

M. H. de Bosc

Über Blagdens Anteil an der Entdeckung der Kältemischungen und Kryohydrate

von

R. Abegg in Breslau.

Kryohydrat nannte 1875 und 1884 der englische Professor Guthrie das, was sich beim Gefrieren aus einer bei tiefer Temperatur gesättigten Lösung abscheidet. Da seine Schmelztemperatur, sowie seine chemische Zusammensetzung sich als konstant erwies, so faßte er das Kryohydrat als eine einheitliche, wenn auch nur bei tiefer Temperatur stabile chemische Verbindung auf und gab dieser den bezeichnenden Namen.

Es ereignet sich in der Geschichte der exakten Wissenschaften häufig, daß die allgemeine Aufmerksamkeit nicht so sehr durch die Feststellung wichtiger Tatsachen und ihre richtige Auffassung gefesselt wird, als durch einen geschickt gewählten Namen; wenigstens sehen wir in diesem Falle, daß die wissenschaftliche Welt lange Zeit mit der allerdings begrifflich berichtigten Bezeichnung Kryohydrat operiert hat und man allgemein glaubte, daß Guthrie zum mindesten das Verdienst zukam, die Tatsache entdeckt zu haben, daß die gesättigte Lösung den tiefsten Gefrierpunkt aller Lösungen besitze.

Guthrie hatte jedoch zwei Vorgänger, von denen der eine um 14 Jahre, der andere sogar um ein volles Jahrhundert voraus war, und beide ihm vor allem darin über waren, daß sie die niedrigst schmelzende gefrorene Lösung richtig als das auffaßten, was sie ist, nämlich ein Gemisch von unverbunden nebeneinander liegendem Salz und Eis, nicht aber als eine Verbindung. Bei dieser Erkenntnis fehlte ihnen naturgemäß die Veranlassung, einen besonderen Namen zu schaffen, und dem Umstand ist es wohl mit zuzuschreiben, daß man ihre Entdeckung unbeachtet gelassen hat.

Bei dem nächsten Vorgänger Guthries, dem norwegischen Professor der mathematischen Physik, Cato Maximilian Guldberg ist vielleicht Schuld an seiner Nichtbeachtung, daß seine Abhandlung an schwer zugänglicher Stelle (Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet i Christiania 1870) und in wenig gekannter Sprache erschienen ist. Allerdings hätte das französische Résumé, das nicht nur als Anhang zur Originalpublikation, sondern auch in den Comptes rendus de l'Académie française 1870, 70, 1349 erschien, die Aufmerksamkeit wohl auf seine Ergebnisse lenken können.¹⁾

Guldberg folgerte hier, daß die Kurven Temperatur: Sättigungskonzentration und Gefriertemperatur: Konzentration einen gemeinsamen vom Druck abhängigen „charakteristischen Punkt“ besitzen, den man als Gefrierpunkt einer gesättigten resp. Sättigungspunkt einer gefrierenden Lösung bezeichnen kann. Der Punkt ist charakterisiert als die tiefste Temperatur, bei der noch flüssige Lösung bestehen kann, und das, was beim Gefrieren sich in fester Form ausscheidet (Guthries Kryohydrat), zeigt das Zusammensetzungsverhältnis der frierenden gesättigten Lösung.

Der von ihm angewandte Name „charakteristische Verbindung“ war offenbar nicht auffallend genug, um die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich zu lenken. In der weiter unten folgenden Tabelle wollen wir seine aus den Gefrier- und Löslichkeitskurven berechneten „kryohydratischen“ Temperaturen mit den anderen zusammenstellen.

Guldberg hatte bereits klar erkannt und ausgesprochen, daß die kryohydratische Temperatur identisch sei mit der, die als Minimum beim Vermischen von Eis und Salz erzielt werden kann. In dieser Hinsicht war er aber keineswegs der erste. Nicht nur Rüdorff, der die Proportionalität von Gefrierpunktserniedrigung und Konzentration einer Lösung 1861 wieder entdeckt hatte, sondern bereits Sir Charles Blagden hatte 1788 bei seiner erstmaligen Feststellung der Beziehung von Konzentration und Gefrierpunktserniedrigung diese Tatsache festgestellt oder als selbstverständlich betrachtet. Er sagt (Ostwalds Klassiker 56, S. 35 und 36): „Hat man den Gefrierpunkt einer Salzlösung gefunden, so „braucht man nur die größte Kälte, die das Salz mit Schnee „erzeugen kann, festzustellen, um den Löslichkeitsgrad desselben

¹⁾ Neuerdings vom Verf. dieses herausgegeben in Ostwalds Klassikern Nr. 139; vgl. hier S. 43 ff.

„im allgemeinen zu bestimmen. Obgleich die größte Salzmenge, die aufgelöst werden konnte, gewöhnlich den größten Kältegrad — dem Gefrierpunkt der Lösung entsprechend — erzeugte, . . .“ und an anderer Stelle: „Denn ein Salz, das mit Schnee gemischt ist, kann in dieser Hinsicht wie eine gesättigte Lösung betrachtet werden, in der etliches Salz unaufgelöst geblieben ist und die daher nicht mehr enthalten wird, als der bestimmten Temperatur entspricht. Diese wird in einer solchen Kältemischung nicht mehr erniedrigt sein, als der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung unter diesen Umständen erniedrigt ist.“

Die Erkenntnis, daß man durch Mischung von Eis und festem Salz die tiefste erreichbare Temperatur, die „kryohydratische“, erzielt, war also schon 1788 bekannt. Ja, es scheint, noch früher; denn Blagden zitiert (S. 34. l. c.), daß „die Mischung“ von Eis und Salz „die gleiche Temperatur solange beibehalten“ muß, „als eine hinreichende Menge von unaufgelöstem Material vorhanden ist; sie kann nicht tiefer sinken, weil die Löslichkeit sonst aufhören würde. Folglich müssen solche Mischungen eine ziemlich gleichmäßige Temperatur beibehalten. So verhält es sich in der Tat; man hat sie daher früher zum Graduieren der Thermometer benutzt.“ Hier werden De Luc's *Idées sur la Météorologie* zitiert, wo also noch früher die Konstanz der kryohydratischen Temperatur als festgestellt zu finden sein muß.

Jedenfalls hat Blagden bei den von ihm untersuchten Salzen stets die tiefste durch ihre Mischung mit Schnee erreichbare Temperatur experimentell festgestellt und ich stelle sie in folgender Tabelle unter „Blagden“¹⁾ mit den von Guldberg und von Guthrie erhaltenen Daten zusammen; unter „mod.“ sind noch einige Bestimmungen modernster Provenienz hinzugefügt:

Salz	Blagden	Guldberg	Guthrie	mod.
$\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7$	— 0,5 ⁰	—	—	—
$\text{Na}_2 \text{SO}_4 \cdot 10\text{aq}$	— 1,1 ⁰	1,2 ⁰	— 1,2 ⁰	—
$\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{aq}$	— 2,5 ⁰	—	— 2 ⁰	— 1,82 ⁰
K Na-tartrat	— 4,4 ⁰	—	—	—
K NO ₃	— 3,3 ⁰	—	— 2,7 ⁰	—
Zn SO ₄	— 6,9 ⁰	—	— 7 ⁰	— 6,6 ⁰
Mg SO ₄	— 8,3 ⁰	—	— 6 ⁰	— 3,9 ⁰
NH ₄ Cl	— 15,5 ⁰	— 15,7 ⁰	— 15 ⁰	—
Na Cl	— 20 ⁰	— 21,6 ⁰	— 23 ⁰	— 21,2 ⁰

¹⁾ Von Fahrenheit auf Celsius umgerechnet.

Wie man sieht, stimmen die mit den primitiven Mitteln jener Zeit gefundenen kryohydratischen Temperaturen Blagdens überraschend gut mit den späteren überein, und so müssen wir Blagden, wenn nicht De Luc, als den Entdecker der kryohydratischen Temperaturen und ihres eigentlichen Wesens betrachten, obwohl der heutige sehr prägnante Name sich von einem Forscher herschreibt, der experimentell die Priorität nicht beanspruchen kann und dessen für die Namengebung maßgebende falsche Anschauung weder von seinen Vorgängern noch seinen Nachfolgern geteilt worden ist.
