V. Thermochemische Untersuchungen; von Eilhard Wiedemann.

Ueber die Molecularwärme von Lösungen.

Für die Lösungen von festen Körpern in Wasser und anderen Flüssigkeiten kann man ebenso wie für die Körper selbst eine Molecularwärme berechnen.

Kommen nämlich auf ein Molecül Salz mit dem Moleculargewicht M n Molecüle Lösungsmittel mit dem Moleculargewicht m , ist c die specifische Wärme der Lösung, so kann man:

$$c(M + mn)$$

als die Molecularwärme der Lösung auffassen und etwa wenn γ die specifische Wärme des Lösungsmittels ist, $mn\gamma$ als die Molecularwärme desselben in der vorliegenden Lösung bezeichnen.

Die specifische Wärme wässeriger Lösungen ist kleiner als eins und wir können setzen:

$$c = 1 - \chi,$$

wo $\chi < 1$ ist.

Ferner ist hier $m = 18$ und die Molecularwärme der Lösung wird:

$$(1 - \chi)(M + 18n).$$

Man hat vielfach untersucht, ob die Molecularwärme der Lösung $(1 - \chi)(M + 18n)$ grösser oder kleiner als diejenige des darin enthaltenen Wassers $18.n$ ist, also ob in der Gleichung:

$$(1 - \chi)(M + 18.n) = 18n + \alpha,$$

der Werth:

$$(1) \quad \alpha = M - \chi(M - 18n),$$

d. h. der Unterschied der beiden Molecularwärmen grösser, gleich oder kleiner als Null wird.

In der folgenden Tabelle¹⁾ sind für einige Salze, Natriumchlorid, Ammoniumsulfat, Natriumsulfat und Natriumnitrat

1) J. Thomsen, Pogg. Ann. 142. p. 337. 1871.

die Werthe der hier in Betracht kommenden Grössen zusammengestellt.

n	c	$M + n18$	$c(M + n18)$	α	χ	$\chi(M + n18)$
-----	-----	-----------	--------------	----------	--------	-----------------

Natriumchlorid $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

10	0,791	58,5 + 180	188,5	+ 8,5	0,209	49,84
20	0,863	58,5 + 360	361,0	+ 1,0	0,137	57,32
30	0,895	58,5 + 540	536	— 4	0,105	62,84
50	0,931	58,5 + 900	892	— 8	0,069	66,14
100	0,962	58,5 + 1800	1788	— 12	0,038	70,60
200	0,978	58,5 + 3600	3578	— 22	0,022	80,47

Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$.

30	0,820	132 + 540	551	+ 11	0,180	120,0
50	0,871	132 + 900	899	— 1	0,129	133,1
100	0,924	132 + 1800	1785	— 15	0,076	145,8
200	0,959	132 + 3600	2576	— 21	0,041	153,0

Natriumsulfat $(\text{Na}_2 \cdot \text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O})$.

65	0,892	142 + 1170	1170	0	0,108	141,7
100	0,920	142 + 1800	1187	— 13	0,080	155,4
200	0,955	142 + 3600	3574	— 26	0,045	168,4

Natriumnitrat.

10	0,769	85 + 180	203,8	+ 23,8	0,231	61,21
25	0,863	85 + 450	461,7	+ 11,7	0,137	73,30
50	0,918	85 + 909	904	+ 4	0,082	81,51
100	0,950	85 + 1800	1791	— 9	0,050	94,25
200	0,975	85 + 3600	3593	— 7	0,025	92,10

Bei diesen und allen sonst bisher untersuchten Substanzen nimmt α mit abnehmender Concentration ab. Dass dieser Gang des Werthes α nichts Ueberraschendes hat, möge die folgende Betrachtung zeigen.

Ist $n = 0$, haben wir also reines Salz, so wird α positiv, da dann $\alpha = M - \chi M$, und die spezifische Wärme $(1 - \chi)$

eine positive Grösse ist. Dasselbe ist für sehr kleine Werthe von n , also sehr concentrirte Lösungen der Fall.

Ob für grosse n d. h. verdünnte Lösungen α positiv oder negativ wird, hängt von der Art der Veränderung von χ mit n ab. Nimmt χ langsamer ab, als n anwächst, so muss α negativ werden, da dann das Glied $18n\chi$ mehr und mehr zunimmt. Dies ist aber bei allen Salzlösungen für niedrige Concentrationen der Fall, da sich ihre specifische Wärme asymptotisch derjenigen des Wassers, also χ asymptotisch der Null nähert.

Bei grossen Concentrationen ist demnach α positiv und nähert sich bei wachsender Verdünnung allmählich der Null, um dann negativ zu werden.

Die Molecularwärme der Lösung ist daher bei grossen Concentrationen grösser, bei kleineren kleiner und bei mittleren gleich derjenigen des Wassers in der Lösung.

Der Werth $\alpha = \text{Null}$ tritt nach der Gleichung (1) ein, sobald:

$$M = \chi(M + 18n).$$

Das heisst mit anderen Worten: Soll die Molecularwärme einer Lösung gleich derjenigen des in ihr enthaltenen Wassers sein, so muss die Abweichung χ der specifischen Wärme der Lösung von der Einheit, multiplicirt mit dem Moleculargewicht $(M + 18n)$ der Lösung, gleich dem Moleculargewicht M des Salzes sein.

Diese Relation bestätigen die Versuche, wie die Vergleichung der Zahlen unter M und $\chi(M + 18n)$ in der Tabelle ersehen lässt. Für Natriumchlorid $M = 58,5$ wird $\alpha = 0$ für einen Werth von $\chi(M + 18n)$, der zwischen 57,3 und 62,84 liegt, für Ammoniumsulfat ($M = 132$) für einen solchen zwischen 120 und 133,1, für Natriumsulfat ($M = 142$) ist $\alpha = 0$ für $\chi(M + 18n) = 141,7$, für Natriumnitrat ($M = 85$) ist $\alpha = 0$, für $\chi(M + 18n)$ zwischen 81,57 und 94,25.

Eine Bestimmung der Grösse α hat indess nur untergeordneten Werth, da alle Fehler, in der Bestimmung der specifischen Wärme $c(M + 18n)$ mal vergrössert in α eintreten.

Wir könnten auch folgende Betrachtungen anstellen.

Salz und Wasser mögen mit den ihnen im freien Zustande zukommenden specifischen Wärmen γ , wo $\gamma < 1$, und 1 in die Lösung eintreten. Sind dann x Theile Salz, $1 - x$ Theile Wasser in der Gewichtseinheit Lösung vorhanden, und ist deren specifische Wärme C , so ist:

$$C = 1(1 - x) + \gamma x = 1\delta \quad \text{oder} \quad \gamma = 1 - \frac{\delta}{x}.$$

Soll γ einen constanten Werth erhalten, so muss δ proportional mit x wachsen. Dies ist aber nach den Versuchen nicht der Fall.

Das Salz kann also nicht in seinem ursprünglichen Zustande in der Lösung vorhanden sein, sondern ist wahrscheinlich locker an Wassermolecüle gebunden. Die zu der Aufhebung dieser Bindung bei einer Temperaturerhöhung nöthigen Wärmemengen treten in C mit ein.

Diese Bindung ist bei concentrirten Lösungen eine andere als bei verdünnten, wie unter anderen die Versuche über Endosmose von Hrn. Pfeffer¹⁾ zeigten. Berücksichtigt muss auch werden, dass die Salze meist nicht als Anhydride, sondern als Hydrate in den Lösungen enthalten sind und dass concentrirte Lösungen neben Hydrat noch wasserfreies Salz enthalten können. Da dies auch für einige der von Hrn. Volkmann²⁾ auf ihre Capillarität untersuchten Salze wie Natriumsulfat, Chlorcalcium mit grosser Bestimmtheit nachgewiesen ist, so ist dessen Verfahren, aus den Capillaritätsconstanten der Lösungen diejenigen der wasserfreien Salze selbst zu berechnen, nicht zulässig.

Wenn Hr. Volkmann nichtsdestoweniger eine Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen und seiner Theorie findet, so dürfte dies an der Art seiner Betrachtungsweise liegen.

Sind nämlich zwei Flüssigkeiten mit den Cohäsionen α_1 und α_2 so gemischt, dass in der Volumeneinheit der Volu-

1) W. Pfeffer, Beibl. 2. p. 190.

2) Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 353. 1882.

mentheil u_1 der Flüssigkeit I, der Volumenthail u_2 der Flüssigkeit II zukommt, so ist nach Poisson die Cohäsion des Gemisches:

$$\alpha = u_1^2 \alpha_1 + 2u_1 u_2 \alpha_{12} + u_2^2 \alpha_2.$$

α_{12} soll hierbei ein Maass der Anziehung der Theilchen der Flüssigkeit I auf die Theilchen der Flüssigkeit II darstellen.

Bei Salzlösungen wird α_1 gleich den beobachteten Werthe bei Wasser gesetzt und α_2 und α_{12} aus höchstens sechs, meist aber weniger Bestimmungen von α bei verschiedenen Werthen von u_1 und u_2 ermittelt. Da die Werthe von u_1 , für welche die Beobachtungen angestellt wurden, ziemlich nahe aneinander liegen, so muss eine derartige quadratische Gleichung, wie die obige, stets innerhalb der Beobachtungsfehler die direct gefundenen Zahlen befriedigend wiedergeben.

Noch möchte ich bemerken, dass die von Hrn. Volkmann angeführte Thatsache, dass bei Kaliumnitrat mit zunehmender Concentration die Reibungscoëfficienten erst ab- und dann zunehmen, was übrigens zuerst von Girard i. J. 1816 beobachtet wurde, durchaus nicht vereinzelt dasteht, sondern dasselbe nach Untersuchungen von Hrn. Sprung¹⁾ in dem hiesigen phys.-chemischen Laboratorium bei einer ganzen Gruppe von Salzen stattfindet, so bei dem Chlorkalium, Chlorammonium u. a. m.

Dieselben Betrachtungen über die specifische Wärme, wie für Lösungen in Wasser, lassen sich auch auf solche in Schwefelkohlenstoff übertragen:

Hier ist die oben betrachtete Differenz α , so weit die Versuche reichen, positiv, indess zeigt sie meist eine Abnahme. Die früher betrachteten Grössen χ sind hier sehr klein und gehört daher schon ein sehr grosses n dazu, um ein negatives α zu erzeugen.

1) Sprung, Pogg. Ann. 159. p. 1. 1876.