

Bestimmung der Lösungswärme eines Salzes mittelst der Übersättigung und Theorie der Übersättigung

O. Tumlirz,

Professor an der k. k. Universität in Czernowitz.

(Mit 2 Textfiguren.)

Bei meinen Untersuchungen über die Unterkühlung von Flüssigkeiten, von welchen ich bereits einmal in diesen Sitzungsberichten¹ Mittheilung machte, habe ich naturgemäss auch die Übersättigung von Salzlösungen in Betracht gezogen und unter Anderem ganz besonders die Übersättigung der Lösungen von krystallisiertem unterschwefligsaurem Natron in Wasser untersucht, einerseits weil dieses Salz sich sehr leicht unterkühlen lässt, und anderseits weil ich bereits in der angegebenen Arbeit die specifische Wärme dieses Salzes für den festen und flüssigen Zustand und seine Erstarrungswärme bestimmt habe. Bei diesen Versuchen habe ich nun gefunden, dass man die Lösungswärme eines Salzes mittelst der Übersättigung in einer sehr einfachen Weise bestimmen kann.

Haben wir bei t° C. eine gesättigte Lösung von krystallisiertem unterschwefligsaurem Natron in Wasser hergestellt, so soll das Verhältniss zwischen der Wassermenge und der darin gelösten Salzmenge mit v bezeichnet werden. Mulder hat diese Grösse v für mehrere Temperaturen bestimmt² und gefunden

Diese Sitzungsberichte, Bd. C, Abth. II. a. December 1891.

Siehe: Gmelin-Kraut, Anorgan. Chemie, II, 1., S. 178.

für t .	16°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	47°
	0·618	0·561	0·487	0·415	0·354	0·288	0·222	0·196

Die Grössen v und t stehen, wie man leicht erkennen kann, in einem linearen Verhältniss zu einander, und zwar

$$v = 0·829 - 0·013535 t \quad \dots 1)$$

Berechnet man aus dieser Gleichung für die obigen Temperaturen das Verhältniss v , so ergibt sich

$v =$	0·612	0·558	0·491	0·423	0·355	0·288	0·220	0·193
$\delta =$	+0·006	+0·003	-0·004	-0·008	-0·001	\pm 0·000	+0·002	+0·003

Ich habe in dem Folgenden immer die aus der Gleichung 1) fliessenden Werthe von v benützt.

Ich bestimmte ferner nach der in meiner obigen Arbeit angegebenen Methode die specifische Wärme der Lösungen von krystallisirtem Natriumhyposulfit in Wasser für verschiedene Werthe von v und erhielt

$v = 0·832$, ($t = - 0^{\circ}2$ C.), $c = 0·763$ zwischen $2^{\circ}9$ u. $14^{\circ}7$ C.			
0·695, (+ 9·9),	0·748	19·4	26·6
0·543, (+21 1),	0·736	17·5	22·4
0·543, (+21 1),	0·745	21 8	32·8
0·423, (+30·0),	0·704	21·3	40·6
0·288, (+40·0),	0·701	29·6	41 1

Die in der Klammer stehenden Temperaturen bedeuten die Sättigungspunkte für die daneben stehenden v .

Eine Lösung von krystallisirtem Natriumhyposulfit in Wasser enthalte Q g Wasser und S g Salz und sei bei T° C. gesättigt. Alsdann ist

$$\frac{Q}{S} = v_T = 0·829 - 0·013535 T$$

oder

$$S = \frac{Q}{v_T} = \frac{Q}{0·829 - 0·013535 T},$$

woraus wir für die ganze Lösung

$$Q + S = \frac{1 + v_T}{v_T} Q = \frac{1·829 - 0·013535 T}{0·829 - 0·013535 T} \cdot Q$$

finden. Wir lassen jetzt die Lösung von dem Sättigungspunkte T bis auf τ° C. langsam erkalten. Wenn wir dann in die übersättigte Lösung einen ganz kleinen Krystall hineinwerfen und die Lösung heftig schütteln, so schiessen aus allen Punkten der Lösung Krystalle hervor, welche sich, wenn die Flüssigkeit zu Ruhe gekommen ist, langsam setzen und einen schneeartigen Niederschlag bilden. Die Temperatur steigt dabei bis auf Θ° C.

Bei der Abkühlung ist der Lösung die Wärme

$$\frac{1+v_T}{v_T} Q \cdot c_T \cdot (T-\tau)$$

entzogen worden, wo c_T die mittlere spezifische Wärme der bei T° gesättigten Lösung zwischen den Temperaturen T und τ bedeutet.

Nach der Auslösung der Übersättigung denken wir uns dem Ganzen langsam Wärme zugeführt, und zwar so langsam, dass die Auflösung des ausgefallenen Salzes mit der Temperatursteigerung immer gleichen Schritt hält, d. h. hat die Temperatur den Werth t° erreicht, so soll die Lösung die Salzmenge

$$\frac{Q}{v_t}$$

enthalten, also im Ganzen die Menge

$$Q + \frac{Q}{v_t} = \frac{1+v_t}{v_t} \cdot Q = \frac{1 \cdot 829 - 0 \cdot 013535 t}{0 \cdot 829 - 0 \cdot 013535 t} Q$$

haben. Wird die Temperatur t° in der angegebenen Weise um dt erhöht, dann wird eine Salzmenge dS gelöst, für welche die Gleichung

$$dS = - \frac{Q}{v_t^2} \frac{dv_t}{dt} dt = \frac{0 \cdot 013535 Q}{v_t^2} dt$$

gilt. Die Wärmemenge, welche bei der Auflösung von dS verbraucht wird, nennen wir λdS und es ist

$$\lambda dS = \frac{0 \cdot 013535 Q}{v_t^2} \lambda dt. \quad .2)$$

Gleichzeitig wird aber die Lösung und das noch feste Salz um dt erwärmt. Die Erwärmung der Lösung verlangt die Wärme

$$\frac{1+v_t}{v_t} Q \cdot c_t dt. \quad .3)$$

Das noch ungelöste Salz ist gleich

$$S - \frac{Q}{v_t} = \frac{Q}{v_T} - \frac{Q}{v_t} = \frac{0 \cdot 013535}{v_T v_t} Q (T-t).$$

Für die spezifische Wärme des festen Natriumhyposulfits habe ich a. a. O. zwischen den Temperaturgrenzen 20° und 38° C. den Werth 0·409 erhalten; demnach verlangt die Erwärmung des festen Salzes um dt die Wärmemenge

$$\frac{0 \cdot 013535}{v_T v_t} Q \cdot 0 \cdot 409 (T-t) dt. \quad .4)$$

Erreicht schliesslich die langsame Erwärmung die ursprüngliche Temperatur T , dann ist alles Salz gelöst und der frühere Zustand wieder hergestellt. Da wir bei diesem Kreisprocess die Arbeit der äusseren Druckkräfte vernachlässigen können, so haben wir die Gleichung

$$0 \cdot 013535 Q \int_0^T \frac{\lambda dt}{v_t^2} + Q \int_0^T \frac{1+v_t}{v_t} c_t dt + \\ + \frac{0 \cdot 013535 \times 0 \cdot 409}{v_T} Q \int_0^T \frac{T-t}{v_t} dt = \frac{1+v_T}{v_T} Q c_T (T-\tau),$$

oder

$$\int_0^T \frac{\lambda dt}{v_t^2} = \frac{(1+v_T) \cdot c_T (T-\tau)}{0 \cdot 013535 v_T} - \frac{1}{0 \cdot 013535} \int_0^T \frac{1+v_t}{v_t} c_t dt - \\ - \frac{0 \cdot 409}{v_T} \int_0^T \frac{T-t}{v_t} dt.$$

Im ersten Integral auf der rechten Seite wollen wir für c_t die mittlere spezifische Wärme zwischen θ und T einführen. Bezeichnen wir diese mit c , so ist

$$\int_0^T \frac{1+v_t}{v_t} c_t dt = c \int_0^T \frac{1+v_t}{v_t} dt = c \left(\frac{\log \text{nat} \frac{v_0}{v_T}}{0 \cdot 013535} + T - \theta \right).$$

Ferner ist

$$\int_{\theta}^T \frac{T-t}{0.829-0.013535t} dt = -\frac{v_T}{(0.013535)^2} \log \text{nat} \frac{v_{\theta}}{v_T} + \frac{T-\theta}{0.013535};$$

also

$$\int_{\theta}^T \frac{\lambda dt}{v_t^2} = \frac{c_T(1+v_T)(T-\tau) - (0.409 + cv_T)(T-\theta)}{0.013535 v_T} - \frac{c-0.409}{(0.013535)^2} \log \text{nat} \frac{v_{\theta}}{v_T}$$

Das links stehende Integral können wir gleich

$$\lambda_m \int_{\theta}^T \frac{dt}{v_t^2} = \lambda_m \cdot \frac{T-\theta}{v_T \cdot v_{\theta}}$$

setzen, wo λ_m die Lösungswärme für eine zwischen θ° und T° liegende Temperatur bedeutet. Mithin ist

$$\lambda_m = \frac{c_T(1+v_T)v_{\theta}}{0.013535} \frac{T-\tau}{T-\theta} - \frac{(0.409 + cv_T)v_{\theta}}{0.013535} - \frac{(c-0.409)v_T v_{\theta} \log \text{nat} \frac{v_{\theta}}{v_T}}{(0.013535)^2(T-\theta)}$$

Erster Versuch.

Die Lösung enthielt 34.22 g Wasser und 118.77 g unterschwefligsaures Natron, hatte also das Mischungsverhältniss 0.288 und den Sättigungspunkt 40° C. Nachdem die Lösung auf $\tau = 18^{\circ}5$ C. erkaltet war, wurde die Übersättigung aufgelöst. Die Temperatur stieg auf $\theta = 30^{\circ}0$ C. Wir haben also

$$\begin{array}{lll} T = 40^{\circ}0 \text{ C.} & \tau = 18^{\circ}5 \text{ C.} & \theta = 30^{\circ}0 \text{ C.} \\ v_T = 0.288 & v_{\tau} = 0.578 & v_{\theta} = 0.422 \\ \lambda_m = 34.32 \text{ cal.} & & \end{array}$$

Zweiter Versuch.

Dieselbe Lösung, wie im ersten Versuche, wurde auf $\tau = 19^{\circ}1$ C. abgekühlt.

Bei der Auslösung der Übersättigung stieg die Temperatur auf $\theta = 30^{\circ}7 \text{ C}$.

$$\begin{array}{lll} T = 40^{\circ}0 \text{ C.} & \tau = 19^{\circ}1 \text{ C.} & \theta = 30^{\circ}7 \text{ C.} \\ v_T = 0\cdot288 & v_z = 0\cdot570 & v_b = 0\cdot413 \\ & \lambda_m = 36\cdot10 \text{ cal.} & \end{array}$$

Dritter Versuch.

Die Lösung enthielt $33\cdot08 \text{ g}$ Wasser und $113\cdot74 \text{ g}$ unterschwefligsaures Natron, hatte also das Mischungsverhältniss $0\cdot291$ und den Sättigungspunkt $39^{\circ}8 \text{ C}$. Nachdem die Lösung auf $17^{\circ}0 \text{ C}$. erkaltet war, wurde die Übersättigung ausgelöst. Dabei stieg die Temperatur auf $29^{\circ}3 \text{ C}$.

$$\begin{array}{lll} T = 39^{\circ}8 \text{ C.} & \tau = 17^{\circ}0 \text{ C.} & \theta = 29^{\circ}3 \text{ C.} \\ v_T = 0\cdot291 & v_z = 0\cdot599 & v_b = 0\cdot432 \\ & \lambda_m = 35\cdot74 \text{ cal.} & \end{array}$$

Vierter Versuch.

Die Lösung enthielt $45\cdot05 \text{ g}$ Wasser und $120\cdot14 \text{ g}$ unterschwefligsaures Natron, hatte also das Mischungsverhältniss $0\cdot375$ und den Sättigungspunkt $33^{\circ}5 \text{ C}$. Nachdem die Lösung bis auf $9^{\circ}9 \text{ C}$. erkaltet war, wurde die Übersättigung aufgehoben. Die Temperatur stieg auf $21^{\circ}1 \text{ C}$.

$$\begin{array}{lll} T = 33^{\circ}5 \text{ C.} & \tau = 9^{\circ}9 \text{ C.} & \theta = 21^{\circ}1 \text{ C.} \\ v_T = 0\cdot375 & v_z = 0\cdot695 & v_b = 0\cdot543 \\ & \lambda_m = 36\cdot15 \text{ cal.} & \end{array}$$

Fünfter Versuch.

Die Lösung enthielt $52\cdot25 \text{ g}$ Wasser und $110\cdot86 \text{ g}$ unterschwefligsaures Natron, hatte also das Mischungsverhältniss $0\cdot471$ und den Sättigungspunkt $26^{\circ}4 \text{ C}$. Nachdem die Lösung auf $-0^{\circ}2 \text{ C}$. erkaltet war, wurde die Übersättigung aufgehoben. Die Temperatur stieg auf $10^{\circ}1 \text{ C}$.

$$\begin{array}{lll} T = 26^{\circ}4 \text{ C.} & \tau = -0^{\circ}2 \text{ C.} & \theta = 10^{\circ}1 \text{ C.} \\ v_T = 0\cdot471 & v_z = 0\cdot832 & v_b = 0\cdot692 \\ & \lambda_m = 36\cdot14 \text{ cal.} & \end{array}$$

Wenn wir die erhaltenen Werthe zusammenstellen, so erhalten wir

zwischen $10^{\circ}1$ C. und $26^{\circ}4$ C. ist $\lambda_m = 36 \cdot 14$ cal.

21 1	33·5	36·15
29·3	39·8	35·74
30·0	40·0	34·32
30·7	40·0	36·10

Ziehen wir aus den drei letzten Bestimmungen das Mittel — dasselbe ist $35 \cdot 38$ cal. — so entspricht diese Zahl eigentlich der Temperatur 35° C. Bei dieser Temperatur ist aber die Schmelzwärme des festen Natriumhyposulfits¹

$$47 \cdot 23 - 0 \cdot 2075 \times (48 \cdot 1 - 35 \cdot 0) = 44 \cdot 51 \text{ cal.}$$

Die Differenz beträgt somit

$$44 \cdot 51 - 35 \cdot 38 = 9 \cdot 13 \text{ cal.}$$

Es entsteht nun die Frage, wie wir uns diese Differenz zu erklären haben. Eine gegebene Wassermenge hat die Eigenschaft, eine Natriumhyposulfitmenge zu binden, welche bei dem constanten Druck einer Atmosphäre für jede Temperatur eine ganz bestimmte Grösse hat, oder mit anderen Worten, die Lösung des unterschwefligsauren Natrons in Wasser ist eine flüssige Verbindung, in welcher die gebundene Salzmenge von der Temperatur abhängt. Eine solche Lösung, z. B. die Lösung des ersten Versuches können wir uns auf die folgende Weise hergestellt denken. In einem Kolben haben wir $118 \cdot 77$ g festes, krystallisirtes Natriumhyposulfit von $48^{\circ}1$ C. und in einem zweiten Kolben $34 \cdot 22$ g Wasser ebenfalls von $48^{\circ}1$ C. Wenn wir jetzt dem festen Natriumhyposulfit $118 \cdot 77 \times 47 \cdot 23$ cal. zuführen, so verwandeln wir es in flüssiges Natriumhyposulfit von der Temperatur $48^{\circ}1$ C. Nun denken wir uns das Wasser aus dem zweiten Kolben langsam in den ersten gebracht. Das Wasser wird sich, weil es leichter ist, zunächst oben befinden und anfangs von dem flüssigen Natriumhyposulfit durch eine scharf ausgeprägte Grenzebene getrennt sein. An dieser Grenze

sehen wir sehr bald die Mischung langsam vor sich gehen. Befindet sich das Ganze in einem Raume von der constanten Temperatur $48^{\circ}1$ C., so ist diese Mischung das Einzige, was eine Veränderung in den Flüssigkeiten herbeiführt. Nach einer sehr langen Zeit erhalten wir durch die Mischung eine vollständig homogene Lösung.

Wir stellen uns nun diesen Mischungsprocess folgendermassen vor. Auf ein Wassertheilchen, welches in der Grenzebene liegt, wirken zwei Kräfte; die eine Kraft rührt von den umliegenden Wassertheilchen her, die andere dagegen von den flüssigen Salztheilchen.

Ebenso wirken auf ein Salztheilchen in der Grenzebene zwei Kräfte, welche beziehungsweise von den Salztheilchen und Wassertheilchen herrühren. Da die Adhäsion die Cohäsion überwiegt, so werden die Wassertheilchen in das flüssige Salz und die Salztheilchen in das Wasser gezogen. Diese Bewegung, welche durch die zwischen den beiden Flüssigkeiten wirksamen Anziehungskräfte erfolgt, wird so lange dauern, bis für diese Kräfte stabiles Gleichgewicht eingetreten ist, d. h. bis die Resultirende aller auf ein Theilchen wirkenden Kräfte den Werth Null hat.

Und dies wird wiederum erst dann der Fall sein, wenn die Lösung durchaus homogen geworden ist.

Wir stellen uns demgemäss vor, dass in der homogenen Lösung unendlich viele gleich grosse, flüssige Salztheilchen ganz gleichmässig vertheilt sind, dass dieselben von einander durch das Wasser getrennt sind und dass jedes Salztheilchen das anliegende Wasser durch die Kräfte der Adhäsion bindet und verdichtet. Die Verdichtung führt zu der bei den Lösungen bekannten Contraction.

Was die Grösse der Salztheilchen anbelangt, so wird dieselbe offenbar von der Ordnung der molecularen Wirkungssphären sein und der folgenden Gleichgewichtsbedingung entsprechen.

Das Salz-molekül a an der Grenze (Fig. 1) wird von allen umliegenden Wassertheilchen angezogen, also nicht nur von den bei α liegenden Wassertheilchen, sondern auch von den bei β , γ und δ liegenden Theilchen. Je kleiner die eingeschlossene

Salzmenge ist, desto kleiner muss die Resultirende dieser Kräfte sein. Andererseits wird aber a noch von den anderen miteingeschlossenen Salz-molekülen angezogen. Die Grösse der eingeschlossenen Salzmenge wird also bedingt sein durch die Gleichheit der an der Oberfläche derselben wirkenden Cohäsions- und Adhäsionskraft.¹

Jedes Salztheilchen bildet mit seiner gebundenen Wassersphäre ein zusammengesetztes Element und die Lösung ist nichts anderes als ein Vielfaches dieser Elemente. Natürlich entspricht jedem Mischungsverhältniss eine bestimmte Structur der Lösung. Je verdünnter die Lösung ist, desto kleiner werden die eingeschlossenen Salztheilchen sein.

Ist die Lösung homogen geworden, dann herrscht, wie gesagt, für die inneren Kräfte stabiles Gleichgewicht. Bei der

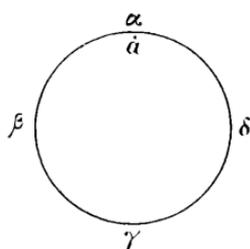


Fig. 1.

Mischung haben also die Adhäsionskräfte Arbeit geleistet und dieser Arbeit entspricht eine bestimmte Wärmemenge. Somit haben wir bei der Herstellung der obigen Lösung die Schmelzwärme $47 \cdot 23 \times 118 \cdot 77$ cal. verbraucht und eine der Arbeit der Bindungskräfte äquivalente Wärmemenge gewonnen; die

Lösungswärme ist die Differenz beider. Die oben erhaltene Differenz zwischen der Schmelzwärme und der Lösungswärme, nämlich

$$44 \cdot 51 - 35 \cdot 38 = 9 \cdot 13 \text{ cal.}$$

ist also nichts anderes, als die der Arbeit der Bindungskräfte äquivalente Wärmemenge.

An diese Betrachtungen möchte ich noch die Mittheilung zweier Versuche anschliessen, welche ich wiederholt mit dem gleichen Ausgang angestellt habe. Wenn wir krystallisirtes Natriumhyposulfit schmelzen und dann die Flüssigkeit unterkühlen, so leitet auch der kleinste Krystall dieses Salzes sofort die Auslösung des unterkühlten Zustandes ein. Diese

Wenn wir in der Zeichnung den Salztheilchen die Kugelform gegeben haben, so ist das nur der Einfachheit halber geschehen, die Form der Oberfläche ist wahrscheinlich im Allgemeinen eine andere.

Thatsache ist so sicher, dass wir umgekehrt schliessen können: Kommt die unterkühlte Flüssigkeit mit einer zweiten Flüssigkeit in Berührung und tritt, mag die Berührung auch noch so lange dauern, die Erstarrung nicht ein, so kann in der zweiten Flüssigkeit kein fester Krystall des Natriumhyposulfits vorhanden sein.

Ich habe zunächst als zweite Flüssigkeit destillirtes Wasser gewählt. In dem Kolben I (Fig. 2) befindet sich unterkühltes Natriumhyposulfit, welches mit einer dünnen Schichte Olivenöl bedeckt ist, in dem Kolben II dagegen destillirtes Wasser. Bringt man einen reinen Streifen Filtrirpapier, so wie

es die Figur zeigt, so in die beiden Kolben, dass das eine Ende ganz in das Wasser taucht und das andere sich an den Hals des anderen Kolbens oberhalb der unterkühlten Flüssigkeit anlegt, so wird das Filtrirpapier das destillirte Wasser aufsaugen und an der Wand des Kolbens I ganz langsam herabfliessen lassen. Die Unterkühlung wird dadurch nicht ausgelöst. Es breitete sich bei meinem Ver-

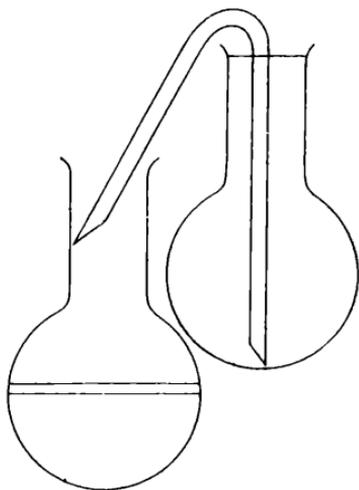


Fig.

suche zwischen dem Öl und dem Natriumhyposulfit eine Wasserschicht aus, welche bei dem angewandten Filtrirpapier in 18 Stunden ein Volumen annahm, das dem des Salzes ungefähr gleichkam. Trotzdem zwischen dem Wasser und der unterkühlten Flüssigkeit eine langsame Mischung vor sich ging, welche doch mit einer Bewegung der kleinsten Theilchen verbunden ist, wurde die Unterkühlung nicht ausgelöst. Bei dem zweiten Versuche war die Anordnung genau dieselbe, nur war das destillirte Wasser durch eine nicht gesättigte Lösung von Natriumhyposulfit in Wasser ersetzt. Die Lösung trat wie früher aus dem Filtrirpapier langsam heraus, floss die Wand herunter und breitete sich zwischen dem Öl und dem

unterkühlten Natriumhyposulfit aus. Auch jetzt wurde die unterkühlte Flüssigkeit nicht zum Erstarren gebracht, trotzdem sie an der Grenzfläche verdünnt wurde.

Für den Versuch ist unerlässlich, dass das Wasser oder die Lösung durch das Filtrirpapier ganz langsam eintritt, denn giesst man das Wasser oder die Lösung in Gestalt eines Strahles in die unterkühlte Flüssigkeit, so wird die letztere, offenbar durch die heftige relative Bewegung ihrer Theilchen, sofort zum Erstarren gebracht.

Der angeführte Versuch führt zu dem Schluss, dass, wenn wir festes Salz im Wasser auflösen, bei dieser Lösung der feste Körper nicht in unendlich kleine Partikelchen zerlegt wird, die sich dann gleichmässig vertheilen, sondern es werden diese Partikelchen verflüssigt.

Wenn die Lösung des krystallisirten Natriumhyposulfits in Wasser bei t° C. gesättigt ist, so sind gerade alle bindenden Kräfte befriedigt. Die Lösung enthalte Q g Wasser und S g Salz. Bringen wir eine neue Menge, z. B. s g von dem festen Natriumhyposulfit in die Lösung, so wird diese nicht mehr alterirt. Wollten wir diese Salzmenge auch zur Lösung bringen, dann müssten wir die Temperatur auf einen Grad T erhöhen, welcher der Sättigungspunkt für das Verhältniss Q ($S+s$) ist. Ist dann bei T° alles aufgelöst und lassen wir die Lösung wieder auf t° erkalten, dann wird in der übersättigten Lösung bei t° die neu hinzugekommene Salzmenge s von den bindenden Kräften nicht mehr afficirt werden, sie wird vollkommen frei sein. Da sie flüssig ist und die Temperatur t° C. unter dem Schmelzpunkt $48^\circ 1$ C. des unterschwefligsauren Natrons liegt, so muss sie sich in dem Zustande einer unterkühlten Flüssigkeit befinden. Eine übersättigte Lösung bei der Temperatur t° C. besteht also aus einer Mischung aus der bei t° gesättigten Lösung ($Q+S$), welche als ein homogenes Individuum für sich zu betrachten ist, und aus der unterkühlten Flüssigkeit s , welche reines, flüssiges, unterschwefligsaures Natron ist, und zwar ist die Mischung als ein Gemenge Lösung + flüssiges Salz zu betrachten.

Dass in diesem Gemenge das ungebundene flüssige Salz sich in Folge seines grösseren specifischen Gewichtes nicht

setzt, sondern die übersättigte Lösung, auch wenn sie viele Wochen lang steht, immer ein homogenes Aussehen hat, lässt sich leicht erklären. Die flüssigen Salztheilchen sind von einander durch das Wasser getrennt; an der Grenze beider wirken die bindenden Kräfte; es können also die ungebundenen Theile der Salztheilchen nur im Innern derselben liegen. Dass bei dieser Anordnung die Verschiedenheit des specifischen Gewichtes keine Trennung des Gemenges bewirken kann, liegt auf der Hand.

Was die Natur der ungebundenen und unterkühlten flüssigen Salztheile anbelangt, so haben wir darüber dieselbe Anschauung, welche wir in der angeführten Arbeit in Bezug auf die unterkühlten Flüssigkeiten näher auseinandergesetzt haben.

Da in einer übersättigten Lösung die unterkühlten flüssigen Salztheilchen nicht unmittelbar aneinander grenzen, sondern durch eine wässrige Lösung von einander getrennt sind, so muss die Auslösung der Übersättigung einen anderen Verlauf zeigen als die Auslösung der Unterkühlung eines flüssigen Salzes. Lassen wir in eine unterkühlte Flüssigkeit einen sehr kleinen Krystall fallen, so setzen sich an ihn sofort neue Krystalle an, und dieses Krystallgefüge wächst so rasch, dass die Unterkühlung im Verlaufe von einigen Secunden überall aufgehoben ist. Dabei steigt die Temperatur sofort auf den Erstarrungspunkt. Wenn wir dagegen in eine ruhige übersättigte Lösung einen ganz kleinen Krystall fallen lassen, so setzen sich an denselben zunächst sehr kleine Krystalle an. Die auftretende Erstarrungswärme erzeugt eine beträchtliche, durch ihre Schlieren erkennbare Strömung nach aufwärts, welche ganz kleine Kryställchen in die Höhe treibt. Oben angelangt, fallen diese Krystalle wieder zu Boden, um dort neue Krystallisationscentra zu bilden. Nach einiger Zeit, wenn die am Boden liegenden Krystalle ziemlich gross geworden sind, sieht man keine Kryställchen mehr aufsteigen, dafür aber die Säulen langsam wachsen; es bilden sich grosse und schöne Krystalle. Dieser Erstarrungsprocess dauert ziemlich lang, und auch die Temperatur steigt sehr langsam. Als ich die Lösung, welche ich im ersten und zweiten Versuche verwendete, bis

21·6° C. abkühlte und dann die Übersättigung in der beschriebenen Weise auslöste, verging bis zum Überschreiten des Temperaturmaximums (29·3° C.) nahezu eine Stunde. Bei den oben angeführten messenden Versuchen habe ich die Übersättigung, wie schon erwähnt, in der Weise ausgelöst, dass ich die Lösung, nachdem ein sehr kleiner Krystall eingeführt worden war, sogleich sehr heftig schüttelte. Dadurch schossen aus allen Punkten der Lösung kleine Krystalle hervor, die sich dann, als die Lösung zu Ruhe gekommen war, langsam setzten und einen schneeartigen Bodensatz bildeten. Die Temperatur erreichte dabei ziemlich rasch das Maximum.

Ist die hier durchgeführte Anschauung über die Constitution der übersättigten Lösungen richtig, dann muss der folgende Schluss gelten. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron in Wasser sei bei T° C. gesättigt und enthalte Q g Wasser und S_T g Salz.

$$\frac{Q}{S_T} = v_T, \quad S_T = \frac{Q}{v_T}.$$

Wird die Lösung bis τ° C. abgekühlt und dadurch übersättigt, so bindet die Wassermenge Q die Salzmenge S_τ , und es ist

$$S_\tau = \frac{Q}{v_\tau}.$$

Somit ist die ungebundene Salzmenge s gegeben durch

$$s = S_T - S_\tau = \frac{Q}{v_T} - \frac{Q}{v_\tau} = 0\cdot013535 \frac{Q}{v_T v_\tau} (T - \tau).$$

Wenn nun flüssiges Natriumhyposulfit von der Menge s sich bei der Temperatur τ° C. im unterkühlten Zustande befindet und dann die Unterkühlung ausgelöst wird, so steigt die Temperatur sofort auf 48·1° C., und es erstarrt dabei die Menge m s, wo

$$m = \frac{C}{\Lambda} (48\cdot1 - \tau)$$

ist. C bedeutet hier die spezifische Wärme der unterkühlten Flüssigkeit ($C = 0\cdot6165$) und Λ die Erstarrungswärme bei

48·1° C. ($\Lambda = 47·23$ cal.). Die Menge, welche flüssig bleibt, hat die Grösse

$$s - ms = (1 - m)s.$$

Wir denken uns jetzt den erstarrten Theil ms und den flüssigen Theil $(1 - m)s$, jeden für sich, auf θ° C. abgekühlt. Dadurch erhalten wir die Wärme

$$W_1 = ms \times 0·409 \times (48·1 - \theta) + (1 - m)s \times 0·6165 \times (48·1 - \theta) \text{ cal.}$$

oder ausgeführt

$$W_1 = 0·006581 \times \frac{Q}{v_T v_z} (T - \tau) (48·1 - \theta) (1 + 0·00557 \tau) \text{ cal.}$$

Da bei der Temperatur θ° C. die Salzmenge

$$S_\theta = \frac{Q}{v_\theta}$$

gebunden wird, also $S_T - S_\theta$ ungebunden ist, so fällt, wenn die Übersättigung bei θ° C. ausgelöst wird, die Menge $S_T - S_\theta$ als festes Salz aus. Bei unserer Operation war bisher die Menge ms erstarrt; wir werden also von dem oben betrachteten flüssigen Salze $(1 - m)s$ bei der Temperatur θ° C. noch die Menge

$$S_T - S_\theta - ms = S_T - S_\theta - m(S_T - S_z) = (1 - m)S_T - S_\theta + mS_z$$

zur Erstarrung bringen müssen. Ist Λ_θ die Erstarrungswärme des Natriumhyposulfits bei der Temperatur θ° C.,

$$\Lambda_\theta = 47·23 - 0·2075(48·1 - \theta) \text{ cal.,}$$

so gewinnen wir dabei die Wärme

$$\begin{aligned} W_2 &= \Lambda_\theta \left[\frac{Q}{v_T} - \frac{Q}{v_\theta} - m \left(\frac{Q}{v_T} - \frac{Q}{v_z} \right) \right] \\ &= 0·013535 Q \Lambda_\theta \left(\frac{T - \theta}{v_T v_\theta} - m \frac{T - \tau}{v_T v_z} \right) \text{ cal.} \end{aligned}$$

Wenn also das unterkühlte flüssige Salz s von der Temperatur τ° durch den bezeichneten Process in den erwähnten Zustand von der Temperatur θ° bei dem die Menge $S_T - S_\theta$ fest

und $S_0 - S_2$ flüssig ist, übergeht, so gewinnen wir die Wärme $W_1 + W_2$.

Ein Theil dieser Wärme hebt die Lösung $Q + S_2$, welche bei τ° gesättigt war, von der Temperatur τ° auf die Temperatur θ° und zwar ist dies der Theil

$$W_3 = (Q + S_2) \int_{\tau}^{\theta} c_1 dt \text{ cal.},$$

welchen wir in der Form

$$W_3 = Q \frac{1 + v_1}{v_2} \frac{c_2 + c_0}{2} (\theta - \tau) \text{ cal.}$$

schreiben können. Hat die Lösung die Temperatur θ° erreicht, so sind auch die bindenden Kräfte des Wassers um einen solchen Betrag gestiegen, dass die Wassermenge Q ausser S_2 noch den flüssigen Rest $S_0 - S_2$ des unterkühlten Natriumhypoculfit's bindet. Indem nun schliesslich die festen Theile aus den Salztheilchen heraustreten und miteinander grössere Krystalle bilden, geht jene Bindungsarbeit verloren, welche bei der Auflösung der Salzmenge $S_T - S_0$ von den Adhäsionskräften geleistet worden ist. Dieser Arbeit ist die Wärme

$$W_4 = (S_T - S_0) \times 9 \cdot 13 = 0 \cdot 013535 \times 9 \cdot 13 Q \frac{T - \theta}{v_T v_0} \text{ cal.}$$

äquivalent. Da dieser Wärmeverbrauch durch den Rest des Wärmegewinnes gedeckt werden muss, so muss die Gleichung

$$W_1 + W_2 = W_3 + W_4$$

bestehen. Wir wollen nun im Folgenden diese Gleichung, welche aus unserer Anschauung über die Natur der übersättigten Salzlösungen abgeleitet ist, an der Hand unserer Versuche prüfen.

Erster Versuch.

$$\begin{array}{lll} T = 40^\circ 0 \text{ C.} & \tau = 18^\circ 5 \text{ C.} & \theta = 30^\circ 0 \text{ C.} \\ v_T = 0 \cdot 288 & v_2 = 0 \cdot 578 & v_0 = 0 \cdot 422 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} W_1 = 16 \cdot 96 Q & W_3 = 22 \cdot 79 Q \\ W_2 = 18 \cdot 76 & W_4 = 10 \cdot 13 \\ \hline W_1 + W_2 = 35 \cdot 72 Q & W_3 + W_4 = 32 \cdot 92 Q \end{array}$$

Zweiter Versuch.

$$\begin{array}{rcl}
 T = 40^{\circ}0 \text{ C.} & \tau = 19^{\circ}1 \text{ C.} & \theta = 30^{\circ}7 \text{ C.} \\
 v_T = 0.288 & v_i = 0.570 & v_0 = 0.413 \\
 W_1 = 16.09 Q & & W_3 = 23.12 Q \\
 W_2 = 17.51 & & W_4 = 9.62 \\
 \hline
 W_1 + W_2 = 33.60 Q & & W_3 + W_4 = 32.74 Q
 \end{array}$$

Dritter Versuch.

$$\begin{array}{rcl}
 T = 39^{\circ}8 \text{ C.} & \tau = 17^{\circ}0 \text{ C.} & \theta = 29^{\circ}3 \text{ C.} \\
 v_T = 0.291 & v_i = 0.599 & v_0 = 0.432 \\
 W_1 = 17.74 Q & & W_3 = 23.78 Q \\
 W_2 = 17.68 & & W_4 = 10.32 \\
 \hline
 W_1 + W_2 = 35.42 Q & & W_3 + W_4 = 34.10 Q
 \end{array}$$

Vierter Versuch.

$$\begin{array}{rcl}
 T = 33^{\circ}5 \text{ C.} & \tau = 9^{\circ}9 \text{ C.} & \theta = 21^{\circ}1 \text{ C.} \\
 v_T = 0.375 & v_i = 0.695 & v_0 = 0.543 \\
 W_1 = 16.99 Q & & W_3 = 20.27 Q \\
 W_2 = 8.90 & & W_4 = 7.54 \\
 \hline
 W_1 + W_2 = 25.89 Q & & W_3 + W_4 = 27.81 Q
 \end{array}$$

Fünfter Versuch.

$$\begin{array}{rcl}
 T = 26^{\circ}4 \text{ C.} & \tau = -0^{\circ}2 \text{ C.} & \theta = 10^{\circ}1 \text{ C.} \\
 v_T = 0.471 & v_i = 0.832 & v_0 = 0.692 \\
 W_1 = 16.49 Q & & W_3 = 17.12 Q \\
 W_2 = 3.50 & & W_4 = 5.95 \\
 \hline
 W_1 + W_2 = 19.99 Q & & W_3 + W_4 = 23.07 Q
 \end{array}$$

Stellen wir die erhaltenen Resultate zusammen, so haben wir

$$\begin{array}{rcl}
 W_1 + W_2 = 35.72 Q & & W_3 + W_4 = 32.92 Q \\
 & 33.60 & 32.74 \\
 & 35.42 & 34.10 \\
 & 25.89 & 27.81 \\
 & 19.99 & 23.07 \\
 \hline
 \text{Summe} = 150.62 & & \text{Summe} = 150.64
 \end{array}$$

Aus dem Vergleich der beiden Summen geht hervor, dass unsere Anschauung im Grossen und Ganzen vollkommen gerechtfertigt ist, nämlich die Anschauung, dass die Übersättigung einer Salzlösung darin besteht, dass in einem jeden der von dem Wasser gebundenen flüssigen Salztheilchen ein Theil von den bindenden Kräften frei wird und den Zustand des unterkühlten flüssigen Salzes annimmt.

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: 1893

Band/Volume: [102_2a](#)

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

Artikel/Article: [Bestimmung der Lösungswärme eines Salzes mittelst der
Übersättigung und Theorie der Übersättigung. 888-904](#)