VI. *Ueber die bei Bildung von Chlor-, Brom- und Jodmetallen entwickelte Wärme;*
von Thomas Andrews.

Prof. der Chemie an der Royal Belfast Institution.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den *Transact. of the Royal Irish Acad. Vol. XIX.*)

1) **Z**ufolge der in einer früheren Abhandlung ¹⁾ angefangenen Untersuchung beabsichtige ich in der gegenwärtigen, die verwickelten Wärme-Erscheinungen in Betracht zu ziehen, die bei Aenderungen im Aggregatzustand der sich verbindenden Körper auftreten. Aus solchen Untersuchungen allgemeine Schlüsse zu ziehen, ist ungemein schwierig, da die durch das Thermometer gemessene Temperatur-Aenderung allemal die Resultante von mehr als einer Ursache ist, von denen jede gesondert werden muß, ehe sich die aus der chemischen Verbindung entspringende Wärme bestimmen läßt. Ich habe mich bemüht in den untersuchten Fällen so viele Data als möglich zur Lösung dieser interessanten Probleme zu liefern.

2) Um die während einer chemischen Verbindung entwickelte Wärme mit Genauigkeit messen zu können, ist es nöthig, daß die Reaction sehr rasch vollzogen werde; und der Versuch wird auch sehr erleichtert, wenn die Action mit einfachem Contact ohne Anwendung äußerer Wärme beginnt. Diese Bedingungen erfüllt man vollständig, wenn Chlor, Brom oder Jod mit Zink oder Eisen in Berührung gesetzt werden und Wasser zugegen ist. Zum Gelingen des Versuchs ist die letztere Bedingung unumgänglich, da diese elementaren Körper bei gewöhnlicher Temperatur und im trocknen Zustande keine

1) Annaleq, Bd. LIV S. 208.

Wirkung auf einander ausüben ¹⁾). Das relative Verhältniß des Wassers ist auch ein Gegenstand von Wichtigkeit. Es muß in hinreichender Menge da seyn, um die entstehende Verbindung mit Leichtigkeit zu lösen, darf aber diese Menge nicht sehr überschreiten. Bei den folgenden Versuchen wandte ich gewöhnlich etwa 2,4 Gr. Wasser für jede in die Verbindung eingehenden 0,42 Gr. Chlor, 0,9 Gr. Brom und 1,5 Gr. Jod an. Trifft man diese Vorsicht und rührt die Mischung hurtig um, so wird die Reaction innerhalb weniger Secunden vollendet seyn.

3) Da unser Zweck ist, die bei der Verbindung wasserfreier Körper entwickelte Wärme zu bestimmen, und wir in Wirklichkeit nur das Resultat der Verbindung im Zustande wässriger Lösung erhalten, so ist zu-

- 1.) Die allgemein in den chemischen Werken gegebene Beschreibung von der raschen Weise, in welcher Zink, Kupfer, Antimon etc. bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Chlorgas verbinden, ist nur richtig, wenn das Gas im feuchten Zustande ist. Chlorgas, sorgfältig getrocknet, hat bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre durchaus keine Einwirkung auf Zink- oder Eisenfeilicht, oder auf das aus seinem Oxyd mittelst Wasserstoffgas reducirte Kupfer, obgleich, wie wohl bekannt, die Einwirkung höchst energisch ist, sobald Feuchtigkeit anwesend ist. Dagegen verbindet sich das trockne Gas augenblicklich mit Arsenik, Antimon und Phosphor. Dieser auffallende Unterschied scheint davon herzuführen, daß die mit den ersteren Körpern gebildeten Verbindungen bei gewöhnlichen Temperaturen starr und sehr fix sind, während die mit Antimon und Arsenik flüssig und flüchtig sind. Auch das Phosphorchlorid ist sehr flüchtig. Ist jedoch die chemische Verwandtschaft sehr intensiv, so findet eine Verbindung statt, wenn auch das entstehende Product ganz fix und solid ist. So entzündet sich Kalium in trockenem Chlorgase; allein das gebildete Chlorid hemmt die Wirkung, bevor die gesammte Masse mit dem Metall in Verbindung getreten ist. Die Fluidität des Metalls übt ebenfalls einen wichtigen Einfluß auf das Zustandekommen der Verbindung aus, wie beim Quecksilber, welches sich langsam mit Chlor verbindet. Die vorstehenden Bemerkungen gelten auch von dem Verhalten des trocknen Broms, wenn es mit Metallen zusammengebracht wird.

vörderst offenbar nothwendig, eine Berichtigung wegen der aus dem Act der Lösung herstammenden Wärme anzubringen. Der Betrag dieser Berichtigung ist leicht aufzufinden, wenn man bestimmt, wie viel Wärme bei Lösung eines entsprechenden Gewichts der trocknen Verbindung in der normalen Proportion Wasser entwickelt wird. Wenn die gemischten Körper sich nicht in mehr als einem Verhältniß mit einander verbinden, so bleibt bloß noch zu bestimmen, wie viel Wärme bei den im Laufe der Verbindung eintretenden Aenderungen des Aggregatzustandes entwickelt oder absorbiert wird. Unglücklicherweise vermögen wir nicht durch directe Versuche den Betrag dieser wichtigen Berichtigung aufzufinden.

4) Setzen wir nun:

A = Wärme, entwickelt während der Reaction von Chlor, Zink (im Ueberschuß) und Wasser.

B = Wärme, entwickelt bei der Lösung von $ZnCl$ in einer gleichen Proportion Wasser.

X = Wärme, entwickelt oder verschluckt während des Ueberganges der Bestandtheile von $ZnCl$ aus dem Aggregatzustande, in welchem sie sich befinden, des Chlors als Gas und des Zinks als Metall, in den Zustand, in welchem sie im trocknen Chlorzink vorhanden sind.

x = Wärme, entspringend aus der Vereinigung von Zink und Chlor.

Dann haben wir folgende allgemeine Gleichung:

$$x = A - B \pm X,$$

und bezeichnen wir die entsprechenden Werthe für Brom mit A' , B' , X' , x' und für Jod mit A'' , B'' , X'' , x'' , so haben wir:

$$x' = A' - B' \pm X'$$

$$x'' = A'' - B'' \pm X''.$$

5) Die Klasse derjenigen Metalle, die mit Chlor, Brom und Jod mehr als eine Verbindung bilden, ist sehr zahlreich; allein keins derselben bietet solche Leichtig-

keit für die Untersuchung als das Eisen, auf welches ich demnach im vorliegenden Aufsatz meine Aufmerksamkeit beschränken werde. Gewöhnlich wird in chemischen Werken angegeben, daß wenn Chlor, Brom oder Jod auf einen Ueberschuß von in Wasser schwebendem Eisenfeilicht einwirkt, eine Lösung von Chlorür, Bromür oder Jodür des Eisens gebildet werde. Diese Angabe giebt aber eine sehr unvollkommene Idee von der Reihe der successiven Phänomene, die wirklich stattfinden. In der That braucht man nur sorgfältig den Gang des Versuchs zu beachten, um zu finden, daß zuerst eine Sesqui-Verbindung ($\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$, $\text{Fe}_2 \text{Br}_3$, $\text{Fe}_2 \text{J}_3$) gebildet wird, welche späterhin, bei Verbindung mit einem neuen Atom Eisen, in die Proto-Verbindung ($\text{Fe}_2 \text{Cl}_3 + \text{Fe}$ etc.) übergeführt wird. Um dies zu erweisen, braucht man nur die Flüssigkeit zu filtriren, ehe die Reaction beendet ist; man erhält dann eine rothe Lösung, die alle Eigenschaften einer Lösung eines Sesqui-Eisensalzes besitzt, und nach Abdampfung eine rothe zerfließliche Masse liefert. Der Versuch mag mit Chlor, Brom oder Jod angestellt werden: das Resultat ist dasselbe. Eine elegante Erläuterung einer ähnlichen Reihe von Veränderungen liefert die Wirkung des Chlorgases auf metallisches Zinn. Schüttelt man einen Ueberschuß von Zinnfeilicht mit etwas Wasser in einem mit Chlorgas gefüllten Glasgefäß, bis die Farbe des Gases kaum verschwunden ist, und filtrirt dann sogleich, so wird die durchgehende Flüssigkeit, bei Eintröpfelung in eine Lösung von Quecksilberchlorid, nur eine schwache Opalescenz hervorbringen. Führt man aber mit dem Schütteln nur einige Secunden nach dem Verschwinden des Chlorgases fort, so erzeugt die filtrirte Flüssigkeit in derselben Lösung einen dichten geronnenen Niederschlag.

6) Aus diesen Beobachtungen folgt, daß die ursprüngliche Verbindungsstufe, welche die Theilchen des Chlors, Broms und Jods mit dem Eisen bilden, die durch

die Formeln Fe_2Cl_3 , Fe_2Br_3 , Fe_2J_3 bezeichnete ist, und daß die sogenannten Proto-Verbindungen in Wahrheit secundäre Verbindungen sind, gebildet durch Vereinigung der Sesqui-Verbindungen mit einem hinzutretenden Atom Eisen ($\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{Fe}$ etc.). Dieser Schluß wird ferner durch die wohl bekannte Thatsache bestätigt, daß wenn diese Substanzen sich bei höheren Temperaturen verbinden, immer die rothen oder Sesqui-Verbindungen gebildet werden ¹⁾.

7) Setzen wir nun:

C = Wärme, entwickelt bei der Reaction von Chlor, Eisen (im Ueberschuß) und Wasser.

D = Wärme, entwickelt bei Lösung von Fe_2Cl_3 in einem ähnlichen Verhältniß Wasser.

E = Wärme, entwickelt bei der Verbindung des gelösten Fe_2Cl_3 mit Fe.

Y = Wärme, entwickelt oder absorbirt während der Aenderung des Aggregatzustandes der Bestandtheile von Fe_2Cl_3 .

γ = Wärme, entspringend aus der Vereinigung von Fe_2 mit Cl_3 .

Bezeichnen wir auch, wie zuvor, die entsprechenden Werthe für das Brom mit C' , D' , E' , Y' , γ' und für das Jod mit C'' , D'' , E'' , Y'' , γ'' , so werden die Werthe von γ , γ' , γ'' durch folgende Gleichungen gegeben seyn:

$$\begin{aligned}\gamma &= C - D - E \pm Y \\ \gamma' &= C' - D' - E' \pm Y' \\ \gamma'' &= C'' - D'' - E'' \pm Y''.\end{aligned}$$

8)

1) Wenn die Ansicht, welche FeCl als primäre Verbindungsstufen betrachtet, vorgezogen wird, so ist die Annahme nöthig, daß successiv drei Veränderungen eintreten, erstlich die Bildung der Verbindung $\text{Fe}_2 + \text{Cl}_2$, zweitens die Verwandlung derselben in Fe_2Cl_3 durch Aufnahme von Cl , und drittens die Rückführung der letzteren in Fe_3Cl_3 durch ihre Vereinigung mit Fe.

8) Nachdem ich somit die allgemeinen Formeln für die Verbindungswärme aufgestellt habe, will ich die Versuche beschreiben, durch welche die Werthe von *A*, *B*, *C* etc. bestimmt wurden.

9) Der zu diesen Versuchen angewandte Apparat bestand aus verschiedenen Theilen. Die Verbindung wurde bewerkstelligt in einem Gefäße aus dünnem Glase von der in Fig. 7 Taf. II abgebildeten Gestalt. Wenn Chlor der Gegenstand des Versuches war, so füllte man dieß Gefäß mit dem Gase im feuchten Zustand, und brachte alsdann zwei sehr zarte Glaskügelchen, wie die Fig. 10 Taf. II, vorsichtig hinein. Eins dieser Kügelchen enthielt einen großen Ueberschuß des Metalls im Zustande zarten Feilichts; das andere ein Gewicht Wasser, das nahe in den zuvor beschriebenen Verhältnissen genommen war. Andererseits, wenn mit Brom und Jod experimentirt wurde, brachte man Metall und Wasser in das Gefäß selbst, während das sorgfältig abgewogene Brom oder Jod in einem der Kügelchen enthalten war. In allen Fällen wurde das Gefäß durch einen guten Kork verschlossen und dieser durch Kitt luftdicht gemacht. In dem Kork wurde ein kleiner Bügel von Eisendraht befestigt, um das Glasgefäß im Innern des Apparats in der gehörigen Lage zu halten. So vorbereitet, wurde das Gefäß einige Zeit in Wasser von der geeigneten Temperatur herumgeführt und dann in das leichte Kupfergefäß, Taf. II Fig. 8, gestellt, welches letztere man sogleich mit Wasser füllte und durch Aufschraubung seines Deckels verschloß. Oben und unten hatte dieß Kupfergefäß Bügel von Kupferdraht, mittelst welcher es, ohne es mit der Hand zu berühren, aufgehängt werden konnte in der Mitte eines cylindrischen Gefäßes von Zinn, Fig. 9 Taf. II, das oben und unten einen Deckel hatte. Die ganze Vorrichtung wird man durch einen Blick auf Fig. 11 Taf. II leicht verstehen. In den Deckeln des Zinncylinders und des Kupfergefäßes befinden

sich entsprechende Oeffnungen, durch welche die Kugel eines empfindlichen Thermometers in das im letzteren Gefäße enthaltene Wasser gesteckt werden konnte. Nach Herausziehen des Thermometers konnte die Oeffnung des Kupfergefäßes innerhalb zwei oder drei Secunden verschlossen werden, ohne dieß Gefäß selbst zu berühren. Mittelst dieser Vorrichtung wurde das Kupfergefäß mit seinem Inhalt in der Mitte eines Zinncylinders, aber ihn nicht berührend, in einer festen Stellung aufgehängt, während zugleich die Temperatur des Wassers jederzeit beobachtet werden konnte, ohne es aus seiner Stellung zu bringen. Ein großes cylindrisches Gefäß, das um seine kürzere Axe drehbar war, vervollständigte den ganzen Apparat. Man sieht ihn in Fig. 12 Taf. II.

10) Bei Anstellung einer Beobachtung wurde das Kupfergefäß in den Cylinder gehängt, die Oeffnung in seinem Deckel verschlossen, der Apparat in eine horizontale Lage gebracht und dann vorsichtig bewegt (damit nicht die Glaskügelchen zerbrächen), bis das Kupfergefäß mit seinem Inhalt durch und durch eine vollkommen gleichförmige Temperatur angenommen hatte. Nachdem dieß erfolgt war, wurde der Cylinder wieder in die in Fig. 11 Taf. II abgebildete Stellung gebracht, die Temperatur des Wassers sorgfältig aufgezeichnet und der Kork wieder aufgesteckt. Nun wurde er, damit die Glaskügelchen in demselben zerbrächen, plötzlich geschüttelt und sogleich darauf in das Innere des großen Cylinders, Fig. 12 Taf. II gebracht, wo das Ganze 5 bis 6 Minuten lang, von der Zeit der Temperatur-Beobachtung an, in rasche Rotation versetzt wurde. Dann ward er herausgenommen und die Temperatur des Wassers abermals beobachtet. Beim Brom und Jod blieb nun zur Vervollständigung des Versuchs nichts weiter zu thun als das Wasser in dem Kupfergefäß zu wägen; allein beim Chlor war das ursprüngliche Volum des Gases zu bestimmen. Zu dem Ende wurde das Glasgefäß in einen

Wassertrog gesetzt und der Kork abgezogen. Aus der Menge des eindringenden Wassers liefs sich das Volum des Chlors leicht bestimmen. Es ist wohl überflüssig hinzuzufügen, dafs jedesmal das ganze Volum des Chlors in die Verbindung eintrat, und dafs der kleine Rückstand aus atmosphärischer Luft bestand, die unvermeidlich mit den Kügelchen hineingekommen war.

11) Die Genauigkeit der Versuche dieser Art hängt grosentheils davon ab, wie viel Wärme im Laufe des Versuchs von dem Apparat gewonnen oder verloren wird. In einem, von andern Wärmequellen entfernt aufgestellten Gefäfse werden die Gewinne und Verluste an Wärme offenbar einander gleich seyn für gleiche Unterschiede der Temperatur über und unter der der umgebenden Luft. Allein in dem oben beschriebenen Apparat ist wegen Nähe des Beobachters und wegen der Nothwendigkeit, den Zinncylinder beim Einsetzen in die Rotationsmaschine und Herausnehmen aus ihr anzufassen, dieser mittlere Punkt nicht mehr die Temperatur der Luft, sondern $1^{\circ},4$ höher. Directe Versuche zeigten auch, dafs das Wasser seinen höchsten Punkt nahe in $45''$ nach dem Zeitpunkt des Zerbrechens der Glaskügelchen erreicht hatte, und gewöhnlich verflossen $15''$ von der Beobachtung der ersten Temperatur bis zu letzterem Moment. Wir können demnach annehmen, dafs das Wasser während $4',5$ auf seinem Maximum und während $15''$ auf seinem Minimum ist. Nennen wir e den Ueberschufs der Endtemperatur über die der Luft, e' den Unterschied zwischen der ursprünglichen Temperatur und dieser, so wie R und R' die Berichtigungen wegen Abkühlung und Erwärmung des Apparats während respective der Perioden $4',5$ und $15''$, so haben wir:

$$R = +(e - 1^{\circ},4) \times 0,049$$

$$R' = -(e + 1^{\circ},4) \times 0,003 + 0^{\circ},03.$$

12) Die constante Gröfse $0^{\circ},03$ ist der Berichtigung hinzugefügt, als ein Ueberschlag für die Erwärmung, wel-

che der Apparat beim Zerbrechen der Kgelchen durch die Hand erlitt. Die Temperatur des Wassers ward gemeiniglich so abgepaßt, da der mittlere Punkt zwischen der anfnglichen und der Endtemperatur einen halben bis ganzen Grad ber der der Luft lag, die gesammte Berichtigung folglich allemal sehr klein war.

13) Der auf Wasser reducirte Werth der verschiedenen Theile des Apparats wurde mit mglichster Genauigkeit bestimmt. Die spezifische Wrme des Kupfers und Messings des Kupfergefes wurde zu 0,095 angenommen, der des Glases des Glasgefes und der Kgelchen durch einen sorgfltigen Versuch zu 0,140. Leder, Kork und Kitt wurden nahe gleichwerthig 1,1 Gran Wasser gefunden, und die spezifische Wrme der Lsung ward auch bei jedem Versuch bestimmt.

14) Bei Beschreibung der Versuche sind folgende Abkrzungen gebraucht: *Bar* = Barometerstand; *Luftt.* = Lufttemperatur; *Ta* = Anfangstemperatur des Wassers im Kupfergef; *Te* = Endtemperatur desselben; *T.A* = Temperaturanwuchs berichtigt wegen Erwrmung und Abkhlung nach den zuvor gegebenen Formeln; *Aq* = Gewicht des Wassers im Kupfergef; *W* = Gewicht des der Lsung der gebildeten Verbindung quivalenten Wassers. Die wird gefunden durch Multiplication des absoluten Gewichts der Lsung mit ihrer spezifischen Wrme, die auch gegeben ist; *G* = Gewicht des den Gefen und andern zu jedem Versuche angewandten starren Substanzen quivalenten Wassers.

15) Die Temperaturen sind in Graden der Fahrenheit'schen Skale gegeben, die Barometerstnde in englischen Zollen, die Volume des Chlors in Kubikcentimetern, und die Gewichte des Wassers u. s. w. in Grammen; das Volum des Chlorgases erfordert eine Correction sowohl fr die Feuchtigkeit als fr Temperatur und Druck; ich habe angenommen, da 100 Kubikcentimeter trocknen Gases bei 32 und unter 29,92 Druck 0,317 Gramm wiegen.

Zinkverbindungen.

16) Zink und Chlor, $\text{Zn} + \text{Cl} + \text{Aq.}$

Bar	29°,47	29°,07	29°,97
Luftt	50°,70	48°,50	50°,80
Ta	47°,97	45°,22	49°,08
Te	55°,20	52°,18	54°,14
T. A.	7°,34	7°,03	5°,12
Aq	136,6 Gm.	143,0 Gm.	143,6 Gm.
W (spec. Wärme 0,76)	2,4	2,4	1,7
G	21,3	21,3	21,3
Cl	141°,4	141°,0	100°,4
Verbindungswärme	2802°	2820°	2811°

Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor als Einheit 2811°

Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit 3086°.

Die erste Zahl giebt die Zahl von Graden an, um welche ein dem Chlor an Gewicht gleiche Menge Wasser durch die bei der Verbindung entwickelte Wärme erwärmt werden würde; und die zweite Zahl entspricht der Zahl von Graden für eine dem Zink an Gewicht gleiche Menge Wasser.

17) Zink und Brom, $\text{Zn} + \text{Br} + \text{Aq.}$

Luftt	63°,40	64°,10	68°,3
Ta	61°,30	62°,07	66°,12
Te	66°,94	66°,91	71°,12
T. A.	5°,70	4°,87	5°,03
Aq	152,8 Gm.	155,0 Gm.	158,4 Gm.
W (spec. Wärme 0,62)	2,3	2,0	2,1
G	19,4	19,4	19,4
Br	0,936	0,806	0,847
Verbindungswärme	1063°	1066°	1068°

Mittlere Wärme, bezogen auf Brom als Einheit 1066°

Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit 2586°.

18) Zink und Jod, $\text{Zn} + \text{J} + \text{Aq.}$

Luftt	64°,0	63°,80	38°,4
Ta	61°,08	60°,50	36°,74
Te	66°,72	67°,67	42°,42
T. A.	5°,66	7°,24	5°,77

Aq	159,5 Gm.	161,5 Gm.	129,1 Gm.
W (spec. Wärme 0,56)	3,8	4,9	3,2
G	19,7	19,8	21,6
J	2,372	3,084	2,000
Verbindungswärme	436°,7	436°,2	444°,0
Mittlere Wärme, bezogen auf Jod als Einheit	439°		
Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit	1720°.		

19) Um in den vorstehenden Fällen die aus dem Lösen der Verbindung entspringende Wärme zu ermitteln, wurden Portionen von jeder, sorgfältig getrocknet, in die dünnen Glaskugeln gebracht und das Gewicht derselben sorgfältig bestimmt, während das normale Verhältniß Wasser zum Lösen derselben in das Glasgefäß gebracht ward.

20) Zinkchlorid und Wasser, $\text{ZnCl} + \text{Aq.}$

Luftt	36°,90	37°,20
Ta	35°,71	36°,05
Te	39°,00	38°,72
T. A	3°,29	2°,63
Aq	131,4 Gm.	129,9 Gm.
W (spec. Wärme 0,76)	10,6	8,4
G	21,7	21,7
ZnCl	3,516	2,750
Verbindungswärme	292°	292°
Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor als Einheit	292°	
Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit	320°	

21) Zinkbromid und Wasser, $\text{ZnBr} + \text{Aq.}$

Luftt	54°,00	55°,50
Ta	53°,86	55°,35
Te	56°,36	57°,41
T. A	2°,51	2°,06
Aq	153,9 Gm.	154,9 Gm.
W (spec. Wärme 0,62)	9,1	7,7
G	19,4	19,4
ZnBr	5,077	4,310
Verbindungswärme	127°	122°

Mittlere Wärme, bezogen auf Brom als Einheit $124^{\circ},5$

Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit 302° .

22) Zinkjodid und Wasser, $\text{ZnJ} + \text{Aq}$.

Luftt	$58^{\circ},60$	$59^{\circ},10$	$38^{\circ},4$
Ta	$58^{\circ},02$	$59^{\circ},12$	$37^{\circ},58$
Te	$59^{\circ},07$	$60^{\circ},21$	$40^{\circ},12$
T. A	$1^{\circ},02$	$1^{\circ},06$	$2^{\circ},52$
Aq	159,1 Gm.	159,6 Gm.	125,6
W (spc. Wärme 0,56)	4,8	5,0	10,7
G	19,1	19,6	21,6
ZnJ	3,52	3,92	8,42
Verbindungswärme	$66^{\circ},5$	$62^{\circ},6$	$59^{\circ},3$
Mittlere Wärme, bezogen auf Jod als Einheit	$62^{\circ},8$		
Mittlere Wärme, bezogen auf Zink als Einheit	246°		

Eisenverbindungen.

23) Eisen und Chlor, $\text{Fe}_2 + \text{Cl}_3 + \text{Aq} + \text{Fe}$.

Bar	$30^{\circ},07$	$29^{\circ},97$	$29^{\circ},08$
Luftt	$50^{\circ},50$	$50^{\circ},50$	$48^{\circ},00$
Ta	$47^{\circ},47$	$47^{\circ},67$	$45^{\circ},78$
Te	$53^{\circ},78$	$54^{\circ},08$	$51^{\circ},93$
T. A	$6^{\circ},36$	$6^{\circ},47$	$6^{\circ},23$
Aq	133,8 Gm.	143,9 Gm.	143,9 Gm.
W (spc. Wärme 0,74)	2,2	2,4	2,4
G	21,1	21,3	21,4
Cl	$131^{\circ},7$	$141^{\circ},5$	$141^{\circ},5$
Verbindungswärme	2503°	2534°	2505°
Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor als Einheit	2514°		
Mittlere Wärme, bezogen auf Fe_2 als Einheit	4921°		

24) Es ist wohl zu beachten, daß die genommene Einheit hier nicht, wie beim Zink, das Ganze des gelösten Eisens ist, sondern nur zwei Drittel davon, weil das übrigbleibende Drittel, wie schon erinnert, nicht direct mit dem Chlor in Verbindung tritt.

25) Eisen und Brom, $\text{Fe}_2 + \text{Br}_3 + \text{Aq} + \text{Fe}$.

Luftt	$64^{\circ},10$	$49^{\circ},00$
Ta	$61^{\circ},81$	$47^{\circ},52$

Te	66°,89	53°,55
T. A	5°,10	6°,14
Aq	155,3 Gm.	147°,4 Gm.
W (spec. Wärme 0,60)	2,4	2,7
G	19,4	19,4
Br	0,994	1,145
Verbindungswärme	909°	909°
Mittlere Wärme, bezogen auf Brom als Einheit	909°	
Mittlere Wärme, bezogen auf Fe ₂ als Einheit	3933°	

26) Eisen und Jod, Fe₂ + J₃ + Aq + Fe.

Luftt	63°,40	63°,20	38°,10
Ta	61°,04	50°,30	36°,32
Te	65°,99	65°,83	41°,44
T. A	4°,97	5°,55	5°,17
Aq	157,7 Gm.	162,1 Gm.	126,1 Gm.
W (spc. Wärme 0,54)	4,2	4,8	3,6 Gm.
G	19,6	19,5	21,6
J	2,752	3,151	2,360
Verbindungswärme	327°,8	328°,3	331°,5

Mittlere Wärme, bezogen auf Jod als Einheit 329°,2

Mittlere Wärme, bezogen auf Fe₂ als Einheit 2299°.

27) Der Zweck, der in den drei folgenden Tafeln auseinandergesetzten Versuche war, die Wärme zu bestimmen, welche sich entwickelt, wenn Lösungen des Sesquichlorids, Sesquibromids und Sesquijodids von Eisen durch Schütteln mit einem Ueberschuß von Eisen in Lösungen von Proto-Verbindungen verwandelt werden. Das Sesquichlorid des Eisens, erhalten durch Wirkung des trocknen Chlorgases auf erhitztes Eisen, war in dem Glasgefäß in einer, wie gewöhnlich, abgepaßten Menge Wasser gelöst und ein Ueberschuß von Eisen war in eins der kleinen Kügelchen gebracht. Um mir bestimmte Mengen vom Sesquibromid und Sesquijodid des Eisens zu verschaffen, war ich genöthigt eine andere Methode zu Hülfe zu nehmen, da ich es unmöglich fand, diese Verbindungen im trocknen Zustande zu erhalten. Zuerst versuchte ich, einen Ueberschuß von Brom oder

Jod zu Lösungen der Proto-Verbindungen von bekannter Stärke hinzuzufügen; allein als ich den Ueberschuß durch Erwärmung vertreiben wollte, fand ich es, selbst beim Eisensesquibromid, schwierig, die Zersetzung der Sesqui-Verbindung zu verhüten, wenn die Lösung concentrirt war. Endlich ward der Zweck sehr vollständig und leicht erreicht dadurch, daß ich gewogene Mengen von Brom oder Jod zu Lösungen des Protobromids oder Protojodids setzte, die mehr als das Doppelte der hinzugefügten Menge an Brom und Jod enthielten. Daß von den Proto-Lösungen mehr angewandt wurde als das Brom oder Jod in den Zustand der Sesqui-Verbindungen zu verwandeln vermochte, hatte den Zweck, die Möglichkeit der Anwesenheit von freiem Brom oder Jod zu verhindern; und da die Resultate dieselben waren, der Ueberschuß der Proto-Lösung mochte größer oder kleiner seyn, so störte dies offenbar den Erfolg des Versuchs durchaus nicht. Bei Reduction der Resultate haben wir demnach zu erinnern, daß die gebildete Sesqui-Verbindung das Dreifache der hinzugesetzten und in den Tafeln mit $\text{Br} \times 3$ und $\text{J} \times 3$ bezeichneten Menge von Brom und Jod enthielt.

28) Eisen-Sesquichlorid und Eisen, $\text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ Aq} + \text{Fe}$.

Luftt	61°,80	62°,50	43°,00
Ta	61°,85	61°,35	41°,21
Te	63°,34	64°,29	45°,15
T. A	1°,46	2°,92	4°,25
Aq	132,8 Gm.	144,3 Gm.	151,4 Gm.
W (spec. Wärme 0,73)	3,0	6,8	10,4
G	21,8	21,4	19,9
$\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$	0,856	1,895	2,900
Verbindungswärme	406°	402°	402°
Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor im Cl_3 als Einheit			402°,5
Mittlere Wärme, bezogen auf Eisen im Fe_2 als Einheit			788°.

29) Eisensesquibromid und Eisen, Fe_2Br_3 Aq + Fe.

Luftt	44°,40	46°,70	47°,20
Ta	44°,46	46°,23	45°,77
Te	46°,68	49°,02	50°,84
T. A	2°,23	2°,81	5°,14
Aq	152,6 Gm.	152,4 Gm.	152,1 Gm.
W (spc. Wärme 0,60)	6,3	7,3	12,9
G	19,6	19,6	19,6
Br×3	2,163	2,739	5,199
Verbindungswärme	184°,0	183°,9	182°,5
Mittlere Wärme, bezogen auf Brom im Br_3 als Einheit			183°,5
Mittlere Wärme, bezogen auf Eisen im Fe_3 als Einheit			794°

30) Eisensesquijodid und Eisen, Fe_2J_3 Aq + Fe.

Luftt	47°,40	47°,00	51°,10
Ta	46°,41	46°,87	50°,15
Te	49°,22	49°,24	54°,66
T. A	2°,80	2°,38	4°,58
Aq	151,2 Gm.	150,5 Gm.	146,8 Gm.
W (spc. Wärme 0,54)	9,1	6,8	17,7
G	20,0	19,9	19,8
J×3	4,497	3,741	7,596
Verbindungswärme	112°,3	112°,8	111°,1
Mittlere Wärme, bezogen auf Jod im J_3 als Einheit			112°,1
Mittl. Wärme, bezogen auf Eisen im Fe_2 als Einheit			783°.

31) Zur Vervollständigung dieses Theils der Untersuchung bleibt nur noch übrig die Wärme zu bestimmen, welche bei Lösung des Sesquichlorids, Sesquibromids und Sesquijodids von Eisen im Wasser entwickelt wird. Diefs gelang mir nur beim Sesquichlorid, da, wie schon erwähnt, alle meine Versuche zur Erhaltung der beiden anderen Verbindungen im wasserfreien Zustande mißglückten. Selbst eine concentrirte Lösung des Eisensesquibromids läßt beim Abdampfen Brom entweichen. Wird die Abdampfung bis zur Trockenheit fortgesetzt,

und die trockne Masse genau bis zum Schmelzpunkt erhitzt, so bleibt eine rothe Substanz zurück, bestehend aus einem Atom Protobromid und einem Atom Sesquibromid (Fe_4Br_3). Als eine Annäherung für die Wärme, welche beim Lösen dieser Verbindung entwickelt werden würde, kann man indefs annehmen, dafs sie zu der beim Lösen des Eisensesquichlorids entwickelten Wärme in derselben Beziehung stehe, welche, wie schon nachgewiesen, bei den analogen Zinkverbindungen stattfindet (20, 21, 22).

32) Eisensesquichlorid und Wasser, $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{Aq.}$

Luftt	60°,5	41°,4
Ta	60°,2	41°,02
Te	61°,93	42°,10
T. A	1°,68	1°,04
Aq	132,8 Gm.	120,4 Gm.
W	2,7	1,6
G	21,7	19,3
Fe_2Cl_3	0,856	0,504
Verbindungswärme	466°	441°
Mittlere Wärme, bezogen auf Chlor im Cl_3		
als Einheit		453°
Mittlere Wärme, bezogen auf Eisen im Fe_2		
als Einheit		887°.

33) Aus dem eben angegebenen Grundsatzte können wir, als eine rohe Annäherung, schliessen, dafs die bei Lösung des Eisensesquibromids entwickelte Wärme (bezogen auf Eisen als Einheit) seyn würde 837°, und die bei Lösung des Sesquijodids entbundene 682°.

34) Substituiren wir nun die durch vorstehende Versuche erhaltenen Zahlenwerthe für die bekannten Gröfsen in den zuvor gegebenen Gleichungen, so erhalten wir:

$$x = 3086^\circ - 320^\circ \pm X \quad (16 ; 20)$$

$$x' = 2586^\circ - 302^\circ \pm X' \quad (17 ; 21)$$

$$x'' = 1720^\circ - 246^\circ \pm X'' \quad (18 ; 22)$$

$$\gamma = 4921^{\circ} - 887^{\circ} - 788^{\circ} \pm Y \quad (23 ; 32 ; 28)$$

$$\gamma' = 3933^{\circ} - 837^{\circ} - 794^{\circ} \pm Y' \quad (25 ; 33 ; 29)$$

$$\gamma'' = 2299^{\circ} - 682^{\circ} - 783^{\circ} \pm Y'' \quad (26 ; 33 ; 30).$$

Aus diesen Gleichungen folgern wir:

$$x \text{ oder } \text{Zn} + \text{Cl} = 2766^{\circ} \pm X$$

$$x' \text{ oder } \text{Zn} + \text{Br} = 2284^{\circ} \pm X'$$

$$x'' \text{ oder } \text{Zn} + \text{J} = 1474^{\circ} \pm X''$$

$$\gamma \text{ oder } \text{Fe}_2 + \text{Cl}_3 = 3246^{\circ} \pm Y$$

$$\gamma' \text{ oder } \text{Fe}_2 + \text{Br}_3 = 2302^{\circ} \pm Y'$$

$$\gamma'' \text{ oder } \text{Fe}_2 + \text{J}^3 = 834^{\circ} \pm Y''.$$

35) Man muß sich erinnern, daß jeder der Buchstaben X , X' etc. zwei unbekannte Größen bezeichnet: erstlich, die Temperaturänderung aus der Aenderung des Aggregatzustandes der Metalltheilchen bei dem Uebergange aus ihrem gewöhnlichen Zustand in den, in welchem sie im trocknen Salz vorhanden sind; und zweitens die Temperaturänderung aus der ähnlichen Aenderung des Aggregatzustandes des elektro-negativen Elements. Der wirkliche Werth dieser Größen kann nicht durch directe Versuche bestimmt werden; allein es ist wahrscheinlich, daß für die Combinationen desselben Metalls die Unterschiede zwischen X , X' , X'' und zwischen Y , Y' , Y'' hauptsächlich aus der Aenderung des Aggregatzustandes nicht des metallischen, sondern des elektro-negativen Elements entspringen. Da nun die Wärme, welche aus der Verdichtung des Chlors vom Gaszustande zu dem, was vielleicht starrer Salzzustand (*saline solide state*) genannt werden kann, hervorgeht, weit größer ist als die, welche aus dem Uebergange des flüssigen Broms oder starren Jods in denselben Zustand entspringt, so würde es ein Gegenstand von großem Interesse seyn, die Wärme zu bestimmen, welche beim Uebergange dieser Körper aus einem physikalischen Zustand in den andern entwickelt oder verschluckt wird; sie würde uns befähigen, die Verbindungswärme eines

jeden Körpers in einem und demselben physischen Zustand zu vergleichen. Bis jetzt habe ich dieß nur bei der Solidification des Broms versucht, und als das Resultat eines sehr unvollkommenen Versuchs kann ich angeben, daß die Wärme, welche beim Uebergange dieser Substanz aus dem flüssigen in den starren Zustand entwickelt wird, hinreichend ist, ein gleiches Gewicht Wasser um 24° zu erwärmen. Der Betrag dieser Wärme ist offenbar zu gering, um die in den Unterschieden von x' und x'' , von y' und y'' beobachteten Unterschiede zu erklären. Es folgt daraus, daß Brom und Jod, in demselben physischen Zustand, sehr ungleiche Wärmemengen bei ihrer Verbindung mit Metallen entwickeln.

36) Aus dem Vergleich der Zahlen, welche in vorstehenden Versuchen (28, 29, 30) für die Wärme hergeleitet ist, welche entwickelt wird, wenn die Eisenssesqui-Verbindungen durch Aufnahme der Hälfte ihres Eisengehalts in die entsprechenden Proto-Verbindungen verwandelt werden, geht der sehr interessante allgemeine Satz hervor, daß, bezogen auf das eintretende Eisen als Einheit, die entwickelte Wärme bei allen diesen Verbindungen dieselbe ist. In der That haben wir:

Die kleinen Unterschiede dieser Zahlen liegen gänzlich innerhalb der Gränzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler, und lassen keinen Zweifel an der Richtigkeit des aufgestellten Satzes übrig.

37) Ich hoffe künftig Gelegenheit zu haben, eine bereits angefangene ausgedehntere Reihe von Versuchen über die Wärme zu beschreiben, die bei Verbindung anderer Elemente mit Chlor, Brom und Jod entwickelt wird; bis zu jener Gelegenheit werde ich jede fernere allgemeine Bemerkung über die vorstehenden Resultate

versparen. Mittlerweile lassen diese sich folgendergestalt recapituliren:

1) Die bei Verbindung einer gegebenen Menge Zink mit Chlorgas entwickelte Wärme ist hinreichend ein gleiches Gewicht Wasser, um 2766° in seiner Temperatur zu erhöhen, während die bei Verbindung desselben Metalls mit Brom und Jod entwickelte Wärme jenes respective um 2284° und 1474° erwärmen würde.

2) Die Wärme, entwickelt bei der Verbindung des Eisens mit Chlor, Brom und Jod (die immer unter der Form Fe_2Cl_3 , Fe_2Br_3 , Fe_2J_3 stattfindet) reicht hin ein gleiches Gewicht Wasser um respective 3246° , 2302° und 834° zu erwärmen.

3) Wenn Lösungen des Sesquichlorids, Sesquibromids und Sesquijodids durch Aufnahme von Eisen in Proto-Verbindungen verwandelt werden, so wird bei allen, für eine gleiche Menge Eisen, eine gleiche Menge Wärme entwickelt.

VII. Ueber die bewegende Kraft der Wärme; von E. Clapeyron.

Ingenieur des Mines.

(Aus dem *Journ. de l'école polytechnique*, T. XIV (1834) p. 170.

Dieser bisher nur von Wenigen (unter andern von Suérman; *Annales*, Bd. XXXI S. 491) beachtete Aufsatz schien seiner Wichtigkeit wegen noch jetzt ein volles Recht zur Aufnahme zu haben.)

I.

Es giebt wenige, der Beachtung der Mathematiker und Physiker würdigere Aufgaben als die, welche sich auf die Constitution der Gase und Dämpfe beziehen; die Rolle, welche sie in der Natur spielen, und der Nutzen, den sie der Industrie gewähren, erklären das Daseyn der vielen und wichtigen Arbeiten, deren Gegenstand sie waren; allein diese schwierige Aufgabe ist bei weitem noch