

Formeln für die Zersetzungen lassen sich vorerst nicht aufstellen, und ich behalte mir zu diesem Zweck die Verfolgung jener interessanten Gährungsprocesse vor.

Asti, Oenologische Versuchsstation, im November 1880.

47. W. Müller-Erbach: Die Volumverhältnisse bei der Bildung und Umsetzung von Sauerstoffsalzen im Vergleich mit den dabei entwickelten Wärmemengen.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Nachdem ich in mehreren Abhandlungen¹⁾ Beweise dafür gebracht hatte, dass bei ähnlich constituirten starren Körpern derjenige die Bestandtheile fester gebunden hält, bei dessen Bildung die grössere Verdichtung stattfand und dass die chemischen Umsetzungen stets von einer Verringerung des Gesamtvolums der sich zersetzenden Stoffe begleitet sind, konnte ich diese Sätze unter bestimmten Einschränkungen auch an einer grösseren Zahl von Flüssigkeiten nachweisen. Die grösste Schwierigkeit verursachte in vielen Fällen die Bestimmung der relativen Grösse der chemischen Verwandtschaft und in Folge davon konnte oft eine bestimmte Entscheidung nicht getroffen werden. Aus den in den letzten Jahren zahlreich publicirten Versuchen über die bei den chemischen Verbindungen stattfindenden Wärmetönungen habe ich nun Material gesammelt, um die Volumveränderungen mit denselben zu vergleichen. Ein absolutes Mass für die Verwandtschaft können die freiwerdenden Wärmemengen zwar nicht abgeben²⁾, aber sie sind als erster Anhalt dafür von hervorragender Wichtigkeit. Es ist deshalb nachstehend zunächst die bei der Bildung einiger Sauerstoffsalze beobachtete Volumveränderung mit der gefundenen Bildungswärme zusammengestellt, und es ist kein Fall ausgeschlossen, für welchen die geeigneten Angaben gefunden wurden. Die Zahlen für die Bildungswärme sind dem *Essai de mécanique chimique* von Berthelot I, 389 entnommen und die Reihenfolge der Salze ist nach steigenden Werthen der Bildungswärmen bestimmt. Was als Mehrbetrag der Bildungswärme bei den verschiedenen Gruppierungen bezeichnet ist, ergibt sich einfach aus dem Unterschied in der Bildungswärme der Salze.

¹⁾ U. a. Pogg. Ann. 189, p. 299, 154, p. 206 u. Programm der Hauptschule in Bremen 1879.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1659.

Formel nach der ersten Gruppierung	Gesamtvolumen nach derselben	Formel nach der zweiten Gruppierung	Gesamtvolumen nach derselben	Mehrbetrag der Bildungswärme nach der zweiten Gruppierung
$\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_6 + \text{Pb}$	$78.2 + 18.1 = 96.3$	$\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{Ag}_2$	$75.2 + 20.6 = 95.8$	48.2
$\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{Ca}$	$75.2 + 25.3 = 100.5$	$\text{CaN}_2\text{O}_6 + \text{Pb}$	$\left\{ \begin{array}{l} 73.2 + 18.1 = 91.3 \\ 65.4 + 18.1 = 83.5 \end{array} \right.$	96.8
$\text{CaN}_2\text{O}_6 + \text{Sr}$	$\left\{ \begin{array}{l} 73.2 + 34.5 = 107.2 \\ 65.6 + 34.5 = 100.1 \end{array} \right.$	$\text{SrN}_2\text{O}_6 + \text{Ca}$	$\left\{ \begin{array}{l} 74.0 + 25.3 = 99.3 \\ 71.4 + 25.3 = 96.7 \end{array} \right.$	17.2
$\text{SrN}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 74.0 + 47.3 = 121.3 \\ 71.4 + 47.3 = 118.7 \end{array} \right.$	$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6 + \text{Sr}$	$76.2 + 34.5 = 110.7$	1.6
$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6 + \text{K}_2$	$76.2 + 90.5 = 166.7$	$\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2$	$97 + 47.3 = 144.3$	16.2
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}$	$57.8 + 7.1 = 64.9$	$\text{CuSO}_4 + \text{Ag}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 43.9 + 20.6 = 64.5 \\ 44.6 + 20.6 = 65.2 \end{array} \right.$	17.8
$\text{CuSO}_4 + \text{Zn}$	$\left\{ \begin{array}{l} 44.6 + 9.4 = 54.0 \\ 43.9 + 9.4 = 53.3 \end{array} \right.$	$\text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$	$47.4 + 7.1 = 54.5$	30.8
$\text{ZnSO}_4 + \text{Mg}$	$47.4 + 13.8 = 61.2$	$\text{MgSO}_4 + \text{Zn}$	$45.5 + 9.4 = 54.9$	66.8
$\text{MgSO}_4 + \text{Pb}$	$45.5 + 18.1 = 63.6$	$\text{PbSO}_4 + \text{Mg}$	$48.1 + 13.8 = 61.9$	-87.2
$\text{PbSO}_4 + \text{Ca}$	$48.1 + 25.3 = 73.4$	$\text{CaSO}_4 + \text{Pb}$	$\left\{ \begin{array}{l} 48.0 + 13.8 = 61.8 \\ 45.9 + 13.8 = 59.7 \end{array} \right.$	106
$\text{CaSO}_4 + \text{Sr}$	$\left\{ \begin{array}{l} 48.0 + 34.5 = 82.5 \\ 45.9 + 34.5 = 80.4 \end{array} \right.$	$\text{SrSO}_4 + \text{Ca}$	$46.7 + 25.3 = 72.0$	9.4
$\text{SrSO}_4 + \text{Na}_2$	$46.7 + 47.3 = 94.0$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Sr}$	$53.6 + 34.5 = 88.1$	-3
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2$	$53.6 + 90.5 = 144.1$	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2$	$65.4 + 47.3 = 112.7$	15.8

Formel nach der ersten Gruppierung	Gesamtvolumen nach derselben	Formel nach der zweiten Gruppierung	Gesamtvolumen nach derselben	Mehrbetrag der Bildungswärme nach der zweiten Gruppierung
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + \text{Zn}$	$45.2 + 9.4 = 54.6$	$\text{ZnCO}_3 + \text{Ag}_2$	$28.0 + 20.6 = 48.6$	73.8
$\text{ZnCO}_3 + \text{Mg}$	$28.0 + 13.8 = 41.8$	$\text{MgCO}_3 + \text{Zn}$	$27.6 + 9.4 = 37.0$	73.2
$\text{MgCO}_3 + \text{Ca}$	$27.6 + 25.3 = 52.9$	$\text{CaCO}_3 + \text{Mg}$	$\left\{ \begin{array}{l} 37.0 + 13.8 = 50.8 \\ 34.5 + 13.8 = 48.3 \end{array} \right.$	1.8
$\text{CaCO}_3 + \text{Sr}$	$37.0 + 34.5 = 71.5$	$\text{SrCO}_3 + \text{Ca}$	$41.0 + 25.3 = 66.3$	9.6
$\text{SrCO}_3 + \text{Na}_2$	$41.0 + 47.3 = 88.3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sr}$	$\left\{ \begin{array}{l} 42.4 + 34.5 = 76.9 \\ 46.1 + 34.5 = 80.6 \end{array} \right.$	9.2
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 42.4 + 90.5 = 132.9 \\ 46.1 + 90.5 = 136.6 \end{array} \right.$	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 61.0 + 47.3 = 108.3 \\ 62.0 + 47.3 = 109.3 \end{array} \right.$	16.2

Die Reihe der salpetersauren Salze enthält 6 Glieder, aber trotz der beträchtlichen und durch Doppelangaben hervorgehobenen Abweichungen der nach verschiedenen Autoren berechneten Volume kommt kein einziger Fall vor, in dem nicht mit der Volumverminderung zugleich eine Wärmeentwicklung beobachtet wäre. Denkt man sich den Complex N_2O_6 vom Silber bis zum Kalium mit allen angegebenen Metallen in der bezeichneten Folge verbunden, so verursacht jede neue Verbindung ein neues Austreten von Wärme. 15 Fälle verschiedener Combination sind möglich und keiner derselben weicht von der genannten Regel ab.

Die in Wasser leichter löslichen schwefelsauren Salze zeigen ebenfalls keine Abweichung, wenn man von den innerhalb der namentlich für die Volume bedeutenden Versuchsfehler liegenden absieht, das schwerer lösliche Strontiumsalz dagegen weicht ein wenig, das noch schwerer lösliche Bleisalz bedeutend ab. Dem gegenüber ist zu beachten, dass für beide Salze die Bildungswärmen in einer von den für die übrigen angewandten verschiedenen Weise bestimmt sind. Für das Strontiumsalz ist die Verdünnung bei den Versuchen von J. Thomsen eine beträchtlich grössere gewesen und beim Bleisalz addirt sich sogar zu der Neutralisationswärme ein Theil der Präcipitationswärme. Diese Fälle sind deshalb nach der Grösse der Bildungswärme nicht ohne Weiteres entschieden. Die 9 schwefelsauren Salze lassen im Ganzen 36 verschiedenartige Combinationen zu, von denselben bleiben demnach 3: Blei gegen Magnesium und Zink sowie Strontium gegen Natrium unentschieden, alle übrigen zeigen die grössere Wärmeentwicklung da, wo das Volum der Gesamtmasse ein geringeres ist.

Die kohlen-sauren Salze zeigen eine Ausnahme für Strontium und Natrium, also ebenfalls beim Vergleich einer schwer löslichen mit einer leicht löslichen Verbindung, deren Neutralisationswärmen verschiedenartig bestimmt sind. Bei den übrigen 20 Combinationen der siebengliedrigen Gruppe ist für das kleinere Volum jedesmal die grössere Bildungswärme gefunden.

Von den sich gegenseitig zersetzenden Verbindungen, deren Volumverminderung durch den chemischen Prozess früher von mir nachgewiesen wurde¹⁾, ist für einen Theil nach vorliegenden Angaben die Bildungswärme vor und nach der Umsetzung zu berechnen und es liessen sich daher auch hier die beiden Grössen Kontraktion und Wärmeentwicklung vergleichen. Die Wärmemengen sind, wie vor-

¹⁾ Pogg. Ann. 154, 204.

Nnummer der Um- setzung	Volume vorher A	Volume nachher B	Diffe- renz A—B	Bildungswärmen vorher C	Bildungswärmen nachher D	Diffe- renz D—C
1	46.7 + 61 = 107.7	41 + 65.4 = 106.4	1.3	329.4 + 277.8 = 607.2	278.8 + 342.2 = 621.0	13.8
2	24.2 + 42.8 = 67	40 + 18.1 = 58.1	8.9	50.3 + 45.7 = 96	116.5 = 116.5	20.5
3	52.2 + 72.6 = 124.8	38.3 + 79.8 = 118.1	6.7	94.6 + 150.9 = 245.5	105.6 + > 150.9 = 256.5	> 11
4	12.4 + 42.8 = 55.2	40 + 7.1 = 47.1	8.1	37.2 + 45.7 = 82.9	116.5 = 116.5	33.6
5	30.95 + 128.4 = 159.3	120 + 14.1 = 134.1	25.2	191 + 137.1 = 328.1	349.5 = 349.5	21.4
6	57 + 128.4 = 185.4	120 + 43.2 = 163.2	22.2	39.6 + 137.1 = 176.7	349.5 = 349.5	172.8
7	49.3 + 52.2 = 101.5	38.3 + 50.6 = 88.9	12.6	100.4 + 94.6 = 195	105.6 + 89.3 = 194.9	-0.1
8	53.7 + 52.2 = 105.9	38.3 + 53.5 = 91.8	14.1	85.4 + 94.6 = 180	105.6 + 128.4 = 234	54

her, nach 1000 Wärmeeinheiten gemessen. Die in Betracht kommenden Umsetzungen sind die folgenden:

- 1) $\text{SrSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{SrCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$, nach H. Rose;
- 2) $\text{PbO} + \text{KCy} = \text{KCyO} + \text{Pb}$, nach Liebig;
- 3) $\text{KClO}_3 + 3\text{PbO} = \text{KCl} + 3\text{PbO}_2$, nach Göbel, Liebig und Wöhler;
- 4) $\text{CuO} + \text{KCy} = \text{KCyO} + \text{Cu}$, nach Liebig;
- 5) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{KCy} = 3\text{KCyO} + \text{Fe}_2$, nach Fresenius;
- 6) $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{KCy} = 3\text{KCyO} + \text{Bi}_2$, nach H. Rose;
- 7) $\text{KBr} + \text{KClO}_3 = \text{KCl} + \text{KBrO}_3$, nach Henry;
- 8) $\text{KJ} + \text{KClO}_3 = \text{KCl} + \text{KJO}_3$, nach Henry;

Die dazu gehörigen Volume und Wärmemengen sind vorstehend auf Seite 221 verzeichnet.

Die geringe Abweichung bei Nummer 7 liegt innerhalb der Versuchsfehler, es würde sich hier ein merkliches Plus ergeben, wenn nicht der Regel entgegen, dass Brom in seinem Verhalten und speciell auch nach den Verbindungswärmen sich zwischen Chlor und Jod stellt, für das bromsaure Kali eine Bildungswärme gefunden wäre, die unter der des chlorsauren und jodsauren Salzes steht. Man muss nach den vorliegenden Angaben den Fall als unentschieden ansehen. In allen anderen Fällen zeigt sich mit Bestimmtheit, dass die von den genannten Beobachtern festgestellten Umsetzungen sich nach dem Princip der grössten Wärmeentbindung vollziehen, es zeigt sich aber ebenso bestimmt, dass sie regelmässig von einer Kontraktion der Gesamtmasse begleitet sind. Dieser Satz wird von 75 der im Ganzen vorgelegten 80 Beispiele ohne weiteres bestätigt, während 5 Beispiele ihn unentschieden lassen, und so erfährt die auf anderem Wege früher ermittelte Beziehung zwischen Kontraktion und chemischer Verwandtschaft durch die Wärmeverhältnisse eine so vollständige Bestätigung, wie sie nur erwartet werden konnte. Wenn man daher die freiwerdende Wärme allgemein als ein Kennzeichen des chemischen Aktes hinstellen will, so erscheint dazu für feste Körper die Volumverringeringung jedenfalls gleich berechtigt.

Für einige andere Gruppen von chemischen Verbindungen beabsichtige ich demnächst den gleichen Nachweis zu liefern.

Bremen, im Januar 1881.