

und ich werde es auch thun, wenn ich nach und nach die nöthigen Präparate in hinlänglicher Quantität dargestellt haben werde.

Wäre es zu frühzeitig, aus den vorliegenden Daten den Schluss zu ziehen, dass die Ammoniaklösung keine Lösung von Ammoniumhydrat sei, und dass ein gleiches mit den übrigen Ammoniakbasen der Fall sei; dass ferner nur die Ammoniumbasen und ihre Verbindungen als den anorganischen alkalischen Hydraten und deren Verbindungen analog zu betrachten seien, dass aber die Ammoniaksalze eine ganz andere Constitution besitzen, als diejenigen der Alkalien?

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1871.

### 97. Friedrich Mohr: Ueber die Wärmewirkungen des Wassers bei Lösungen.

(Vorgelegt in der Sitzung von Hrn. C. A. Knop.)

Die einfachste Form einer chemischen Verbindung ist die Auflösung eines Salzes in Wasser. Die Alltäglichkeit der Erscheinung hat das Bedürfniss einer Erklärung nicht hervortreten lassen. Die dabei vorkommenden Wärmewirkungen sind mit grosser Sorgfalt untersucht und aufgezeichnet, allein es ist noch kein Gesichtspunkt gefunden worden, der diese Erscheinung im Zusammenhang mit andern oder mit den Lehren der Mechanik darstellte. Wir besitzen über die Wärmeerscheinungen bei Lösung von Salzen und das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen, sehr schätzbare Arbeiten von Rüdorff<sup>\*)</sup>, von Marignac<sup>\*\*</sup>) und von Thomson, aber sie betreffen nur das Thatsächliche, und lassen uns keinen Blick in die Ursache thun. Ich unternehme es hier eine grosse Zahl dieser Erscheinungen auf die feststehenden Lehren der Mechanik zurückzuführen, unter Anwendung jener Sätze, die ich als eine mechanische Theorie der chemischen Affinität in meinem grösseren Werke aufgestellt habe.

Jede materielle Veränderung zweier Körper, die in Wechselwirkung kommen, ist eine chemische. Dies gilt so gut von der Verbrennung des Phosphors im Sauerstoffgas, als von der Auflösung des Kochsalzes in Wasser. Da keine Bewegung aus Nichts entstehen kann, also auch keine Wärme oder Kälte, so müssen die Verbindungsproducte, wenn bei der Verbindung Wärmeerscheinungen vorgekommen sind, in ihren Qualitäten die Folgen dieses Freiwerdens oder Verschwindens von Wärme zeigen. Diese Veränderungen zeigen sich nun in der Art, dass 1) wenn Wärme ausgetreten ist, das neue Product einen höheren Schmelzpunkt, Siedepunkt, geringere Flüchtigkeit besitzt als das Mittel der Componenten. 2) wenn Wärme eingetreten ist, d. h.

<sup>\*)</sup> Pogg. Ann. 114, 68; 116, 55; 122, 387 und 186, 276.

<sup>\*\*</sup>) Ann. Chem. Pharm. 155, 185.

wenn Kälte entstanden ist, dass das neue Product leichter schmelzbar, leichter vergasbar, schwerer gefrierbar ist als das Mittel der Componenten.

Diese Sätze sind allgemein für alle Verbrennungen mit Sauerstoff, Chlor etc. nachgewiesen. Da wir aber hier speciell von dem Wasser und seinen Wärmerscheinungen sprechen, so können wir dieselben so ausdrücken 1) Wenn Wasser bei seiner Verbindung mit Körpern eine erhöhte Temperatur des Gemenges bewirkt, so ist der Siedepunkt des Wassers gestiegen. 2) Wenn Wasser bei der Auflösung eines Körpers Kälte hervorbringt, so ist der Gefrierpunkt des Wassers gesunken.

In der Regel finden beide Wirkungen zugleich statt, und die am meisten betragende giebt den Ausschlag. Das Wasser steht in seiner Molecularbewegung in der Mitte zwischen Säuren und Alkalien oder Oxyden; es ist also different gegen beide, d. h. es verbindet sich mit ihnen unter lebhaften Affinitätsäusserungen, nämlich Wärmeentwicklung. In allen diesen Fällen nimmt die Flüchtigkeit des Wassers bedeutend ab, oder sein Siedepunkt steigt.

Hierhin gehören die Beispiele von Fällungen, die ich bereits auf S. 159 angeführt habe. Nun nehmen wir den entgegengesetzten Fall. Kochsalz löst sich in Wasser unter Kälte. Hier sinkt der Gefrierpunkt des Wassers auf  $21,3^{\circ}$  unter Null, und dennoch friert bei stärkerer Kälte nur reines Wasser heraus. Es hat also das Wasser in der chemischen Verbindung mit Kochsalz die Qualität angenommen, erst bei  $-21,3^{\circ}$  zu gefrieren, und dies beweist, dass Wärme als eine dauernde chemische Qualität von demselben aufgenommen ist. Um hier nun weiter zu gehen, müssen wir uns das vorhandene Material zurechtlegen, wozu die vortrefflichen Arbeiten von Rüdorff den meisten Stoff geben.

Die erste wichtige Thatsache ist die, dass wenn eine Salzlösung mehr und mehr abgekühlt wird, aus derselben reines Wasser herausgefriert, was wohl noch mit Salzlösung getränkt ist, aber hauptsächlich rein ist. Diese Thatsache ist durch die gründliche Prüfung von Rüdorff gegen die entgegengesetzten Behauptungen von Dufour siegreich behauptet worden. Die Methoden, wodurch der Gefrierpunkt des Wassers bei jedem Salzgehalt genau bestimmt wird, sind ebenfalls erst von Rüdorff (Pogg. 114, 68) ermittelt und festgesetzt worden. Es zeigt sich hier bei Salzen, welche wasserfrei krystallisiren, die Regelmässigkeit, dass der Gefrierpunkt proportional mit dem Salzgehalt sinkt. Wenn z. B. aus einer Kochsalzlösung von 1 pCt. Salzgehalt das Wasser bei  $-0,6^{\circ}$  C. gefriert, so gefriert es bei 2 pCt. Gehalt bei  $2 \times -0,6^{\circ} = -1,2^{\circ}$ . Für jedes fernere Procent sinkt der Gefrierpunkt um  $0,6^{\circ}$  bis etwa zu 14 pCt. Es geben also die gemessenen Kältegrade durch die Procente dividirt immer denselben Quotienten. Aehn-

lich verhalten sich Chlorkalium (per 1 pCt. —  $0,45^{\circ}$  C.), Salmiak (per 1 pCt. —  $0,65^{\circ}$  C.), salpetersaures Ammoniak (per 1 pCt. —  $0,4^{\circ}$  C.), Salpeter (—  $0,25^{\circ}$  C.), salpetersaures Natron (—  $0,4^{\circ}$  C.).

Diejenigen Salze, welche mit Wasser krystallisiren, geben nur dann einen constanten Quotienten, wenn man ihre Procente im wasserhaltigen Zustande einsetzt. So zeigt auch Kochsalz unter  $-9^{\circ}$  C., wenn man Procente wasserleeren Salzes berechnet, steigende Quotienten, die aber wieder constant werden, wenn man von dem Gefrierpunkte  $-9^{\circ}$  C. an, das mit 4 At. Wasser krystallisirende Salz, welches bekannt ist und eine andere Krystallform hat, einsetzt. Ebenso zeigt Chlorcalcium erst dann regelmässige Quotienten, wenn man es mit 6 Aq., Chlorbaryum mit 2 Aq. ansetzt. Es ist dies eine sehr elegante Entdeckung von Rüdorff, die bei der jetzigen Richtung der Chemie nicht die Anerkennung gefunden hat, welche sie verdient. Sie zeigt in bestimmter Weise, dass Salze, welche sich mit Krystallwasser verbinden, auch in der vollständigen Lösung diese Verbindung nicht fahren lassen, dass also in Wasser die hydratischen Verbindungen gelöst sind, wenigstens bei Temperaturen, die nicht weit von denen abstehen, wobei sich jene Verbindungen bilden können. Bei Kochsalz war wasserleeres Salz gelöst bei  $9^{\circ}$  unter Null; von da an war das Salz mit 4 At. Wasser in der Lösung.

In gleichem Sinne habe ich schon 1868 nachgewiesen, dass der Chromalaun sich mit seinen 24 At. Wasser im Wasser löst. Wenn man nämlich eine kalt gesättigte und violette Chromalaunlösung in eine enghalsige Flasche oder eine thermometerartige Röhre einfüllt, und den Stand der Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur aussen markirt, darauf aber die Flüssigkeit im Wasserbade auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so zeigt sie nach dem Abkühlen auf die erste Temperatur ein grösseres Volum. Durch das Kochen wird die Chromalaunlösung grün, und es ist nun wasserleerer Alaun in Wasser gelöst. Das Wasser hatte in der Verbindung und in der kalten Lösung ein kleineres Volum als im freien Zustande, in welchen es durch das Kochen versetzt wurde.

Die Abkühlung bei Lösung wasserleerer Salze in Wasser erklärt sich also dadurch, dass das Wasser in dieser Verbindung Wärme als eine neue chemische Qualität, niedrigerer Frierpunkt, aufgenommen hat, und dass das Salz aus dem festen in den flüssigen Zustand übergegangen ist. Die grösste Kälte tritt ein, wenn beide Körper, Salz und Wasser, aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen müssen, wenn man also Schnee und Salz mengt. Dass hierbei das Wasser einen niedrigeren Gefrierpunkt annehmen muss, ist klar, weil sonst der Schnee nicht schmelzen könnte. Die Kältemischungen sind eigentlich Schmelzungen ohne Wärmezufuhr. Da die Erkaltungen proportional den Mengen des gelösten Salzes sind, so muss die grösste Kälte ent-

stehen, wenn man Schnee und Salz in demjenigen Verhältnisse nimmt, dass sie bei der entstehenden Temperatur eine gesättigte Lösung bilden. Ist mehr Salz vorhanden, als sich lösen kann, so wirkt es hindernd, weil es an der Kälte Theil nimmt, ohne dazu beigetragen zu haben; ist mehr Schnee vorhanden, so hätte noch Salz gelöst und mehr Kälte erzeugt werden können. Es folgt eben daraus, dass durch eine Kältemischung niemals das Wasser selbst gefrieren kann, weil es eben gefroren war, oder dass, wie schon Rüdorff festgestellt hat (Pogg. 114, 79), die Temperatur niemals unter den Gefrierpunkt des Wassers in der gesättigten Lösung wirken kann. Die gesättigte Lösung von 32 Kochsalz auf 100 Wasser gefriert, d. h. es friert Wasser herab, bei  $-21,3^{\circ}$ , und das ist auch die Temperatur, welche 32 Kochsalzpulver und 100 Schnee hervorbringen.

Es lassen sich deshalb die Verhältnisse der günstigsten Kältemischungen durch Analyse der bei der tiefsten Temperatur noch gesättigten Salzlösungen bestimmen. Alle Salzlösungen lassen sich durch allmähliges Abkühlen unter die Temperatur des Gefrierpunktes des Wassers in denselben bringen, und die gesättigten gerade am leichtesten. Fügt man nun ein Körnchen Eis oder Schnee hinzu, so scheidet sich Eis aus, was man am Schwimmen erkennen kann; fügt man aber in diesem Falle einen Krystall desselben Salzes, z. B. Glaubersalz, hinzu, so scheidet sich Glaubersalz aus und kein Eis, was man am Niedersinken erkennt, und im Falle sich Eis und Glaubersalz zugleich ausscheiden, so trennen sie sich in der Flüssigkeit durch Schwimmen und zu Bodensinken.

Zu den Salzen, welche sich wasserleer lösen, gehören schwefelsaures Kali (per 1 pCt. Salz  $-0,200^{\circ}$  C.), schwefelsaures Natron ( $-0,297^{\circ}$ ), Bromkalium ( $-0,292^{\circ}$ ), Jodkalium ( $-0,212^{\circ}$ ). Es sind auf dem Wege der Bestimmung des Gefrierpunktes von Rüdorff Verbindungen entdeckt worden, die noch gar nicht dargestellt werden konnten. Wägt man z. B. Manganchlorür mit 4 At. Wasser ab, so steigen die Quotienten beständig; berechnet man aber das Salz mit 12 At. Wasser, so kommen ganz gleiche Quotienten heraus. Es würde nun sehr gewagt sein, eine solche Verbindung aus diesem einen Falle erschliessen zu wollen, wenn nicht die Regelmässigkeit bei den wasserleeren Salzen und jenen, welche mit Wasser krystallisiren, so vielfach erprobt wäre, und man muss annehmen, dass in der Flüssigkeit sich wirklich bei niederen Temperaturen die Verbindung  $\text{MnCl}_2 \cdot 12 \text{HO}^*$ ) vorfindet. Aus demselben Grunde wird auch für Bromnatrium und Jodnatrium die Verbindung mit 8 At. HO, für Kupferchlorid mit 12 At. HO, für Chlorkupferammonium mit 8 At. HO angenommen.

Noch auffallender ist, dass bei Salzsäure die Erniedrigung des

\*)  $0 = 8$ .

Gefrierpunktes des Wassers nicht proportional dem Gehalte an wasserfreier Salzsäure, sinkt, sondern nach dem Gehalte einer Verbindung von  $\text{ClH}$ , 12  $\text{HO}$ ; in gleicher Weise bei Schwefelsäure mit 10  $\text{HO}$ , Salpetersäure 10  $\text{HO}$ , Aetznatron 4  $\text{HO}$ , Kali 5  $\text{HO}$  u. s. w.

Die Auflösungen der Salze sind bekanntlich die am leichtesten vor sich gehenden chemischen Verbindungen, und doch finden dabei alle Gesetze der Mechanik statt, wie bei der intensivsten Verbrennung. Die bloße Lösung oder Aufhebung der Cohäsion verlangt einen Verbrauch von Bewegung, die am natürlichsten von der Wärme des Lösungsmittels genommen wird. Es ist dies eine innere Arbeit, und die natürliche Folge würde Temperaturerniedrigung sein. Arbeit selbst ist aber im physikalischen Sinne jeder Fall, wo eine Bewegung ihre Form verliert und in eine andere Form der Bewegung übergeht. Das findet hier statt. Die entstehende Kälte zeugt von einem Verbrauch von Bewegung oder Wärme, und das Aequivalent derselben ist eine neue Qualität des Lösungsmittels, welches nun nicht mehr bei  $0^\circ$  gefriert, sondern bei 12 bis  $20^\circ$  unter Null. Diese Qualität, welche eine neue chemische Eigenschaft ist, bleibt dauernd vorhanden, und kann nicht mehr als Wärme erkannt werden. Erkalte man diese Lösung, so scheidet sich Eis ab, aber erst bei einer Temperatur, die niedriger ist, als die hervorgebrachte. Die neu erworbenen Qualitäten sind das Aequivalent der eingetretenen Wärmeerscheinung. Wir müssen also annehmen, dass das Wasser durch seine Verbindung mit dem Salze die Eigenschaft angenommen hat, bei einer niederen Temperatur zu gefrieren. Gefrieren selbst ist aber wieder eine innere Arbeit, nämlich Austreten der chemischen Bewegung in Gestalt von Wärme, und wir haben hier Gelegenheit den laxen Begriff der sogenannten latenten Wärme zu beleuchten. Da die Wärme nur dann als solche anzusehen ist, wenn sie die Erscheinungen der Wärme zeigt, so können wir die latente nicht als Wärme betrachten. Ohne diesen Unterschied könnte man jedes gehobene Gewicht, jedes Loth Schiesspulver, jede comprimirt Luft oder gespannte Feder als latente Wärme bezeichnen.

Da jeder elektrische Strom, jeder Lichtstrahl, jede gehemmte Massenbewegung in gemeine Wärme übergeht, so würden wir diese Erscheinungen, so wie einen bewegten Eisenbahnzug, ebenfalls als latente Wärme ansehen dürfen. Da jede Art von Bewegung latent wird, wenn sie in eine andere Form der Bewegung übergeht, so lassen wir den Begriff der latenten Wärme gänzlich fallen. Alle Fälle der latenten Wärme sind solche, wo gemeine Wärme in eine dauernde chemische Qualität übergeht.

Der Grund, warum beim Vermischen eines Salzes mit Schnee die Temperatur dieser Mischung unter die mittlere Temperatur der angewandten Substanzen sinkt, wird allgemein, und auch von Rüdorff

(Pogg. 122, 338) in der Veränderung des Aggregatzustandes gesucht. Es ist dies ganz entschieden ein sehr bedeutender Grund, allein, wie schon oben bemerkt wurde, nicht der einzige. Es wurden Fälle angeführt, wo trotz der Verflüssigung zweier Körper ( $\text{SO}_3$  und Schnee) eine hohe Temperatur erregt wurde, und es kommen noch andere Fälle vor, wo eine Temperaturerniedrigung stattfindet, ohne dass ein Aggregatzustand geändert wird.

Die sogenannte moderne Chemie hat sich in einer eigenthümlichen Weise an dem Wasser versündigt, indem sie es einfach in allen Hydraten gestrichen und seine Bestandtheile unter jene des Oxyds oder der Säure vertheilt hat. Für dies Verfahren hat sie keine Gründe angeführt und kann auch keine anführen. Sie hat keine von all' den Wärmeerscheinungen erklärt, und ihre Hypothesen bedürfen noch sehr der Erklärung um verstanden zu werden. Mit einem unberechtigten Schematismus schneidet sie alle chemischen Verbindungen nach 3 willkürlichen Schablonen zu, und was darein nicht passen will, wird gestreckt oder gestaucht. Das Wasser ist selbst eine dieser Schablonen, und dennoch ist es aus dem Kalkhydrat, dem Schwefelsäurehydrat etc. verschwunden.

Ich habe schon früher in diesen Berichten (S. 156) nachgewiesen, dass alle organischen Körper, welche Wasser fertig gebildet enthalten, und aus denen man es durch ein Oxyd austreiben kann, von den isomeren Verbindungen, die kein Wasser enthalten, sich dadurch unterscheiden, dass die ersten, die Hydrate, 1) einen kleineren Brechungsindex, 2) ein höheres specifisches Gewicht, 3) einen höheren Siedepunkt, 4) eine geringere Verbrennungswärme haben.

Eine solche Uebereinstimmung bei einem halben Dutzend Paar von Isomeren kann nicht zufällig sein, sondern muss einen inneren Grund haben, und dieser ist kein anderer, als dass in ihnen fertig gebildetes Wasser enthalten ist, welches als eine innigere Verbindung insbesondere den Mangel an Verbrennungswärme erklärt. In der vorliegenden Darstellung habe ich nun die Bedingungen auseinander gesetzt, unter welchen das Wasser seine natürlichen Eigenschaften (Gefrier- und Siedepunkt) so wesentlich verändert, dass man es in manchen Fällen nicht mehr als solches erkennt, wie im Kalihydrat, Kalkhydrat etc. Da aber hier auch jedesmal der mechanische Grund beigebracht ist, und derselbe genau mit den veränderten Qualitäten des Productes stimmt, so lässt sich die Sache nicht mehr mit einem Aehselzucken abweisen.

Ich lege den Chemikern folgende Erscheinung zur Erklärung vor.

Wenn man 100 Grm: gesättigter Kochsalzlösung von 26 pCt. Gehalt mit 100 Grm. Wasser von derselben Temperatur mischt, so sinkt die Temperatur des Gemenges um  $0,87^\circ\text{C}$ . Das neue Gemenge

enthält nur 13 pCt. Kochsalz. Das Kochsalz ist hier gelöst gewesen und bleibt gelöst, das Wasser ist flüssig und bleibt flüssig, und dennoch ein Verlust von Wärme.

Alle Versuche, die gemacht worden sind, die Verbindungswärme von Säuren und Alkalien zu bestimmen, führten zu gemischten Erscheinungen. Einmal gleicht sich die Molecularbewegung der Säure (grosse und wenige Schwingungen) gegen die Molecularbewegung des Alkalis (kleine und viele Schwingungen) aus, und dies giebt unter allen Umständen Wärme; sodann löst sich das entstandene Salz im Wasser und verändert dessen natürliche Eigenschaften, und daraus kann Wärme oder Kälte entstehen. Es müssen also die Sättigungswärmemengen von Säure und Alkali ganz verschiedene Grössen darstellen, je nachdem dies in concentrirter Lösung oder verdünnter geschieht. Das ist in der That auch der Fall. Es kann sich die Erscheinung sogar umkehren.

Marignac (Ann. Chem. Pharm. 155, 200) findet die „sonderbare Thatsache“, dass für eine Mischung von Schwefelsäure und salpetersaurem Natron bei ungleichen Concentrationen sogar eine Umkehrung der Wärmewirkung statt findet, nämlich bei concentrirten Flüssigkeiten tritt Wärme auf, bei verdünnten Kälte. Im ersten Fall ist der Siedepunkt des Wassers stark gestiegen, im letzteren der Gefrierpunkt bedeutender gesunken. So ist denn auch Marignac bei der grossen Menge von Thatsachen ganz in Verzweiflung um eine Erklärung. — S. 193 sagt er: „Ich weiss nicht, als auf welcher Ursache beruhend man diese sonderbare Erscheinung bei der Schwefelsäure ansehen kann.“ Dann wieder: „Man begegnet Körpern, für welche die Verdünnung ganz andere Wirkungen und zwar solche hervorbringt, welche in dem Maasse, wie die Menge des Wassers zunimmt, grösser werden.“ Alle diese Verlegenheiten kommen daher, dass er keine Rücksicht auf die neuen Eigenschaften des Productes hat.

Marignac beobachtete, dass Schwefelsäurehydrat und saures schwefelsaures Natron in bereits mit Wasser verdünntem Zustande mit fernerm Wasser immer noch Wärme entwickle, während die Kältewirkungen von Salzlösungen mit Wasser mit der Verdünnung abnehmen. Für die Schwefelsäure erklärt er keinen Grund zu kennen, dagegen für das doppelt schwefelsaure Natron glaubt er ihn darin zu finden, dass sich dasselbe durch Wasser zersetze, und weil „die Bildung dieser zweifach schwefelsauren Verbindungen unter beträchtlicher Wärmeabsorption stattfindet, ihre Zerlegung durch Wasser wiederum eine Wärmeentwicklung veranlasse.“ Diese Erklärung ist aber falsch, denn wasserleeres schwefelsaures Natron mit Schwefelsäurehydrat gemengt giebt eine grosse Menge Wärme aus, die bis über den Siedepunkt des Wassers steigt. Dies ist auch

nothwendig, weil die Schwefelsäure im Bisulfat an Flüchtigkeit verloren hat, also Wärme ausgegeben haben muss. Wenn nun durch Wasser das Salz zersetzt wird, so wirkt das zweite Atom Schwefelsäure, wie freie, welche durch Erhöhung des Siedepunktes des Wassers Wärme frei machen muss.

Ich komme nun auf das obige Problem mit der verdünnten Kochsalzlösung zurück.

Die gesättigte Kochsalzlösung von 26 pCt. hat einen Gefrierpunkt des Wassers von  $-21,3^{\circ}\text{C.}$ , jene von 13, pCt. bei  $-7,8^{\circ}$ ; durch die Verdünnung mit 100 Grm. Wasser ist der Gefrierpunkt der 72 pCt. Wasser in der Kochsalzlösung um  $21,3 - 7,8 = 13,5^{\circ}$  gestiegen, also dadurch Wärme frei geworden, die vielleicht durch  $74 \times 13,5 = 998$  vorgestellt werden kann; dagegen steht der Gefrierpunkt des sämmtlichen Wassers von 174 Grm. jetzt bei  $-7,8^{\circ}$ , wird also im entgegengesetzten Sinne durch die Zahl  $174 \times 7,8 = 1357,2$  ausgedrückt. Es folgt also daraus, dass im Ganzen die Kältewirkung vorherrscht. Da die Temperatur der gemengten Flüssigkeiten von 200 Grm. um  $0,87^{\circ}\text{C.}$  gesunken war, so sind  $200 \times 0,87 = 174$  W. E. scheinbar verschwunden (latent geworden), sind aber als niedriger Gefrierpunkt in das Wasser eingetreten. Es ist also eine materielle Veränderung eines Stoffes nie ohne Verbrauch oder Entwicklung von lebendiger Kraft in Gestalt von Wärme möglich.

Verdünnt man 100 Grm. gesättigter Kochsalzlösung mit 131 Grm. Wasser, so sinkt die Temperatur um  $1,12^{\circ}\text{C.}$ , es sind also  $231 \times 1,12 = 258,72$  W. E. verschwunden. Der Gehalt der verdünnten Lösung ist jetzt  $\frac{26}{231} = 11,25$  pCt. und deren Gefrierpunkt  $-6,75^{\circ}\text{C.}$  Es ist also der Gefrierpunkt der 74 pCt. Wasser um  $14,55^{\circ}$  gestiegen, welches durch 1076,7 ausgedrückt ist, dagegen die ganze Menge von  $74 \times 131 = 205$  Grm. um  $6,75$  gesunken, was durch 1383,75 ausgedrückt ist, folglich ebenfalls die Wärmeabnahme überwiegend. Für den letzten Fall ist auch die Veränderung des Siedepunktes berücksichtigt worden.

Löst man 26 Kochsalz in 74 Wasser auf, so fällt die Temperatur um  $2,5^{\circ}$ . Der Gefrierpunkt ist jetzt um  $21,3^{\circ}$  gesunken, dagegen der Siedepunkt um  $7,4^{\circ}$  gestiegen. Darin liegt wohl der Grund, dass die Lösungskälte nicht mehr beträgt. Verdünnt man nun mit 100 Wasser, so sinkt der Siedepunkt von  $107,4^{\circ}$  auf  $102,1^{\circ}$ , was einer Aufnahme von Wärme gleichsteht, dagegen steigt der Siedepunkt des zugesetzten Wassers um  $2,1^{\circ}$ . Alle diese 4 Veränderungen gehen in gleicher Zeit vor sich und das Resultat ist die Differenz aller.

Es wird wohl kein Chemiker leugnen, dass in einer Kochsalzlösung alles Wasser als solches darin enthalten sei, und dennoch sind seine Eigenschaften wesentlich verändert. Es gefriert erst bei IV/1/41



— 21,3° C. und siedet bei 107,4° C. Seine Flüssigkeitsskala (vom Gefrier- bis zum Siedepunkt) umfasst jetzt 128,7° C., während sie früher nur 100° umfasste. Warum sollte nun das Wasser mit veränderten Eigenschaften nicht ebenfalls im Schwefelsäurehydrat, im Eisessig, im Kalk- und Kalihydrat als solches vorhanden sein? Im Kalkhydrat ist das Wasser nicht flüchtig, weil bei der Verbindung viel Wärme frei wurde: Führt man von aussen noch etwas Wärme mehr hinzu, so wird es wieder flüchtig und nimmt die Eigenschaften des reinen Wassers wieder an.

Die grösste Kälte entsteht, wenn gepulverte Salze mit trockenem Schnee in dem Verhältnisse gemischt werden, dass sie eine bei der entstehenden Temperatur gesättigte Lösung bilden. Die durch Salz und Wasser unter gleichen Verhältnissen entstehende Abkühlung geht im Allgemeinen denselben Gang, wie die mit Schnee hervorgebrachte.

Namen des Salzes.	Menge des Salzes auf 100 Schnee	Abkühlung auf	Temperatur- abnahme bei 100 Wasser statt Schnee
Schwefelsaures Kali	10	— 1,9° C.	3,0° C.
Kryst. kohleens. Natron	20	— 2	9,1
Salpeter	13	— 2,85	10,2
Chlorkalium	30	— 10,9	12,6
Salmiak	25	— 15,4	18,4
Salpeters. Ammon	45	— 16,75	27,2
Salpeters. Natron	50	— 17,75	18,5
Chlornatrium, kryst.	33	— 21,3	2,5
Kryst. phosphors. Natron		— 0,45	3,7
Kryst. schwefels. Natron		— 1,15	6,8

Im Allgemeinen laufen die Columnen mit Schnee und Wasser parallel, nur macht Kochsalz eine noch nicht vollständig zu deutende Ausnahme. Die Abkühlung, welche kryst. Glaubersalz mit Salzsäure giebt, erklärt sich leicht durch die Bildung des wasserleeren Salzes Chlornatrium, welches durch theilweise Zersetzung entsteht. Das Krystallwasser des Glaubersalzes geht aus den festen in den flüssigen Zustand über und zugleich sinkt sein Gefrierpunkt. Eine kleine Menge Wasser erniedrigt den Schmelzpunkt der festen Carbonsäure, und es findet auch Temperaturerniedrigung statt. Essigsäurehydrat schmilzt erst bei + 16° C.; eine kleine Menge Wasser erniedrigt den Gefrierpunkt des Hydrates, so dass sie selbst nahe an 0° nicht mehr erstarrt. Die Verbindung geht unter starker Temperaturabnahme vor sich. Nimmt man noch dazu die andern Fälle, dass Kalium und Natrium sich zu einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbin-

ung vereinigen, dass Phosphor durch kleine Mengen Schwefelkohlenstoff ebenfalls unter Temperaturabnahme eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes zeigt, so tritt es als allgemeine Thatsache hervor, dass die Abnahme des Gefrierpunktes überall mit Verschwinden von Wärme verbunden ist, die als chemische Qualität keine Wärme mehr, aber immer noch lebendige Kraft ist.

Es folgt nun ferner daraus, dass sämtliche Hydrate mit ihrem Wassergehalt als darin vorhandenem Bestandtheil wieder herzustellen sind; und dass die moderne Chemie, wenn sie obige Erscheinungen nicht erklären kann, auch keine Formeln aufstellen soll, die nichts bedeuten und ebensoviele Irrthümer sind. Weder die Allgemeinheit noch die Verjährung eines Irrthums kann eine Wahrheit begründen. Uebrigens ist diejenige Chemie, welche die allgemeinen Sätze der Mechanik und insbesondere jenen von der Erhaltung der Kraft anwendet, noch neuer, als die moderne, und hat den Vorzug, dass sie nichts von Mode aus jenem Lande an sich trägt, welches die Chemie für eine wesentlich (essentielle) nationale Wissenschaft hält.

### 98. M. Ascher und Victor Meyer: Zur Geschichte der Benzolsulfosäure.

(Vorgetragen von Herrn V. Meyer.)

Neben der enormen Zahl chemischer Thatsachen, welche mit Kekule's Theorie der aromatischen Verbindungen, zumal der Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome im Benzol, in Einklang stehen, existirt bekanntlich eine geringe Anzahl von Beobachtungen, welche dieser Theorie zu widersprechen scheinen.

Was zunächst die isomeren Pentachlorbenzole von Jungfleisch und Otto anbelangt, so ist denselben mit Recht ein Einfluss auf die theoretischen Anschauungen über das Benzol seitens der Mehrzahl der Chemiker nicht zuerkannt worden. Seit Fittig\*) durch Nitriren eines Gemisches von 1,3 Xylol und 1,4 Xylol ein völlig reines, konstant bei 129° 5 C. schmelzendes Trinitroxylol erhalten hat, welches er als eine Verbindung von Trinitro 1,3 Xylol und Trinitro 1,4 Xylol erkannte und welches er endlich durch Krystallisirenlassen eines Gemisches von reinem Trinitro 1,3- und Trinitro 1,4 Xylol künstlich erhielt, wird Niemand bezweifeln, dass bei den Pentachlorbenzolen zu ähnlichen Erscheinungen sehr wohl Gelegenheit geboten ist. Es ist kein Grund, warum nicht, ebenso wie die nitrierten Xylole, so auch mehrere Moleküle Pentachlorbenzol, oder auch 1 Mole-

\*) Ann. Chem. Pharm. 153, S. 276.