

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

(Zweite Mittheilung; eingegangen am 1. Juli.)

In diesen Berichten II. 701 habe ich die Ungenauigkeit der von Favre und Silbermann mit dem Quecksilbercalorimeter gemachten Bestimmungen für eine große Anzahl von Fällen dargethan. Ich zeigte durch eine tabellarische Zusammenstellung, dass die Differenzen zwischen den von jenen Forschern und von mir gemachten Bestimmungen der Neutralisationswärme der wichtigsten Alkalisalze um 10—12 Procent differiren, und dass die Zahlen Favre und Silbermann's stets zu hoch sind. Ferner zeigte ich, dass die latente Lösungswärme der Alkalisalze ebenfalls bedeutend fehlerhaft bestimmt worden ist, indem die Abweichungen selbst bis 60 Procent steigen können, und dass auch hier die Bestimmungen von Favre und Silbermann absolut zu hoch sind, d. h. die Zahlen selbst, welche hier alle negativ sind, numerisch zu klein werden.

Aus meiner eben mitgetheilten Uebersicht über die Resultate meiner Untersuchung über die Wärmeentwicklung der Neutralisation, kann ich mir die Nichtübereinstimmung zwischen den von mir und den von jenen Forschern gemachten Bestimmungen durch sehr zahlreiche Beispiele constatiren, die alle dasselbe Phänomen zeigen, indem alle mit dem Quecksilbercalorimeter gemachten direkten Bestimmungen zu hoch ausfallen. Ein solches Phänomen kann nicht ein Resultat des Zufalles sein, sondern muss von einem constanten Mangel in den Angaben des Quecksilbercalorimeters herrühren, oder mit anderen Worten, es eignet sich das Quecksilbercalorimeter nur für calculatorische und vergleichende Bestimmungen, aber durchaus nicht für absolute und genaue Bestimmungen. Ich werde in der folgenden Tabelle die Differenzen zwischen den von mir und den von Favre und Silbermann gemachten thermochemischen Bestimmungen für eine große Anzahl Neutralisationsphänomene geben, indem die Differenzen sich alle auf die Wärmeentwicklung für 1 Molecül Schwefelsäure oder ein Aequivalent der anderen Säuren bei Bildung der normalen Salze beziehen.

Tafel 1

enthält die Differenzen, um welche die von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen von den meinigen abweichen, für die Reaction (R, Q Aq).

R	Q			
	H ² SO ⁴	2 HCl	2 HNO ³	2 C ² H ⁴ O ³
2 Na Aq	+ 240 °	+ 2766 °	+ 3206 °	+ 830 °
2 K Aq	+ 876	+ 3812	+ 3480	+ 1516
Ba Aq	+ 4486	+ 2824	+ 2460	— 396
2 NH ³ Aq	+ 1230	+ 2532	+ 2712	—
Mg	— 2340	— 1250	— 1840	—
Mn	— 2330	— 485	—	—
Ni	— 2246	— 1756	—	—
Co	— 1110	— 392	—	—
Fe	— 3176	— 1734	—	—
Cd	— 3340	— 4072	— 4088	—
Zn	— 2500	— 3266	— 3184	— 2590
Cu	— 3000	— 2078	— 2060	— 2292
Pb O	— 776	+ 5756	+ 710	+ 1216
Ag ² O	—	+ 3556	+ 1532	—
$\frac{2}{3}$ Al	+ 906	—	—	—
$\frac{2}{3}$ Fe	+ 2222	—	—	—

Ein Blick auf diese vielen Zahlen zeigt nun gleich, dass die Neutralisationswärme der in Wasser löslichen Basen, Kali, Natron, Baryt und Ammoniak, von Favre und Silbermann zu hoch bestimmt worden ist, während diejenige der in Wasser unlöslichen Basen der Magnesiareihe durchgehend zu niedrig ausfällt. In der ersten Gruppe betragen die Abweichungen bis 12 Procent, in der letzten Gruppe selbst bis 20 Procent der Neutralisationswärme. Zwischen diesen anscheinend widersprechenden Phänomenen besteht doch ein gemeinschaftliches Band. Die Neutralisationswärme der Salze der Magnesiareihe ist nicht direkt bestimmt, sondern als Differenz zwischen der Neutralisationswärme der genannten Salze und der entsprechenden

Kalisalze, indem die Versuche auf die Art ausgeführt wurden, dass z. B. das schwefelsaure Salz der Magnesia mit Kali im Calorimeter niedergeschlagen wurde. Die diesem Processe entsprechende Wärmeentwicklung ist wahrscheinlich, ebenso wie fast alle directen Bestimmungen des Quecksilbercalorimeters, zu hoch ausgefallen; wodurch dann die berechnete Neutralisationswärme zu klein werden muß, weil zufälligerweise die Neutralisationswärme des schwefelsauren Kali genauer als die übrigen Zahlen bestimmt worden ist. Die Bestimmungen der Neutralisationswärme des Bleioxyds sind, wie diejenigen der löslichen Basen, direct durch Reaction der Säure auf die Basis ausgeführt, und hier wird dann die Zahl zu hoch, wie es ebenfalls der Fall ist mit denjenigen der löslichen Oxyde.

Nach den Zahlen von Favre und Silbermann sollte durch Zersetzung der schwefelsauren Magnesia mittelst Kali eine Wärmeentwicklung von 3286° eintreten; nach meinen Versuchen ist aber die Wärmetönung fast Null, nämlich als Mittel aus zwei Versuchen — 88° oder etwa drei pro Mille der Neutralisationswärme, während sie für jene Bestimmungen 10 Procent beträgt. Nach meinen Versuchen verändert die Temperatur der Lösungen sich nur um $0^{\circ},006$, während nach den Zahlen von F. und S. die Veränderung $0^{\circ},228$ betragen würde. Es ist demnach ganz einleuchtend, dass entweder jene Forscher eine fremde Wärmequelle in das Calorimeter gebracht haben, z. B. das durch die Hand oder auf andere Art erwärmte Zersetzungsrohr, oder, dass das Quecksilbercalorimeter einer constanten Fehlerquelle unterliegt. Die Zersetzung des Chlormagnesiums mit Kalihydrat in wässriger Lösung sollte nach Favre und Silbermann von einer Wärmeentwicklung von 4872° begleitet sein, nach meinen Versuchen dagegen mit einer Wärmeabsorption von 192° .

Entscheidend wird es aber sein, wenn ich hier mittheile, dass ich mehrere Zahlen nach ganz abweichenden Methoden bestimmt habe und stets dieselben, von denjenigen Favre und Silbermann's ganz abweichenden Werthe gefunden habe. Die Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure auf Natron, Kali und Ammoniak bezogen, habe ich z. B. nach drei ganz verschiedenen Methoden bestimmt; einerseits direct durch Neutralisation, zweitens durch Zersetzung der schwefelsauren Salze mittelst Chlorbarium und drittens nach der Methode der partiellen Zersetzung (Pogg. Annal. V. 138, S. 504). Die folgende Tafel enthält die Resultate nach diesen drei ganz verschiedenen Methoden mit den aus den Versuchen von Favre und Silbermann sich ergebenden Zahlen verglichen.

Method.	Natron.	Kali.	Ammoniak.
Neutralisation.	3890 °	3784 °	3608 °
Doppelte Zersetzung.	3872	3832	3704
Partielle Zersetzung.	3852	3804	3608
Mittel.	3871 °	3807 °	3673 °
Favre und Silbermann.	1364	854	2308

Auch für die Basen der Magnesiareihe habe ich dieselbe Differenz nach zwei Methoden bestimmt, erstens durch doppelte Zersetzung des schwefelsauren Salzes mittelst Chlorbarium und zweitens nach der Methode der partiellen Zersetzung (l. c.) Ich gebe in der folgenden Tafel diese Werthe, mit denen von Favre und Silbermann bestimmten zusammengestellt.

Method.	Magnesia.	Mangan-oxydul.	Cobalt-oxydul.	Zinkoxyd.	Kupfer-oxyd.
Doppelte Zersetzung.	3512 °	3512 °	3424 °	3608 °	3496 °
Partielle Zersetzung.	3522	3584	3588	3588	3544
Mittel.	3517 °	3548 °	3506 °	3598 °	3520 °
Favre und Silbermann.	2440	1680	2812	4296	2608

Die hier mitgetheilten Zahlen mögen genügen, um zu zeigen, wie wenig man sich auf die Angaben des Quecksilbercalorimeters verlassen kann. Selbst ganz einfache Reactionen, wie die durch die Lösung der Salze in Wasser eintretende Wärmeabsorption, kann es nicht einmal annähernd bestimmen, ich habe (Berichte II. 701) gezeigt, dass z. B. diejenige des salpetersauren Natrons, des schwefelsauren Ammoniaks und des Chlorbariums beziehungsweise um 20, 40 und 60 Procent falsch bestimmt worden sind. Das Quecksilbercalorimeter hat die Wissenschaft mit vielen ungenauen Zahlen beschwert, die es schwierig wird, wieder zu vertilgen. Es ist das Quecksilbercalorimeter, meiner Ueberzeugung nach, ganz ungeeignet zur Erreichung genauer thermochemischer Bestimmungen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1871.