

Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte.

Von

Svante Arrhenius.

(Mit einem Holzschnitt.)

1. Beobachtungsdaten, Leitungsvermögen, Temperaturkoeffizienten.

Das Leitungsvermögen der verschiedenen Elektrolyte ist bei gewöhnlicher Temperatur (18° bis 26°) durch die weitgehenden Untersuchungen von Kohlrausch, Ostwald u. A.¹⁾ eine von den bestbekanntesten physikalischen Grössen. Bei anderen Temperaturen sind nur sehr spärliche Bestimmungen dieser Grösse ausgeführt worden. Da nun eine grosse Menge von anderen Eigenschaften der Elektrolyte aus dem Leitungsvermögen abgeleitet sind, und da es unter Umständen zweckmässig ist, einige dieser Eigenschaften bei anderen Temperaturen als Zimmertemperatur zu messen, so ist die Kenntnis des Verhaltens vom Leitungsvermögen bei ähnlichen Temperaturen sehr wünschenswert. Die direkte Veranlassung zur folgenden Arbeit kam von einer Untersuchung über die Reaktionsgeschwindigkeit bei etwas über 50° . Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, den Temperaturkoeffizienten einiger als Typen zu betrachtenden Elektrolyte zwischen 18° und 52° zu messen. Diese Untersuchung war auch aus rein theoretischen Gesichtspunkten höchst erwünscht, denn aus der Änderung des Dissociationsgrades mit der Temperatur lässt sich die Dissociationswärme der Elektrolyte berechnen und daraus kann man wiederum die Wärmemengen ableiten, welche bei irgend einem Umsatz zwischen Elektrolyten auftreten.

Die Methode, das Leitungsvermögen zu bestimmen, war die allgemein

¹⁾ Kohlrausch: Pogg. Ann. 159, 235. 1876. Wied. Ann. 6, 126 und 210. 1879; 26, 161. 1885. Ostwald: diese Zeitschr. 1, 74 und 97. 1887; 2, 845. 1888; 3, 170, 241 und 369. 1889. Walden: diese Zeitschr. 1, 529. 1887; 2, 49. 1888. Wiedemann, Elektrizität 1, 573–619. 1882.

bekannte, von Kohlrausch eingeführte.¹⁾ Das Widerstandsgefäß wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und abwechselnd in zwei verschieden temperierte Wasserbäder von etwa 18° und 52° gebracht. Bei höheren Temperaturen treten besonders stark einige schon bei 18° bemerkbare Schwierigkeiten für verdünnte Lösungen hervor. Die Absorption an den Elektroden und die Löslichkeit des Glases vom Widerstandsgefäß beeinflussen nicht unbedeutend (einige Procente unter Umständen) den absoluten Wert des Leitungsvermögens. Deshalb wurde für verdünnte Lösungen das Widerstandsgefäß erst in das warme Wasserbad gebracht, wo die Lösung sich schneller in Gleichgewicht mit den Elektroden und den Glaswänden setzte. Nachdem die Temperatur konstant geworden war, was etwa 15 bis 20 Minuten erforderte, wurde die Leitfähigkeit gemessen und alsdann das Widerstandsgefäß in das kalte Bad gebracht. Nach neuen 20 Minuten wurde wieder abgelesen und das Widerstandsgefäß in das erste Bad zurückgebracht. Die neue Bestimmung wich nicht bedeutend (selten ein Prozent) von der ersten ab, das Mittel der ersten und dritten Bestimmung wurde als der richtige Wert bei höherer Temperatur angenommen. Bei nicht allzu verdünnten Lösungen war es gleichgültig, ob man mit dem kalten oder warmen Bad anfang; unter solchen Umständen wurde im allgemeinen die erste und dritte Bestimmung in dem kalten, die zweite im warmen Wasserbade ausgeführt. Von den beobachteten Leitfähigkeiten wurde das Leitungsvermögen des angewandten destillierten Wassers, welches wie das einer verdünnten Lösung gemessen wurde, abgewogen. Dieses Leitungsvermögen betrug für die am wenigsten gut leitenden Lösungen nicht weniger als etwa 7% bis 8% ihrer Leitfähigkeit. Die störenden Einflüsse, welche die Bestimmung des absoluten Leitungsvermögens der verdünnten Lösungen etwas unsicher machen, wirken aber sehr wenig auf den Wert des Temperaturkoeffizienten ein, da dieser relativ unabhängig von der Konzentration ist. Ich habe deshalb die von Kohlrausch u. A. bestimmten absoluten Werte als Ausgangspunkt genommen und mittelst der von mir beobachteten Temperaturkoeffizienten das Leitungsvermögen bei 52° berechnet.²⁾ In den folgenden, das Beobachtungsmaterial wiedergebenden Tabellen sind die mit 10⁸ multiplizierten

¹⁾ Die von mir angewandte Modifikation des Kohlrauschschen Verfahrens ist von Ostwald in dieser Zeitschr. 2, 561. 1888 beschrieben worden.

²⁾ Die von mir gefundenen absoluten Werte für die drei höheren Konzentrationen stimmten übrigens sehr gut mit denen Kohlrauschs überein. In den vielen Fällen, wo keine Bestimmungen bei 18° von Kohlrausch vorliegen, habe ich die von mir gefundenen Ziffern gegeben.

molekularen Leitfähigkeiten der verschiedenen Elektrolyte bei 18° und 52° unter μ_{18} und μ_{52} und daneben der mit 10^4 multiplizierte mittlere Temperaturkoeffizient dieser Grösse in dem genannten Intervall unter a_{35} aufgeführt. a_{35} wurde aus der Gleichung:

$$\mu_{52} = \mu_{18} (1 + a_{35} \cdot 34)$$

nach Kohlrauschs Vorgang bestimmt. Für einige Säuren sind auch aus später anzuführenden Gründen μ_{18} und μ_{25} und der entsprechende $a_{21.5}$ bestimmt und tabelliert. Im allgemeinen sind die gut leitenden Elektrolyte (Salze, starke Säuren) in den Konzentrationsgraden: 0.5- 0.1-, 0.01- und 0.001-normale Lösungen untersucht. Für die schwachen Säuren dagegen wurden meistens die Verdünnungen 0.2, 0.05, 0.01 und 0.002 in Betracht gezogen. Der Konzentrationsgrad steht in der ersten Kolonne verzeichnet. Hinter der letzten Ziffer dieser Kolonne (1:∞) stehen die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit bei äusserster Verdünnung angegeben, wie auch der entsprechende Temperaturkoeffizient. Da der Temperaturkoeffizient der Salze bei sehr grossen Verdünnungen, wie öfters bemerkt worden ist, sich sehr wenig mit der Verdünnung ändert, so habe ich für diese Körper a_{35} bei dem Gehalt 1:∞ gleich a_{35} bei dem Gehalt 0.001 gesetzt und in dieser Weise μ_{52} für den Gehalt 1:∞ berechnet. Wenn man den Maximalwert (für 1:∞) des Leitungsvermögens der Salze kennt, so berechnet man daraus leicht den entsprechenden Wert für die Säuren mit demselben negativen Jon. Dabei habe ich Ostwalds ähnliche Berechnungen für 25° in vielen Fällen benutzt.¹⁾ Die folgenden Tabellen sind übrigens nach dem Muster derjenigen von Kohlrausch angeordnet.

Da die Temperatur meistens ein wenig von 18° oder 52° abwich, so habe ich das Leitungsvermögen bei 18° und 52° durch kleine Inter- oder Extrapolationen, was natürlich für Abweichungen von 1° ohne Gefahr geschehen kann, bestimmt. Bei den Versuchen mit Fluorwasserstoff und Fluornatrium wurden die Widerstandsgefässe inwendig mit einer dünnen Wachsschicht überzogen. Damit das Wachs nicht weich werden würde, habe ich in diesem Fall die höhere Temperatur zu 40° gewählt; die niedere Temperatur war 26° resp. 18°. Um den Temperaturkoeffizienten für Fluorwasserstoff mit denjenigen der anderen Körper vergleichbar zu machen, habe ich für *HFl* den Wert von μ_{18} durch Extrapolation aus den Werten für μ_{40} und μ_{26} berechnet und den Temperaturkoeffizienten wie bei den anderen Körpern auf μ_{18} als Einheit bezogen.

¹⁾ Ostwald: diese Zeitschr. 2, 840. 1888.

Tab. A. Temperaturkoeffizienten einiger Elektrolyte zwischen 18° und 52°.

Gehalt	μ_{18}	μ_{52}	α_{35}	μ_{18}	μ_{52}	α_{35}	μ_{18}	μ_{52}	α_{35}
	<i>KBr</i>			<i>KJ</i>			<i>KCl</i>		
0.5	1007	1728	210	997	1698	207	958	1665	218
0.1	1081	1907	225	1069	1873	221	1047	1860	228
0.01	1181	2087	228	1161	2047	225	1147	2053	232
0.001	1218	2172	231	1203	2149	231	1193	2136	233
1:∞	1225	2185	231	1216	2172	231	1210	2167	233
	<i>KNO₃</i>			<i>NaCl</i>			<i>LiCl</i>		
0.5	839	1461	218	757	1377	241	661	1207	243
0.1	983	1719	220	865	1589	246	775	1431	250
0.01	1122	1972	223	962	1792	254	875	1644	258
0.001	1180	2071	222	1008	1873	253	921	1720	255
1:∞	1207	2119	222	1020	1895	253	950	1774	255
	$\frac{1}{2}$ <i>BaCl₂</i>			$\frac{1}{2}$ <i>MgCl₂</i>			$\frac{1}{2}$ <i>CuSO₄</i>		
0.5	725	1291	225	665	1214	243	288	482	198
0.1	861	1574	244	794	1463	248	424	709	198
0.01	1006	1853	248	950	1766	253	675	1194	226
0.001	1092	2028	250	1035	1928	254	950	1766	256
1:∞	1126	2081	250	1070	1994	254	1080	2018	256
	<i>NaCH₃COO</i>			<i>NaC₂H₅COO</i>			<i>NaC₂H₇COO</i>		
0.5	463	889	271	424	828	284	397	792	293
0.1	568	1071	261	547	1049	275	522	1019	280
0.01	667	1289	274	635	1234	277	606	1187	282
0.001	712	1361	268	678	1296	268	651	1248	270
1:∞	733	1401	268	698	1334	268	675	1294	270
	<i>NaCHCl₂COO</i>			<i>NaHC₂H₄(COO)₂</i>			<i>NaOPOH₂</i>		
0.5	450	864	271	479	925	274	486	926	266
0.1	556	1059	266	535	1052	284	602	1167	276
0.01	644	1253	279	—	—	—	686	1349	284
0.001	686	1341	281	—	—	—	731	1430	281
1:∞	710	1387	281	700	1352	274	750	1468	281
	<i>NaH₂PO₄</i>			<i>NaOH</i>			<i>HCl</i>		
0.5	390	763	282	1630	2752	202	3017	4582	152
0.1	510	991	294	1740	2936	202	3244	4933	153
0.01	618	1199	276	1870	3222	213	3416	5251	158
0.001	—	—	—	—	—	—	3455	5369	163
1:∞	687	1353	285	1920	3309	213	3520	5437	160
	<i>HBr</i>			<i>HNO₃</i>			$\frac{1}{3}$ <i>H₃PO₄</i>		
0.5	3038	4675	150	2991	4443	143	250	316	78
0.1	3304	4995	151	3225	4838	147	430	558	88
0.01	3420	5206	154	3395	5154	152	770	1134	140
0.001	3470	5350	159	3427	5222	154	968	1476	154
1:∞	3535	5455	160	3517	5389	157	$\frac{1}{3}$ 3207	$\frac{1}{3}$ 4953	160

Gehalt	μ_{18}	μ_{25}	a_{35}	μ_{18}	μ_{40}	a_{29}	μ_{18}	μ_{32}	a_{35}
	<i>HOPOH₂</i>			<i>NaFl</i>					
0.5	1260	1435	41	563	881	256			
0.1	1900	2277	58	687	1067	253			
0.01	2580	3548	110	775	—	—			
0.001	3150	4732	148	826	1285	252			
1:∞	3270	5067	162	846	1316	253			
	<i>CH₃COOH</i>			μ_{18}	μ_{52}	a_{35}	<i>C₂H₇COOH</i>		
0.2	30.1	44.5	141	25.5	37.2	134	26.5	37.3	120
0.05	60.3	89.3	141	52.0	75.2	131	54.5	76.8	120
0.01	133.4	194.5	145	115	168.7	137	120.3	169	119
0.002	289.4	432.8	146	251	362	130	264	368	115
1:∞	3253	5001	158	3218	4934	157	3195	4894	156
	<i>C₂H₄(COOH)₂</i>			<i>CHCl₂COOH</i>			μ_{26}	μ_{40}	a_{35}
0.2	54.9	87.1	173	1458	1850	79	299	317	45
0.05	109.8	175.6	178	2143	2860	98	481	505	37
0.01	239.3	386.7	181	2709	4025	129	947	1005	45
0.002	495	811	187	2969	4463	148	1764	1814	68
1:∞	3220	4952	158	3217	4963	160	3762	4490	156

Tab. B. Temperaturkoeffizienten schwacher Säuren zwischen 18° und 25°.

Gehalt	μ_{18}	μ_{25}	$a_{21.5}$	μ_{18}	μ_{25}	$a_{21.5}$	μ_{18}	μ_{25}	$a_{12.5}$
	<i>C₂H₅COOH</i>			<i>C₃H₇COOH</i>			<i>C₃H₄(COO)₂</i>		
0.25	22.4	24.9	161	23.0	25.7	149	47.7	54.2	193
0.05	52.3	58.1	158	54.1	59.7	150	110.3	124.4	182
1:∞	3218	3590	165	3195	3560	163	3220	3600	168
	<i>CHCl₂COOH</i>			<i>HOPOH₂</i>			<i>H₃PO₄</i>		
0.25	1339	1440	108	1507	1597	85	666	726	108
0.05	2147	2344	127	2175	2340	109	1135	1230	119
1:∞	3217	3600	169	3270	3660	170	3207	3590	170
	<i>CH₃COOH</i>								
0.2	30.1	33.6	170						
0.05	60.3	67.4	170						
1:∞	3253	3636	168						

Zum Vergleich gebe ich folgende von Kohlrausch bestimmte Temperaturkoeffizienten für 0.01-normale Lösungen innerhalb des Temperaturintervalles 18° bis 26° ($a_{22} \cdot 10^4$) wieder.

Tab. C. Temperaturkoeffizienten einiger 0.01-normaler Lösungen.

<i>KJ</i>	219 (225)	<i>NaCl</i>	238 (254)	$\frac{1}{2}$ <i>MgCl₂</i>	241 (253)	<i>HNO₃</i>	162 (152)
<i>KCl</i>	221 (222)	<i>LiCl</i>	232 (258)	$\frac{1}{2}$ <i>CuSO₄</i>	229 (226)		
<i>KNO₃</i>	216 (223)	$\frac{1}{2}$ <i>BaCl₂</i>	234 (248)	<i>HCl</i>	159 (158)		

In Klammern habe ich die a_{35} für dieselbe Lösung beigefügt.

Die Resultate eines Vergleichs der verschiedenen Ziffern lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

Die Temperaturkoeffizienten der am stärksten dissociierten (gut leitenden) Elektrolyte sind im allgemeinen um so kleiner, je grösser das molekulare Leitungsvermögen ist. Dieser Erfahrungssatz wurde von Kohlrausch schon 1879 ausgesprochen und ist nachher öfters diskutiert worden.¹⁾ Die molekularen Leitungsvermögen nähern sich also im allgemeinen aneinander bei steigender Temperatur. Dieser Satz trifft eher bei grösseren Konzentrationen zu (0.5-normal), als bei kleinen. Bei dem Gehalt 0.5 ist die Reihenfolge der beiden Eigenschaften beinahe vollkommen dieselbe, wie die unten gegebene Zusammenstellung für einwertige Elektrolyte zeigt.

Stoff	<i>HBr</i>	<i>HCl</i>	<i>HNO₃</i>	<i>NaOH</i>	<i>KBr</i>	<i>KJ</i>	<i>KCl</i>	<i>KNO₃</i>	<i>NaCl</i>	<i>LiCl</i>	<i>NaFl</i>
μ_{18}	3088	3017	2991	1630	1007	997	958	839	757	661	563
a_{35}	150	152	143	202	210	207	218	218	241	243	256
<i>NaOPOH₂</i>	<i>NaC₄H₅O₄</i>	<i>NaC₂H₃O₂</i>	<i>NaC₂HCl₂O₂</i>	<i>NaC₃H₅O₂</i>	<i>NaC₄H₇O₂</i>	<i>NaH₂PO₄</i>					
	486	479	463	450	424	397					390
	266	274	271	271	284	293					282

Hingegen ist es unmöglich, die wenig dissociierten Säuren (Fettsäuren, P-Säuren, *HFl*) und Salze (*CuSO₄*) in eine ähnliche Reihe einzuordnen.

Die Temperaturkoeffizienten der Salze nehmen bei steigender Temperatur zu, wie man aus der Tabelle C für 0.01-normale Lösungen ersieht. Ausnahme macht vielleicht *CuSO₄*. Das Gegenteil ist für die starken Säuren (*HCl* und *HNO₃*) gültig. Noch grösser ist die Abnahme des Temperaturkoeffizienten mit steigender Temperatur für die wenig dissocierten Säuren, wie folgender Vergleich von $a_{21.5}$ und a_{35} (in Klammer) für 0.05-molekulare Lösungen zeigt.

¹⁾ Kohlrausch: Wied. Ann. 6, 183. 1870.

CH_3COOH	170 (141)	C_2H_3COOH	150 (120)	$C_2H_4(COOH)_2$	182 (178)
C_2H_5COOH	158 (131)	$CHCl_3COOH$	127 (198)		
H_3PO_4	119 (80 etwa)	$HOPOH_2$	109 (65 etwa)		

Der von Kohlrausch ausgesprochene Satz, dass der Temperaturkoeffizient von äusserster Verdünnung an bei allen Elektrolyten zunächst abnimmt, ist nicht allgemein gültig. Die Natriumsalze der drei untersuchten Fettsäuren, ebenso wie Mononatriumphosphat und Natriumsuccinat, welche früher nicht auf den Temperatureinfluss untersucht worden sind, gehorchen nicht dieser Regel.¹⁾

Sehr grosse Änderung des Temperaturkoeffizienten mit der Konzentration zeigen diejenigen Säuren, deren Dissoziationsgrad gleichzeitig sehr grosse Veränderungen erleidet. Beispiele eines solchen Verhaltens sind von den untersuchten Stoffen unterphosphorige, Phosphor-, Dichloressig- und in geringerem Grade Fluorwasserstoffsäure. Die drei ersten sind in grosser Verdünnung (0.001-normal) beinahe vollkommen dissociiert, d. h. sie haben beinahe den maximalen Endwert (Gehalt 1:∞) erreicht. Wenn sie vollkommen dissociiert wären, müssten sie sehr nahe denselben Temperaturkoeffizienten wie die starken Säuren in grosser Verdünnung besitzen (etwa 160). Also müssen sie bei sehr hohen Verdünnungen sich diesem Werte annähern. Da sie nun bei höheren Konzentrationen sehr kleine Temperaturkoeffizienten besitzen, so müssen diese innerhalb des beobachteten Gebietes alle Werte zwischen den kleinen Anfangswerten und 160 durchgehen.

Im allgemeinen ist, wie schon früher bemerkt worden,²⁾ die Änderung des Temperaturkoeffizienten mit dem Gehalt, wenn dieser einen mässigen Wert (0.1-normal) nicht überschreitet, für alle untersuchten Salze (ausgenommen $CuSO_4$) ziemlich gering. Die Temperaturkoeffizienten für den Gehalt 0.001 sind aus diesen Gründen als für unendliche Verdünnungen gültig angenommen und haben dazu gedient, die Maximalwerte des Leitvermögens bei höherer Temperatur (für die Salze) zu berechnen. Von einer Gleichheit der Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Salze in äusserster Verdünnung kann auch nach diesen Versuchen nicht die Rede sein, indem dieselben Werte aufweisen, welche zwischen den Grössen 225 und 280 schwanken.

¹⁾ Auch für Bernsteinsäure muss der Temperaturkoeffizient bei hohen Verdünnungsgraden mit steigender Verdünnung abnehmen (was dadurch angedeutet wird, dass der Wert für 1:∞ kleiner ist als für 1:1000).

²⁾ Arrhenius: Bihang der Stockholmer Ak. 8, Nr. 13, S. 44. 1884. Kohlrausch: Wied. Ann. 26, 224. 1885.

2. Die Dissociationswärme.

Durch die Arbeiten von van't Hoff und Reicher und insbesondere von Ostwald¹⁾ ist es bewiesen, dass für die schwachen Säuren das früher für die Gase abgeleitete Gesetz

$$C_J \cdot C_{J_1} = k \cdot C_{JJ_1} \quad (1)$$

gilt. In dieser Gleichung bedeuten C_J die Konzentration des einen Zersetzungsproduktes (J) und C_{J_1} die des anderen (J_1); C_{JJ_1} ist die Konzentration des unzersetzten Körpers (JJ_1). Bei den schwachen Säuren sind bekanntlich die Zersetzungsprodukte die Ionen, z. B. für Essigsäure ($JJ_1 = CH_3COOH$) ist $J = H$ und $J_1 = CH_3COO$. Aus der mechanischen Wärmetheorie leitet man eine neue Beziehung des Konstanten k zur Umsetzungswärme (W) in folgender Weise ab.²⁾

Für die Gase, welche, wie z. B. N_2O_4 , in zwei Teile zerfallen, gilt die Gleichung:

$$\frac{d \log_e \frac{p_1 p_2}{P}}{dt} = \frac{A \cdot W}{R \cdot T^2} \quad (2)$$

P ist hier der Partialdruck des unzersetzten Gases und p_1 resp. p_2 die Partialdrucke seiner beiden Zersetzungsprodukte. Wenn kein Überschuss von dem einen Zersetzungsprodukt vorhanden ist, so wird $p_1 = p_2$. Nun gelten, wie van't Hoff nachgewiesen hat, auch die Gasgesetze für gelöste Körper, indem man anstatt des Druckes p bei den Gasen den „osmotischen Druck“ des gelösten Körpers $R \cdot C \cdot T$, wo R die Gaskonstante, C die Konzentration in Grammmolekülen pro Liter und T die absolute Temperatur bedeuten, einführt. Seien also wie oben C_J , C_{J_1} und C_{JJ_1} die betreffenden Konzentrationen der Ionen und des nicht dissociierten Teiles von einem Elektrolyt, so wird:

$$\left(d \log_e \frac{C_J \cdot C_{J_1} \cdot T}{C_{JJ_1}} \right) : dt = \frac{A \cdot W}{R \cdot T^2}$$

oder nach einer einfachen Transformation (da $C_J \cdot C_{J_1} : C_{JJ_1} = k$ ist):

$$2 \cdot 35 \frac{d \log_{10} k}{dt} + \frac{1}{T} = \frac{A \cdot W}{R \cdot T^2}$$

Da nun nach Dieterici A gleich $424 \cdot 4 / 0.981$ Grammmeter³⁾ und

¹⁾ van't Hoff und Reicher: diese Zeitschr. 2, 777. 1888. Ostwald: ibid. 2, 278. 1888; 3, 170. 1889.

²⁾ van't Hoff: Handlingar der Stockholmer Akad. 21, Nr. 17. 1886. Etudes de dynamique chimique S. 127, 1884. Vgl. Boltzmann: Wied. Ann. 22, 68. 1884.

³⁾ Dieterici: Wied. Ann. 33, 433. 1887.

nach van't Hoff ¹⁾ die Gaskonstante R in demselben Masssystem gleich 845.05 Grammometer ist, so wird:

$$W = 1.945 \cdot 2.35 \cdot T^2 \frac{d \log_{.10} k}{dt} + 1.945 \cdot T. \quad (3)$$

W ist hier in Grammcaldorien die Wärmemenge, welche frei wird, wenn ein Grammmolekel des Elektrolyten JJ_1 aus den beiden Ionen J und J_1 in Lösung entsteht. Wir wollen W die elektrolytische Dissociationswärme des Körpers JJ_1 nennen. Zur Bestimmung von W brauchen wir nur $d \log_{.10} k / dt$ zu kennen oder, mit anderen Worten, k für zwei verschiedene Temperaturen. In den folgenden Tabellen ist nun der zwischen zwei verschiedenen Temperaturen t_1 und t_2 geltende Wert von $\log_{.10} k_{t_2} - \log_{.10} k_{t_1}$, also annähernd $(t_2 - t_1) d \log_{.10} k / dt$, unter der Rubrik β verzeichnet. Aus diesem Wert berechnet man dann leicht die Grösse von W . k ist sehr leicht zu berechnen aus den Werten C_J , C_{J_1} und C_{JJ_1} oder, mit anderen Worten, aus dem Dissociationsgrade. Für die schwachen Säuren, deren Dissociationskonstante k leicht zu bestimmen ist, kann man also ohne Schwierigkeit auch die Dissociationswärme W bestimmen.

Ein wenig schwieriger scheint der Fall mit den stark dissociierten Elektrolyten (Salze, starke Säuren und Basen) zu sein. Für diese Körper ist nämlich aus bisher nicht klar gelegten Gründen die Dissociationsformel (1) nicht streng gültig, indem k verschiedene Werte für verschiedene Konzentrationen annimmt. Man kann sich aber auch in diesem Falle mit Zugrundelegung der Erfahrungen über die schwachen Säuren helfen. Auch bei diesen treten bei grösseren Konzentrationen Störungen ein, durch welche die Dissociationsformel ihre Gültigkeit einbüsst. So z. B. ist nach den obigen Daten $\log_{.10} k_{18}$ für 0.2-normale Buttersäurelösung bei 18° 0.1421 — 5, für 0.5-normale dagegen 0.1704 — 5, also in keiner Weise konstant. Die entsprechenden Werte für 52° sind 0.0684 — 5 und 0.0974 — 5. Dagegen sind die Differenzen innerhalb der Beobachtungsfehler in beiden Fällen gleich. So ist $\log_{.10} k_{18} - \log_{.10} k_{52}$ für 0.2- und 0.005-normale Buttersäure gleich 0.0737 und 0.0730. In ganz derselben Weise verhält es sich mit Propionsäure und Essigsäure, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Essigsäure	{	0.2; $\log_{.10} k_{18} - \log_{.10} k_{52} = 0.2360 - 5 - (0.2027 - 5) = 0.0333$
	{	0.05; $\log_{.10} k_{18} - \log_{.10} k_{52} = 0.2431 - 5 - (0.2104 - 5) = 0.0327$
Propionsäure	{	0.2; $\log_{.10} k_{18} - \log_{.10} k_{52} = 0.1022 - 5 - (0.0576 - 5) = 0.0446$
	{	0.05; $\log_{.10} k_{18} - \log_{.10} k_{52} = 0.1212 - 5 - (0.0717 - 5) = 0.0495$

Wenn wir die mittelmässig dissociierten Säuren, $HOPOH_2$, H_3PO_4 , $CHCl_2COOH$ und HFl , in Betracht ziehen, so zeigt sich auch in diesen

¹⁾ van't Hoff: diese Zeitschr. 1, 491. 1887.

Fällen eine ausgeprägte Konstanz der Werte $\beta = \log_{.10} k_{18} - \log_{.10} k_{52}$, obgleich die beiden Glieder derselben sehr stark variieren. Bei grösseren Verdünnungen, wo also diese Säuren sehr nahe vollkommen dissociiert sind, treten allerdings Schwankungen ein. In diesen Fällen ist aber der Einfluss, welchen eine fehlerhafte Bestimmung des Grenzwertes μ_{∞} hervorruft, sehr gross und die Ziffern also für Berechnungen nicht günstig. Ich habe deshalb für die Berechnung der Dissociationswärme niemals die Zahlen für Lösungen, welche weniger als 0.01 Grammolekül pro Liter enthalten, verwendet. Bei den am meisten dissociierten Körpern (die Salze, HNO_3 , HBr , HCl und $NaOH$) treten diese für die Berechnung der Dissociationswärme ungünstigen Umstände noch mehr hervor, so dass man aus den Werten für 0.01-normale Lösungen sehr unzuverlässige Zahlen bekommt. Ich habe daher in diesen Fällen nur die Ergebnisse über 0.1-normale Lösungen zu dieser Berechnung benutzt. Auch die Werte für halbnormale Lösungen habe ich bei den Salzen nicht für die Berechnung verwendet, da es aus anderen Erscheinungen, wie Gefrierpunktserniedrigung und Dampfspannungsveränderung der Salze, bekannt ist, dass der Dissociationsgrad dieser Körper schon bei derartigen Konzentrationen durch eigentümliche Störungen wahrscheinlich grösser ist, als die Berechnung aus dem Leitungsvermögen ergibt. Es ist also selbstverständlich, dass die Dissociationswärme für diese Körper nicht mit besonders grosser Genauigkeit berechnet werden kann. Inzwischen hat dies doch keinen grossen nachteiligen Einfluss, da bei den künftigen Berechnungen nur kleine Bruchteile dieser Grössen als Korrektionsglieder von der Grössenordnung der Beobachtungsfehler verwendet werden. Ich gebe nach diesen Erörterungen eine Zusammenstellung der aus den wenigen Daten berechneten Werte von β und den daraus berechneten Dissociationswärmern W in Grammcalthorien.

Tab. D. Schwache Säuren (bei 35° , $t_2 = 52$, $t_1 = 18^\circ$).

	$\beta_1 \cdot 10^4$	$\beta_2 \cdot 10^4$	$\beta_3 \cdot 10^4$	Mittel	W_{35}
CH_3COOH	— 333 (0.2)	— 327 (0.05)	— 266 (0.01)	— 309	+ 220
C_2H_5COOH	— 446 (0.2)	— 495 (0.05)	— 397 (0.01)	— 446	+ 50
C_3H_7COOH	— 737 (0.2)	— 730 (0.02)	— 778 (0.01)	— 748	— 320
$C_2H_4(COOH)_2$	+ 273 (0.2)	+ 347 (0.05)	+ 448 (0.01)	+ 356	+ 1040
$CHCl_3COOH$	— 2306 (0.2)	— 2324 (0.05)	—	— 2315	— 2240
H_3PO_4	— 1976 (0.167)	— 1958 (0.033)	—	— 1967	— 1820
$HOPOH_2$	— 3343 (0.5)	— 3421 (0.1)	— 3561 (0.01)	— 3442	— 3630
$HFl^1)$	—	— 1189 (0.05)	— 1180 (0.01)	— 1185	— 2960

1) $t_2 = 40^\circ$, $t_1 = 26^\circ$, W_{33} .

Tab. E. Stark dissociierte Körper (bei 35° $t_2 = 52$, $t_1 = 18$)
(aus den Beobachtungen für 0.1-normale Lösungen).

	$\beta \cdot 10^4$	W_{35}		$\beta \cdot 10^4$	W_{35}
<i>KBr</i>	- 340	+ 180	<i>NaCH₃COO</i>	- 313	+ 210
<i>KJ</i>	- 733	- 300	<i>NaC₂H₅COO</i>	+ 75	+ 690
<i>KCl</i>	- 290	+ 250	<i>NaC₃H₇COO</i>	+ 438	+ 1140
<i>KNO₃</i>	- 109	+ 470	<i>NaHC₂H₄(COO)₂</i>	+ 418	+ 1110
<i>NaCl</i>	- 363	+ 140	<i>NaCHCl₂COO</i>	- 654	- 190
<i>LiCl</i>	- 319	+ 210	<i>NaPOH₂</i>	- 157	+ 410
$\frac{1}{2}$ <i>BaCl₂</i>	- 246	+ 300	<i>NaH₂PO₄</i>	- 309	+ 220
$\frac{1}{2}$ <i>MgCl₂</i>	- 521	- 40	<i>HCl</i>	- 864	- 460
$\frac{1}{2}$ <i>CuSO₄</i>	- 1253	- 940	<i>HNO₃</i>	- 1090	- 740
<i>NaFl²⁾</i>	- 45	+ 530	<i>HBr</i>	- 1294	- 990
			<i>NaOH</i>	- 1034	- 670

Tab. F. Schwache Säuren (bei 21.5°, $t_2 = 25$ °, $t_1 = 18$ °).

	$\beta_1 \cdot 10^4$	$\beta_2 \cdot 10^4$	Mittel	$W_{21.5}$	W_{35}	$W_{21.5}$
<i>CH₃COOH</i>	+ 7 (0.2)	+ 2 (0.05)	+ 5	+ 600	- 380	- 380
<i>C₂H₅COOH</i>	- 24 (0.25)	- 42 (0.05)	- 33	+ 390	- 340	- 340
<i>C₃H₇COOH</i>	- 74 (0.25)	- 80 (0.05)	- 77	+ 150	- 470	- 470
<i>C₂H₄(COOH)₂</i>	+ 232 (0.25)	+ 170 (0.05)	+ 201	+ 1690	- 650	- 650
<i>CHCl₂COOH</i>	- 502 (0.25)	- 552 (0.05)	- 527	- 2390	+ 150	+ 150
<i>H₃PO₄</i>	- 394 (0.25)	- 364 (0.05)	- 379	- 1530	- 290	- 290
<i>HOPOH₂</i>	- 679 (0.25)	- 671 (0.05)	- 675	- 3180	- 450	- 450

In den Tabellen D und F sind in Klammern neben den Werten von β die Gehalte verzeichnet, für welche dieselben gültig sind. Aus den verschiedenen Ziffern der Tabellen D und F geht hervor, dass die Abweichung der verschiedenen β -Werte niemals mehr als einer Unsicherheit des W von 100 cal. entspricht. In gewöhnlichen Fällen wird diese Ziffer sogar auf etwa 20 bis 30 cal. heruntersetzt. Es ist also möglich, in dieser Weise die Dissociationswärme der schwachen Säuren mit derselben oder grösserer Genauigkeit zu bestimmen, welche bei den besten thermochemischen Messungen erreicht worden ist. Für die in Tab. E aufgeführten Körper ist dies nicht möglich, sondern die Unsicherheit dürfte wohl einen etwa vier- bis fünfmal so grossen Betrag wie im vorigen Fall erreichen. Wie wir unten sehen werden, hat dies jedoch keinen besonders nachteiligen Einfluss auf die Berechnungen der bei Einwirkung der Elektrolyte aufeinander erscheinenden Wärmeentwickelungen.

Wie man aus den Tabellen ersieht, giebt es sowohl Körper, welche bei ihrem Zerfall in Ionen Wärme absorbieren als solche, die Wärme abgeben.

²⁾ $t_2 = 40$ °, $t_1 = 18$ °. W_{20} .

Die letztere Klasse ist ein wenig schwächer. Es kann wohl als eigentümlich auffallen, dass die Dissociationswärme oft negativ ist, da das Umgekehrte normal bei der gewöhnlichen Dissociation zutrifft. Wir kennen jedoch auch einen Fall von gewöhnlicher Dissociation, wo der Zerfall mit einer Wärmeentwicklung verbunden ist. Wenn zwei Grammmoleküle Ozon (O_3) in drei Grammmoleküle Sauerstoff (O_2) zerfallen, so geschieht dies mit einer Wärmeentwicklung von nicht weniger als etwa 30000 cal. Aus den Ziffern der Tab. D und F ist es weiter ersichtlich, dass keine einfache Beziehung zwischen der Stärke der Säuren und ihrer Dissociationswärme besteht. So ist die Reihenfolge der Fettsäuren in Bezug auf ihre Stärke (Leitfähigkeit) folgende (die stärkste zuerst): Bernsteinsäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Die Reihenfolge ist auch dieselbe in Bezug auf ihre Dissociationswärme, indem Buttersäure die kleinste hat. Dagegen sind die vier anderen untersuchten Säuren bedeutend stärker, wie die vier genannten und haben doch viel kleinere Dissociationswärme. Ebenso liegt unter den Mineralsäuren Phosphorsäure in Bezug auf die Stärke zwischen Fluorwasserstoff und unterphosphoriger Säure, in Bezug auf Dissociationswärme nimmt aber Fluorwasserstoff den mittleren Platz ein.

Die Dissociationswärme der schwachen Säuren ändert sich nicht unbedeutend mit der Temperatur, und zwar in allen untersuchten Fällen ¹⁾ so, dass sie bei höherer Temperatur kleiner wird. Dies deutet darauf hin, dass die spezifische Wärme der nicht dissociierten Säure im allgemeinen grösser ist, als diejenige der dissociierten. Dies ist dem Falle analog, dass eine Salzlösung (z. B. $NaCl + 201 H_2O$) eine nicht unbedeutend grössere Wärmekapazität besitzt, als die Summe der Wärmekapazitäten ihrer Komponenten, Säure ($HCl + 100 H_2O$) und Basis ($NaOH + 100 H_2O$). Diese letztere Thatsache bedeutet von dem Gesichtspunkte der Dissociationstheorie aus nichts anderes, als dass die spezifische Wärme des nicht dissociierten Wassers grösser ist, als diejenige des in H und OH dissociierten.

3. Neutralisationswärme.

Aus der Dissociationstheorie leitet man folgende Darstellung von dem Vorgang bei der Neutralisation ab.²⁾ Es sei als Beispiel die Neutralisation von Natronlauge mit Chlorwasserstoff genommen. Denken wir uns erst $NaOH$ und HCl vollkommen dissociert. Bei dem Vermischen der Lösungen dieser beiden Körper wird keine äussere Arbeit geleistet. Denn

¹⁾ $CHCl_2COOH$ macht eine nicht besonders ausgeprägte Ausnahme.

²⁾ Arrhenius: Bihang der Stockholmer Akad. 8, Nr. 14, S. 67. 1884. Vgl. Ostwald: diese Zeitschr. 3, 588. 1889.

wenn man zwei Gefässe hat, das eine leer und das andere mit einem Gas gefüllt, und diese beiden verbindet, so ist die äussere Arbeit und damit die Wärmeentwicklung, welche bei der Einstromung eines Teils des Gases in den leeren Raum vom Gase geleistet wird, sowohl theoretisch wie nach Joules Versuchen für das ganze System gleich Null. Wenn die beiden Gefässe verschiedene Gase enthalten, so verhält sich das eine Gefäss in Bezug auf das Gas des anderen Gefässes als ein leerer Raum; also wird auch in diesem Fall bei dem Vermischen der beiden Gase die äussere Arbeit gleich Null. Nun gelten nach van't Hoff für die Lösungen dieselben Gesetze wie für die Gase. Die beiden Lösungen von $NaOH$ und HCl entsprechen also theoretisch den beiden mit verschiedenen Gasen gefüllten Gefässen. Wenn man also die beiden Lösungen in Kontakt miteinander versetzt (vermischt), so wird keine äussere Arbeit geleistet und keine Wärmeentwicklung erfolgt davon. Nach der Vermischung bildet sich $(NaCl + H_2O)$ aus dem $(HCl + NaOH)$. Von dem $NaCl$ wollen wir auch vorläufig annehmen, dass es vollkommen dissociiert ist in Na und Cl . Dann existiert vor der Vermischung $Na + OH + H + Cl$ und nach derselben $Na + Cl + H_2O$. Das einzige Resultat der Vermischung ist also, dass H_2O (nicht dissociiertes Wasser) aus den beiden Ionen H und OH durch ihre Vereinigung entstanden ist. Alles andere bleibt unverändert. Die Wärmemenge, welche also zum Vorschein kommt, ist die Dissociationswärme des Wassers. Nun sind aber in Wirklichkeit weder HCl , noch $NaOH$, noch $NaCl$ vollkommen dissociiert. Es seien die Bruchteile davon, welche dissociiert sind, gleich d_1 , d_2 und d_3 und folglich die nicht dissociierten Teile gleich $(1 - d_1)$, $(1 - d_2)$ und $(1 - d_3)$. Die entsprechenden Dissociationswärmen seien W_1 , W_2 und W_3 und für Wasser x . Dann kann man sich den Verlauf der Neutralisation in folgender Weise auf das vorige Schema zurückführen.

1) Das gelöste HCl wird vollkommen dissociiert durch Zufuhr der Wärmemenge $W_1(1 - d_1)$, welche nötig ist, um die $(1 - d_1)$ -Teile des HCl zu dissociieren.

2) Ebenso wird das gelöste $NaOH$ vollkommen dissociiert. Dazu wird die Wärmemenge $W_2(1 - d_2)$ verwendet.

Nach dem Vermischen entstehen:

3) Vollkommen nicht dissociiertes Wasser, wobei die Wärmemenge x frei wird.

4) Dissociiertes $NaCl$, wovon $(1 - d_3)$ -Teile sich zu nicht dissociierten Molekülen unter der Wärmeentwicklung $(1 - d_3)W_3$ verbinden.

Die totale Wärmemenge, welche frei wird, ist also:

$$-(1 - d_1)W_1 - (1 - d_2)W_2 + x + (1 - d_3)W_3 = N. \quad (4)$$

Da nun die beiden Grössen d und W für alle Elektrolyte experimentell bestimmbar sind, und weiter die Neutralisationswärmen N aus Thomsons und Berthelots Arbeiten bekannt sind, so lässt es sich durch Vergleich dieser Werte prüfen, ob x für alle Fälle bei gegebener Temperatur den gleichen Wert hat. Zur Prüfung dieser Forderung stelle ich erst in folgender Tabelle die Werte von d und $(1-d)W$ für die oben untersuchten Körper zusammen. Wie d zu berechnen ist, kann aus meiner Abhandlung in dieser Zeitschrift I, S. 632 ersehen werden. Thomsons Versuche sind bei 18° bis 20° und einem Gehalt der Säuren und Basen von 1:3·6-normal (1 Grammmolekel in 200 Grammmolekel Wasser) ausgeführt und folglich hatten die gebildeten Salze einen Gehalt von 1:7·2-normal. Die berechneten Ziffern von d sind also unter Annahme dieser äusseren Umstände ausgewertet.

Tab. G.

	d	$(1-d)W$		d	$(1-d)W$
<i>KBr</i>	0.864	+ 30	<i>HCl</i>	0.874	— 60
(<i>KJ</i>)	0.856	— 40)	<i>HBr</i>	0.882	— 120
<i>KCl</i>	0.845	+ 40	<i>HNO₃</i>	0.863	— 100
<i>KNO₃</i>	0.788	+ 100	<i>H₃PO₄</i> (35°)	0.177	— 1490
<i>NaCl</i>	0.821	+ 30	„ (21·5°)	0.200	— 1230
(<i>LiCl</i>)	0.786	+ 50)	<i>CH₃COOH</i> (35°)	0.009	+ 230
($\frac{1}{2}$ <i>BaCl₂</i>)	0.735	+ 80)	„ (21·5°)	0.008	+ 600
($\frac{1}{2}$ <i>MgCl₂</i>)	0.713	— 10)	<i>C₂H₅COOH</i> (35°)	0.007	+ 50
($\frac{1}{2}$ <i>CuSO₄</i>)	0.348	— 620)	„ (21·5°)	0.006	+ 390
<i>NaCH₃COO</i>	0.742	+ 60	<i>C₃H₇COOH</i> (35°)	0.007	— 320
<i>NaC₂H₅COO</i>	0.749	+ 180	„ (21·5°)	0.007	+ 150
<i>NaC₃H₇COO</i>	0.744	+ 290	<i>C₂H₄(COOH)₂</i> (35°)	0.017	+ 1030
<i>NaCHCl₂COO</i>	0.749	— 50)	„ (21·5°)	0.015	+ 1670
<i>NaHC₂H₄(COO)₂</i>	0.739	+ 290	<i>CHCl₂COOH</i> (35°)	0.352	— 1450
<i>NaOPOH₂</i>	0.767	+ 100	„ (21·5°)	0.404	— 1420
<i>NaH₂PO₄</i>	0.703	+ 70	<i>HOPOH₂</i> (35°)	0.397	— 2180
<i>NaFl</i>	0.782	+ 120	„ (21·5°)	0.449	— 1750
<i>NaOH</i>	0.861	— 90	<i>HFl</i> (33°)	0.069	— 2760

Von den oben gegebenen Ziffern sind einige eingeklammert. Diese werden nicht für die Berechnung der unten gegebenen Neutralisationswärmen (N) benutzt. Wie ersichtlich, sind die Werte von $(1-d)W$ für die stark dissociierten Körper (die eingeklammerten ausgenommen) sehr geringfügig. Es wird also, wenn auch ihr prozentischer Fehler wegen der Schwierigkeit der Bestimmung relativ gross ist, der absolute Fehler, welcher durch ihre Ungenauigkeit eingeführt wird, sehr mässig, nämlich bedeutend kleiner als 100 cal. Bei den schwachen Säuren habe ich zwei Werte

für zwei Temperaturen (21.5° und 35°) berechnet, da diese Werte, wegen der Änderung der Dissociationswärme und wegen des kleinen Wertes von d , nicht unbedeutend voneinander abweichen. Für die stark dissociierten Körper habe ich nur die Werte für 35° gegeben, da diejenigen für 18° nur um äusserst wenig (etwa 10 cal.) von denselben abweichen, so dass die Abweichung weit innerhalb der Beobachtungsfehler fällt.

Mit Hilfe der Zahlen aus der Tab. G können wir nun die Neutralisationswärmen berechnen. Man braucht nach Gleichung (4) nur zu der Dissociationswärme (x) des Wassers die Grösse $(1 - d)W$ für das entstehenden Salz zu addieren und die entsprechenden Grössen für die Säure und die Basis zu subtrahieren. Als Wert der Dissociationswärme (x) des Wassers ist für 21.5° 13520 cal. das Mittel der aus den verschiedenen Beobachtungen berechneten Werte angenommen. Da nun Thomsen beobachtet hat, dass die Neutralisationswärme des Chlorwasserstoffs pro Grad um 43 cal. abnimmt und diese Abnahme auf die Änderung der Dissociationswärme des Wassers zum allergrössten Teil geschrieben werden muss, so habe ich die Dissociationswärme des Wassers bei 35° gleich $(13520 - 13.5 \cdot 43) = 12950$ cal. angenommen. Mit Zugrundelegung dieser beiden Ziffern sind die unten gegebenen Neutralisationswärmen berechnet.

Tab II. Neutralisationswärme einiger Säuren (mit $NaOH$).

	bei 35°		bei 21.5°		Diff.
	ber.	ber.	ber.	beob.	
HCl	13130	13700	13740	13740	+ 40
HBr	13190	13760	13750	13750	- 10
HNO_3	13240	13810	13680	13680	- 130
CH_3COOH	12970	13070	13400	13400	+ 330
C_2H_5COOH	13170	13400	13480	13480	+ 80
C_3H_7COOH	13650	13750	13800	13800	+ 50
$C_2H_4(COOH)_2$	12310	12240	12400	12400	+ 160
$CHCl_2COOH$	14440	14980	14830	14830	- 150
H_3PO_4	14600	14910	14830	14830	- 80
$HOPOH_2$	15320	15460	15160	15160	- 300
HFl	15920	16120	16270	16270	+ 150

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Ziffern ist im allgemeinen vortrefflich. Die beobachteten Zahlen können sehr wohl mit einem Fehler von 100 cal. behaftet sein. Die grösste Differenz zeigt Essigsäure; nach Berthelot ist die Neutralisationswärme derselben 13300, durch Einführung dieser Ziffer würde die Differenz erheblich abnehmen. Ausserdem zeigt $HOPOH_2$ auch eine relativ grosse Abweichung. Dies rührt ohne Zweifel daher, dass die Berechnung des

Dissociationsgrades (d) für diese Säure relativ ungünstig ist. d ist nämlich ziemlich nahe dem Wert 0.5; und die Leitfähigkeit ist nicht nur von dem Dissociationsgrade, sondern bei so konzentrierten Lösungen wie die hier behandelten (1:3.6-normale), auch, in nicht näher bekannter Weise, von der inneren Reibung abhängig. Bei der Berechnung des Dissociationsgrades vernachlässigt man diese störenden Einflüsse, wodurch ein Fehler in der berechneten Ziffer für den Dissociationsgrad entsteht, und dieser Fehler hat, wie leicht zu übersehen, ein Maximum, wenn $d = 0.5$ ist.

Bei den starken Säuren nimmt die Neutralisationswärme bei steigender Temperatur recht erheblich ab. Diese Abnahme ist hauptsächlich von der Änderung der Dissociationswärme des Wassers mit der Temperatur abhängig. Bei den schwachen Säuren wird diese Abnahme teilweise kompensiert durch die gleichzeitige Abnahme der Dissociationswärme der Säure. Doch überwiegt in allen Fällen (mit Ausnahme von $C_2H_4(COOH)_2$) die 570 cal. auf 13.5° betragende Abnahme der Dissociationswärme des Wassers, so dass auch die Neutralisationswärme dieser Säuren im Mittel um etwa 200 cal. abnimmt, wenn die Temperatur von 21.5° auf 35° steigt. Die Neutralisationswärme des *HFl*, worüber keine Messungen bei 21.5° vorliegen, ist deshalb bei 21.5° um 200 cal. grösser angenommen als bei 33° .

Die Neutralisationswärme aller starken Säuren mit starken Basen ist (bei 20°) ziemlich gleich gross (13700 bis 13800 cal.). Dies hängt davon ab, wie man aus den drei angeführten Beispielen ersieht, dass die Quantitäten $(1-d)W$ für die betreffenden Säuren, Basen und ihrer Salze sehr klein sind (nach Tab. G liegen sie meistens erheblich unter 100 cal.). Daher wird auch die berechnete Ziffer gleich der Dissociationswärme des Wassers (13520 cal.) vergrössert um ein kleines Korrektionsglied (von etwa 200 bis 300 cal.). Es zeigt sich also, dass die von mir früher gemachte Annahme, dass man für starke Säuren und Basen dieses Korrektionsglied vernachlässigen und also die Dissociationswärme des Wassers gleich 13700 cal. (bei 18°) setzen könnte,¹⁾ zu ziemlich nahe richtigen Resultaten führte.

Die Thatsache, dass mehrere schwache Säuren (wie *HFl*, $HOPOH_2$, H_3PO_4) eine grössere Neutralisationswärme als die starken Säuren besitzen, was früher Vielen so unerklärlich erschien, hat ihre vollständige Erklärung aus der negativen Dissociationswärme dieser Säuren gefunden.

¹⁾ Arrhenius: Bihang der Stockholmer Akad. 8, Nr. 14, S. 68. 1884.

4. Negative Temperaturkoeffizienten.

Es ist leicht, auf Grundlage der Dissociationstheorie einzusehen, dass es nicht nur nicht unmöglich ist, dass ein Elektrolyt unter Umständen negative Temperaturkoeffizienten haben kann, sondern auch, dass es solche geben muss. Da früher allgemein die Ansicht geherrscht hat, dass solche nicht vorkommen können, und jedenfalls kein solcher in den Hunderten von bisher untersuchten Fällen sicher konstatiert worden ist, so schien es mir von Interesse, ein paar negative Temperaturkoeffizienten des Leitungsvermögens von Elektrolyten aufzusuchen. Es sei ein relativ wenig dissociierter Elektrolyt bei t_0^0 vom Dissociationsgrade A , und A sei der Einfachheit halber so klein, dass man $(1 - A)$ mit genügender Annäherung gleich 1 setzen kann. Wenn ich diesen Elektrolyten um t^0 erwärme, so ändert sich die Leitfähigkeit zufolge zweier Umstände; teils nimmt die Reibung der Ionen im Verhältnis $1:(1 + \alpha t)$ ab, wo α der Temperaturkoeffizient der molekularen Leitfähigkeit für äusserste Verdünnung ist. α hat für alle Säuren (wir werden uns unten hauptsächlich mit Säuren beschäftigen) etwa denselben Wert 0.0162 bei 18^0 , weil bei diesen Körpern die Leitfähigkeit des H gegen die anderen Ionen sehr stark überwiegt, und α scheint sich nur sehr unbedeutend mit der Temperatur zu ändern. Setzen wir also $\alpha = 0.0162$ bei 18^0 für alle Säuren. Zweitens ändert sich die Dissociation. Nun ist $A^2:(1 - A) \cdot v = k$ nach der Dissociationsformel (1), und weiter ist $d \log_e k : dt = 1 : T + A \cdot W : R \cdot T^2$ (vergl. S. 103). Zwar ändert sich diese Grösse ein wenig mit der Temperatur in einer bisher nicht genau formulierten Weise. Wir nehmen daher auch der Einfachheit halber an, dass dieselbe konstant sei. Dann ist $d \log_e k : dt = \text{konstant}$; und da weiter v (die Verdünnung) konstant und A gegen 1 klein ist, so wird auch

$$2 d \log_e A = \text{konst. } dt = -2b dt$$

oder

$$A_t = A e^{-bt}.$$

Meistens ist die Konstante $(-2b)$ in der Differentialgleichung negativ. Da nun das Leitungsvermögen (λ_t) gleich konst. Dissociationsgrad: Reibung der Ionen ist, so wird:

$$\lambda_t = A_1 \cdot e^{-bt} (1 + \alpha t),$$

wo A_1 für t_0^0 gültig ist und t von t_0 als Nullpunkt aus gerechnet wird. Diese Funktion λ_t hat offenbar ein Maximum, wenn

$$(1 + \alpha t)b = \alpha. \quad (5)$$

Oberhalb dieser Temperatur muss also die Leitfähigkeit abnehmen, wenn die Temperatur steigt, d. h. der Temperaturkoeffizient muss von da ab

negativ sein. Die Temperatur (t) des Maximalpunktes ist um so niedriger, je grösser b ist, d. h. je grösser die Dissociationswärme ist. Um die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung zu prüfen, wählte ich als Untersuchungsmaterial unterphosphorige Säure und Phosphorsäure, weil die beiden anderen Säuren, welche gute Resultate bei relativ niederen Temperaturen versprachen, nämlich HFl und $CHCl_2COOH$, teils flüchtig sind, teils (vom Wasser oder Glas) bei höheren Temperaturen leicht zersetzt werden. Ich steckte das die Lösungen enthaltende Widerstandsgefäss in ein grösseres mit Wasser gefülltes Bad, erhitze dies auf nahe 100° und liess die Temperatur durch Verminderung der Heizflamme langsam sinken. Dann wurden die Leitfähigkeiten (λ) bei bestimmten Temperaturen (t) abgelesen. Ich erhielt folgende Resultate.

Tab. I. Leitungsvermögen von H_3O_2P und H_3PO_4 zwischen 25° und 95° .¹⁾

Unterphosphorige Säure (1·014-normale Lösung)			Phosphorsäure (3 × 0·98-normale Lösung)		
t	λ	$\frac{d\lambda}{dt}$	t	λ	$\frac{d\lambda}{dt}$
25	1110		12	470	
34	1164	+ 6	23	532	+ 5·6
39	1182	+ 3·6	33	580	+ 4·8
44	1193	+ 2·2	45	620	+ 3·3
49	1202	+ 1·8	55	645	+ 2·5
54	1206	+ 0·8	61	655	+ 1·7
59	1202	− 0·8	67	661	+ 1·0
65	1195	− 1·2	72	664	+ 0·6
71	1181	− 2·3	76	664	+ 0·0
75	1166	− 3·8	81	658	− 0·3
79	1152	− 3·5	85	658	− 1·0
83	1132	− 5·0	89	654	− 1·0
87	1115	− 4·2	93	649	− 1·2
91	1099	− 4·0			

Wie man aus den obigen Ziffern gleich ersieht, besitzt das Leitungsvermögen der unterphosphorigen Säure ein Maximum bei etwa 54° bis 55° , dasjenige der Phosphorsäure ein solches bei etwa 74° bis 75° . Der Temperaturkoeffizient nimmt bei steigender Temperatur in beiden Fällen sehr stetig ab. Um die Thatsache sicher festzustellen, habe ich beide Versuche wiederholt; ich habe sowohl bei steigender, wie bei sinkender Temperatur gleiche Resultate erhalten. Es ist daher ausgeschlossen, dass

¹⁾ In den auf S. 114 stehenden Kurven habe ich der Übersichtlichkeit halber die Daten der Tab. I graphisch dargestellt.

die negativen Temperaturkoeffizienten von sekundären Umständen, wie Lösung des Glases oder Abdunstung oder Entstehung von Luftblasen bei den Elektroden, herrühren könnten. Übrigens kann man dieses Resultat mit Hilfe der bei niederen Temperaturen ausgeführten und deshalb nur

geringen Störungen unterworfenen Beobachtungen kontrollieren. Nehmen wir 25° als Ausgangstemperatur (t_0). Der Temperaturkoeffizient (α) der Reibung, welcher bei 18° gleich 0.0162 ist, wird auf 25° umgerechnet gleich 0.01455 . So viel würde also das Leitungsvermögen pro Grad zunehmen, wenn der Dissociationsgrad sich nicht änderte. Jetzt finden wir aber für H_3O_2P zwischen 25° und 39° die Zunahme nur gleich $0.00463 \cdot \lambda_{25}$. Also nimmt der Dissociationsgrad pro Grad im Verhältnis $1 : 1.00992$ ab. $d \log_e A :$

dt ist also gleich -0.00992 . Die Temperatur, bei welcher ein Maximum des Leitungsvermögens eintritt, ist also bestimmt durch die Gleichung:

$$(1 + 0.01455 t) \times 0.00992 = 0.01455,$$

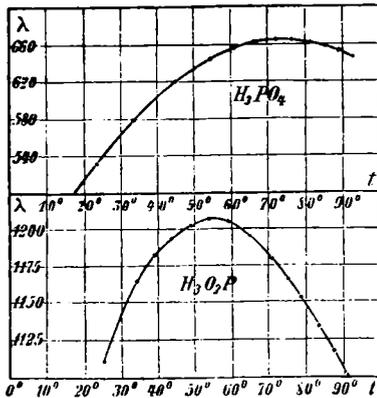
woraus t gleich 32° folgt. Diese Temperatur sollte also gleich $32^\circ + 25^\circ = 57^\circ$ sein; die direkten Versuche ergeben etwa 55° .

Ebenso findet man für H_3PO_4 das Leitungsvermögen bei 25° gleich 542 . In dem Intervall 25° bis 55° nimmt daher die Leitfähigkeit pro Grad nur um 0.00633 des Betrages bei 25° zu. Der Wert von $b = -d \log_e A : dt$ ist also gleich $0.01455 - 0.00633 = 0.0822$. Also findet man t aus der Gleichung:

$$(1 + 0.01455 t) \times 0.0822 = 0.01455,$$

woraus $t = 53^\circ$ kommt. Also würde das Maximum der Leitfähigkeit bei der Temperatur $t = 53^\circ + 25^\circ = 78^\circ$ eintreten. Der direkte Versuch ergibt t gleich etwa 75° . Es dürfte daher in keiner Hinsicht Zweifel darüber obwalten, dass die gefundenen Maximalpunkte vollkommen sicher konstatiert sind.

Es ist wohl kaum denkbar, dass man nach den bisherigen Ansichten ohne Zuhilfenahme der Dissociationstheorie die Existenz von negativen Temperaturkoeffizienten erklären könnte. Denn wenn von einem Elektrolyten eine ganz bestimmte und von der Temperatur unabhängige



Anzahl von Molekülen (Jonen) leitend wäre, so kann man nur folgende beide Gründe der Änderung der Leitfähigkeit anerkennen. 1) Die leitenden Moleküle (Jonen) bleiben nicht nur in Anzahl, sondern auch in Zusammensetzung durch die Temperaturänderung unverändert. Dann muss die Reibung der Ionen nach aller Erfahrung abnehmen, also die Leitfähigkeit zunehmen. 2) Die leitenden Moleküle könnten aus Hydraten bestehen und die Zunahme der Temperatur eine Änderung nicht der Anzahl, sondern der Zusammensetzung der Ionen hervorrufen. Alle bisherigen Erfahrungen lassen sich nur so deuten, dass die Zusammensetzung der Hydrate mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Die leitenden Moleküle müssten also unter dieser Voraussetzung Wasser abspalten, d. h. die Anzahl der darin enthaltenen Atome bei höherer Temperatur vermindern. In diesem Fall würde die Reibung der Ionen auch aus diesem zweiten Grund abnehmen. Ebenso würde es gehen, wenn man annehmen würde, dass die leitenden Molekeln andere nichtleitende Molekel angelagert hätten. Es giebt also keinen anderen Ausweg, als anzunehmen, dass die Anzahl der leitenden Molekel mit steigender Temperatur vermindert wird, d. h. dass einige Molekeln leitend, andere nichtleitend sind, was als Ausgangspunkt für die Dissociationstheorie gedient hat.

Da es nicht ohne Interesse ist, eine ungefähre Angabe über die Lage der Temperatur zu besitzen, welche dem Maximalleitungsvermögen der Elektrolyte entspricht, so habe ich für einige Körper aus der Tabelle A diese Temperatur mittelst Formel (5) berechnet. Ich fand in dieser Weise folgende Annäherungswerte:

Tab. K. Temperatur des Maximalleitungsvermögens einiger Elektrolyte.

	Gehalt	a	b	t
$CHCl_2COOH$	0.2	0.0162	0.0083	81°
HFl	0.2	0.0162	0.0117	56°
$C_3H_7COOH^1)$	0.2	0.0162	0.0042	195°
$HNO_3^2)$	0.5	0.0157	0.0014	668°
$NaOH$	0.5	0.0213	0.0011	882°
$\frac{1}{2}CuSO_4^3)$	0.5	0.0256	0.0058	151°
$KJ^4)$	0.5	0.0231	0.0024	391°
$NaCl$	0.5	0.0253	0.0012	808°

¹⁾ C_3H_7COOH hat den niedrigsten Wert von t unter den untersuchten Fettsäuren.

²⁾ HNO_3 hat den niedrigsten Wert von t unter den untersuchten starken Säuren.

³⁾ $CuSO_4$ hat den niedrigsten Wert von t unter den untersuchten Salzen.

⁴⁾ KJ hat den niedrigsten Wert von t unter den untersuchten einwertigen Salzen.

Es sind also nur einige von den schwachen Säuren und vielleicht die am wenigsten dissociierten Salze (analog Kupfersulfat), für welche Aussicht vorhanden ist, dass man mit den jetzigen Hilfsmitteln die Temperatur des Maximalleitungsvermögens experimentell aufsuchen kann. Für die stark dissociierten Elektrolyte, wie Salpetersäure, Natron, Jodkalium und Chlornatrium, liegt diese Temperatur jedenfalls sehr hoch, wenn auch die oben berechneten Werte derselben auf Grund der grossen Extrapolation nicht unbedeutend fehlerhaft sind.

Leipzig, zweites (physikalisch-)chemisches Laboratorium. Juni 1889.