

**136. Julius Thomsen: Bildungswärme des Ammoniaks, der Oxyde und Säuren des Stickstoffs und der Nitrate.**

(Eingegangen am 11. März 1880.)

Aus Hrn. Berthelot's Untersuchungen (Compt. rendus 89, 877) geht hervor, dass die Reaction von Chlor auf Ammoniak nicht in der Art verläuft, wie gewöhnlich angenommen, indem das entwickelte Volumen Stickgas nicht dem Gewichte des absorbirten Chlors entspricht. Da diese Reaction bis jetzt als Grundlage für die Bestimmung der Bildungswärme des Ammoniaks benutzt worden ist, wird der erhaltene Werth ungenau. Hr. Berthelot bestimmte deshalb die Verbrennungswärme des Ammoniaks und berechnete aus dieser die Bildungswärme desselben. Da der erhaltene Werth stark von dem früheren abweicht, hielt ich es für nothwendig, die Versuche zu wiederholen, um völlige Sicherheit über diesen Punkt zu erlangen. In den von mir durchgeführten Verbrennungsversuchen, deren Einzelheiten bald erscheinen werden, wurden im Ganzen 34.35 g Wasser durch Verbrennung von Ammoniak erzeugt; das verbrannte Volumen Ammoniak war demnach etwa 28 l. Aus meinen Versuchen folgt, dass die Verbrennungswärme für 1 Mol.  $\text{NH}_3$   $90650^\circ$  beträgt. Hr. Berthelot hatte den Werth  $91300^\circ$  gefunden, etwa 0.7 pCt. höher als ich. Da die Bildungswärme des Wassers nach meinen Messungen  $68360^\circ$  beträgt, wird die Bildungswärme des Ammoniaks

$$(\text{N}, \text{H}_3) = \frac{3}{2} \cdot 68360^\circ - 90650^\circ = 11890^\circ.$$

Für Ammoniak sind demnach folgende Werthe zu benutzen:

$$(\text{N}, \text{H}_3) = 11890^\circ$$

$$(\text{N H}_3, \text{Aq}) = 8440$$

$$(\text{N}, \text{H}_3, \text{Aq}) = 20330.$$

Da die Bildungswärme des Ammoniaks benutzt wird, wenn aus der Zersetzungswärme des Ammoniumnitrits die Bildungswärme des Stickoxyds berechnet werden soll, hat demnach eine Aenderung in der angenommenen Bildungswärme des Ammoniaks einen Einfluss auf die berechneten Werthe für die Wärmetönungen bei der Bildung der Stickstoffsauerstoffverbindungen.

Wenn der oben genannte Werth für die Bildungswärme des Ammoniaks als Grundlage für die Rechnung benutzt wird, erhält man folgende Werthe:

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
$(\text{N}_2, \text{O})$	- 18320	} Gasförmige Produkte.
$(\text{N}_2, \text{O}_2)$	- 43150	
$(\text{N}_2, \text{O}_4)$	- 4010	
$(\text{N}_2, \text{O}_3, \text{Aq})$	- 6820	} Wässrige Lösungen.
$(\text{N}_2, \text{O}_4, \text{Aq})$	+ 11500	
$(\text{N}_2, \text{O}_5, \text{Aq})$	+ 29820	

Die in meiner Mittheilung in diesen Berichten XII, 2064 gegebenen Tafeln 1 und 2 sind demnach durch die beiden folgenden zu ersetzen; dagegen hat die geänderte Bildungswärme des Ammoniaks keinen Einfluss auf die Zahlen der Tafel 3.

Tafel I. Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

	Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.	
Stickstoffoxydul	$(N_2, O)$	- 18320°	Produkt: $NH_4, NO_3$ .	
	$(N, NO)$	+ 3255		
	$(N_2O, 2H_2O)$	- 30260		
Stickoxyd	$(N, O)$	- 21575	Produkt: $2NO$ .	
	$(N_2O, O)$	- 24830		
Salpetrige Säure	$(N_2, O_3, Aq)$	- 6820	Aus Stickoxyd gebildet.	
	$(N_2O_2, O, Aq)$	- 36330		
	$(N, O_2, H, Aq)$	+ 30770	Aus Stickoxyd gebildet.	
	$(NO, O, H, Aq)$	+ 52345		
Stickstoffdioxid	$(N_2, 2H_2O)$	- 71770	Produkt: $NH_4, NO_2$ .	
	$(N, O_2)$	- 2005	Produkt dampfförmig.	
	$(NO, O)$	+ 19570	Aus Stickoxyd gebildet.	
Salpetersäure	$(NO_2, Aq)$	- 7755	Absorptionswärme.	
	$(N_2, O_3, Aq)$	+ 29820	Bildung von $N_2O_3$ in wässriger Lösung aus $N_2, N_2O, N_2O_2$ und $N_2O_4$ .	
	$(N_2O, O_4, Aq)$	+ 48140		
	$(N_2O_2, O_3, Aq)$	+ 72970		
	$(N_2O_4, O, Aq)$	+ 33830		
	Salpetersäure	$(N, O_3, H)$	+ 41510	Bildung des Hydrats $NO_3H$ aus $N, NO$ und $NO_2$ .
		$(NO, O_2, H)$	+ 63085	
		$(NO_2, O, H)$	+ 43515	
		$(N_2O_4, O, H_2O)$	+ 18670	Lösungswärme d. Hydrats.
		$(NO_3H, Aq)$	+ 7580	
		$(N, O_3, H, Aq)$	+ 49090	Bildung des Hydrats $NO_3H$ in wässriger Lösung aus $N, NO, NO_2$ und $NO_2, HAq$ .
	$(NO, O_2, H, Aq)$	+ 70665		
$(NO_2, O, H, Aq)$	+ 51095			
	$(NO_2, HAq, O)$	+ 18320		

Tafel II. Wasserfreie salpetersaure Salze.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(K, N, O <sub>3</sub> )	119480 <sup>c</sup>	Bildung wasserfreien Nitrats aus den Elementen.
(Na, N, O <sub>3</sub> )	111250	
(Li, N, O <sub>3</sub> )	111620	
(Tl, N, O <sub>3</sub> )	58150	
(Ag, N, O <sub>3</sub> )	28740	
(Ba, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )	225740	
(Sr, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )	219850	
(Ca, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )	203230	
(Pb, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )	105500	

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1880.

**137. J. M. Eder: Ueber die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kaliumferrooxalates und einige durch dasselbe hervorgerufene Reactionen <sup>1)</sup>.**

[Der k. Akad. zu Wien vorgelegt in der Sitzung am 15. Januar 1880.]

(Eingegangen am 11. März 1880.)

Das Ferrooxalat ist in trockenem wie in feuchtem Zustande sehr luftbeständig und hat eine sehr geringe reducirende Wirkung. Die Lösung des Ferrooxalates in Kaliumoxalat, sowie das feste Kaliumferrooxalat nimmt begierig Sauerstoff auf und geht in Kaliumferrioxalat über. Die reducirende Kraft einer Lösung des Kaliumferrooxalates ist trotz ihrer etwaigen, mehr oder weniger stark saueren Reaktion eine ausserordentliche; sie ist unvergleichlich grösser als die des Eisenvitriols oder eines anderen unorganischen Ferrosalzes und hierin dem Ferroformiat, -acetat, -lactat, -salicylat u. a. weit überlegen. Ihre Wirkung ist jener einer alkalischen Ferrohydrat-, oder ammoniakalischen Kupferchlorürlösung oder kalischen Pyrogalluslösung ähnlich.

Die durch das Kaliumferrooxalat bewirkten Reduktionen sind um so interessanter, als andere derartige weitgehende Desoxydationen meistens nur durch alkalische Lösungen bewirkt werden. Mit diesem Salze aber treten sie nicht nur bei schwach alkalischer und neutraler, sondern auch bei saurerer Reaktion ein <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe auch Dingl. polyt. Journ. 235, S. 376.

<sup>2)</sup> Sobald man zu der Lösung des Kaliumferrooxalates zu viel Säure hinzufügt, scheidet sich körniges Ferrooxalat als gelber Niederschlag aus, weil Kaliumbioxalat nur ein geringes Lösungsvermögen für Ferrooxalat besitzt.