

## Ueber Neutralisationswärmen.

Von E. Wiedemann.

Bei der grossen Verbreitung, welche die in der Dissociationshypothese vertretenen Ansichten, dass in verdünnten Lösungen die Salze in ihre Ionen zerfallen sind, erhalten haben und der Herbeiziehung einer grossen Anzahl von Erscheinungen als Beweise für dieselbe, scheint es besonders wichtig zu erwägen, welche Erfahrungen nur durch die Dissociationshypothese zu erklären, also für die Nothwendigkeit derselben entscheidend sind, und welche Erfahrungen schon aus den früheren Anschauungen folgen, wenn sie sich auch auf diesem oder jenem Wege aus der Dissociationshypothese ableiten lassen, wobei wiederum die neuen dazu erforderlichen Specialhypothesen einer strengen Prüfung zu unterwerfen sind.

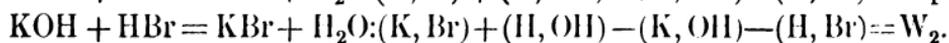
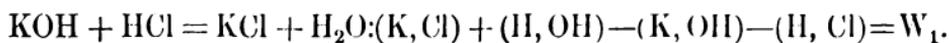
Als einer der Haupterfolge dieser Hypothese ist die Erklärung der Thatsache betrachtet worden, dass die Neutralisationswärmen der verschiedenen Säuren mit derselben Basis unabhängig von der Basis nahezu die gleichen sind, nämlich 137 Cal.<sup>1)</sup>. Nach der obigen Hypothese sind in den verdünnten Lösungen von Chlorwasserstoffsäure frei vorhanden H und Cl, in denen von verdünnter Kalilauge K und OH, in einer verdünnten KCl-Lösung K und Cl; der Process bei dem Zusammenbringen von HCl und KOH soll dann nur darin bestehen, dass sich O und OH zu H<sub>2</sub>O verbinden; die Wärmetönung von 137 Cal. würde der Bildung von H<sub>2</sub>O aus H und OH entsprechen, während die Ionen K und Cl nichts dazu beitragen. Würde Bromwasserstoffsäure durch Kalilauge neutralisirt werden, so würde auch hier die gesammte Wärme-

---

1) Sv. Arrhenius Z. S. f. physik. Chemie 4 p. 107. 1889.

tönung nur von der Verbindung von H und OH herrühren und natürlich wiederum gleich 137 Cal. sein.

Betrachten wir die Neutralisationsvorgänge bei der Bildung von Chlorkalium und Bromkalium nach der alten Anschauung, so gelten folgende Gleichungen (die eingeklammerten chemischen Formeln entsprechen dem thermischen Process,  $W_1$ ,  $W_2$  sind die ganzen auftretenden Wärmemengen), wobei wir das überschüssig vorhandene Wasser fortlassen.



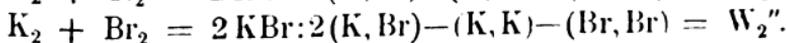
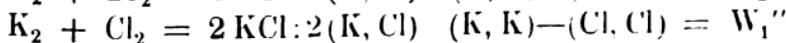
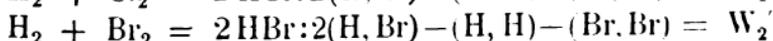
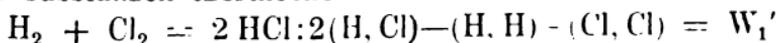
Da nach den Versuchen  $W_1 = W_2$  ist, so ist:

$$\text{oder: } (\text{K}, \text{Cl}) - (\text{H}, \text{Cl}) = (\text{K}, \text{Br}) - (\text{H}, \text{Br})$$

$$(\text{K}, \text{Cl}) - (\text{K}, \text{Br}) = (\text{H}, \text{Cl}) - (\text{H}, \text{Br})$$

d. h. wenn in sehr verdünnten Lösungen in der Chlorwasserstoffsäure und dem Chlorkalium das Chlor durch Brom ersetzt wird, so ist in beiden Fällen die auftretende Wärmetönung die gleiche, oder wenn wir die Wärmetönungen durch die ihnen entsprechenden Arbeiten ersetzen, so sagt die Relation aus: Der Unterschied der Arbeiten, die geleistet werden müssen, um Chlor vom Kalium und Brom vom Kalium zu trennen, ist gerade so gross wie der entsprechende Arbeitsunterschied bei den Wasserstoffverbindungen.

Setzen wir diesen Satz als richtig voraus, so folgt aus demselben umgekehrt, auch ohne Annahme freier Ionen, dass die Neutralisationswärme von HCl und HBr die gleiche ist. Dass wir zur Annahme dieses Satzes berechtigt sind, ergibt sich aus dem folgenden: Chlor, Brom, Wasserstoff sind sicher bei gewöhnlicher Temperatur nicht dissociirt, ebensowenig festes Chlor- und Bromkalium, Chlor- und Bromwasserstoff. Wir wollen die Bildung dieser Substanzen thermochemisch ausdrücken:



Die Differenzen  $W_1' - W_2' = \alpha$  und  $W_1'' - W_2'' = \beta$  stellen die Wärmeentwicklungen dar, die auftreten, wenn Brom an Stelle von Chlor in der Chlorwasserstoffsäure und in dem Chlorkalium tritt. Wir erhalten:

$$\alpha = 2(\text{H}, \text{Cl}) - 2(\text{H}, \text{Br}) - [(\text{Cl}, \text{Cl}) - (\text{Br}, \text{Br})]$$

$$\beta = 2(\text{K}, \text{Cl}) - 2(\text{K}, \text{Br}) - [(\text{Cl}, \text{Cl}) - (\text{Br}, \text{Br})].$$

Da nach zahlreichen Versuchen sehr nahe  $\alpha = \beta$  ist, so ist auch



Dies ist ganz dieselbe Beziehung wie oben.

Auch bei sicher nicht dissociirten Verbindungen wird nahezu die gleiche Wärmemenge entwickelt, wenn bei analogen Verbindungen Brom an die „Stelle von Chlor tritt.“

Wir sehen also, dass die Betrachtung der Wärmetönung bei der Bildung von Salzen in Lösungen nach der alten Anschauung zu Resultaten führt, die vollkommen in Uebereinstimmung stehen mit denjenigen, die bei der Bildung von festen Salzen beobachtet werden. Ein Heranziehen der Dissociation erscheint desshalb nicht nöthig.

Aus den Versuchen über die Veränderung der Neutralisationswärmen mit Temperatur zieht Herr Arrhenius<sup>1)</sup> noch den Schluss, dass die Dissociationswärme des Wassers, die bei 21,5° 13520 Cal. beträgt, für jeden Grad um 43 Cal. abnehme, sie würde also Null sein bei  $t^{\circ}$ , wenn  $13520 - 43(t - 21.5) = 0$  ist, d. h. bei ca. 335,5. Ist die Dissociationswärme Null, so ist der Körper vollkommen zerfallen. Die Zersetzungstemperatur des Wassers liegt aber nicht schon bei 335°, sondern erst bei 2000°.

---

1) Sv. Arrhenius Z. S. f. physikal. Chem. 4 p. 110. 1889.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1892-1894

Band/Volume: [24](#)

Autor(en)/Author(s): Wiedemann Eilhard

Artikel/Article: [Ueber Neutralisationswärmen. 54-56](#)