

237. Julius Thomsen: Ueber die Ungenauigkeit der von Favre und Silbermann mittelst des Quecksilbercalorimeters gemachten thermochemischen Bestimmungen.

Im Laufe meiner neueren thermochemischen Untersuchungen, deren Veröffentlichung in Poggendorff's Annalen vor einigen Monaten begonnen ist und so schnell fortgesetzt wird, wie es diesen Annalen convenirt, habe ich mehrere chemische Prozesse calorimetrisch bestimmt, über welche schon früher eine Bestimmung von Favre und Silbermann existirte, und bin dadurch zu Resultaten gelangt, die sich in den meisten Fällen weit von den durch die genannten Experimentatoren angegebenen entfernen. Für die Neutralisationswärme der Säuren steigen diese Differenzen bis 12 Procent und bei der latenten Lösungswärme der Salze selbst bis über 50 Procent. Da ich mich davon überzeugt habe durch vielfache Controlversuche, dass meine Resultate wenigstens auf ein Procent genau sind und in vielen Fällen eine grössere Genauigkeit besitzen, lassen sich derartige grosse Abweichungen nur als Fehler in den von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen erklären. Da in den letzten Jahren wegen der starken theoretischen Richtung der Chemie die Aufmerksamkeit mehr auf derartige Untersuchungen gerichtet ist, und da die Bestimmungen der genannten Forscher fast immer als Grundlage bei Berechnungen auf dem Gebiete der Thermochemie benutzt werden, wie auch in der neulich in Ann. de chimie et de Phys. IV. Bd. 18. von Hrn. Berthelot veröffentlichten voluminösen Abhandlung thermochemischen Inhalts, glaube ich, um wesentlichen Irrthümern vorzubeugen, davor warnen zu müssen, den durch Quecksilbercalorimeter gemachten Bestimmungen ein zu grosses Zutrauen zu schenken, besonders wenn es sich um Differenzen zwischen den einzelnen Zahlenwerthen handelt.

Ich werde jetzt als Beleg für mein Urtheil die Zahlen mittheilen, welche Favre und Silbermann und ich für dieselben chemischen Prozesse gefunden haben. Da die Zahlen sämmtlich gross sind und mehr Ziffern enthalten, als mit Genauigkeit bestimmt, sind sie alle mit 100 dividirt. Anstatt 13740° werde ich demnach 137· schreiben, indem die zwei Punkte die fehlenden zwei Ziffern bezeichnen und die Zahl 137· wird gelesen 137 Hundert Calorien. Die Genauigkeit meiner Bestimmungen gestattet dann nur eine Abweichung von einer Einheit in der letzten Ziffer, und der rechte Werth muss jedenfalls zwischen 136· und 138· liegen.

Folgende Werthe sind durch Neutralisation von 1 Molekül Natronhydrat (NaOH) mittelst der angegebenen Menge der verschiedenen Säuren in wässriger verdünnter Lösung gefunden. Die Concentration der Lösungen geht nicht aus den Versuchen von Favre und Silbermann

hervor; bei meinen Versuchen beträgt die Wassermenge für jedes Molekül Natronhydrat 200 bis 400 Moleküle Wasser, indem die Hälfte in der Natron-, die andre Hälfte in der Säurelösung sich befindet, wie ich es am angegebenen Orte näher bezeichnet habe.

	Favre und Silbermann. *)	Thomsen.	Differenz	in Proctn.
1 Mol. Chlorwasserstoffsäure	151 ..	137 ..	14 ..	10
1 - Bromwasserstoffsäure	152	137	15	11
1 - Jodwasserstoffsäure .	151	137	14	10
1 - Salpetersäure	153	136	17	12
1 - Ameisensäure	133	132	1	1
1 - Essigsäure	136	132	4	3
1 - Pyrophosphorsäure .	156,5	143	13,5	9
1 - Metaphosphorsäure .	154	145	9	6
$\frac{1}{2}$ - Schwefelsäure	158	157	1	1
$\frac{1}{2}$ - Oxalsäure	137,5	141	- 3,5	- 2
$\frac{1}{2}$ - Weinsäure	126,5	126,5	0	0
$\frac{1}{3}$ - Citronensäure	132	127	5	4

Für die Ameisensäure, Schwefelsäure und Weinsäure sind die beiden Bestimmungen fast ganz übereinstimmend; für die übrigen ist die Differenz gross, und die Zahlen von Favre und Silbermann sind mit einer Ausnahme alle zu gross.

Für die latente Lösungswärme erhalten wir folgende Zahlen. Bei meinen Bestimmungen ist stets die Wassermenge für jedes Aequivalent des Salzes 400 Aequivalente Wasser.

	Favre und Silbermann. **)	Thomsen.	Differenz	in Proctn.
$\text{K N } \Theta_3$	- 71 ..	- 84 ..	13 ..	15
$\text{Na N } \Theta_3$	- 40,5	- 50,6	10	20
$\text{Am N } \Theta_3$	- 53	- 63	10	16
K Cl	- 39	- 44	5	12
Na Cl	- 5	- 12	7	59
Am Cl	- 35	- 39	4	10
K Br	- 45	- 51	6	12
K J	- 48,5	- 51	2,5	5
$\text{K}_2 \text{ S } \Theta_4$	- 61,5	- 64	2,5	4
$\text{Am}_2 \text{ S } \Theta_4$	- 15	- 24	9	38

Die Abweichungen sind in numerischer Beziehung ungefähr ebenso gross wie bei der Neutralisation, aber procentisch sind sie viel grösser,

*) Annales de chim. et de phys. III. vol. 37 pag. 494.

**) Ibidem pag. 414.

weil die Zahlen selbst kleiner sind. Für das Chlornatrium und das schwefelsaure Ammoniak haben Favre und Silbermann nur ein Drittel bis die Hälfte des richtigen Werthes gefunden. Merkwürdiger Weise sind auch hier alle Bestimmungen von Favre und Silbermann zu hoch: die Zahlen sind zwar kleiner, aber da sie alle negativ sind, wird ihr absoluter Werth demnach grösser.

Ein fernerer bedeutender Unterschied zeigt sich in den Differenzen der Neutralisationswärme der verschiedenen Basen mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure; es ist nämlich:

B	(BAq, S O ₄ H ₂ Aq) — (BAq, 2 H Cl Aq)	
	Favre u. Silbermann.	Thomsen.
Na ₂ O	14..	38..5
K ₂ O	8,5	38
Am ₂ O	23	36
Mg O	24	35
Mn O	17	36
Fe O	21	36
Zn O	43	36
Co O	28	36
Ni O	30	35
Cu O	26	35

Dies sind die wesentlichsten Bestimmungen von Favre und Silbermann, die ich bis jetzt zu controliren Gelegenheit gefunden habe.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, December 1869.

238. B. Rathke: Ueber Kriterien zur Erkennung von Molecularverbindungen.

Kürzlich hat in diesen Berichten*) Hr. Naumann darauf hingewiesen, dass die von der mechanischen Wärmetheorie entwickelten Vorstellungen über Verdampfung und Dissociation nichts enthalten, was die Annahme unstatthaft machte, dass auch für eine Molecularverbindung die Temperatur des Uebergangs in Gasform niedriger liegen könne, als die Zersetzungstemperatur, dass also auch solche Verbindungen unzersetzt verdampfen können.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, ausdrücklich zu betonen, dass diese Betrachtung nur zeigt, wie die Theorie bis jetzt nicht entscheiden kann, ob für Molecularverbindungen ein Verdampfen ohne Zerfall möglich ist, dass sie aber keineswegs diese Möglichkeit nachweist. Da

*) Diese Berichte 1869, S. 345.