

Über Lösungs- und Verdünnungswärmen

von

Rudolf Wegscheider,

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1905.)

Für die thermodynamische Behandlung gewisser heterogener Gleichgewichte sind die sogenannten differenziellen oder infinitesimalen Lösungs- und Verdünnungswärmen (Wärmetönungen, die bei Zusatz eines Mols des gelösten Körpers beziehungsweise des Lösungsmittels zu einer unendlichen Menge einer Lösung von gegebener Konzentration¹ auftreten) von Wichtigkeit. Diese Größen sind ihrer Natur nach einer direkten Bestimmung nicht zugänglich, da dies die Beobachtung unendlich kleiner Temperaturänderungen erfordern würde.² Daher ist ihre Berechnung aus den beobachteten Lösungs- und Verdünnungswärmen von Wichtigkeit. Nun haben zwar Ed. v. Stackelberg³ und van Laar⁴ für die

¹ Gewöhnlich beschränkt man den Begriff der differenziellen Lösungswärme auf die gesättigten Lösungen. Da aber beim Zerfalle von Doppelsalzen mit Wasser zu einer unlöslichen Komponente und zu einer für die zweite Komponente ungesättigten Lösung ähnliche Probleme auftauchen, halte ich die allgemeinere Fassung für zweckmäßiger.

² Auch die Präzipitationswärme (vergl. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II², 801, Anm.; H. Goldschmidt und van Marseveen, Zeitschr. für physik. Chemie, 25, 96 [1898]) ist kein Maß dafür. Denn hierbei beobachtet man nicht die Ausscheidung des gelösten Körpers aus gesättigter Lösung von unveränderlicher Konzentration, sondern aus einer Lösung, die anfangs übersättigt ist und schließlich zur Sättigungskonzentration herabsinkt.

³ Zeitschr. für physik. Chemie, 26, 533 (1898).

⁴ Lehrbuch der math. Chemie, p. 86 (Leipzig, Barth, 1901).

Beziehungen der verschiedenen Lösungs- und Verdünnungswärmen zueinander Formeln gegeben, die aber für die praktisch vorkommenden Fälle in der Regel nicht ohne Umformung anwendbar sind; v. Stackelberg hat auch selbst nicht nach seinen Formeln gerechnet, sondern sich mit einer annähernden Extrapolation begnügt. Daher schien es mir nicht überflüssig, die Frage neuerdings zu bearbeiten. Im nachfolgenden gebe ich Formeln, welche die verschiedenen Lösungs- und Verdünnungswärmen ineinander umzurechnen gestatten.

I. Bezeichnungen und Definitionen.

Es sei A die Formel des gelösten Stoffes, B die Formel des Lösungsmittels. Dann sind die in Betracht kommenden Wärmetönungen durch folgende thermochemische Gleichungen definiert:

Die gewöhnliche Lösungswärme (L_n) durch

$$A+nB = (A+nB)+L_n. \quad \text{I)}$$

Die Lösungswärme in einer Lösung ($L_{m,n}$) durch

$$A+m(A+nB) = (m+1)\left(A + \frac{mn}{m+1}B\right) + L_{m,n}. \quad \text{II)}$$

Die infinitesimale Lösungswärme ($L_{\infty,n}$) durch

$$A+\infty(A+nB) = \infty(A+nB)+L_{\infty,n}. \quad \text{III)}$$

Die Verdünnungswärme ($V_{n,o}$) durch

$$(A+nB)+oB = [A+(n+o)B]+V_{n,o}. \quad \text{IV)}$$

Die infinitesimale Verdünnungswärme ($V_{\infty,n}$) durch

$$\infty(A+nB)+B = \infty(A+nB)+V_{\infty,n}. \quad \text{V)}$$

Ferner soll gesetzt werden

$$L_n = F(n), \quad \text{VI)}$$

wo F eine Funktion ist, deren Form willkürlich (entsprechend dem Bedürfnisse der Darstellung der Versuche) gewählt werden kann und deren Konstanten aus den Versuchen zu bestimmen sind.

II. Beziehungen zwischen den Lösungs- und Verdünnungswärmen.

Nach I) ist

$$m A + m n B = m(A + n B) + m L_n$$

und

$$\begin{aligned} (m+1)A + (m+1)\frac{mn}{m+1}B &= \\ &= (m+1)\left(A + \frac{mn}{m+1}B\right) + (m+1)L_{\frac{mn}{m+1}}. \end{aligned}$$

Zieht man die erste Gleichung von der zweiten ab, so folgt mit Rücksicht auf VI)

$$\begin{aligned} L_{m,n} &= (m+1)L_{\frac{mn}{m+1}} - mL_n = \\ &= (m+1)F\left(\frac{mn}{m+1}\right) - mF(n). \quad 1)^1 \end{aligned}$$

Nach dieser Formel können z. B. die Lösungswärmen von H_2SO_4 in verdünnten Schwefelsäuren berechnet werden, da Pfaundler und Thomsen Formeln für die Abhängigkeit des L_n von n gegeben haben.²

Setzt man in Gleichung 1) $m = \infty$, so erhält man eine Formel für die infinitesimale Lösungswärme. Beachtet man, daß

$$L_{\frac{mn}{m+1}} = F\left(\frac{mn}{m+1}\right) = F\left(\frac{n}{1 + \frac{1}{m}}\right)$$

ist, so kann man $L_{\frac{mn}{m+1}}$ als Funktion von $\frac{1}{m}$ auffassen. Die Entwicklung nach der Maclaurin'schen Reihe gibt

$$F\left(\frac{mn}{m+1}\right) = F(n) - \frac{n}{m} \frac{dF(n)}{dn} + \frac{n^2}{2m^2} \frac{d^2F(n)}{dn^2} + \dots$$

¹ Die Gleichung ist identisch mit der dritten der Gleichungen 95) in van Laar, Math. Chemie, p. 86. In der v. Stackelberg'schen Bezeichnungswiese würde die Formel lauten $\Lambda = \nu_2 L_{\frac{100}{\nu_2}} - \nu_1 L_{\frac{100}{\nu_1}}$ und könnte aus der von ihm gegebenen Beziehung II (p. 533) durch Einführung seiner Beziehung I abgeleitet werden.

² Siehe Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II¹, 125.

Daraus folgt

$$L_{m,n} = L_n - n \frac{dL_n}{dn} + \frac{1}{m} \left(\frac{n^2}{2} \cdot \frac{d^2 L_n}{dn^2} - n \frac{dL_n}{dn} \right) + \dots$$

Für $m = \infty$ geht diese Gleichung über in

$$L_{\infty,n} = L_n - n \frac{dL_n}{dn} = F(n) - n \frac{dF(n)}{dn}. \quad 2)^1$$

Beispielsweise ist, wenn man mit Pfaundler $L_n = \frac{n}{n+1.588} \times 17920$ cal setzt, die Lösungswärme eines Mols H_2SO_4 in unendlichen Mengen der Gemische $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 3 H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 5 H_2O$ der Reihe nach 2675, 7650, 10320 cal.

Bekanntlich ist ferner

$$V_{n,o} = L_{n+o} - L_n = F(n+o) - F(n). \quad 3)$$

Nach IV) und V) ist $V_{\infty,n} = \lim_{o=0} \frac{1}{o} V_{n,o}$. Führt man Gleichung 3) ein und berücksichtigt, daß nach dem Taylorschen Lehrsatz $L_{n+o} = L_n + o \frac{dL_n}{dn} + \frac{o^2}{1.2} \cdot \frac{d^2 L_n}{dn^2} + \dots$ ist, so folgt

$$V_{\infty,n} = \frac{dL_n}{dn} = \frac{dF(n)}{dn}. \quad 4)$$

III. Berechnung von Lösungs- und Verdünnungswärmen.

Durch die Gleichungen VI), 1), 2), 3), 4) sind sämtliche für Lösungen in Betracht kommenden Wärmetönungen (gewöhnliche und infinitesimale Lösungswärmen, Lösungswärme in Lösungen, gewöhnliche und infinitesimale Verdünnungs-

¹ Diese Gleichung ist im wesentlichen identisch mit der Gleichung 5) v. Stackelberg's und ebenso mit der ersten der Gleichungen 95) van Laar's. Nur ist die in den erwähnten Gleichungen vorkommende infinitesimale Verdünnungswärme durch $\frac{dL_n}{dn}$ ersetzt. Diese beiden Größen sind identisch, wie die nachfolgende Ableitung meiner Gleichung 4) zeigt; vergl. übrigens dazu die Gleichung 3) v. Stackelberg's.

wärmen) als Funktionen von $F(n)$ dargestellt. Es ist daher die Kenntnis von $F(n)$ ausreichend, um beliebige dieser Größen zu berechnen.

$F(n)$ ermittelt man, indem man eine geeignete Form dieser Funktion willkürlich wählt und die darin auftretenden Konstanten aus Beobachtungen berechnet. Hiezu können sowohl Lösungswärmen im Lösungsmittel oder in Lösung als auch Verdünnungswärmen dienen. Nur ist zu beachten, daß von n unabhängige Glieder der Funktion F aus Verdünnungswärmen allein nicht berechnet werden können, da sie aus den Formeln 3) und 4) herausfallen. Wenn man daher für F eine Form wählt, die ein von n unabhängiges Glied enthält, so können Lösungswärmen aus Verdünnungswärmen allein nicht berechnet werden; es muß vielmehr mindestens eine Lösungswärme aus Versuchen bekannt sein.

Ich gebe im folgenden die Formeln für zwei besondere Formen von F .

1. $F(n)$ als Potenzreihe.

Man setze

$$F(n) = a + \frac{b}{n} + \frac{c}{n^2} + \dots + \frac{k}{n^\sigma} + \dots = L_n. \quad 5)$$

Dann gehen die Gleichungen 1) bis 4) über in

$$L_{m,n} = a + \frac{2m+1}{mn} b + \frac{(m+1)^3 - m^3}{m^2 n^2} c + \dots + \frac{(m+1)^{\sigma+1} - m^{\sigma+1}}{m^\sigma n^\sigma} k + \dots \quad 6)$$

$$L_{\infty,n} = a + \frac{2b}{n} + \frac{3c}{n^2} + \dots + \frac{(\sigma+1)k}{n^\sigma} + \dots \quad 7)$$

$$V_{n,o} = -\frac{o}{n(n+o)} b - \frac{o(2n+o)}{n^2(n+o)^2} c - \dots - \left[\frac{1}{n^\sigma} - \frac{1}{(n+o)^\sigma} \right] k - \dots \quad 8)$$

$$V_{\infty,n} = -\frac{b}{n^2} - \frac{2c}{n^3} - \dots - \frac{\sigma k}{n^{\sigma+1}} - \dots \quad 9)$$

¹ Die Klammer ist durch o teilbar, da beim Bringen auf gemeinschaftlichen Nenner im Zähler n^σ herausfällt und alle andern Glieder den Faktor o enthalten.

Setzt man beliebige Beobachtungsdaten in die Gleichungen 5), 6) und 8) ein, so kann man die Koeffizienten a, b, c, \dots (eventuell nach der Methode der kleinsten Quadrate) berechnen. Die Formel 8) liefert (entsprechend dem früher Gesagten) keinen Wert von a . a bedeutet, wie aus Gleichung 5) hervorgeht, die Lösungswärme in einer unendlichen Menge des Lösungsmittels.

Die vorstehenden Formeln sind der Natur der Sache nach Interpolationsformeln und sind daher mit jener Vorsicht zu gebrauchen, die in solchen Fällen immer nötig ist. Das gilt insbesondere für die Berechnung von $L_{\infty, n}$ und $V_{\infty, n}$, da dies immer eine Extrapolation bildet, ferner bei der Berechnung von Wärmetönungen, bei denen konzentriertere Lösungen ins Spiel kommen als die zur Ermittlung von $F(n)$ verwendeten.

Insbesondere wird die Genauigkeit nicht dadurch erhöht, daß man $F(n)$ durch mehr Glieder ausdrückt, als zur Darstellung der Versuche unbedingt erforderlich ist. Die Konstanten jener Glieder, die zur Darstellung der Versuche nicht notwendig sind, weil die betreffenden Glieder für die vorliegenden Versuche nur einen kleinen, die Versuchsfehler nicht überschreitenden Wert haben, können naturgemäß beträchtlich geändert werden, ohne daß die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung wesentlich darunter leidet. Verwendet man dann eine derartige Formel zur Berechnung einer andern Lösungs- oder Verdünnungswärme, die wegen Kleinheit des betreffenden n u. s. w. von der fraglichen Konstante stark beeinflusst wird, so sind die errechneten Werte reine Zufallswerte. Das gilt natürlich auch für die Formel mit möglichst wenig Konstanten; denn in diesem Falle hat man die Konstanten der höheren Glieder willkürlich gleich Null gesetzt. Mit Zuverlässigkeit wird man solche Formeln nur zur Berechnung von Wärmetönungen verwenden können, welche durch die höheren Glieder in ebenso geringem Maße beeinflusst werden wie die der Formel zu Grunde liegenden Beobachtungen.

Aus dem Bau der Formeln ergibt sich, daß für die Ermittlung der Werte der Koeffizienten $b, c, \dots k, \dots$ und daher auch für die Berechnung nicht experimentell bestimmter Wärme-

tönungen bei gleichem n und gleicher Genauigkeit der Versuche die Lösungswärmen in Lösung am geeignetsten sind; dementsprechend hat bereits v. Stackelberg¹ hervorgehoben, daß man aus ihnen die infinitesimalen Lösungswärmen am genauesten erhalten könne. Weniger geeignet sind (bei gleicher Genauigkeit der Versuche) Lösungswärmen im Lösungsmittel, noch weniger Verdünnungswärmen. Man hat nämlich

$$\delta k = \frac{n^\sigma}{1 + \sigma + \frac{\sigma(\sigma+1)}{2m} + \dots} \delta L_{m,n}; \quad \delta k = n^\sigma \delta L_n;$$

$$\delta k = \frac{n^\sigma}{1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{o}{n}\right)^\sigma}} \delta V_{n,o}.$$

Man sieht wohl, daß die Koeffizienten, mit denen die Versuchsfehler multipliziert sind, für gleiche n in der angegebenen Reihenfolge zunehmen, und zwar um so mehr, je größer σ ist.

Diese Formeln lassen zugleich erkennen, daß k am genauesten berechnet werden kann aus Versuchen mit kleinem n und m und großem o , also aus Beobachtungen über die Bildung konzentrierter Lösungen und über die Verdünnung konzentrierter Lösungen mit viel Lösungsmittel (immer gleiche absolute Genauigkeit der Versuche vorausgesetzt, was gerade in den theoretisch günstigsten Fällen schwer erreichbar ist).

Umgekehrt haben die Fehler der in F vorkommenden Konstanten b, c, \dots den geringsten Einfluß auf den absoluten Wert bei der Berechnung von Lösungswärmen, die bei der Herstellung verdünnter Lösungen auftreten, ferner bei der Berechnung der Verdünnungswärme verdünnter Lösungen mit wenig Lösungsmittel. Für den prozentischen Fehler braucht das allerdings nicht zu gelten.

Es mag noch erwähnt werden, daß mit Hilfe der Formeln auch die Maxima und Minima der Wärmetönungen berechnet

¹ A. a. O., p. 535.

werden können. Die n -Werte, bei denen sie eintreten, sind durch folgende Gleichungen bestimmt:

Für L_n durch

$$b + \frac{2c}{n} + \dots + \frac{\sigma k}{n^{\sigma-1}} + \dots = 0 \quad (10)$$

Für $L_{\infty, n}$ und $V_{\infty, n}$ durch

$$2b + \frac{6c}{n} + \dots + \frac{\sigma(\sigma+1)k}{n^{\sigma-1}} + \dots = 0. \quad (11)$$

Ob die so errechneten Maxima und Minima eine reelle Bedeutung haben, bleibt allerdings zweifelhaft, besonders wenn sie in das Gebiet der konzentrierten Lösungen fallen. Es wird im nachfolgenden noch darauf hinzuweisen sein, daß die hier besprochene Form von $F(n)$ für konzentrierte Lösungen wenig geeignet ist.

2. Form von $F(n)$ nach Thomsen und Pfaundler.

Setzt man

$$F(n) = L_n = \frac{n}{n+a} b, \quad (12)$$

so erhält man

$$L_{m, n} = \frac{mn^2 b}{(mn + ma + a)(n + a)} \quad (13)$$

$$L_{\infty, n} = \frac{n^2 b}{(n + a)^2} \quad (14)$$

$$V_{n, o} = \frac{oab}{(n + a + o)(n + a)} \quad (15)$$

$$V_{\infty, n} = \frac{ab}{(n + a)^2}. \quad (16)$$

In Formel 12) bedeutet b die Lösungswärme in einer unendlichen Menge des Lösungsmittels.

Für konzentrierte Lösungen ist die Form 12) offenbar geeigneter als 5); das geht aus der Betrachtung des Grenzfalles $n = 0$ hervor. Ist der gelöste Körper flüssig, so muß L_n für $n = 0$ offenbar Null werden. Ist er dagegen fest, so wird

man erwarten dürfen, daß für $n = 0$ L_n in die negativ genommene Schmelzwärme übergeht. Nun gibt 5) für $n = 0$ $L_n = \infty$ und kann daher die Erscheinungen in ganz konzentrierten Lösungen unmöglich richtig wiedergeben. Dagegen gibt 12) für $n = 0$ $L_n = 0$. Die Anwendung dieser Form auf Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten unterliegt daher keinen Bedenken. Für Lösungen von festen Körpern in Flüssigkeiten kann sie unschwer geeignet gemacht werden, indem man setzt

$$F(n) = A + \frac{a}{n+a} b. \quad (17)$$

Leider ist aber die Form 12) oft nicht ausreichend, um die Versuche darzustellen. Auch durch die Erweiterung zur Form 17) wird die Anpassungsfähigkeit der Formel an die Beobachtungen nicht erheblich gesteigert; das geht schon daraus hervor, daß die Konstante A aus den Formeln für die Verdünnungswärmen herausfällt.

Eine Erhöhung der Anpassungsfähigkeit unter Bewahrung der Vorzüge der Formel 17) würde erreicht werden, wenn man setzt

$$F(n) = a + \frac{b}{1 + \frac{c}{n} + \frac{d}{n^2} + \dots} \quad (18)$$

Allein eine derartige Formel ist, selbst wenn man die Reihe mit $\frac{d}{n^2}$ abbricht, für das Zahlenrechnen so unbequem, daß sie praktisch kaum in Betracht kommt.

IV. Beispiele.

1. Na_2CO_3 .

Thomsen¹ gibt folgende (auf wasserfreies Salz bezogene) Wärmetönungen: $L_{400} = +5636$, $V_{30,20} = -556$, $V_{50,50} = -634$, $V_{100,100} = -411.5$ cal. Die Form 12) ist zur Darstellung der Versuche unbrauchbar. Die Methode der kleinsten Quadrate gibt

¹ Thermochemische Untersuchungen, III, 106, 125 (Leipzig, Barth, 1883).

$$F(n) = \frac{n}{n-6.498} \cdot 5548. \quad \alpha)$$

Die Ergebnisse der Rückrechnung mit dieser Formel sind in der nachfolgenden Zusammenstellung enthalten.

Nach Form 5) habe ich eine drei- und eine vierkonstantige Formel berechnet; sie lauten

$$F(n) = 5406 + \frac{94308}{n} - \frac{991273 \cdot 5}{n^2} \quad \beta)$$

$$F(n) = 5390 + \frac{101737}{n} - \frac{1313721}{n^2} + \frac{1534884}{n^3}. \quad \gamma)$$

Formel γ) gibt die Beobachtungen naturgemäß genau wieder. Das Verhalten der beiden andern Formeln ergibt sich aus folgender Rückrechnung:

	L_{400}	$V_{30,20}$	$V_{50,50}$	$V_{100,100}$
Gefunden	5636	— 556	— 634	— 411.5
Berechnet nach α) . . .	5640	— 705	— 443	— 199.2
» » β) . . .	5636	— 553	— 646	— 397.3
Differenz nach α) . . .	— 4	+ 149	— 191	— 212
» » β)	0	— 3	+ 12	— 14

Nachdem somit nicht nur die Formel γ), sondern auch β) brauchbar ist, habe ich nach beiden einige infinitesimale Lösungs- und Verdünnungswärmen ausgerechnet, deren Kenntnis mir zum Teil aus Anlaß einer andern Arbeit wünschenswert war. Die Formel β) gibt ein Maximum (beziehungsweise Minimum) für $n = 31.5$, die Formel γ) für $n = 36.24$.

n	23.85	28.34	31.5	36.24	51.28	400	∞
$L_{\infty, n}$							
nach β)	+8090	+8360	+8460	+8350	+7950	+5860	+5406
$L_{\infty, n}$							
nach γ)	+7440	+7930	—	+8130	+7900	+5870	+5390
$V_{\infty, n}$							
nach β)	—20	—30	—32	—30	—21	—0.6	0
$V_{\infty, n}$							
nach γ)	+ 0.6	—18	—23	—25	—20	—0.6	0

Das vierte Glied der Formel γ) ist ziemlich unzuverlässig. Den größten Einfluß hat darauf $V_{30,20}$. Für diese Größe macht

das vierte Glied der Formel γ) etwa 44 cal. aus. Ist diese Verdünnungswärme um 10 cal. falsch,¹ so ist auch der vierte Koeffizient um etwa ein Viertel seines Wertes falsch. Da nun der Einfluß des vierten Gliedes auf $L_{\infty, 20}$ nahezu 800 cal. beträgt, ergibt sich hieraus eine Unsicherheit von nahezu 200 cal. Die Abweichungen zwischen den nach β) und γ) berechneten infinitesimalen Lösungswärmen für konzentrierte Lösungen sind allerdings erheblich größer.

Immerhin stimmen die nach β) und γ) berechneten infinitesimalen Lösungswärmen in roher Annäherung überein und zeigen einen ähnlichen Gang. In Ermangelung von etwas Besserem wird man sie daher immerhin benützen und daher die nach γ) erhaltenen Werte bevorzugen dürfen. Aber die Möglichkeit kann nicht ausgeschlossen werden, daß Beobachtungen an konzentrierten Lösungen erheblich andere Formeln und daher auch andere Werte der infinitesimalen Lösungswärmen geben würden.

2. KClO_3 .

Aus den Messungen von v. Stackelberg² folgt

$$F(n) = -10502 \cdot 5 + \frac{76440}{n} + \frac{198000}{n^2} \quad \delta)$$

oder

$$F(n) = -10524 + \frac{85500}{n} \quad \epsilon)$$

Beide Formeln stellen die Beobachtungen gut dar:

Lösungswärmen von 1 Mol KClO_3 in ($x \text{ KClO}_3 + 500 \text{ H}_2\text{O}$).

Für $x =$	0	1	2	3
Gefunden	-10335	-10025	-9695	-9305
Berechnet nach δ)	-10346	-10022	-9678	-9314
Differenz	+11	-3	-17	+9
Berechnet nach ϵ)	-10353	-10011	-9669	-9327
Differenz	+18	-14	-26	+22

¹ Thomsen gibt für diese Größe keine Doppelbestimmung. Bei den beiden andern Verdünnungswärmen betragen die Unterschiede der Doppelbestimmungen 12 und 1 cal.

² Zeitschr. für physik. Chemie, 26, 541 (1898).

Für die infinitesimalen Lösungswärmen $L_{\infty, n}$ ergibt sich

$n =$	100	109·9	200	500	1000	∞
nach δ)	-8730	-8914	-9680	-10190	-10350	-10500
nach ϵ)	-8810	-8970	-9670	-10180	-10350	-10520

Die Übereinstimmung der nach beiden Formeln gerechneten Werte ist ziemlich befriedigend (auch für die konzentriertesten in Betracht kommenden Lösungen) und ist geeignet, Zutrauen zu den Ergebnissen zu erwecken. v. Stackelberg gibt als infinitesimale Lösungswärme für $n = 109·9$ (Stackelberg's $\sigma = 0·91$) -9170 cal; die Abweichung von den hier berechneten Zahlen beruht wohl darauf, daß auch das von ihm eingeschlagene Extrapolationsverfahren naturgemäß nicht frei von Willkür ist.

3. NaNO_3 .

Hier liegen sowohl Beobachtungen von Thomsen¹ als von v. Stackelberg² vor. Ich habe sowohl beide Beobachtungsreihen gesondert als auch zusammen berechnet.

Aus den Beobachtungen von Thomsen ($L_{200} = -5030$, $V_{6,19} = -1131$, $V_{25,25} = -513$, $V_{50,50} = -286$, $V_{100,100} = -166$) berechnet sich

$$F(n) = -5190 + \frac{32528}{n} - \frac{114210}{n^2} \quad \zeta)$$

oder

$$F(n) = -5196·5 + \frac{34055·8}{n} - \frac{150913·9}{n^2} + \frac{167909·9}{n^3} \quad \eta)$$

Die Beobachtungen von v. Stackelberg ergeben

$$F(n) = -5118 + \frac{22740}{n} - \frac{60816}{n^2} \quad \theta)$$

oder

$$F(n) = -5193·4 + \frac{30027·8}{n} - \frac{147708}{n^2} + \frac{273440}{n^3} \quad \iota)^3$$

¹ Thermochemische Untersuchungen, III, 97.

² Zeitschr. für physik. Chemie, 26, 545 (1898).

³ Bei dieser Formel wäre noch eine merklich bessere Annäherung möglich.

Inwieweit diese Formeln die Beobachtungen darstellen, zeigt folgende Zusammenstellung:

	L_{200}	$V_{6,19}$	$V_{25,25}$	$V_{50,50}$	$V_{100,100}$
Gefunden von Thomsen . . .	-5030	-1131	-513	-286	-166
Berechnet nach ζ	-5030	-1132	-513	-291	-154
Differenz	0	+ 1	0	+ 5	- 12
Berechnet nach η	-5030	-1131	-509	-296	-159
Differenz	0	0	- 4	+ 10	- 7
Berechnet nach ϑ	-5006	-1288	-382	-209	-109
Differenz	- 24	+ 157	-131	- 77	- 57
Berechnet nach ι	-5047	-1185	-559	-288	-147
Differenz	+ 17	+ 54	+ 46	+ 2	- 19
Berechnet nach κ^1	-5052	-1162	-458	-273	-149
Differenz	+ 22	+ 31	- 55	- 13	- 17

Lösungswärmen von 1 Mol NaNO_3 in den angegebenen Lösungsmengen nach v. Stackelberg.

Lösung	NaNO_3 . 400 H_2O	7 NaNO_3 . .200 H_2O	6 NaNO_3 . .50 H_2O	7 NaNO_3 . .50 H_2O	16 NaNO_3 . .100 H_2O
Gefunden	-5164	-4958	-3466	-2515	-2435
Berechnet nach ζ	-5109	-4951	-3233	-2535	-3786
Differenz	- 55	- 7	- 233	+ 20	+1351
Berechnet nach η	-5112	-4948	-3244	-2526	-3269
Differenz	- 52	- 10	- 222	+ 11	+ 834
Berechnet nach ϑ	-5062	-4950	-3670	-2295	-2582
Differenz	- 102	- 8	+ 204	- 220	+ 147
Berechnet nach ι	-5119	-4975	-3507	-2475	-2435
Differenz	- 45	+ 17	+ 41	- 40	0
Berechnet nach κ^1	-5146	-4975	-3443	-2504	-2410
Differenz	- 18	+ 17	- 23	- 11	- 25

Die Beobachtungen von Thomsen lassen sich schon durch eine dreikonstantige Formel gut wiedergeben, die zahlreicheren Beobachtungen von v. Stackelberg nur durch eine vierkonstantige. Die aus den Beobachtungen von Thomsen

¹ Bezüglich der Formel κ siehe das Folgende.

abgeleiteten Formeln stehen aber mit einem Teile der Beobachtungen v. Stackelberg's in grellem Widerspruche, während die vierkonstantige, aus den Beobachtungen v. Stackelberg's abgeleitete Formel auch die Zahlen Thomsen's ziemlich gut darstellt.

Leitet man aus sämtlichen erwähnten Beobachtungen eine vierkonstantige Formel nach der Methode der kleinsten Quadrate ab, so erhält man

$$F(n) = -5209 \cdot 05 + \frac{32233 \cdot 8}{n} - \frac{171282 \cdot 4}{n^2} + \frac{342258}{n^3} \quad \kappa)$$

Diese Formel bedeutet übrigens gegenüber der Formel $\iota)$ nur eine geringe Verbesserung, wie aus den mit ihr gerechneten, ebenfalls in die vorige Tabelle eingesetzten Werten hervorgeht, und gibt bei den Thomsen'schen Verdünnungswärmen Abweichungen, die vielleicht die Versuchsfehler übersteigen.

Für die infinitesimalen Lösungswärmen geben die fünf Formeln folgende Werte:

$n =$	5·537	10	100	1000	∞
Ber. nach ζ	—4617	—2111	—4574	—5125	—5190
η	—3706	—2241	—4560	—5129	—5197
ϑ	—2855	—2394	—4681	—5073	—5118
ι	—2364	—2527	—4636	—5134	—5193
κ	—2261	—2532	—4614	—5145	—5209

Die nach $\zeta)$, $\eta)$ und $\vartheta)$ berechneten Werte kommen nicht in Betracht, da diese Formeln ja die Beobachtungen von v. Stackelberg nicht genügend darstellen; ich habe sie nur hergesetzt, weil die nach $\zeta)$ und $\eta)$ erhaltenen Zahlen zeigen, wie beträchtliche Fehler entstehen können, wenn man aus Beobachtungen, die sich überwiegend auf verdünnte Lösungen beziehen, auf konzentrierte Lösungen Schlüsse zieht. Es sei noch bemerkt, daß nur die Formeln $\zeta)$, $\eta)$ und $\vartheta)$, aber nicht $\iota)$ und $\kappa)$ Minima der infinitesimalen Lösungswärme (für $n = 8 \cdot 0$ bis $10 \cdot 5$) geben.

Als der beste Ausdruck der Versuche ist (wenn man nicht eine fünfkonstantige Formel rechnen will) die Formel $\kappa)$ zu betrachten. Daß zur genauen Ermittlung der infinitesimalen

Lösungswärme konzentrierter Lösungen zahlreiche Versuche und eine genaue Berechnung nötig sind, geht daraus hervor, daß die aus ι) berechnete infinitesimale Lösungswärme für $n = 5.537$ bereits um $4\frac{1}{2}\%$ von der aus κ) berechneten abweicht, obwohl ι) die Versuche nicht viel schlechter darstellt als κ). v. Stackelberg gibt für $n = 5.537$ ($\sigma = 18.06$) die infinitesimale Lösungswärme 2400 cal, was zwar mit der aus ι), aber nicht mit der aus κ) berechneten genügend stimmt.

Für die infinitesimalen Verdünnungswärmen gibt die Formel κ) folgende Werte:

$n =$	5.537	10	100	1000
$V_{\infty, n} \dots$	-126	-82	-3	0

4. Schlußbemerkung zu den Zahlenbeispielen.

Im ganzen machen es die hier gegebenen Beispiele wahrscheinlich, daß die Ermittlung der infinitesimalen Lösungswärme gesättigter Lösungen aus Beobachtungen an verdünnteren Lösungen immer mit einer nicht ganz unerheblichen Unsicherheit behaftet sein wird. Größere Genauigkeit ist vielleicht zu erzielen, wenn man die Potenzreihe δ) durch eine geeignetere Form der Interpolationsformel ersetzt. Eine wesentlich größere Sicherheit könnte aber erreicht werden, wenn es gelänge, auch Beobachtungen über die Wärmetönung der Kristallisation aus übersättigten Lösungen zu machen. Hiedurch würde das Gebiet der untersuchten konzentrierten Lösungen über die gesättigte Lösung hinaus erweitert werden; es würden also die letzten Glieder der Interpolationsformeln zuverlässiger berechnet werden können und die Berechnung der infinitesimalen Lösungswärmen gesättigter Lösungen nicht mehr mit einer Extrapolation über die konzentrierteste der untersuchten Lösungen hinaus behaftet sein.

Zusammenfassung.

Es werden Formeln für die Beziehungen zwischen den verschiedenen Lösungs- und Verdünnungswärmen gegeben, welche gestatten, sie aus den als Funktion der Wassermenge dargestellten totalen Lösungswärmen zu berechnen. Diese Funktionen können auch aus Lösungswärmen in Lösung und unter Mitbenützung von Verdünnungswärmen abgeleitet werden.

Die Art der Berechnung und die erzielbare Genauigkeit (insbesondere für die infinitesimalen Lösungswärmen) werden an der Hand spezieller Interpolationsformeln und an einigen Zahlenbeispielen (Na_2CO_3 , KClO_3 , NaNO_3) erläutert.