

Über die spezifische Wärme von Lösungen

von

Karl Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. October 1900.)

Aus Anlass einer theoretischen Untersuchung über die spezifische Wärme fester und flüssiger Verbindungen stellte ich mir vor einiger Zeit die Frage, ob es nicht unter gewissen Bedingungen möglich wäre, die spezifische Wärme einer in Wasser gelösten, im freien Zustande festen oder flüssigen Substanz aus der beobachteten spezifischen Wärme der bezüglichen Lösung zu ermitteln. Als ich hierüber die betreffenden Angaben in den »physikalisch-chemischen Tabellen« von Landolt und Börnstein zurathe zog, fand ich bei den dort angeführten Lösungen fast ohne Ausnahme die spezifische Wärme bedeutend kleiner, als sie sein müsste, wenn darin die spezifische Wärme des Wassers und jene der gelösten Substanz dieselben wie im freien Zustande wären, und insbesondere ergab sich meiner Erwartung entgegen, dass, wenn man aus der spezifischen Wärme einer verdünnten Lösung, diejenige des Wassers = 1 setzend, die spezifische Wärme der gelösten Substanz sucht, der resultierende Wert derselben mit zunehmender Verdünnung immer kleiner ausfällt und schließlich, soweit die Versuche reichen, immer stärker negativ wird.

Diese letztere Thatsache ist nun zwar, wie ich seither fand, schon früher von anderer Seite erkannt worden; man hat aber meines Erachtens bisher dieselbe nicht ihrer Bedeutung entsprechend hervorgehoben. Da die spezifische Wärme einer Substanz nicht negativ sein kann, erscheint es für alle das erwähnte Verhalten zeigenden Lösungen (sie sind sämtlich elektrolytische) zweifellos erwiesen, dass in denselben die spezifische Wärme des Wassers nicht ihre normale

Größe = 1 hat, sondern jedenfalls mehr oder minder bedeutend unter diesen Wert herabgemindert sein muss; es ist daher möglich, dass eine in Wasser gelöste elektrolytische Substanz hierbei die gleiche spezifische Wärme wie im freien Zustande besitzt, und dass die spezifische Wärme der Lösung nur durch die entsprechende Verminderung der spezifischen Wärme ihres Wassers den relativ kleinen Wert bekommt, welchen die Beobachtung ergibt.

Da die Auflösung einer fremden Substanz in Wasser gewöhnlich von einer geringen Contraction des Gesamtvolumens begleitet ist, so könnte man vielleicht vermuthen, dass dann die Verminderung der spezifischen Wärme des lösenden Wassers einfach von dessen Verdichtung herrühren könne. Dies ist aber, wie ich glaube, aus folgendem Grunde nicht annehmbar.

Wenn das Volumen v der Gewichtseinheit Wasser bei constanter Temperatur durch Abnahme des äußeren Druckes sich um die sehr kleine Größe dv ausdehnt, so muss die darin enthaltene Wärmemenge w durch Fortschiebung des äußeren und des inneren Druckes, deren Summe r heiße, die Arbeit $r dv$ leisten; enthält dann das Wasser bei dem Volumen $v + dv$ die Wärmemenge $w + dw$, so hat dasselbe im ganzen die Wärmemenge

$$\frac{r dv}{A} + dw,$$

wo A das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit ist, von außen aufnehmen müssen. Für das Maximum der Dichte verschwindet diese Wärmemenge bekanntlich, und es ist somit dann

$$\frac{r}{A} + \frac{dw}{dv} = 0;$$

da r positiv ist, folgt hieraus, dass der Quotient $\frac{dw}{dv}$ für das Wasser einen negativen Wert hat, und da man, wenn s die spezifische Wärme und T die absolute Temperatur bedeutet, wenigstens angenähert $w = sT$ setzen kann, so ist auch $\frac{ds}{dv}$ negativ, d. h. die spezifische Wärme des Wassers wird durch

eine Verminderung seines Volumens nicht kleiner, sondern größer. Die erwähnte Vermuthung erscheint daher ausgeschlossen.

Eine annehmbare Erklärung der anomalen Kleinheit der specifischen Wärme verdünnter Lösungen als Folge einer Verminderung der specifischen Wärme des Lösungswassers scheint sich mir aus nachstehender Überlegung zu ergeben.

Bedeutet c die specifische Wärme einer Verbindung (oder Lösung), Σ die Summe der Äquivalentgewichte ihrer Bestandtheile und W die Summe der bezüglichen Äquivalentwärmern, so ist allgemein

$$W = c\Sigma.$$

Für das Wasser ist $c = 1$ und $\Sigma = 18$, daher die Wärmesumme $W = 18$; man kann also annehmen, dass hier die beiden Elemente H und O die Äquivalentwärme 6 haben. Für das Eis mit der specifischen Wärme 0.5 ist $W = 9$; hier haben beide Elemente die Äquivalentwärme 3. Auch in den festen Hydraten ist die der Wassermenge 18 entsprechende Wärmesumme, wie im Eise, $= 9$.

Überhaupt lässt sich zeigen, dass die Elemente H und O nicht bloß in festen, sondern auch in flüssigen Verbindungen sehr gewöhnlich mit der Äquivalentwärme 3 vorkommen.

Eine feste Verbindung dieser Art ist die Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O = 126$. Nimmt man an, dass jedes ihrer Elemente die Äquivalentwärme 3 habe, so wird $W = 42$, und es berechnet sich die specifische Wärme

$$c = \frac{42}{126} = 0.333;$$

da dieser Wert mit dem beobachteten $= 0.336$ gut übereinstimmt, erscheint die gemachte Annahme thatsächlich bestätigt.

Unter den flüssigen Verbindungen nenne ich diesbezüglich den Methylalkohol $CH_4O = 32$. Gibt man hier jedem Elemente die Äquivalentwärme 3, so wird $W = 18$ und man erhält die specifische Wärme

$$c = \frac{18}{32} = 0.562,$$

welcher Wert dem beobachteten $= 0.590$ befriedigend nahe kommt. Auch das Aceton $C_3H_6O_3 = 90$ und die Buttersäure $C_4H_8O_2 = 88$ sind solche Flüssigkeiten, deren spezifische Wärmen, beziehungsweise 0.412 und 0.503 , sich genügend erklären, wenn man jedem ihrer Elemente die Äquivalentwärme 3 beilegt.

Das flüssige Ammoniak $NH_3 = 17$ hat nach Lüdeking und Star die spezifische Wärme $c = 0.885$, woraus nahe $W = 15$ folgt. Da der Stickstoff gewöhnlich die normale Äquivalentwärme 6 hat, entspricht hiernach dem Wasserstoff die Äquivalentwärme 3.

Für das Schwefelsäurehydrat $H_2O + SO_3 = 98$ folgt aus $c = 0.336$ angenähert $W = 33$, wovon auf SO_3 der Antheil 15 entfällt; da der flüssige Schwefel sich normal verhält, resultiert für den Sauerstoff der wasserfreien Schwefelsäure die Äquivalentwärme 3.

Wenn es bereits nach den hier angeführten Belegen kaum einem Zweifel unterliegt, dass die Elemente H und O die Fähigkeit haben, wie im Eise, ebenso in flüssigen Verbindungen sich die Äquivalentwärme 3 und also die Hälfte der ihnen im Wasser zukommenden anzueignen, so wird man auch keine besondere Schwierigkeit in der Annahme finden, dass das Wasser unter chemischer Einwirkung, ohne die flüssige Form zu verlieren, die Summe der Äquivalentwärmen seiner Elemente von 18 auf 9 und somit seine normale spezifische Wärme auf deren Hälfte $= 0.5$ reduciren könne. Das Wasser gienge dabei durch chemischen Zwang in eine Modification über, welche sich vom festen Eise nur durch den flüssigen Zustand unterscheidet und für sich allein nicht bestandfähig wäre.

Man denke sich jetzt eine verdünnte Lösung, beispielsweise von Kaliumhydroxyd KHO , deren spezifische Wärme in den Tabellen von Landolt und Börnstein gegeben ist. In der hinreichend wasserhaltigen Lösung bilde die Substanzmenge KHO mit der partialen Wassermenge nH_2O , wo n eine ganze Zahl sei, das Hydrat $KHO + nH_2O$, wo das Wasser die spezifische Wärme 0.5 habe. Nimmt man die Summe der Äquivalentwärmen von KHO als bekannt an, so kennt man

auch die Wärmesumme, sie heiße W' , welche die Lösung enthalten müsste, wenn alles Wasser derselben normal wäre; aus den Tabellen aber entnimmt man die spezifische Wärme der Lösung und sohin die Wärmesumme W , die sie wirklich enthält. Zieht man nun die letztere Summe von der ersteren ab, so bekommt man den Wärmeverlust $W' - W$, welchen die Lösung durch die angenommene Hydratbildung erlitten hat.

Nach dem Gesagten ist klar, dass dieser Verlust $= n \frac{H_2O}{2} = 9n$ und also ein ganzes Multiplum von 9 sein muss. Dieser Fall kommt in der That mit auffallend guter Annäherung häufig vor. Folgende, den Tabellen entnommene Lösungen mögen dafür als Beispiele dienen.

Die Lösung $KHO + 30H_2O$ hat nach Thomsen die spezifische Wärme $c = 0.876$, woraus, da $\Sigma = 596$ ist,

$$W = 0.876 \times 596 = 522.1$$

folgt. Die Summe der Äquivalentwärmern von KHO ist nicht direct bekannt; da aber sowohl für H_2O , als auch nach den bezüglichen Salzen für K_2O dieselbe $= 18$ ist, halte ich es für wahrscheinlich, dass die gleiche Summe auch dem Complexe KHO zukomme. Dann ist $W' = 558$, und man findet

$$W' - W = 558 - 522.1 = 35.9;$$

der Wärmeverlust durch Hydratbildung ist also nahezu $= 36 = 4 \times 9$, der Annahme entsprechend, dass die Lösung das Hydrat $KHO + 4H_2O$ enthält, dessen Wasser die spezifische Wärme 0.5 hat.

Die spezifische Wärme des ganzen Lösungswassers ist hiernach

$$\frac{540 - 36}{540} = 0.933,$$

und für die Lösung selbst berechnet sich die spezifische Wärme

$$c = \frac{558 - 36}{596} = 0.876,$$

mit dem beobachteten Werte zusammenfallend.

Die Lösung $\text{KHO} + 200\text{H}_2\text{O} = 3656$ hat nach demselben Beobachter die spezifische Wärme $0\cdot975$; für dieselbe ist somit

$$W = 0\cdot975 \times 3656 = 3564\cdot6,$$

während $W' = 3618$ ist, und hieraus folgt der Wärmeverlust

$$W' - W = 3618 - 3564\cdot6 = 53\cdot4,$$

also nahe $= 54 = 6 \times 9$. Die Lösung enthält daher das Hydrat $\text{KHO} + 6\text{H}_2\text{O}$, worin die spezifische Wärme des Wassers auf $0\cdot5$ reduciert ist. Nach dieser Annahme hat die Lösung die spezifische Wärme

$$c = \frac{3618 - 54}{3656} = 0\cdot975,$$

mit dem Beobachtungswerte übereinstimmend.

Die Jodkaliumlösung $\text{KJ} + 25\text{H}_2\text{O} = 616$ hat nach Marnignac die spezifische Wärme $0\cdot715$, woraus

$$W = 0\cdot715 \times 616 = 440\cdot4$$

folgt. Verflüssigtes Jod besitzt die Äquivalentwärme 12; nimmt man an, dass demselben in wässrigen Lösungen die gleiche Äquivalentwärme zukomme, so entfällt auf KJ die Wärmesumme 18, und es wird $W' = 468$. Demnach ist

$$W' - W = 468 - 440\cdot4 = 27\cdot6,$$

nahe $= 27 = 3 \times 9$; die Lösung enthält also das Hydrat $\text{KJ} + 3\text{H}_2\text{O}$, worin das Wasser die spezifische Wärme $0\cdot5$ hat. Die hieraus für die Lösung berechnete spezifische Wärme

$$c = \frac{468 - 27}{616} = 0\cdot715$$

fällt mit ihrem beobachteten Werte zusammen.

Die Jodnatriumlösung $\text{NaJ} + 25\text{H}_2\text{O} = 600$ hat nach Marnignac die spezifische Wärme $0\cdot749$, womit man $W = 449\cdot4$ findet. Da $W' = 468$ ist, ergibt sich

$$W' - W = 468 - 449\cdot4 = 18\cdot6,$$

nahe = 18 = 2 × 9; in dieser Lösung ist also die Menge des auf die bezeichnete Weise modificierten Hydratwassers = 2 H₂O. Hieraus folgt die spezifische Wärme

$$c = \frac{468 - 18}{600} = 0.750,$$

mit dem beobachteten Werte so gut wie identisch.

Die Berylliumsulfatlösung $\text{BeSO}_4 + 25 \text{H}_2\text{O} = 555$ hat nach dem vorgenannten Beobachter die spezifische Wärme 0.828, womit $W = 459.5$ wird. Da für Sulfate dieser Form die Summe der Äquivalentwärmern = 27 ist, so folgt $W' = 477$, und man hat

$$W' - W = 477 - 459.5 = 17.5,$$

nahe = 18 = 2 × 9; die Menge des modificierten Hydratwassers ist daher = 2 H₂O.

Die Nickelsulfatlösung $\text{NiSO}_4 + 25 \text{H}_2\text{O} = 1055$ hat die spezifische Wärme 0.837; hieraus folgt $W = 883.0$, und da nach obiger Bemerkung $W' = 927$ ist, so ergibt sich

$$W' - W = 927 - 883 = 44,$$

nahe = 45 = 5 × 9, wonach in dieser Lösung die modifizierte Wassermenge = 5 H₂O ist.

Die Natriumnitratlösung $\text{NaNO}_3 + 25 \text{H}_2\text{O} = 535$ hat die spezifische Wärme 0.870, woraus $W = 465.4$ folgt. Da in den Nitraten dem Complexe NO₃ die Wärmesumme 18 zukommt, so ist $W' = 474$, und es wird

$$W' - W = 474 - 465.4 = 8.6,$$

nahe = 9; die modifizierte Wassermenge ist daher = H₂O.

Die Mangannitratlösung $\text{MnN}_2\text{O}_6 + 50 \text{H}_2\text{O} = 1079$ hat die spezifische Wärme 0.832 mit $W = 897.7$. Da $W' = 942$ ist, so folgt

$$W' - W = 942 - 897.7 = 44.3,$$

nahe = 45 = 5 × 9, wonach die modifizierte Wassermenge = 5 H₂O ist. Für die Lösung $\text{MnN}_2\text{O}_6 + 200 \text{H}_2\text{O} = 3779$ mit der spezifischen Wärme 0.947 findet man durch ähnliche Rechnung die modifizierte Wassermenge = 7 H₂O.

Die Schwefelsäurelösung $\text{H}_2\text{SO}_4 + 200 \text{H}_2\text{O} = 3698$ hat die spezifische Wärme 0.975 , entsprechend $W = 3605.5$. Da für dieselbe $W' = 3633$ ist, hat man

$$W' - W = 3633 - 3605.5 = 27.5,$$

nahe $= 27 = 3 \times 9$; die Lösung enthält also das Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$, worin die Wassermenge $3 \text{H}_2\text{O}$ die spezifische Wärme 0.5 hat.

In den bisher betrachteten Lösungen entspricht der durch ihre chemische Formel ausgedrückten Menge der gelösten Substanz eine modifizierte Wassermenge $= n \text{H}_2\text{O}$, wo n eine einfache ganze Zahl ist. Denken wir uns jetzt eine Lösung, in welcher die derselben Menge gelöster Substanz entsprechende modifizierte Wassermenge $= \frac{n}{2} \text{H}_2\text{O}$ sei. Man sieht, dass der Wärmeverlust, welchen die Lösung dann erfahren musste, indem darin diese Wassermenge ihre spezifische Wärme von 1 auf 0.5 reducierte, $= \frac{9n}{2}$ und also ein ganzes Multiplum von 4.5 sein muss. Von den vielen Lösungen, welche speciell dieser Bedingung entsprechen, seien hier die folgenden angeführt.

Für die Natriumhydroxydlösung $\text{NaHO} + 7.5 \text{H}_2\text{O} = 175$ ist nach Thomsen die spezifische Wärme $c = 0.847$ und folglich $W = 148.2$. Nimmt man für NaHO , analog mit KHO , die Summe der Äquivalentwärmern $= 18$, so wird $W' = 153$ und daher

$$W' - W = 153 - 148.2 = 4.8,$$

nahe $= 4.5$; in dieser Lösung ist also die Wassermenge, deren spezifische Wärme auf die Hälfte reduciert ist, $= 0.5 \text{H}_2\text{O}$.

Für die verdünntere Lösung $\text{NaHO} + 50 \text{H}_2\text{O} = 940$ ist $c = 0.942$ und daher $W = 885.5$. Da hier $W' = 918$ ist, so folgt

$$W' - W = 918 - 885.5 = 32.5,$$

nahe $= 31.5 = 7 \times 4.5$, wonach die Menge des modifizierten Hydratwassers $= 3.5 \text{H}_2\text{O}$ ist.

Für die noch mehr verdünnte Lösung $\text{NaHO} + 100 \text{H}_2\text{O} = 1840$ ist $c = 0.983$ und $W = 1808.7$, während $W' = 1818$ ist; man hat also

$$W' - W = 1818 - 1808.7 = 9.3,$$

nahe $= 9$, einer modifizierten Wassermenge $= \text{H}_2\text{O}$ entsprechend, welche somit hier kleiner ist als in der vorigen Lösung. Nach diesem merkwürdigen Verhalten zu schließen, nimmt in Lösungen mit ihrer Verdünnung die Menge des modifizierten Hydratwassers nicht fortwährend, sondern nur bis zu einem Maximum zu, welches bei der in Rede stehenden Lösung schon überschritten ist. Es scheint sonach, dass in äußerst verdünnten Lösungen eine Hydratbildung gar nicht mehr vorkommen würde.

Für die Jodkaliumlösung $\text{KJ} + 200 \text{H}_2\text{O} = 3766$ ist nach Marignac $c = 0.950$ und folglich $W = 3577.7$. Da nach der obigen, die Äquivalentwärme des flüssigen Jod betreffenden Bemerkung $W' = 3618$ ist, so wird

$$W' - W = 3618 - 3577.7 = 40.3,$$

nahe $= 40.5 = 9 \times 4.5$, einer modifizierten Wassermenge $= 4.5 \text{H}_2\text{O}$ entsprechend.

Für die Magnesiumsulfatlösung $\text{MgSO}_4 + 200 \text{H}_2\text{O} = 3720$ ist nach Thomsen $c = 0.952$ und somit $W = 3541.4$. Da für dieselbe $W' = 3627$ ist, so folgt

$$W' - W = 3627 - 3541.4 = 85.6,$$

nahe $= 85 = 19 \times 4.5$, was einer modifizierten Wassermenge $= 9.5 \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Für die Magnesiumnitratlösung $\text{MgN}_2\text{O}_6 + 200 \text{H}_2\text{O} = 3748$ ist nach Marignac $c = 0.954$ und $W = 3575.6$, ferner $W' = 3642$; man hat also

$$W' - W = 3642 - 3575.6 = 66.4,$$

nahe $= 67.5 = 15 \times 4.5$, wonach die modifizierte Wassermenge $= 7.5 \text{H}_2\text{O}$ ist.

Man kann sich übrigens auf die oben angedeutete Weise auch leicht überzeugen, dass die Übereinstimmung zwischen

der aus der angenommenen Hydratbildung sich ergebenden und der beobachteten specifischen Wärme bei allen vorstehend erwähnten Lösungen, wo dies nicht ausdrücklich bemerkt wurde, eine so gut wie vollkommene ist. Ich glaube, dass diese durchgängige Coincidenz sowohl für die Anwendbarkeit der Hypothese als auch für die Genauigkeit der benutzten Versuchswerte spricht.

Nach der Gesammtheit der in den Tabellen zusammengestellten Versuche nimmt in hinreichend verdünnten Lösungen die Menge des Hydratwassers, dessen specifische Wärme durch chemischen Einfluss auf die Hälfte reduciert ist, im allgemeinen zwar mit der Verdünnung auch selbst, aber viel langsamer als diese zu, und es nähert sich demgemäß dabei die specifische Wärme der ganzen Wassermenge der Lösung jedesmal schließlich dem Grenzwerte 1. Umgekehrt kann es für eine Lösung thatsächlich eine schwache Verdünnung geben, bei welcher jenes modifizierte Hydratwasser völlig verschwindet und somit die specifische Wärme des ganzen Lösungswassers normal $= 1$ wird; dieselbe muss dann offenbar bei einer gewissen Verdünnung ein Minimum haben, und wenn ihr Abfall zu diesem Minimum stark genug ist, muss auch die specifische Wärme der Lösung ein solches zeigen. Das diesbezügliche Minimum nun ist für die Lösungen von NaHO bei den hier vorkommenden schwachen Verdünnungen unmittelbar aus den Tabellen ersichtlich; dasselbe liegt der oben angeführten (22·9 procentigen) Lösung $\text{NaHO} + 7\cdot5 \text{H}_2\text{O}$ jedenfalls nahe. Eine 25·6 procentige Lösung derselben Substanz hat nach Hammerl die specifische Wärme 0·869, woraus folgt, dass dabei die specifische Wärme des Wassers nicht erheblich von der Einheit abweichen kann; da nun, wenn dies der Fall ist, die specifische Wärme der Lösung mit der Verdünnung zunimmt, so muss dieselbe, bevor sie bei entsprechend stärkerer Verdünnung ihr Minimum erreicht, zuerst durch ein Maximum gehen. Ein solcher Verlauf ist hier aus den Tabellen wirklich zu entnehmen. Da bei der schwach verdünnten Natriumnitratlösung $\text{NaNO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ mit der specifischen Wärme $c = 0\cdot769$ diejenige ihres Wassers sich normal ergibt, so könnte man auch in diesem Falle bei zunehmender Verdünnung ein Maximum und ein Minimum von c erwarten,

welche beide in dem Intervalle zwischen der genannten und der nächst untersuchten verdünnteren Lösung $\text{NaNO}_3 + 25 \text{H}_2\text{O}$ eintreten müssten.

Schließlich ist noch Folgendes zu bemerken. Die Fälle, wo in verdünnten Lösungen die Differenz $W' - W$ nach ihrer obigen Bedeutung den vorliegenden Versuchen zufolge verhältnismäßig nahe ein ganzes Multiplum von 9 oder von $4 \cdot 5$ ist, sind so überwiegend zahlreich, dass es scheint, es würden, wenn die Beobachtungswerte immer hinreichend genau wären, andere als solche gut entsprechende Fälle überhaupt nicht vorkommen. Wenn diese Vermuthung richtig ist, dann wird für eine Lösung, deren Verdünnung man zwischen weiten Grenzen continuierlich ändert, jene Differenz nicht continuierlich, sondern nur bei gewissen Verdünnungsgraden, also periodisch und sprungweise, und zwar nach ganzen Multiplen von $4 \cdot 5$ an Größe wechseln; eine den Gang der specifischen Wärme c der Lösung darstellende Curve wird daher in ihrem sonst regelmäßigen, der Formel $W = c\Sigma$ entsprechenden Verlaufe bei gewissen Punkten, wo W sich sprungweise ändert, einen Knick zeigen. Ob in der bezüglichen Curve solche mehrfach aufeinander folgende Knicke wirklich vorkommen würden, lassen die in den Tabellen enthaltenen, nur einige durch weite Zwischenräume getrennte Verdünnungsgrade betreffenden Angaben natürlich nicht erkennen. Systematische, mit Rücksicht auf diese Frage angestellte Versuche würden darüber entscheiden können.

Auf Grund der eigenartigen Ergebnisse, zu denen die vorstehende Betrachtung in Kürze geführt hat, scheint es mir, dass die aufgestellte Erklärung der specifischen Wärme verdünnter Lösungen, welches Erscheinungsgebiet theoretisch bisher kaum berührt ist, von Seite der Chemiker und Physiker erwogen zu werden verdienen könnte.
