

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0510

**LOG Titel:** 32 Siedepunktserhöhung, Dampfdruckerniedrigung

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

An experimentellen Ergebnissen über die Gültigkeit von (104) ist folgendes anzuführen: Die Resultate an Rohrzucker ergeben Proportionalität mit der Konzentration von unendlicher Verdünnung bis zu solcher von  $0,03 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$  auf  $1\%$ , ob man mit *Raoult-Beckmann*  $\frac{n_1}{n_0}$  oder mit *Arrhenius*  $\frac{n_1 v_0}{V}$  schreibt (der Unterschied beider Ausdrücke geht über die Genauigkeit unserer Entwicklungen hinaus). Die Konstante ist hierbei 1,86. Bei einer Reihe von Alkoholen, Aceton, Acetamid, Chloralhydrat, Salizin und Glyzerin stimmt die Abhängigkeit bis etwa  $0,2 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$  auf  $1\%$ . Die Konstante liegt hierbei zwischen 1,83 und 1,885 gegen 1,859 berechnet. Bei höheren Rohrzuckerkonzentrationen nimmt die Abweichung zu, sie beträgt bei  $0,8 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ , je nachdem man  $\frac{n_1 v_0}{V}$  oder  $\frac{n_1}{n_0}$  setzt, 30 oder  $10\%$ . Schließlich sei erwähnt, daß *G. Tammann*<sup>317)</sup> sowie *Heycock* und *Neville* auch Amalgame untersucht haben und hierbei das gelöste Metall meist einatomig fanden, wenn auch die Fehler ziemlich groß waren.

**32. Siedepunktserhöhung, Dampfdruckerniedrigung.** Formell genau gleich wie die Gefrierpunktserniedrigung läßt sich die Siedepunktserhöhung ableiten, indem man an Stelle des Potentials der festen Phase  $\mu^{(s)}$  das des Dampfes  $\mu^{(g)}$  setzt. Nur ist jetzt  $\frac{\partial \mu^{(g)}}{\partial T} - \frac{\partial \mu_0^g}{\partial T} = -\frac{Q}{T_0}$ , wo  $Q$  die (positive) Verdampfungswärme bedeutet. Also gilt

$$(105) \quad \frac{T' - T_0}{T_0} = \frac{R T'}{Q n_0} n_1,$$

wobei die Diskussion genau so zu führen ist wie bisher. An Stelle der Temperaturdifferenz bei gleichem Dampfdruck kann man auch nach der Druckdifferenz bei gleicher Temperatur fragen, d. h. nach dem Dampfdruck der Lösung bei  $T_0$ . Er folgt aus der *Clausius-Clapeyronschen* Gleichung (13a)

$$\Delta p = \frac{Q}{V_G - V_L} \frac{\Delta T}{T'}$$

p. 500; 57 (1896), p. 514; Z. f. ph. Ch. 32 (1900), p. 578; 37 (1901), p. 407; P. B. Lewis, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 365; M. Wildermann, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 337; 19 (1896), p. 63; 25 (1898), p. 699; 30 (1899), p. 508, 577; H. Hausrath, Ann. d. Phys. (4) 9 (1902), p. 543; T. G. Bedford, Proc. Roy. Soc. 83 A (1910), p. 454; Th. W. Richards, Z. f. ph. Ch. 44 (1903), p. 563; F. Flügel, Diss. Berlin 1911; Z. f. ph. Ch. 79 (1912), p. 577.

317) G. Tammann, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 441; C. T. Heycock u. F. H. Neville, J. of Chem. Soc. 55 (1889), p. 666; 57 (1890), p. 376.

indem man für  $\Delta T$  gemäß (105)  $\frac{RT^2}{Q} \frac{n_1}{n_0}$  und für den Nenner (unter Vernachlässigung von  $V_L$ )  $V_G \sim \frac{RT}{p}$  setzt

$$(106) \quad \frac{\Delta p}{p} = \frac{n_1}{n_0},$$

wobei aus dem Ansatz  $\mu^{(G)} = \mu^{(L)}$  folgt, daß sowohl  $n_0$  als auch  $Q$  sich auf solche Mengen Lösungsmittel beziehen, denen *im Dampf* 1 Mol entspricht, so daß auch hier auf den Molekularzustand des Lösungsmittels keine Schlüsse gezogen werden können.

Die anfänglichen Messungen der Siedepunkterhöhung haben kein Gesetz ergeben.<sup>318)</sup> *Prinsep*, der wie *Gay-Lussac* die relative Dampfdruckerniedrigung untersuchte, fand sie gemäß (106) von  $T$  unabhängig, *v. Babo*<sup>319)</sup> und *Willner* bestätigten das und erkannten die Proportionalität mit der Menge des gelösten Salzes. Die Vermutung, daß bei gleicher Molzahl des Gelösten die Dampfdruckerniedrigung gleich sei, wurde von *W. Ostwald* und *G. Tammann*<sup>320)</sup> ausgesprochen.

*Raoult*<sup>321)</sup> hat dann wieder durch seine systematischen Untersuchungen den Fortschritt erzielt, daß er die bei den Elektrolyten auftretenden Unregelmäßigkeiten vermeiden lehrte. Er stellte empirisch die nach ihm benannte Formel (106) auf. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung<sup>322)</sup> liegt bei Rohrzucker bis 0,15 normal innerhalb der Fehlergrenzen (3%) und ist auch bei höheren Drucken für (106) besser als bei Ersatz von  $n_0$  durch  $\frac{V}{v_0}$ .

*van t'Hoff* hat dann in seiner mehrfach zitierten Arbeit<sup>294)</sup> Formel (106) theoretisch erhalten, während (105) durch *Arrhenius*<sup>323)</sup>

318) *M. Faraday*, Ann. chim. phys. (3) 20 (1822), p. 320; *T. Griffiths*, J. of Science 18 (1825), p. 89; Pogg. Ann. 2 (1824), p. 227; *J. Legrand*, Ann. chim. phys. (2) 59 (1835), p. 423; *J. Gay-Lussac*, Ann. chim. phys. 20 (1822), p. 325. In *Baumgartners* Naturlehre, 3. Aufl. Supplementband, Wien 1831, findet sich eine Tabelle von *Gay-Lussac*, deren Original ich nicht auffinden konnte, dort ist auch *Prinsep* erwähnt.

319) *L. v. Babo*, Über die Spannkraft des Wasserdampfes in Salzlösungen, Freiburg 1847. *A. Willner*, Diss. 1856; Pogg. Ann. 103 (1858), p. 529; 105 (1858), p. 85; 110 (1860), p. 564; bestätigt von *R. Emden*, Wied. Ann. 31 (1887), p. 145.

320) *W. Ostwald*, Lehrb. d. allg. Chem., 1. Aufl. Leipzig 1884; *G. Tammann*, Wied. Ann. 24 (1885), p. 523; 36 (1889), p. 692.

321) *F. M. Raoult*, Paris C. R. 103 (1886), p. 1125; 104 (1887), p. 976, 1430; 107 (1888), p. 442; Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 353; Ann. chim. phys. (6) 15 (1888), p. 375; 20 (1890), p. 297; Tonometrie, Sammlung Scientia Nr. 8, Paris 1900.

322) *C. Dieterici*, Wied. Ann. (3) 50 (1893), p. 47; 62 (1897), p. 616; 67 (1899), p. 859; *H. Seiferheld*, Diss. Tübingen 1911; *A. Smits*, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 386.

323) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 550.

abgeleitet wurde. Die Messungen über Siedepunktserhöhung wurden besonders von *Raoult*<sup>324)</sup> und *E. Beckmann*<sup>325)</sup> durchgeführt. Die Experimente ergeben für die Größe  $\frac{\Delta T \cdot n_0}{n_1}$  (welche die molekulare Siedepunktserhöhung in *Raoult-Beckmannscher* Zählung heißt) bis 0,2 *n* Lösungen verschiedener Stoffe Konstanz auf 1,5%. Auch daß ihr Wert nach (105)  $\frac{RT_0^2}{Q}$  ist, bestätigt sich im Temperaturintervall von 18–100° innerhalb der Meßgenauigkeit.<sup>326)</sup> Bei hohen Konzentrationen (bis 3  $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ ) Rohrzucker sind die Abweichungen von der Konstanz in *Raoult-Beckmannscher* Zählung noch relativ gering.

Bekanntlich wird die Methode häufig zu Molekulargewichtsbestimmungen benutzt. Sie ist auch auf Amalgame angewendet worden.<sup>327)</sup>

**33. Allgemeiner Zusammenhang der besprochenen Größen.**<sup>328)</sup> Auch wenn man in einer verdünnten Lösung die Formel für das Potential des Lösungsmittels nicht kennt, läßt sich ein Zusammenhang zwischen den drei behandelten Erscheinungen angeben. Sei das unbekannte Potential

$$(107) \quad \mu_0^{(L)} = \mu_0^0 + \Delta\mu,$$

so finden wir den osmotischen Druck wie in Nr. 29 aus

$$(108) \quad 0 = \frac{\partial \mu_0^0}{\partial p} \pi + \Delta\mu \quad \text{zu} \quad \pi = -\frac{\Delta\mu}{v_0},$$

die Gefrierpunktserniedrigung aus

$$(109) \quad (T' - T_0) \frac{\partial \mu^{(S)}}{\partial T} = \frac{\partial \mu_0^0}{\partial T} (T' - T_0) + \Delta\mu \quad \text{zu} \quad T' - T_0 = \frac{RT}{Q} \Delta\mu$$

und die Dampfdruckerniedrigung aus

$$\mu_0^{(G)} + RT \lg p = \mu_0^0(p),$$

$$\text{und} \quad \mu_0^{(G)} + RT \lg p' = \mu_0^0(p) + \frac{\partial \mu_0^0(p)}{\partial p} (p' - p) + \Delta\mu$$

$$(110) \quad \text{zu} \quad RT \lg \frac{p'}{p} = -v_0(p' - p) - \Delta\mu = v_0 \pi$$

unter Vernachlässigung von  $p - p'$  neben  $\pi$ .

324) *F. M. Raoult*, Paris C. R. 87 (1878), p. 167; 122 (1896), p. 1175; J. de phys. (2) 8 (1889), p. 1; Tonometrie, s. Anm. 321. Siehe z. B. *B. F. Lovelace*, *J. C. W. Frazer* und *E. Miller*, die für KCl von 0,2 bis 2 Mol die gleiche mol. Dampfdruckerniedrigung nach *Raoult* fanden, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916), p. 515.

325) *E. Beckmann*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 603 und folgende.

326) *E. Beckmann* und *O. Liesche*, Z. f. ph. Ch. 88 (1914), p. 23; *K. Drucker*, Z. f. ph. Ch. 74 (1910), p. 612.

327) *W. Ramsay*, J. Chem. Soc. 55 (1889), p. 521.

328) *C. Guldberg*, Paris C. R. 70 (1870), p. 1349; *F. M. Raoult*, Paris C. R. 87 (1878), p. 167.