

Mittheilungen.

367. Julius Thomsen: Ueber den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung.

(Eingegangen am 17. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

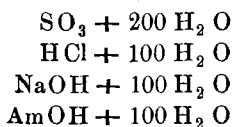
1. Die chemische Wärmetönung ist bekanntlich keine constante Grösse; sie ist abhängig von der Temperatur, dem Aggregatzustande und den übrigen Umständen, unter welchen die Körper auf einander reagiren.

In der vorliegenden Mittheilung werde ich nur den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung besprechen und zwar auf diejenige, welche die Reactionen auf nassem Wege begleitet. Die Mehrzahl der thermochemischen Massbestimmungen werden durch Reaction von wässrigen Lösungen ausgeführt, weil die Bestimmungen auf diesem Wege gewöhnlich mit grösserer Genauigkeit, als auf dem trockenen Wege sich ausführen lassen. Die Resultate, welche erreicht werden, haben also nur Gültigkeit für die bestimmte Temperatur, bei welcher die Reaction durchgeführt ist. Damit die Resultate vergleichbar sein können, ist es nothwendig, die verschiedenen Reactionen bei derselben Temperatur durchzuführen, und ich habe mich in meinen Versuchen fast überall einer Temperatur von 18° C. bedient. Um die Wärmetönung einer Reaction für eine andere Temperatur zu berechnen, ist eine Kenntniss der specifischen Wärme der reagirenden und resultirenden Flüssigkeiten nothwendig, und meine Untersuchungen über die specifische Wärme wässriger Lösungen (Pogg. Ann. 142, S. 353) enthalten für viele Fälle das nöthige Material zu einer solchen Berechnung. Ich habe beispielsweise (l. c. S. 375—376) die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur bei der Bildung der Sulfate, Nitrate und Chlorverbindungen von Kalium, Natrium und Ammonium aus der specifischen Wärme der entsprechenden Lösungen berechnet. Da die Aenderungen theilweise ziemlich bedeutend sind und für verschiedene Salze in entgegengesetzter Richtung stattfinden, schien es mir angemessen, diesen Einfluss der Temperatur durch direkte Neutralisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen zu controliren, zumal da diese direkten Bestimmungen den Einfluss der Temperatur weit schärfer festzustellen vermögen, und ich werde nun die Resultate dieser Untersuchung mittheilen.

2. Nach meinen oben citirten Untersuchungen über die specifische Wärme müssten die Kali- und Natronsalze einerseits und die Ammoniaksalze andererseits ein verschiedenes Verhalten zeigen; die Neutralisationswärme müsste bei höherer Temperatur für die erstgenannten sich geringer, als bei niederer Temperatur zeigen; dagegen

sollte bei den Ammoniaksalzen entweder keine Aenderung eintreten oder, wie für das Ammoniumsulfat, eine mit der steigenden Temperatur grössere Neutralisationswärme sich herausstellen. Ich wählte deshalb die Bildung dieser Salze zur Prüfung der Theorie.

Es wurden vier aequivalente Lösungen von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Natron und Ammoniak, deren Zusammensetzung genau den Formeln



entsprach, dargestellt und dann durch Mischung von aequivalenten Mengen dieser Lösungen die Neutralisationswärme bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. In der einen Versuchsreihe hatten die Lösungen eine Temperatur von $9-10^\circ$, in der andern war die Temperatur etwa 25° . Die Versuche wurden genau mit denselben Quantitäten und mit demselben Apparate durchgeführt, so dass die hervortretenden Differenzen allein aus der verschiedenen Temperatur entspringen konnten. Es wurden in jedem Versuche $\frac{1}{2}$ Molekül Schwefelsäure und $\frac{1}{4}$ Molekül der anderen Körper verwendet; die Mischung enthielt demnach etwa 900 Gramm Wasser.

Es bezeichnet in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung der Beobachtungen:

t_a und t_b die Temperatur der zu mischenden Flüssigkeiten,

$\frac{t_a + t_b}{2}$. die mittlere Temperatur derselben,

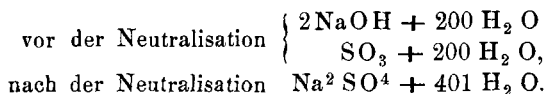
t_c . . die Temperatur nach der Neutralisation,

δ . . die dadurch hervortretende Temperaturerhöhung.

a. Die Neutralisationswärme des Natriumsulfats.

	(2 $\overline{\text{NaH}}_2^{100}$, $\text{SO}^3 \cdot \text{H}_2^{200}$)			
t_a	$9^0.195$	$9^0.275$	$24^0.470$	$24^0.460$
t_b	$9^0.055$	$9^0.115$	$24^0.455$	$24^0.285$
$\frac{t_a + t_b}{2}$	$9^0.125$	$9^0.195$	$24^0.462$	$24^0.372$
t_c	$13^0.545$	$13^0.620$	$28^0.825$	$28^0.740$
δ	$4^0.420$	$4^0.425$	$4^0.363$	$4^0.368$
	$4^0.422$		$4^0.365$	

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt gleich, dass die Neutralisationswärme hier bei höherer Temperatur geringer wird. Der absolute Werth lässt sich folgenderweise berechnen: Die Zusammensetzung der Flüssigkeiten ist



Es ist demnach die letztgenannte Flüssigkeit, welche durch die Neutralisationswärme um δ^0 erwärmt wird. Nennen wir das Gewicht der entstandenen Lösung C, ihre spezifische Wärme γ , dann ist $C \cdot \gamma$ das calorimetrische Aequivalent der Lösung, d. h. dasjenige Gewicht Wasser, welches zu seiner Erwärmung dieselbe Wärmemenge erfordert, wie die Lösung. Die Erwärmung der Lösung um δ^0 entspricht demnach einer Wärmemenge von $C \cdot \gamma \cdot \delta$ Wärmeeinheiten. Das Gefäß, welches die Lösung enthält, wird aber auch erwärmt; sein calorimetrisches Aequivalent beträgt 8 Gramm, und da in jedem Versuch $\frac{1}{3}$ Molekül Natriumsulfat gebildet wird, wird die zur Erwärmung des Calorimeters verwendete Wärme $8 \cdot 8 \cdot \delta^0$ betragen.

Die ganze Wärmeentwicklung ist demnach:

$$R = (C \cdot \gamma + 64) \delta^0.$$

Das calorimetrische Aequivalent einer Lösung ist nach meinen oben besprochenen Versuchen gewöhnlich geringer, als das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Wassers, für die Lösung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 401 \text{H}_2\text{O}$ beträgt es $7218 - 32 = 7186$. Die Neutralisationswärme ist demnach $(7186 + 64) \delta^0$, oder

$$\begin{array}{l} \text{bei der Temperatur } 9^0.16 \quad R = 32059^c, \\ \text{ - - - - - } 24^0.42 \quad R, = 31646^c. \end{array}$$

Wenn die Temperatur um $15^0.26$ steigt, nimmt demnach die Neutralisationswärme des Natriumsulfats um 413^c ab, es ist demnach die Aenderung für jeden Grad

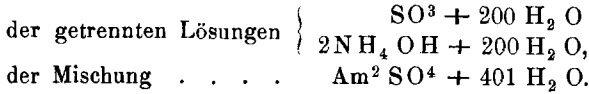
$$- \frac{413^c}{15.26} = - 27^c.1 = \varphi$$

b. Die Neutralisationswärme des Ammoniumsulfats.

	$(2 \text{Am} \text{H}_2^{100}, \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2^{200})$			
t_a	9 ⁰ .695	9 ⁰ .740	25.075	24.945
t_b	9 ⁰ .655	9 ⁰ .720	25.735	25.300
$\frac{t_a + t_b}{2}$	9 ⁰ .675	9 ⁰ .730	25.405	25.122
t_c	13 ⁰ .590	13 ⁰ .655	29.470	29.195
δ	3 ⁰ .915	3 ⁰ .925	4.065	4.073
	3 ⁰ .920		4 ⁰ .069.	

Das Ammoniumsulfat zeigt demnach ein entgegengesetztes Verhalten wie das Natriumsulfat, denn es steigt hier die Neutralisationswärme mit der Temperatur.

Die absolute Grösse der Wärmeentwicklung wird in derselben Weise wie oben berechnet. Es ist die Zusammensetzung



Das calorimetrische Aequivalent dieser Lösung ist $18.401 - 22 = 7196 = C. \gamma$.

Es ist demnach die totale Wärmeentwicklung
 $R = (C. \gamma + 64) \delta^0 = 7260. \delta^0$.

Die Neutralisationswärme des Ammoniumsulfats ist demnach
 bei $9^0.70$ $R = 28459^c$
 - $25^0.26$ $R_1 = 29541$;

für einen Temperaturunterschied von $15^0.56$ steigt demnach die Neutralisationswärme des Ammoniumsulfats um 1082^c , d. h. für jeden Grad

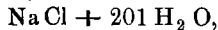
$$\varphi = \frac{1082}{15.56} = 69^c.$$

c. Die Neutralisationswärme des Chlornatriums.

	$(\overline{\text{Na}} \text{ H}_2^{100}, \text{HCl} \text{ H}_2^{100})$			
t_a	10 ⁰ .235	10 ⁰ .155	24 ⁰ .695	24 ⁰ .675
t_b	10 ⁰ .085	10 ⁰ .075	24 ⁰ .515	24 ⁰ .520
$\frac{t_a + t_b}{2}$	10 ⁰ .160	10 ⁰ .115	24 ⁰ .605	24 ⁰ .597
t_c	14 ⁰ .094	14 ⁰ .035	28 ⁰ .360	28 ⁰ .355
δ	3 ⁰ .934	3 ⁰ .920	3 ⁰ .755	3 ⁰ .758
	$\underbrace{\hspace{2cm}}_{3^0.927}$		$\underbrace{\hspace{2cm}}_{3^0.756}$	

Es wird demnach auch hier, wie bei dem Natriumsulfat, die Neutralisationswärme geringer bei steigender Temperatur.

Die resultirende Flüssigkeit hat die Zusammensetzung



und deren calorimetrisches Aequivalent ist $201.18 - 22 = 3596$; für das Calorimeter ist 4×8 Gramm zu berechnen, weil in jedem Versuche $\frac{1}{2}$ Molekül NaCl gebildet wird. Es ist demnach die Neutralisationswärme

$$\begin{array}{l} R = (3596 + 32) \delta \\ \text{bei } 10^0.14 \quad R = 14247^c \\ - 24^0.60 \quad R_1 = 13627. \end{array}$$

Die Aenderung der Neutralisationswärme für jeden Grad beträgt demnach

$$\varphi = - \frac{620}{14.46} = - 43^c.$$

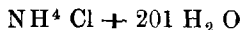
d. Die Neutralisationswärme des Chlorammoniums.

	$(\overline{\text{Am}}\dot{\text{H}}_2^{100}, \text{H Cl}\dot{\text{H}}_2^{100})$			
t_a	9 ^o .925	9 ^o .830	24 ^o .995	24 ^o .790
t_b	9 ^o .285	9 ^o .385	24 ^o .970	24 ^o .900
$\frac{t_a + t_b}{2}$	9 ^o .605	9 ^o .607	24 ^o .982	24 ^o .845
t_c	13 ^o .055	13 ^o .050	28 ^o .435	28 ^o .308
δ	3 ^o .450	3 ^o .443	3 ^o .453	3 ^o .463
	3 ^o .447		3 ^o .458	

Die absolute Neutralisationswärme wird wie oben

$$R = (C \cdot \gamma + 4.8) \delta.$$

Da die gebildete Flüssigkeit die Zusammensetzung



hat, und das calorimetrische Aequivalent dieser Lösung nach meiner citirten Abhandlung 3606 beträgt, erhalten wir als Neutralisationswärme des Chlorammoniums

$$\text{bei } 9^{\circ}.60 \quad R = 12540$$

$$- 24^{\circ}.91 \quad R_i = 12580,$$

oder eine Aenderung der Neutralisationswärme für jeden Grad

$$\varphi = \frac{40}{15.31} = 2^{\circ}.6.$$

3. Aus den besprochenen Versuchen resultirt demnach folgende Aenderung der Neutralisationswärme für jeden Grad, um welchen die Temperatur der reagirenden Flüssigkeiten steigt, indem

$$\varphi = \frac{d.R}{d.t},$$

$$\text{für } \text{Na}^2 \text{SO}^4 + 401 \text{H}_2 \text{O} \text{ ist } \varphi = - 27^{\circ}$$

$$- \text{Am}^2 \text{SO}^4 + 401 \text{H}_2 \text{O} \quad - \varphi = + 69$$

$$- \text{NaCl} + 201 \text{H}_2 \text{O} \quad - \varphi = - 43$$

$$- \text{AmCl} + 201 \text{H}_2 \text{O} \quad - \varphi = + 2.6.$$

Es ist demnach sowohl bezüglich der Grösse, als der Art der Aenderung ein bedeutender Unterschied; wir werden gleich sehen, dass die Verschiedenheit in genauer Uebereinstimmung mit der specifischen Wärme der angewandten und resultirenden Lösungen steht. Entwickeln wir aber erst den exacten Ausdruck für die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur.

4. Nennen wir das Gewicht der beiden Flüssigkeiten, die auf einander reagiren, A und B und die specifische Wärme dieser beiden

und der nach der Mischung resultirenden Lösung α, β, γ , dann ist das calorimetrische Aequivalent der drei Lösungen

$$\begin{aligned} A \cdot \alpha &= q_a \\ B \cdot \beta &= q_b \\ (A + B) \gamma &= q_c. \end{aligned}$$

Erinnern wir ferner, dass, wenn das calorimetrische Aequivalent einer Flüssigkeit q ist, dann die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Temperatur dieser Flüssigkeit von t auf T zu erhöhen, durch die Formel

$$\int_t^T q \, dt$$

bestimmt ist. Reagiren nun die beiden Lösungen bei der Temperatur t , dann behält die Mischung nach Abgabe der Neutralisationswärme R die Temperatur t . Um die gebildete Lösung auf die Temperatur T zu erhöhen, ist eine Wärmezufuhr nöthig, bestimmt durch die Formel

$$\int_t^T q_c \, dt.$$

Wenn aber die ursprünglichen Flüssigkeiten erst von t auf T erwärmt werden und dann bei dieser Temperatur auf einander reagiren, dann ist die Wärmezufuhr

$$\int_t^T (q_a + q_b) \, dt$$

und die Neutralisationswärme R_T , nach deren Entwicklung die Temperatur unverändert T wird.

Da die Körper bei Anfang und Ende der beiden Reactionen dieselben sind, so erhält man

$$- R_c + \int_t^T q_c \, dt = \int_t^T (q_a + q_b) \, dt - R_T$$

oder

$$R_T - R_c = \int_t^T (q_a + q_b - q_c) \, dt.$$

Diese sichere, oft für ähnliche Fälle entwickelte Formel der Wärmetheorie giebt die Differenz der Neutralisationswärme als abhängig von den calorimetrischen Aequivalenten, also auch von der specifischen Wärme der drei Lösungen, und wenn diese bekannt sind, lässt sich die Aenderung der Wärmeentwicklung berechnen.

Die specifische Wärme ändert sich freilich mit der Temperatur, und es wäre demnach zu einer genauen Berechnung nothwendig, diese Aenderung der specifischen Wärme zu kennen; aber für diesen Zweck, wo es sich nur um kleinere Grössen handelt, kann man ohne merk-

lichen Fehler die spezifische Wärme und demnach auch das calorimetrische Aequivalent als unabhängig von der Temperatur betrachten.

Die Formel wird dadurch bedeutend vereinfacht, nämlich

$$R_{\bar{T}} - R_t = (T - t) (q_a + q_b - q_c),$$

und wir erhalten demnach die Variation für jeden Grad durch die Formel

$$\varphi = \frac{R_T - R_t}{T - t} = q_a + q_b - q_c$$

bestimmt. Wir wollen nun die Werthe von φ nach dieser Formel berechnen, indem wir für q die von mir in meiner Abhandlung über die spezifische Wärme der Lösungen gefundenen Werthe benutzen. Wir erhalten alsdann für das Natriumsulfat:

$$\begin{array}{rcl} A = 2\text{NaOH} + 200 \text{H}_2\text{O} & . . & q_a = 3562 \\ B = \text{SO}^3 + 200 \text{H}_2\text{O} & . . & q_b = 3595 \\ & & \underline{q_a + q_b = 7157} \\ A + B = \text{Na}^2\text{SO}^4 + 401 \text{H}_2\text{O} & . . & q_c = 7186 \\ & & \underline{\varphi = -29.} \end{array}$$

Die Grösse q_c ist hier durch Interpolation bestimmt, weil sie nicht direkt bestimmt worden ist. Für die doppelte Concentration aller drei Lösungen resultirt $\varphi = -25$, wie ich es l. c. S. 376 dargestellt habe.

Für das Ammoniumsulfat sind die Werthe:

$$\begin{array}{rcl} A = 2\text{NH}^4.\text{OH} + 200 \text{H}_2\text{O} & . . & q_a = 3666 \\ B = \text{SO}^3 + 200 \text{H}_2\text{O} & . . & q_b = 3595 \\ & & \underline{q_a + q_b = 7261} \\ A + B = \text{Am}^2\text{SO}^4 + 401 \text{H}_2\text{O} & . . & q_c = 7196 \\ & & \underline{\varphi = q_a + q_b - q_c = +65.} \end{array}$$

Bei der doppelten Concentration der drei Lösungen wird die Grösse $\varphi = 68$, wie ich es l. c. gezeigt habe.

Für das Chlornatrium sind die Werthe die folgenden, wie ich schon l. c. mitgetheilt habe.

$$\begin{array}{rcl} A = \text{NaOH} + 100 \text{H}_2\text{O} & . . & q_a = 1781 \\ B = \text{HCl} + 100 \text{H}_2\text{O} & . . & q_b = 1770 \\ & & \underline{q_a + q_b = 3551} \\ A + B = \text{NaCl} + 201 \text{H}_2\text{O} & . . & q_c = 3596 \\ & & \underline{\varphi = -45.} \end{array}$$

Schliesslich haben wir für Ammoniumchlorid:

$$\begin{array}{rcl} A = \text{AmOH} + 100 \text{H}_2\text{O} & . . & q_a = 1833 \\ B = \text{HCl} + 100 \text{H}_2\text{O} & . . & q_b = 1770 \\ & & \underline{q_a + q_b = 3603} \\ A + B = \text{AmCl} + 201 \text{H}_2\text{O} & . . & q_c = 3606 \\ & & \underline{\varphi = -3.} \end{array}$$

5. Vergleichen wir nun die Aenderung der Neutralisationswärme, wie sie hier aus der spezifischen Wärme der Lösungen abgeleitet ist, mit den oben mitgetheilten Resultaten der direkten Neutralisationsversuche. Wenn R_t und R_T die Neutralisationswärme für die Temperaturen t und T bezeichnen, dann ist die Aenderung der Wärmetönung für jeden Grad, wie oben besprochen,

$$\varphi = \frac{R_T - R_t}{T - t},$$

und es wird

	φ bestimmt durch Neutralisation.	φ bestimmt aus der spezifischen Wärme.
$\text{Na}^2 \text{SO}^4 + 401 \text{H}_2 \text{O}$	- 27 ^c	- 29 ^c
$\text{Am}^2 \text{SO}^4 + 401 \text{H}_2 \text{O}$	+ 69	+ 65
$\text{Na Cl} + 201 \text{H}_2 \text{O}$	- 43	- 45
$\text{Am Cl} + 201 \text{H}_2 \text{O}$	+ 2.6	- 3

Die Uebereinstimmung in den Resultaten dieser beiden Versuchsergebnisse ist so gross, wie man es für derartige Bestimmungen erwarten darf. Es zeigt sich,

- 1) dass die Neutralisationswärme des Natriumsulfats und des Chlornatriums kleiner wird bei höherer Temperatur;
- 2) dass dagegen die Neutralisationswärme des Ammoniumsulfats grösser wird bei höherer Temperatur;
- 3) dass die Neutralisationswärme des Chlorammoniums fast unabhängig von der Temperatur ist, und
- 4) dass die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur nur von der Differenz zwischen dem calorimetrischen Aequivalent der ursprünglichen Lösungen und der durch die Neutralisation entstandenen Lösung, d. h. von $q_a + q_b - q_c$ abhängig ist.

Nimmt man an, dass die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Aenderung der Temperatur proportional sei, was zwischen nicht sehr weit von einander liegenden Temperaturen wohl ohne namhaften Fehler der Fall sein mag, dann kann man die Neutralisationswärme dieser vier Salze aus der Neutralisationswärme bei 0^0 durch die Formel

$$R_t = R_0 + \varphi t$$

ableiten. In der folgenden Tafel sind die Resultate zusammengestellt, indem die Neutralisationswärme und die Aenderung (φ) für gleiche Aequivalente berechnet ist, d. h. für $\text{Na}^2 \text{SO}^4$ und $\text{Na}^2 \text{Cl}^2$.

Zusammensetzung der resultirenden Lösung.	Neutralisationswärme bei der Temperatur t.
$\text{Na}^2 \text{SO}^4 + 401 \text{H}_2 \text{O}$	32306 ^c — 27 ^c . t
$\text{Am}^2 \text{SO}^4 + 401 \text{H}_2 \text{O}$	27790 + 69 . t
$\text{Na}^2 \text{Cl}^2 + 402 \text{H}_2 \text{O}$	29366 — 86 . t
$\text{Am}^2 \text{Cl}^2 + 402 \text{H}_2 \text{O}$	25030 + 5 . t

6. In den *compt. rend.* 77, 104 hat Hr. Favre einige Versuche publicirt, aus welchen hervorgeht, dass die Wärmetönung bei der Doppel-Zersetzung des Chlorbariums mit Sulfaten auf nassem Wege bei niederer Temperatur grösser ist, als bei höherer. Die Ursache dieses Phänomens ist eben die oben besprochene. Nennen wir die calorimetrischen Aequivalente der ursprünglichen Lösung q_a und q_b , diejenigen der resultirenden und des gebildeten Bariumsulfats q_c und q_d , dann ist die Aenderung der Wärmetönung mit der Temperatur, wie oben besprochen, approximativ

$$\varphi = \frac{R_T - R_t}{T - t} = q_a + q_b - q_c - q_d.$$

Hr. Favre findet für die Versuche mit Natrium- und Ammoniumsulfat eine Differenz von — 729 und — 553^c für etwa 11^o Temperaturunterschied oder für jeden Grad

$$\varphi = -66^{\circ} \text{ und } \varphi_t = -50^{\circ}.$$

Berechnet man aus meinen Untersuchungen über die spezifische Wärme der Lösungen diese Werthe, dann resultirt, indem man für die spezifische Wärme des Bariumsulfats die von Hrn. Regnault für Schwerspath bestimmte benutzt,

$$\varphi = -60^{\circ} \text{ und } \varphi_t = -74^{\circ}.$$

Wenn auch keine vollständige Uebereinstimmung stattfindet, ist doch hinlänglich deutlich, dass diese Aenderung ihre Erklärung in der oben besprochenen Entwicklung findet.

7. Die Wärmetönung bei der Lösung eines Körpers in Wasser muss demselben Einfluss der Temperatur unterworfen sein. Bezeichnen wir die Wärmetönung bei der Lösung mit L, das calorimetrische Aequivalent eines Moleküls des Körpers mit q und die Anzahl Moleküle Wasser, die für jedes Molekül des fraglichen Körpers zugegen sind. mit n, dann ist die Aenderung der Wärmetönung approximativ:

$$\varphi = \frac{L_T - L_t}{T - t} = 18 n + q - q_t,$$

indem q_t wie vorher das calorimetrische Aequivalent der Lösung bezeichnet. Es kann demnach die Wärmetönung bei höherer

Temperatur grösser oder geringer als bei niederer sein, je nachdem $(18n + q)$ grösser oder kleiner als q_c ist. Betrachten wir die verschiedenen Fälle etwas näher.

Die wasserfreien Salze lösen sich in Wasser entweder unter Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption. Es ist mir aber nicht bekannt, dass für irgend eins der bis jetzt untersuchten Salze das calorimetrische Aequivalent der Lösung grösser ist, als die Summe derjenigen des Wassers und des gelösten wasserfreien Salzes. Es ist für die wasserfreien Salze demnach φ positiv, oder in Worten:

Die Wärmetönung bei der Lösung wasserfreier Salze wächst mit der Temperatur. Wenn das Salz sich unter Wärmeabsorption in Wasser löst, wird demnach die Absorption geringer bei höherer Temperatur; ist dagegen die Lösung von einer Wärmeentwicklung begleitet, dann wird diese grösser bei höherer Temperatur.

Die vor Kurzem von Hrn. Winkelmann (Pogg. Ann. 149, S. 1.) publicirten Versuche bestätigen den ersten Fall; es sind Versuche mit wasserfreien Salzen, die sich unter Wärmeabsorption lösen.

Die wasserhaltigen Salze lösen sich ebenfalls in Wasser bald unter Absorption, bald unter Entwicklung von Wärme. Das calorimetrische Aequivalent der gebildeten Lösung kann aber bald kleiner, bald grösser als die Summe derjenigen der Componenten sein. Die Ursache ist diejenige, dass dem Wasser im krystallisirten Salze eine geringere spezifische Wärme entspricht, als wenn es als flüssiger Körper in die Lösung übergegangen ist.

Nehmen wir einen concreten Fall. Es wird einerseits wasserfreies Magnesiumsulfat in 100 Mol. Wasser gelöst, andererseits krystallisirtes Salz mit 7 Mol. Wasser in 93 Mol. Wasser gelöst, und es resultirt demnach in beiden Fällen dieselbe Lösung; es wird dann

$$\text{für das wasserfreie Salz } \varphi = 18.100 + q - q_c$$

$$\text{- - wasserhaltige Salz } \varphi_i = 18.93 + q_i - q_c$$

Nun ist nach Hrn. Pape's Untersuchungen (Pogg. Ann. 120, S. 381) das calorimetrische Aequivalent (das Produkt der spezifischen Wärme mit dem Molekulargewicht) für MgSO_4 oder $q = 27$, (dasjenige des $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ oder $q_i = 100$ und nach meinen citirten Untersuchungen das calorimetrische Aequivalent der Lösung $\text{MgSO}_4 + 100\text{H}_2\text{O}$ oder $q_c = 1761$, woraus dann resultirt

$$\varphi = 1800 + 27 - 1761 = 66$$

$$\varphi_i = 1674 + 100 - 1761 = 13.$$

Es nimmt demnach φ mit dem Wassergehalte des Salzes ab; aber in diesem Falle bleibt der Werth noch immer positiv. Da nun das erste Salz sich mit Wärmeentwicklung löst, wird diese bei höherer Temperatur um 66° für jeden Grad steigen; da ferner das

letztenannte Salz sich unter Wärmeabsorption löst, wird die Absorption bei höherer Temperatur um 13° pro Grad kleiner.

Der Werth von φ und φ_i ändert sich aber auch mit der Concentration der Lösung. Wenn anstatt 100 Mol. Wasser nur 50 oder 20 Mol. benutzt werden, wird $q_c = 874$ und 357 , und es resultirt dann

100 H ₂ O	50 H ₂ O	20 H ₂ O
$\varphi = 66$	53	30
$\varphi_i = 13$	0	-23

Die bei der Lösung des wasserhaltigen Salzes eintretende Wärmeabsorption wird demnach bei steigender Temperatur geringer, unverändert oder grösser, je nachdem 100, 50 oder 20 Mol. Wasser zugegen sind. Da nun sehr wenige wasserhaltige Salze und deren Lösungen bezüglich ihrer specifischen Wärme untersucht sind, ist es schwierig, mehrere Beispiele aufzustellen, in welchen φ negativ wird.

In der That hat aber Hr. Favre l. c. die Wärmetönung bei der Lösung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ bei $8^{\circ}.70$ gleich -9715° und bei $19^{\circ}.85$ gleich -9984° gefunden; es ist demnach

$$\varphi = \frac{L_T - L_t}{T - t} = - \frac{9984 - 9715}{19.85 - 8.70} = -15,$$

und wahrscheinlich wird dieses auch der Fall sein für andere Salze mit einem grossen Wassergehalt. Jedenfalls darf es zweifellos sein, dass:

wenn ein Salz mit verschiedenem Wassergehalt gelöst wird, die Aenderung der Wärmetönung beim Lösen des Salzes im Wasser bei steigender Temperatur desto geringer wird, je grösser der Wassergehalt des Salzes ist, so dass die Aenderung gar negativ werden kann.

8. Wenn andere feste Körper, Flüssigkeiten oder Gase in Wasser gelöst werden, ist die Wärmetönung in derselben Weise von der Temperatur abhängig; aber die Art der Aenderung bei steigender Temperatur ist bald positiv, bald negativ, je nachdem

$$q_a + q_b > \text{ oder } < q_c.$$

Der erste Fall gilt z. B. für das Schwefelsäurehydrat SO_4H_2 , dessen Molekularwärme, welche mit dem calorimetrischen Aequivalente identisch ist, 33 beträgt. Es wird

$$\text{für } (\text{SO}_4\text{H}_2, n\text{H}_2\text{O}) \quad q_a + q_b - q_c = \varphi,$$

$$\text{wenn } n = 1 \quad 18 + 33 - 51 = 0$$

$$n = 5 \quad 90 + 33 - 108 = 15$$

$$n = 50 \quad 900 + 33 - 914 = 19 \text{ u. s. w.}$$

oder in Worten: die Wärmeentwicklung beim Mischen von Schwefelsäurehydrat und Wasser steigt mit der Temperatur, und um so stärker, je grösser die Wassermenge ist.

Einen entgegengesetzten Fall zeigt die Weinsäure, ihre Molekularwärme ist nach Hrn. Kopp 43; das calorimetrische Aequivalent ihrer Lösungen ist in meiner citirten Abhandlung gegeben; es ist

$$\begin{aligned} \text{für } (\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6, n\text{H}^2\text{O}) \quad q_a + q_b - q_c &= \varphi, \\ \text{wenn } n = 10 \quad 180 + 43 - 246 &= -23 \\ n = 50 \quad 900 + 43 - 957 &= -14. \end{aligned}$$

Hier ist demnach die Aenderung der Wärmetönung negativ. Da nach Hrn. Berthelot (compt. rend. 77, S. 26) die Weinsäure sich mit Wärmeabsorption (-3450°) in Wasser löst, muss die Wärmeabsorption bei der Lösung der Weinsäure in Wasser mit der Temperatur wachsen.

Als Beispiele, in welchen gasförmige Körper reagiren, werde ich ebenfalls zwei mittheilen, nämlich die Absorption der Chlorwasserstoffsäure und des Ammoniakgases durch Wasser. Da die Molekularwärme für ClH nach Hrn. Regnault 6.7 und für NH^3 8.6 beträgt, erhalten wir mit Benutzung meiner Bestimmungen der specifischen Wärme dieser Lösungen

$$\begin{aligned} \text{für } (\text{HCl}, n\text{H}_2\text{O}) \quad q_a + q_b - q_c &= \varphi \\ \text{wenn } n = 10 \quad 180 + 7 - 162 &= 25 \\ n = 50 \quad 900 + 7 - 873 &= 34 \\ n = 100 \quad 1800 + 7 - 1770 &= 37, \end{aligned}$$

d. h. die Wärmeentwicklung bei der Absorption von Chlorwasserstoff durch Wasser steigt mit der Temperatur, weil φ hier positiv ist. Im Gegentheil haben wir

$$\begin{aligned} \text{für } (\text{NH}^3, n\text{H}^2\text{O}) \quad q_a + q_b - q_c &= \varphi, \\ \text{wenn } n = 30 \quad 540 + 9 - 555 &= -6 \\ n = 100 \quad 1800 + 9 - 1815 &= -6, \end{aligned}$$

da hier φ negativ ist, muss die Wärmeentwicklung bei der Absorption des Ammoniaks durch Wasser bei steigender Temperatur geringer werden.

9. Schliesslich noch ein paar Worte bezüglich der Mischungen von Alkohol und Wasser, deren specifische Wärme und übrige physikalische Eigenschaften von Hrn. Dupré und Page (Pogg. Ann. Ergb. V. 221) untersucht sind. Die Angaben dieser Verfasser beziehen sich alle auf die Gewichtseinheit von Mischungen bestimmten Procentgehalts. Für unseren Zweck müssen demnach alle diese Angaben auf 1 Mol. Alkohol berechnet werden. In der folgenden Tafel bezeichnet p den Procentgehalt einer Mischung, $P = \frac{46.100}{p}$ das Gewicht der Mischung, welches einem Mol. Alkohol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) entspricht,

s die specifische Wärme, q_c das calorimetrische Aequivalent der Mischung, d. h. $s \cdot P$, ferner

$$\varphi = q_a + q_b - q_c = P - 46 + 27.8 - sP,$$

indem 46 das Molekulargewicht des Alkohols, und $27.8 = q_b$ die Molekularwärme desselben ist.

p	P	s	q_c	φ
100	46.00	0.6043	27.80 ^c	0.0 ^c
90	51.11	0.6576	33.61	— 0.7
80	57.50	0.7169	41.22	— 1.9
60	76.67	0.8433	64.65	— 6.2
40	115.00	0.9680	113.3	— 14.5
30	153.33	1.0260	157.3	— 22.5
20	230.00	1.0436	240.0	— 28.2
10	460.00	1.0358	476.4	— 34.6

Ebenso wie oben ist φ der Ausdruck für die Aenderung, welche die Wärmeentwicklung beim Mischen von Alkohol und Wasser erleidet, wenn die Temperatur des Versuches um einen Grad erhöht wird. Wenn z. B. 1 Mol. Alkohol (46 Grm.) mit so viel Wasser gemischt wird, dass das Gewicht der Mischung 460 Grm. beträgt, wodurch ein 10procentiger Alkohol entsteht, dann wird die Wärmeentwicklung um 34.6^c geringer für jeden Grad, um welchen die Flüssigkeiten vor dem Mischen erwärmt worden.

Die Wärmeentwicklung bei etwa 17^o ist von Hrn. Dupré und Pape bestimmt für 5 Grm. der entstandenen Mischung; berechnen wir sie für das Molekül des Alkohols, so erhalten wir die Werthe der nächsten Tafel. Es ist p der Procentgehalt der Mischung, a die Wassermenge, welche einem Mol. Alkohol hinzugesetzt werden muss, um den Procentgehalt p zu geben, R die entsprechende Wärmeentwicklung.

Wärmeentwicklung beim Mischen von 1 Molekül Alkohol (46 Grm.) mit a Grm. Wasser.

p	a	R	$\frac{R}{a}$
90	5.11	78.7	15.4
80	11.50	143.5	12.4
60	30.67	418.0	13.6
40	69.00	1032	15.0
30	107.00	1471	13.7
20	184.00	2022	11.0
10	414.00	2455	6.0

Die Herren Verfasser machen auf eine eigenthümliche Relation aufmerksam zwischen der Wärme-Entwicklung (r) für 5 Gramm Mischung, der gefundenen spec. Wärme (s) und der berechneten mittleren spec. Wärme (s_1), indem approximativ

$$s = s_1 + \frac{r}{341.1}.$$

Berechnen wir diese Relation für das 1 Mol. Alkohol enthaltende Gewicht der Mischungen, indem

$$s_1 = \frac{a + 27.80}{a + 46} = \frac{q_a + q_b}{a + 46}$$

$$R = \frac{a + 46}{5} \cdot r,$$

dann resultirt die Relation

$$s = \frac{q_a + q_b}{a + 46} + \frac{5R}{(a + 46) \cdot 341.1}$$

$$s(a + 46) = q_c = q_a + q_b + \frac{R}{68.2}$$

oder

$$q_a + q_b - q_c = \varphi = -\frac{R}{68.2},$$

d. h. die Aenderung in der Wärmeentwicklung mit der Temperatur beim Mischen von Alkohol und Wasser ist proportional mit der beobachteten Wärmeentwicklung. Da nun die Aenderung negativ ist, müsste die Wärmetönung beim Mischen von Alkohol und Wasser bei einer die Temperatur der besprochenen Versuche um 68^o.2 übersteigenden Temperatur Null werden.

Die Zahl 68.2 drückt aber annähernd die Differenz zwischen dem Siedepunkte der Alkohol-Mischungen und der Temperatur, bei welcher die Wärmeentwicklung der respectiven Mischungen untersucht ist, aus, was zu dem Schluss führt, dass bei dem Siedepunkte der Alkoholmischung sich die Bestandtheile ohne Wärmetönung trennen. Nennen wir den Siedepunkt T , die Temperatur, bei welcher die Wärmeentwicklung bestimmt ist, t , dann sollte die Wärmetönung beim Siedepunkt approximativ

$$R_T = R_t + \varphi (T - t) \dots \dots (1)$$

sein. In der folgenden Tafel ist die Wärmetönung bei dem Siedepunkt nach dieser Formel berechnet. Gleichzeitig enthält die Tabelle die Werthe der Wärmetönung, wie sie nach der oben entwickelten Formel

$$R' = -68.2 \varphi \dots \dots (2)$$

ausfällt, verglichen mit den von Hrn. Dupré und Pape direkt bestimmten Werthen.

p	T	t	(T-t)	φ	$\varphi (T-t)$	R _t	R _T	R'	R _t - R'
90	78.6 ⁰	18.1 ⁰	59.9 ⁰	- 0.7	- 42	79	+ 37	48	+ 31
80	78.8	17.4	61.4	- 1.9	- 117	143	+ 26	130	+ 13
60	80.5	17.3	63.2	- 6.2	- 392	418	+ 26	422	- 4
40	82.5	17.4	65.1	- 14.5	- 943	1032	+ 89	986	+ 46
30	84.0	17.3	66.7	- 22.2	- 1481	1471	- 10	1514	- 43
20	86.5	16.1	70.4	- 28.2	- 1985	2022	+ 37	1918	- 104
10	91.0	17.3	73.7	- 34.6	- 2550	2455	- 95	2353	- 102

Die Spalte R_T enthält demnach die nach Formel (1) berechnete Wärmetönung, welche resultiren würde, wenn Alkohol und Wasser beim Siedepunkt der entstehenden Mischung gemischt würden. Die Zahlen sind sehr klein. Bedenkt man, dass die Formel jedenfalls approximativ ist, indem die spezifische Wärme mit der Temperatur wächst, und demnach φ stärker negativ wird, so kann man kaum daran zweifeln, dass die Wärmeentwicklung beim Siedepunkt fast verschwindet. Die Werthe R' sind nach der Formel (2) berechnet, welche sich aus der von HH. Dupré und Pape gegebenen Formel

$s = s_1 + \frac{r}{341}$ ableitet. Die letzte Spalte zeigt, dass die Abweichungen von den durch den Versuch gefundenen Zahlen nicht sehr gross, doch grösser als im ersten Falle sind.

Die Resultate der HH. Dupré und Pape bezüglich der Wärmeentwicklung der Alkoholmischungen sind ferner mit Ungenauigkeiten behaftet. Es geht dies deutlich aus den in der nächstvorhergehenden Tafel berechneten Quotienten $\frac{R}{a}$ hervor, d. h. die mittlere Wärmemenge, welche sie für 1 Mol. Alkohol beim Mischen mit a Gramm Wasser gefunden haben. Dieser Quotient muss, wenn die Versuche genau sind, regelmässig sich mit a ändern; dass dieses nicht der Fall ist, zeigt ein Blick auf die Tafel, und die Wirkung der Unregelmässigkeit zeigt sich auch in der letzten Tafel.

Die von Hrn. Schüller (Pogg. Ann. Ergb. V. 139) publicirten specifischen Wärmen der Alkoholmischungen scheinen eine etwas grössere Genauigkeit als die oben besprochenen zu besitzen, indem bei der Anwendung derselben alle Differenzen zwischen Formel und Versuch geringer werden und grössere Regelmässigkeiten zeigen. Ich darf aber die Sache nicht weiter verfolgen, da die Mittheilung schon ziemlich gross geworden ist. Soviel geht aber deutlich aus dem Entwickelten hervor,

dass beim Siedepunkt der Alkoholmischungen oder unweit desselben sich die Bestandtheile der Mischung ohne Wärmetönung trennen, und dass demnach auch

das Mischen von Alkohol und Wasser bei dem Siedepunkt der entstehenden Mischung ohne Wärmetönung geschieht.

Da der Siedepunkt sich mit dem Druck ändert, ist wohl das Zusammenfallen der besprochenen Temperatur mit dem normalen Siedepunkt ein zufälliges. Möglicherweise wird eine fernere Untersuchung zeigen, dass die beiden Flüssigkeiten, bei ihren respektiven Siedepunkten gemischt, eine Temperatur erlangen, welche der Siedepunkt der Mischung ist, aber es fehlen noch zur Entscheidung Versuche über die specifische Wärme dieser Flüssigkeiten bei höherer Temperatur.

Aus Allem, was ich hier entwickelt habe, resultirt, dass der Einfluss der Temperatur auf die chemischen Wärmetönungen, wenn der Process auf dem nassen Wege stattfindet, ein sehr bedeutender ist, und dass demnach alle Resultate thermochemischer Bestimmungen auf dem nassen Wege nur bei der Temperatur des speciellen Versuches Gültigkeit haben. Es ist demnach sehr wünschenswerth, dass alle Resultate mit den nöthigen Temperaturangaben begleitet werden.

Universitäts-Laboratorium in Kopenhagen, November 1873.

368. Hermann Vogel: Die Laterna magica als Unterrichtshilfsmittel in chemisch-physicalischen Vorlesungen.

(Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung vom 10. Novbr.)

Bereits vor zwei Jahren machte ich auf die Anwendung der Laterna magica in Vorlesungen aufmerksam, wie sie in Amerika schon seit längerer Zeit an allen grösseren Unterrichtsanstalten üblich ist. Das Instrument gestattet kleine Figuren, seien es Handzeichnungen oder Holzschnitte oder Photographien nach der Natur von 2 Zoll bis auf 4 oder 5 Fuss zu vergrössern, so dass man mit dessen Hülfe im Stande ist, fast jeden Holzschnitt, wie er sich in chemischen oder physicalischen Lehrbüchern findet, in eine quasi Wandtafel umzuwandeln, die vor einem ganzen Auditorium bequem gezeigt werden kann. Die Einrichtung des Instruments ist höchst einfach, es besteht 1) aus einer Beleuchtungsvorrichtung, die in grossen Apparaten der Art aus elektrischem oder Kalklicht besteht, in kleineren aus Petroleum, 2) aus einer sogenannten Beleuchtungslinse d. h. zwei stark gewölbten Plankonvexlinsen, die ihre gewölbten Seiten einander zukehren, und die nur die Aufgabe haben, das Licht der Lichtquelle auf den zu vergrössernden Gegenstand zu concentriren (denn je heller derselbe beleuchtet