

Mittheilungen.

199. Julius Thomsen: Die Wärmeentwicklung beim Mischen von Salpetersäure mit Wasser.

(Eingegangen am 26. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Schon vor 20 Jahren habe ich eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand publicirt (Pogg. Ann. Bd. 90); da aber die Resultate einige eigenthümliche Anomalien zeigten, unternahm ich vor einigen Jahren eine neue Untersuchung über die Wärmeentwicklung beim Mischen der Salpetersäure mit Wasser ganz übereinstimmend mit derjenigen, welche ich bezüglich der Schwefelsäure durchgeführt habe (diese Ber. III, 496). Die Untersuchung hat interessante Resultate gebracht, und da man sich anderswo mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt, werde ich die Publication meiner Untersuchung nicht länger vertagen.

Die Untersuchung über die Salpetersäure wurde ganz in derselben Weise und mit denselben Apparaten ausgeführt, wie die besprochenen Versuche mit der Schwefelsäure. Es wurden 2 Reihen von Versuchen angestellt; in der einen wurden verschiedene Hydrate der Salpetersäure mit der an 100 Molekülen Wasser fehlenden Menge Wasser gemischt; in der andern Reihe wurden die verschiedenen Lösungen von Salpetersäure mit einer Wassermenge verdünnt, die derjenigen in der Lösung enthaltenen gleich war.

Die Resultate der ersten Versuchsreihe entsprachen demnach der allgemeinen Formel $(\text{NO}^3 \text{H} \cdot \dot{\text{H}}_2^a, \dot{\text{H}}_2^{100-a})$, indem a die Anzahl Moleküle Wasser bezeichnet, welche die fragliche Säure mehr als das Monohydrat enthält. Die Resultate selbst sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

Tafel I.

a	$(\text{NO}^3 \text{H} \cdot \dot{\text{H}}_2^a, \dot{\text{H}}_2^{100-a})$
0.175	6650 ^c
0.5	5458
1.0	4174
1.5	3292
2.5	2146
3.0	1720
5.0	758

Die Zahlen der zweiten Spalte drücken demnach die Wärme aus, welche sich entwickelt, wenn eine a Moleküle Wasser enthaltende

Salpetersäure mit $(100-a)$ Molekülen Wasser vermischt wird; es ist die Wärmeentwicklung gleich der Differenz zwischen derjenigen, welche das Monohydrat, $\text{NO}_3 \text{H}$, entwickelt, wenn es einerseits mit 100 Mol. Wasser, anderseits mit a Mol. Wasser vermischt wird; oder

$$(\text{NO}_3 \text{H} \cdot \dot{\text{H}}_2, \dot{\text{H}}_2^{100-a}) = (\text{NO}_3 \text{H}, \dot{\text{H}}_2^{100}) - (\text{NO}_3 \text{H}, \dot{\text{H}}_2^a).$$

Nun habe ich in meiner Abhandlung über die Schwefelsäure gezeigt, dass die Wärmeentwicklung beim Mischen des normalen Hydrats mit Wasser genau der folgenden Formel entspricht

$$(\text{SO}^4 \text{H}^2, a\dot{\text{H}}_2 = \frac{a}{a+1.8615} \cdot 17994^\circ, \dots \text{ (A)}$$

sofern die Wassermenge nicht 10 Moleküle übersteigt; dass aber von da an der Versuch einen geringeren Werth als die Formel giebt.

Es war zu erwarten, dass die Salpetersäure ein ähnliches Verhalten zeigen würde und zwar bis zu 5 Molekülen Wasser, weil das Molekül der Salpetersäure ein Aequivalent, während die Schwefelsäure zwei Aequivalente enthält. In der That zeigt sich auch genau dieses Phänomen.

Die entsprechende Wärmeentwicklung der Salpetersäure lässt sich durch folgende Formel ausdrücken

$$(\text{NO}_3 \text{H}, a\dot{\text{H}}_2) = \frac{a}{a+1.745} 9070^\circ, \dots \text{ (B)}$$

wie es die folgende Zusammenstellung zeigt:

Tafel II.

a	$(\text{NO}_3 \text{H}, a\dot{\text{H}}_2)$ Formel B	$(\text{NO}_3 \text{H} \cdot \dot{\text{H}}_2^a, \dot{\text{H}}_2^{100-a})$ Versuch	$(\text{NO}_3 \text{H}, 100\dot{\text{H}}_2)$ Summa
0.175	826 ^c	6650 ^c	7476 ^c
0.5	2020	5458	7478
1.0	3304	4174	7478
1.5	4193	3292	7485
2.5	5341	2146	7487
3.0	5735	1720	7455
5.0	6723	758	7481

Die 2. Spalte enthält die durch die Formel berechnete Wärme für die Reaction von 1 Mol. $\text{NO}_3 \text{H}$ auf a Mol. $\text{H}_2 \text{O}$; die 3. Spalte enthält die durch den Versuch gefundene Wärme, welche resultirt, wenn ein Mol. $\text{NO}_3 \text{H} \cdot \dot{\text{H}}_2^a$ mit $(100-a)$ Molekülen Wasser vermischt wird. Die 4. Spalte ist die Summe dieser beiden Werthe, d. h. die Wärme, welche beim Mischen von 1 Mol. $\text{NO}_3 \text{H}$ mit 100 Mol. $\text{H}_2 \text{O}$ resultiren würde. Nun geben diese 7 Versuche einen mit dem Mittel

$$(\text{NO}^3 \text{H}, 100 \dot{\text{H}}_2) = 7477^c$$

völlig übereinstimmenden Werth, und die Gültigkeit der besprochenen Formel ist demnach für alle Werthe bis zu $a = 5$ erwiesen.

Ganz analog hiermit ist das Verhalten der Schwefelsäure (siehe l. c.), und ihr entspricht die folgende Zusammenstellung:

Tafel III.

a	$(\text{SO}^4 \text{H}^2, a \dot{\text{H}}_2)$	$(\text{SO}^4 \text{H}^2 \cdot \dot{\text{H}}_2^a, \dot{\text{H}}_2^{100-a})$	$(\text{SO}^4 \text{H}^2, 100 \dot{\text{H}}_2)$
	Formel A.	Versuch	Summa
0	0	16850 ^c	16850 ^c
1	6288 ^c	10578	16866
2	9320	7486	16806
3	11104	5742	16856
5	13112	3768	16880
9	14910	1910	16820

Auch hier findet eine vollständige Uebereinstimmung statt zwischen den Zahlen der 4. Spalte und dem Mittel

$$(\text{SO}^4 \text{H}^2, 100 \dot{\text{H}}) = 16846^c$$

Wenn man aber a einen grösseren Werth als 5 respective 10 giebt, dann entspricht die Formel nicht mehr dem Versuche. Während die Versuche über die Wärme beim Mischen der Säuren mit 100 Mol. Wasser, wie oben mitgetheilt, für Salpetersäure 7477^c und für Schwefelsäure 16846^c gegeben haben, entsprechen den Formeln die Werthe 8915^c und 17665^c, welche um 1438 und 819^c den gefundenen Werth überschreiten. Ueber die Ursache dieser Abweichungen giebt nun die oben besprochene zweite Versuchsreihe eine interessante Erklärung.

Die zweite Versuchsreihe enthält die Bestimmungen der Wärme, welche resultirt, wenn eine wasserhaltige Säure mit einer ihrem Wassergehalt gleichen Quantität Wasser gemischt wird. Es entsprechen demnach die Resultate dieser Versuchsreihe der allgemeinen Formel $(\text{NO}^3 \text{H} \cdot \dot{\text{H}}_2^a, a \dot{\text{H}}_2)$; die Resultate sind in der folgenden Tafel zusammengestellt:

Tafel IV.

a	$(\text{NO}^3 \text{H} \cdot \dot{\text{H}}_2^a, a \dot{\text{H}}_2)$
0.3125	1014 ^c
0.625	1393
1.25	1556
2.5	1378

Tafel IV.

a	($\text{NO}_3 \text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}^a, a \text{H}_2\text{O}$)
5.0	653
10	139
20	— 14
40	— 15
80	+ 29
160	+ 74

Die 4 ersten dieser Werthe sind nur der 1. Versuchsreihe entlehnt; die 6 letzten Werthe bilden die Resultate der 2. Versuchsreihe. Aus diesen Zahlen resultiren nun die folgenden interessanten Resultate.

Wenn eine wasserhaltige Salpetersäure, $\text{NO}_3 \text{H} + a \text{H}_2 \text{O}$, mit derselben Wassermenge, welche sie schon enthält, $a \text{H}_2 \text{O}$, verdünnt wird, dann wächst die Wärmetönung anfangs mit a , bis diese für $a = 1.234$ (siehe unten) ein Maximum erreicht, und beträgt dann 1556° . Wird aber die Säure schwächer, d. h. wird $a > 1.234$, dann nimmt die Wärmeentwicklung ab, so dass die Wärmetönung gar negativ wird, wenn die Säure 20 Mol. Wasser enthält. Die Wärmeabsorption bei der Mischung der Säure mit Wasser findet noch statt, wenn die Säure 40 Mol. Wasser enthält, und erst bei stärkerer Verdünnung tritt wieder eine Wärmeentwicklung hervor.

Während demnach sowohl die stärkeren, als die schwächeren Lösungen der Salpetersäure bei der Verdünnung mit einer entsprechenden Wassermenge eine Wärmeentwicklung zeigen, tritt hingegen bei den mittleren Verdünnungsgraden, wenn das Hydrat mit seinem 6–12fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, eine Wärmeabsorption hervor, wenn dergleichen Lösungen mit etwa einem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden.

Die gefundenen Zahlen lassen sich folgendermaassen controlliren. Die Versuche der Tafel I. zeigen, dass eine 5 Mol. Wasser enthaltene Säure bei der Verdünnung mit 95 Mol. Wasser eine Wärmeentwicklung von 758° giebt. Nach den Versuchen der Tafel IV. giebt aber dieselbe Säure, wenn sie nach und nach mit 5, 10, 20 und 40 Mol. Wasser vermischt wird, eine totale Wärmemenge gleich

$$653^\circ + 139^\circ - 14^\circ - 15^\circ = 763^\circ,$$

was mit der Zahl 758° ganz übereinstimmt. Nach Tafel I. und IV. giebt das Hydrat $\text{NO}_3 \text{H}$, wenn es mit 320 Mol. Wasser verdünnt wird, eine Wärmemenge, die der folgenden Summe entspricht

$$6723 + 653 + 139 - 14 - 15 + 29 + 74 = 7587^\circ.$$

Nach meinen im Jahre 1853 (l. c.) veröffentlichten Untersuchun-

gen gab der directe Versuch 7560° für eine Verdünnung mit etwa 300 Mol. Wasser, was demnach völlig mit jener Zahl übereinstimmt.

In der folgenden Tafel V. habe ich die Zahlenwerthe bezüglich der Salpetersäure zusammengestellt und zwar sowohl die Wärmeentwicklung, welche das Monohydrat giebt, wenn es mit verschiedenen Wassermengen verdünnt wird, als diejenige Wärmemenge, welche der Verdünnung einer Säure mit einer der in ihr schon enthaltenen gleichen Wassermenge entspricht.

Die Zahlen der 3. und 5. Spalte sind nach den folgenden Formeln berechnet:

$$(SO^4 H^2, aH_2) = \frac{aC}{a+n} \dots \dots \dots (C)$$

$$(SO^4 H^2 \cdot \dot{H}_2, a\dot{H}_2) = \frac{anC}{(a+n)(2a+n)} \dots \dots (D)$$

indem $C = 9070^\circ$
 $n = 1.745$

Aus der Formel D berechnet sich in bekannter Weise das Maximum der Wärmeentwicklung durch Differentiation; es findet statt für $a/2 = n$.

Die Uebereinstimmung der berechneten Werthe mit den durch den Versuch bestimmten macht es ziemlich gleichgültig, welche von diesen man für Berechnungen benutzt. Die Formeln gelten aber, wie schon oben besprochen, nicht für höhere Werthe als $a = 5$.

Tafel V.

a	(NO ₃ H, aH ₂ O)		(NO ₃ H · \dot{H}_2 , aH ₂ O)	
	Versuch	Formel C	Versuch	Formel D
0.5	2019°	2020°	1284°	1284°
1.0	3303	3304	—	1540
1.5	4185	4193	1572	1542
2.0	—	4844	—	1472
2.5	5331	5341	1388	1382
3	5757	5735	—	—
4	—	6316	—	—
5	6719	6723	653	—
10	7372	—	139	—
20	7511	—	— 14	—
40	7497	—	— 15	—
80	7482	—	+ 29	—
100	7477	—	—	—
160	7511	—	+ 74	—
320	7585	—	—	—

Die 2. Spalte zeigt das oben besprochene Phänomen, dass die Wärmeentwicklung bei der Mischung des Monohydrats mit Wasser fast dieselbe Grösse behält, wenn die Wassermenge zwischen 20 und 160 Molekülen liegt, und eine weniger genaue Untersuchung hätte leicht zu dem Schlusse führen können, dass das Wärmephänomen schon bei 20 Mol. Wasser beendet sei.

Bei der Schwefelsäure treffen wir eben dasselbe Phänomen und gewissermaassen noch deutlicher, nur dass es bei dieser Säure kein Mischungsverhältniss giebt, wo die Wärmetönung wie bei der Salpetersäure negativ wird. In meiner Abhandlung über die Schwefelsäure (dies. Berichte III, 496) enthält die Tafel II. die hierher gehörigen Bestimmungen, und es zeigt sich, dass bei der Schwefelsäure das Minimum der Wärmeentwicklung eintritt, wenn die verdünnende Säure 50 Mol. Wasser enthält. Ich habe später zur näheren Bestimmung der Lage des Minimums einige Untersuchungen über Säuren mit zwischen 20 und 50 Mol. Wasser hinzugefügt und gebe hier die ganze Reihe.

Tafel VI.

a	(S H ₂ ^a , aH ₂)
20	389°
30	236
40	193
50	174
60	202
100	206
200	248
400	328
800	216

Das Minimum zeigt sich unverändert bei $a = 50$. Ebenso wie bei der Salpetersäure zeigt auch die Schwefelsäure ein Maximum für eine Säure $\text{SO}^4\text{H}^2 + 1.284\text{H}_2$, wenn diese Säure mit 1.284 Mol. Wasser verdünnt wird, weil die Wärmeentwicklung der Schwefelsäure der besprochenen Formel bis zu $a = 10$ genau folgt. Die Schwefelsäure zeigt aber ein zweites Maximum für $a = 400$, was bei der Salpetersäure nicht beobachtet ist, weil die Verdünnung dieser Säure nicht soweit fortgesetzt worden ist.

Die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens der beiden Säuren ist sehr wahrscheinlich diejenige, dass die Wärmetönung bei dem Mischen der Säuren mit Wasser aus zwei Quellen entspringt, einerseits aus der gegenseitigen Reaction der Moleküle der Säure und des Wassers, und diese Reaction entspricht wahrscheinlich der

oben besprochenen Formel, deren Begründung ich schon früher gegeben habe; — andererseits aus der mechanischen Trennung der Moleküle bei der Verdünnung, für welche Wirkung eine Formel noch fehlt.

Die physischen Eigenschaften dieser Säuren in verschiedenen Verdünnungsgraden deuten auf ähnliche Ursachen hin. Ich werde in einer folgenden Mittheilung, in welcher ich die Molekularvolumina dieser Säuren besprechen werde, eine nähere Darlegung geben, hier werde ich mich darauf beschränken, einige Worte bezüglich der Molekularwärme dieser Flüssigkeiten hinzuzufügen.

Aus meinen Untersuchungen über die spezifische Wärme wässriger Lösungen (Pogg. Ann. 142, 337, im Auszug d. Ber. 3, 716) geht hervor, dass die Molekularwärme dieser Flüssigkeiten, d. h. die Wärmemenge, welche das der Formel dieser Flüssigkeiten entsprechende Gewicht um 1° zu erwärmen im Stande ist, für die concentrirteren Säuren grösser ist, als für das in den Säuren enthaltene Wasser; für die stärker verdünnten Säuren dagegen geringer als die dem Wasser entsprechende Wärmemenge. Um das der Formel $\text{SO}_3 + a\text{H}_2\text{O}$ entsprechende Gewicht der Säure zu erwärmen, sind folgende Wärmemengen nöthig:

Schwefelsäure.	
a	Molekularwärme
5	$90^{\circ} + 2.7^{\circ}$
10	$180 + 2.0$
20	$360 + 0.8$
50	$900 - 0.4$
100	$1800 - 5.0$
200	$3600 - 9.0$

Für die Salpetersäure sind die Zahlen nach der citirten Untersuchung die folgenden:

Salpetersäure.	
a	Molekularwärme
10	$180^{\circ} + 6.4^{\circ}$
20	$360 - 1.3$
50	$900 - 5.0$
100	$1800 - 8.0$
200	$3600 - 8.0$

Nun zeigt es sich, dass für die Schwefelsäure bei $a = 50$ und für die Salpetersäure bei $a = 20$ sich das Phänomen so ändert, dass

für diese Werthe das calorimetrische Aequivalent der Säure gleich der in den Säuren enthaltenen Wassermenge wird, während es für geringere Werthe grösser und für grössere Werthe von a kleiner als dasjenige des Wassers wird. Eben für $a = 50$ bei der Schwefelsäure und bei $a = 20$ bei der Salpetersäure haben wir oben das Minimum der Wärmetönung gefunden. Es lässt sich demnach diese Uebereinstimmung folgendermaassen ausdrücken:

Das Minimum der Wärmeentwicklung bei der Verdünnung einer wasserhaltigen Salpetersäure oder Schwefelsäure mit einer dem Wassergehalt gleichen Wassermenge zeigt sich für denjenigen Verdünnungsgrad der Säure, wo die Molekularwärme (das calorimetrische Aequivalent) der Säure gleich derjenigen des in der Säure enthaltenen Wassers ist.

Ob diesem Satze eine grössere Anwendbarkeit zukommt, kann erst durch fernere Untersuchungen beantwortet werden. Auf die Wärmeentwicklung der Chlorwasserstoffsäure findet er keine Anwendung, weil für die Lösungen dieser Säure das calorimetrische Aequivalent stets geringer, als dem Wassergehalt entsprechend ist. Ich werde es nächstens näher besprechen.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Mai 1873.

200. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente (nicht zerlegter chemischer Körper).

(Sechster Auszug aus einer Abhandlung in den „*archives neerlandaises*“ Bd. IV, 1871 und Bd. VIII, 1873 nebst neueren Bemerkungen).

(Eingegangen am 26. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

1) Ich will die Reihen von Beispielen beschliessen, indem ich zeige, dass die specifischen Gewichte der Körper, welche zu homologen Reihen gehören, $C_p H_q O_r$, bei gewöhnlicher Temperatur der Anzahl der Atome (den Summen $p + q + r$) nahezu direkt proportional sind und im umgekehrten Verhältniss der Werthe von m (dem Stelligkeitsindex der betreffenden Körper in ihrer Reihe) stehen.

2) Diese (direkte oder umgekehrte) Proportionalität tritt für alle Körper einer Reihe hervor, wie ich früher dargethan habe, aber dann nur bei den Siede- oder genau entsprechenden Temperaturen.

3) Indessen, da zwei Körper solcher Reihen, die auf einander folgen, im Allgemeinen Siedepunkte zeigen, welche nur um eine geringe Zahl von Graden abweichen, so kann man ohne grossen Fehler zwei auf einander folgende Körper bei gewöhnlicher Temperatur