{3}$ g Wasser; demnach war die

[1] Pogg. Ann., 1, S. 239.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

specifische Wärme der Mischung nach der ersten der beiden empirischen Formeln gleich 0·7477 und ist ferner $F\left(\frac{1}{3}, o\right)$ nach der auf Seite 262 gegebenen Tabelle gleich 18·228. Wir erhalten also in diesem Falle

$$\lambda_S = 44 \cdot 508.$$

Zur besseren Übersicht wollen wir wieder die Resultate in einer Tabelle zusammenstellen.

Alkohol in Gramm	Wasser in Gramm	Specifische Wärme	Mischungswärme	Bindungswärme	Gefrierpunkt	Erstarrungswärme
1	∞	1	70·675	0	0° C.	79·24
1	16·095	1·0080	66·957	0·247	— 2·63°	77·670
1	11·82	1·0187	65·487	0·477	— 3·54	76·945
1	9·257	1·0252	63·897	0·806	— 4·45	76·119
1	5·840	1·0361	59·362	2·170	— 7·47	73·103
1	4·128	1·0386	53·993	4·501	—12·10	68·282
1	$^1/_3$	0·7477	5·680	18·228	—68	44·508

Die ersten sechs Werthe der Mischungswärme für 0° C. wurden dadurch erhalten, dass die Gleichung 8a) mit der empirischen Formel 19) zu der Gleichung

$$\int_0^{m-S} F(m, o)\, dm = 70 \cdot 675 - \frac{55 \cdot 2564}{m-S} - \frac{79 \cdot 9}{(m-S)^2} + \frac{98}{(m-S)^3}$$

vereinigt wurde, während der letzte Werth 5·680 sich durch Interpolation aus den Zahlen der Tabelle auf Seite 259 ergab.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1895

Band/Volume: 104_2a

Autor(en)/Author(s): Tumlirz Otto

Artikel/Article: Die Erstarrungswärme in Lösungen. 245-267