

## II. Ueber die Temperaturveränderungen beim Austausch von Basen: von Thomas Andrews.

Professor der Chemie an der Royal Institution zu Belfast.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den *Phil. Transact. f.* 1844, *pt. I*,  
p. 21.)

In einer der K. Irischen Academie vor beinahe drei Jahren gemachten Mittheilung <sup>1)</sup> beschrieb ich eine Reihe von Versuchen über die bei der Wechselwirkung von Säuren und Basen entwickelte Wärme, aus welchen ich die allgemeine Folgerung zog, daß, bei Entfernung des Einflusses aller fremdartigen Umstände, die Wärme nicht von dem sauren Bestandtheil einer Verbindung, sondern von dem basischen bedingt werde. Nahe um dieselbe Zeit veröffentlichte Hr. Hefs eine wichtige Abhandlung über die Thermochemie, in welcher er zu einem gegen-  
theiligen Ergebniss gelangte, das er indess, da es aus einer sehr beschränkten Zahl von Versuchen abgeleitet war, nur als ein wahrscheinlich allgemeines hinstellte, dessen Richtigkeit erst durch fernere Untersuchungen ermittelt werden könnte. Der von Hrn. Hefs aufgestellte Satz ist: daß verschiedene Basen bei Verbindung mit derselben Säure eine gleiche Wärmemenge entwickeln <sup>2)</sup>.

Beim gegenwärtigen Zustand unserer chemischen Kenntnisse können wir nicht wagen, dießs Problem durch directe Versuche mit wasserfreien Säuren und Basen zu lösen, selbst wenn wir die nicht mehr allgemein von den Chemikern zugelassene Hypothese annehmen, daß die näheren Bestandtheile neutraler Salze die gewöhnlichen Säuren und Basen seyen. Versuche mit concentrirten Säuren sind nicht geeignet einfache Resultate zu liefern,

1) S. *Annalen*, Bd. 59, S. 428, und Bd. 54, S. 208.

2) *Poggendorff's Annalen*, Bd. 52, S. 107.

da die bloße Verdünnung mit Wasser bei einigen Säuren eine starke Wärmeentwicklung bewirkt, bei andern dagegen keine oder eine sehr geringe. Aus diesem Grunde ist bei Neutralisation einer alkalischen Lösung durch Salpetersäure die entwickelte Wärmemenge, je nach dem Konzentrationsgrade der Säure, sehr verschieden, während dieser bei Anwendung von Weinsäure wenig oder keinen Einfluß hat. Bei fernerer Vergleichung finden wir, daß während zwischen den Temperaturen, die man mit verschiedenen Säuren in concentrirtem Zustande erhält, keine einfache Beziehung da ist, sich eine sehr starke Annäherung zur Gleichheit in der Wärmeentwicklung zeigt, wenn eine selbe Base durch irgend eine verdünnte Säure gesättigt wird.

Bei manchen scheinbar einfachen Reactionen ist es schwierig, alle stattfindenden Verbindungen und Zersetzungen mit Sicherheit zu ermitteln, und deshalb hält es auch schwer unsere thermischen Resultate demgemäß auszulegen. Selbst die bei Verbindung von wasserfreier Säure und Basis entstehende Wärme herzuleiten aus der, welche bei Vermischung von Lösungen derselben entwickelt wird, ist eine Aufgabe von großer Schwierigkeit, indem sie die vorherige Bestimmung vieler Data erfordert, welche sich nur in wenigen Fällen alle durch's Experiment entdecken lassen. Vor der Vermischung sind die Flüssigkeiten in der That Lösungen von Säure und Alkali im Hydratzustande, und da bei Bildung dieser Hydrate und im Allgemeinen auch bei deren nachheriger Lösung große Wärmemengen entwickelt werden, so findet eine gleiche Wärmeverschluckung statt, wenn diese Verbindungen zerstört werden. Dasselbe erfolgt überdies bei Lösung der entstandenen Verbindung. Nachdem alle diese Berichtigungen gemacht worden sind, ist es zweifelhaft, ob nicht das Endresultat eine theoretische oder imaginäre Zahl sey.

Nehmen wir die jetzt herrschende Ansicht an, daß  
die

die Säurehydrate wirklich Verbindungen von reinen Säuren mit Wasser als Base seyen, so entspringt die Wärme, die bei Neutralisation einer verdünnten Säure mit einer Base entsteht, dadurch, daß die letztere ein Aequivalent basisches Wasser austreibt <sup>1)</sup>, und das zuvor erwähnte allgemeine Resultat kann so ausgedrückt werden: „Wenn eine und dieselbe Base Wasser aus seiner Verbindung mit irgend einer Säure austreibt, so ist die entwickelte Wärme nahezu dieselbe.“ Und setzen wir für das basische Wasser irgend eine Basis, so nimmt das Gesetz die folgende sehr allgemeine Form an:

*Wenn eine Base eine andere aus irgend einer ihrer neutralen Verbindungen austreibt, so ist die entwickelte oder verschluckte Wärme immer gleich, was für eine Säure es auch sey, wenn nur die Basen dieselben sind.*

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, die Richtigkeit dieses Satzes zu erweisen. Als Basis zur Austreibung der anderen wurde Kalihydrat angewandt, und zwar immer im Zustand einer verdünnten Lösung. Der Gehalt dieser Lösung wurde durch Neutralisation einer bestimmten Menge derselben mittelst Schwefelsäure von bekannter Stärke ermittelt. Die erforderliche Menge wurde gewogen in einem langen cylindrischen Gefäß von dünnem Messing, das auswendig mit Kopalfirnifs überzogen war. Dieser letztere schützte es wirksam gegen die Einwirkung aller Metalllösungen. Die aequivalente Lösung des zu zersetzenden Salzes befand sich in einer dünnen Glasflasche, die innerhalb einer größeren von einem vorspringenden Rand getragen ward. Das Ganze war so eingerichtet, daß wenn das Messinggefäß mit seinem Inhalt vorsichtig in die Salzlösung hinabgelassen ward, es schwimmen blieb und dabei zugleich nahezu durch die ganze Tiefe der Flüssigkeit reichte. Das Gewicht der beiden Flüssigkeiten zusammen betrug 1000

1) *Transact. of the Royal Irish Acad., Vol. XIX, p. 247. (Annalen, Bd. 54, S. 208.)*

Gran, von welchen die Salzlösung etwa 700 Gran ausmachte. Um die beiden Flüssigkeiten auf dieselbe Temperatur zu bringen, wurde dem inneren Gefäße eine rasche Umdrehungsbewegung gegeben, indem man darin mit einem leichten Glasstab herührte. In dem äußeren Gefäße wurde ein sehr empfindliches Thermometer mit langem cylindrischen Behälter aufgehängt. Sobald zwischen beide Flüssigkeiten ein vollkommenes Temperaturgleichgewicht eingetreten war, wurde der Stand des Thermometers sorgfältig aufgezeichnet. Das Messinggefäße wurde dann am Rande mit einer Zange gefaßt und sein Inhalt schnell zu der Salzlösung gegossen. Das Gemisch wurde rasch umgerührt und der nunmehrige Stand des Thermometers aufgezeichnet. Nachdem die Vermischung stattgehabt, wurde das Messinggefäße wieder in die Flüssigkeit gebracht.

Die entwickelte Wärme stieg, mit Ausnahme weniger Fälle, nicht über  $3^{\circ}$  F.; und ich hatte es so eingerichtet, daß die Endtemperatur der Flüssigkeit, je nach dem Gesamtbetrag der Wärme,  $0^{\circ},3$  bis  $1^{\circ}$  F. höher war als die der umgebenden Luft. Wenn eine Senkung der Temperatur stattfand wurden die Adjustirungen darnach abgeändert.

Dieser Verfahrungsweise stellen sich freilich mehrere Einwürfe entgegen; allein zahlreiche Vorversuche haben mich überzeugt, daß sie, wenn die Temperaturveränderungen nicht bedeutend sind, sehr genaue Resultate giebt. Die wichtige Bedingung, die beiden Flüssigkeiten in kurzer Zeit auf genau dieselbe Temperatur zu bringen, läßt sich vollkommen erfüllen. Die hauptsächlichste Fehlerquelle liegt in dem Erwärmen oder Erkalten der alkalischen Flüssigkeit während sie in das äußere Gefäße gebracht wird; wenn der Unterschied zwischen der anfänglichen Temperatur der Flüssigkeit und der der Luft bedeutender gewesen wäre, würde dies ein ernstlicher Einwurf gegen das Verfahren seyn; allein dieser

Unterschied überstieg selten  $2^{\circ}$  F. Da von der alkalischen Flüssigkeit einige Tropfen im inneren Gefäße haften blieben, so wurden 3 Gran von ihr in Ueberschuß genommen, was, wie sich fand, genau den Verlust ersetzte. Eine ähnliche Portion blieb von der Salzlösung an der Außenfläche des Messinggefäßes hängen, allein da Flüssigkeit und Salz zusammen fortgenommen wurden, so stieg der daraus entspringende Fehler in keinem Fall auf mehr als einen Bruch von einem Hundertelgrad. Dafs die Aetzkallilauge während der wenigen Minuten, die das Abgleichen der Temperaturen erforderte, der Luft ausgesetzt war, führte zu keinem merklichen Fehler.

Die Concentration der Lösung war eine solche, dafs, wenn ein Sulfat angewandt ward, die gesammte Flüssigkeit nach der Vermischung 1 Procent wasserfreier Schwefelsäure enthielt. Die von irgend einem Salz erforderliche Menge wurde daher erhalten, wenn man sein Atomgewicht durch das der Schwefelsäure dividirte. Die alkalische Flüssigkeit enthielt 0,01 bis 0,02 Kali mehr als zur Zersetzung des Salzes erforderlich war.

Der theoretische Wasser-Werth des Behälters vom angewandten Thermometer betrug 6 Gran; der vom Glasgefäfs und Glasstab (da die spec. Wärme des Glases 0,140 ist) 68 Gran, also der gesammte Wasserwerth des Gefäßes 74 Gran. Das Messinggefäfs ist hierin natürlich nicht mitbegriffen, da es nach Abgleichung der Temperaturen ganz entfernt wird, der entsprechende Werth des Gefäßes, in der erhaltenen Flüssigkeit ausgedrückt, ist 76 Gran. Die gefundenen Temperaturen sind daher zur Berichtigung wegen der Gefäße mit 1,076 multiplicirt.

Endlich ist noch eine Berichtigung erforderlich wegen der specifischen Wärme der erhaltenen Lösungen und Niederschläge. Allein da die genaue Bestimmung der specifischen Wärme einer Substanz grofse Sorgfalt und viel Zeit erfordert, so habe ich nicht versucht, von dem Producte jeder Operation die specifische Wärme

besonders zu bestimmen. Ich bestimmte jedoch sehr sorgfältig die spec. Wärme der vier hauptsächlichsten von den sich bildenden Lösungen, und schätzte, nach den Versuchen des Hrn. Regnault, die specifischen Wärmen der gefällten Oxyde (diese im wasserfreien Zustande gewägt). Die untersuchten Flüssigkeiten waren Lösungen (von normaler Concentration) vom schwefelsauren, salpetersauren und essigsauren Kali, und von Chlorkalium; die spec. Wärmen fanden sich respective gleich 0,973; 0,975; 0,971 und 0,971 <sup>1)</sup>).

Die Resultate der Versuche habe ich in besonderen Tafeln zusammengestellt. Die erste Spalte einer jeden Tafel enthält den Namen des zersetzten Salzes, die zweite dessen Gewicht; die dritte die Temperaturveränderung, wie sie beobachtet worden; die vierte dieselbe berichtigt wegen des Gefäßes, oder bezogen auf 1000 Theile der entstandenen Mischung; die fünfte endlich dieselbe bezogen auf 1000 Theile Wasser.

#### Kalialsalze.

Salz.	Gewicht.	Temperaturveränderung		
		beobachtet.	bezogen auf die Flüssigk.	Wasser
$\text{CaO.N}_2\text{O}_5$ . . . . .	20,6	—0°,34	—0°,37	—0°,36
$\text{CaO.N}_2\text{O}_5$ . . . . .	20,6	—0°,32	—0°,35	—0°,34
$\text{CaO.S}_2\text{O}_5.6\text{H}_2\text{O}$ . . . .	32,7	—0°,35	—0°,38	—0°,37
$\text{CaO.S}_2\text{O}_5.6\text{H}_2\text{O}$ . . . .	32,7	—0°,31	—0°,34	—0°,33
$\text{CaCl}_2$ . . . . .	13,9	—0°,34	—0°,37	—0°,36
$\text{CaCl}_2$ . . . . .	13,9	—0°,36	—0°,39	—0°,38
$\text{CaO.A.Aq}$ . . . . .	22,2	—0°,35	—0°,38	—0°,37
$\text{CaO.A.Aq}$ . . . . .	22,2	—0°,35	—0°,38	—0°,37

Der salpetersaure Kalk war sorgfältig in Sandbade getrocknet: bei dem einen Versuch war die Lösung neutral, bei dem andern schwach alkalisch. Das Chlornatrium war in dunkler Rothgluth getrocknet, aber nicht geschmolzen. Seine Lösung war deutlich alkalisch, da dasselbe bei dem schwächsten Glühen eine geringe Zer-

1) Siehe den Zusatz am Schluß

setzung erleidet. Von dem essigsauren Salz lieferten 22,64 Gran, in einer warmen Atmosphäre getrocknet, 12,70 Gran kohlensauren Kalk, aus welchem die erforderliche Menge, wie sie in der Tafel angegeben, berechnet ward.

Das negative Zeichen sagt, dafs wenn Kali die Base dieser Salze austreibt, eine Temperaturerniedrigung stattfindet. Die Uebereinstimmung dieser Resultate innerhalb der Beobachtungsfehler ist vollkommen.

#### Talkerdesalze.

Die Talkerdesalze werden in der Kälte sehr unvollständig durch Aetzkali zersetzt, und deshalb ist die vom Thermometer angezeigte Temperaturveränderung nur ein Theil von der, welche der Austausch der Talkerde gegen Kali erzeugt. Es trat indefs bei diesen Salzen, wie bei den vorhergehenden, eine Temperaturerniedrigung ein, die bei den Versuchen mit dem Sulfat und Chlorid und einem Aequivalent Kali zwischen 0°,10 und 0°,15 F. lag. Mit gröfserer Menge von Kali trat eine stärkere Temperaturerniedrigung ein, allein dennoch schien der Austausch nur unvollständig zu seyn.

#### Baryt- und Strontiansalze.

Bei zahlreichen Versuchen mit den Nitraten von Baryt und Strontian, oder den Chloriden von Barium und Strontium, trat keine Temperaturveränderung ein. Die Lösungen waren so verdünnt genommen, dafs in der Mischung eine blofse Wolke erschien, hauptsächlich aus einer Spur von Carbonat bestehend. Freilich haben wir keinen positiven Beweis von eingetretener Zersetzung, so lange nicht concentrirtere Lösungen angewandt werden und ein Niederschlag entsteht, allein die verhältnismäfsige Unlöslichkeit dieser Basen macht es sehr wahrscheinlich, dafs in allen Fällen Austausche stattfinden.

## Natronsalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderung, beobacht.
$\text{NaO.N}_2\text{O}_5$ . . . . .	21,4	+0°,14
$\text{NaO.N}_2\text{O}_5$ . . . . .	21,4	+0°,13
$\text{NaO.SO}_3.10\text{H}_2\text{O}$ . . . .	40,3	+0°,06
$\text{NaO.SO}_3.10\text{H}_2\text{O}$ . . . .	40,3	+0°,07
$\text{NaCl}_2$ . . . . .	14,6	+0°,04
$\text{NaCl}_2$ . . . . .	14,6	+0°,05
$\text{NaO.CO}_2.10\text{H}_2\text{O}$ . . . .	35,8	+0°,07
$\text{NaO.CO}_2.10\text{H}_2\text{O}$ . . . .	35,8	+0°,05

## Ammoniaksalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	VVasser
$\text{AdH}_2\text{O.SO}_3.\text{H}_2\text{O}$ . . . .	18,74	+0°,70	+0°,75	+0°,73
$\text{AdH}_2\text{O.N}_2\text{O}_5$ . . . . .	19,98	+0°,69	+0°,74	+0°,72
$\text{AdH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	13,33	+0°,70	+0°,75	+0°,73
$\text{AdH}_2\text{O.C}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}$ . . . .	17,72	+0°,70	+0°,75	+0°,73
$\text{AdH}_2\text{O.C}_3\text{H}_4\text{O}_3.\text{H}_2\text{C}$ . .	25,24	+0°,69	+0°,74	+0°,72

Mit einem anderen Thermometer gaben diese Versuche, nachdem alle Berichtigungen gemacht, folgende Resultate: schwefelsaures Salz 0°,76; salpetersaures 0°,77; salzsaures 0°,76; kleesaures 0°,75 und weinsaures 0°,76 F. Diese Zahlen, obwohl im Mittel um 0°,03 F. höher als die obigen, stimmen vollkommen unter sich. Bevor wir die thermischen Relationen dieser Salze untersuchen, müssen wir uns versichern, daß ihre Lösungen, da der geringste Säureüberschuß die Resultate gänzlich verändern würde, neutral sind.

Ich versuchte eine Lösung von cyanwasserstoffsau-rem Ammoniak zu bereiten, indem ich Lösungen von Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak zu gleichen Aequivalenten mit einander vermischte. Bei Zersetzung dieser Flüssigkeit durch Kali trat eine Temperaturerhöhung ein, in verschiedenen Versuchen von 0°,87 bis 0°,90, was sich den obigen Resultaten nähert. Die Anomalien, welche die Cyanwasserstoffsäure bei ihrer Verbindung

mit Alkalien darbietet, verleihen dieser Thatsache einige Wichtigkeit.

Das sogenannte neutrale phosphorsaure Ammoniak ist, wie das entsprechende arsensaure, ein Salz von anomaler Zusammensetzung, welches in seinen thermischen Eigenschaften aus theoretischen Gründen von den übrigen Ammoniaksalzen abweichen muß. Wenn, in verdünnter Lösung, ein zweites Aequivalent Ammoniak zu einer Lösung eines gewöhnlichen neutralen Ammoniaksalzes hinzugefügt wird, tritt keine Temperaturveränderung ein; allein derselbe Zusatz zu dem neutralen phosphorsauren Salz bewirkt eine Temperaturerhöhung von  $0^{\circ},18$ . Das letztere Salz verliert indeß während der Verdampfung einen Theil seines Ammoniaks mit solcher Leichtigkeit, ohne dabei seine alkalische Reaction einzubüßen, daß ich nicht gewiß bin, ob dieß eine Eigenschaft des Salzes in seiner normalen Zusammensetzung sey, oder daraus entspringe, daß es vor der Lösung einen Theil seiner Basis verloren hat. Bei Zersetzung des nämlichen Salzes durch Kali waren die Resultate nicht gleichmäÙig; bei einem Versuch stieg die Erwärmung auf  $0^{\circ},98$ ; bei einem andern, angestellt mit demselben Salz, nachdem es sehr kurze Zeit einer warmen trocknen Atmosphäre ausgesetzt gewesen, betrug die Erwärmung  $1^{\circ},60$ ; und bei einem dritten, wobei die Lösung des letzteren zuvor mit Ammoniak gesättigt wurde, stieg das Thermometer auf  $1^{\circ},0$ . Nehmen wir an, die bei der Zersetzung durch Kali erzeugte Temperaturerhöhung sey  $0^{\circ},99$ , und ziehen wir  $0^{\circ},18$  hievon ab, so haben wir für die Erwärmung beim Austausch von Ammoniak gegen Kali  $0^{\circ},80$ , was nahe das obige Resultat ist. Die thermischen Eigenschaften aller phosphorsauren und arsensauren Alkalien sind sehr verwickelt, und bedürfen einer weiteren Erforschung.

## Mangansalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	Wasser.
$\text{MnO.S.O}_3$ . . . . .	18,9	+1°,00	+1°,08	+1°,04
$\text{MnO.S.O}_3$ . . . . .	18,9	+1°,00	+1°,08	+1°,04
$\text{MnCl}_2$ .Aq. . . . .	24,9	+1°,00	+1°,08	+1°,04
$\text{MnCl}_2$ .Aq. . . . .	24,9	+1°,01	+1°,09	+1°,05
$\text{MnO.S.Aq}$ . . . . .	30,7	+1°,11	+1°,19	+1°,15

Die Zusammensetzung des Chlorids und des bernsteinsäuren Salzes wurde durch Verwandlung derselben in schwefelsaures Salz bestimmt. 17,05 Gran des ersten und 11,24 Gran des zweiten gaben respective 12,94 und 6,91 Gran von letzterem. Das bernsteinsäure Salz entwickelte, wie zu ersehen, etwas mehr Wärme als die übrigen Salze. Wahrscheinlich sind alle diese Zahlen zu hoch, wegen der Schnelligkeit, mit der die Niederschläge Sauerstoff absorbiren. Diefs bewirkt eine leichte, aber deutliche Wärmeentwicklung auf einige Minuten nach der Fällung.

## Eisenoxydsalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	Wasser.
$\text{FeO.S.O}_3.7\text{H}_2\text{O}$ . . .	34,5	+1°,52	+1°,64	+1°,58
$\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	24,6	+1°,57	+1°,69	+1°,63
$\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	24,6	+1°,53	+1°,65	+1°,59

Von diesen Resultaten gilt dasselbe, was von den vorherigen gesagt ist.

## Zinksalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	Wasser.
$\text{ZnO.S.O}_3$ . . . . .	20,6	+1°,73	+1°,86	+1°,70
$\text{ZnO.S.O}_3$ . . . . .	20,6	+1°,76	+1°,89	+1°,82
$\text{ZnO.N}_2\text{O}_5$ .Aq. . . . .	29,56	+1°,68	+1°,81	+1°,74
$\text{ZnO.N}_2\text{O}_5$ .Aq. . . . .	29,56	+1°,65	+1°,78	+1°,71
$\text{ZnO.N}_2\text{O}_5$ .Aq. . . . .	29,56	+1°,69	+1°,82	+1°,76
$\text{ZnCl}_2$ . . . . .	16,87	+1°,65	+1°,78	+1°,71
$\text{ZnCl}_2$ . . . . .	16,87	+1°,68	+1°,81	+1°,74
$\text{ZnCl}_2$ . . . . .	16,87	+1°,67	+1°,80	+1°,73
$\text{Zn.Br}_2$ . . . . .	27,57	+1°,65	+1°,78	+1°,71
$\text{Zn.J}_2$ . . . . .	39,54	+1°,68	+1°,81	+1°,74

Das schwefelsaure Salz war durch vorsichtiges Glühen entwässert; das salpetersaure war eingedampft bis es beim Erkalten gestand; 20,17 Gran des wasserhaltigen Salzes hinterliessen nach dem Glühen 6,85 Oxyd. Das Chlorid war vorsichtig geschmolzt und in einem bedeckten Tiegel gewägt. Das Bromid und das Jodid wurden auf einem heissen Sandbade getrocknet, aber nicht geschmolzt, die drei letzten Verbindungen werden bei der zur Vertreibung aller Feuchtigkeit erforderlichen Hitze etwas zersetzt, daher mufs die mit ihnen erhaltene Erwärmung etwas unter der Wahrheit bleiben. Alle obigen Zinksalze wurden durch ein genaues Aequivalent Kali zersetzt, und der dadurch entstandene Niederschlag erwies sich als Zinkoxydhydrat. Wenn aber essigsaures Zinkoxyd in ähnlicher Weise behandelt wird, fällt ein Untersalz (*Subsalt*, basisches Salz) nieder. Die darüber befindliche Flüssigkeit enthält noch Zinksalz, und läfst auf Zusatz von Kali einen feineren Niederschlag fallen. Bei Fällung eines Aequivalents dieses Salzes durch ein Aequivalent Kali stieg aus diesem Grunde das Thermometer nur 1°,31 F. Als zur Erlangung einer vollständigeren Zersetzung ein doppeltes Aequivalent Kali angewandt wurde, war die entwickelte Wärme etwas geringer; allein es ist zweifelhaft, ob die zusätzliche Menge Kali wirklich einen vollständigeren Austausch bewirkte, da zugleich der Niederschlag grösstentheils wieder gelöst ward. Es ist dieß ein interessantes Beispiel einer scheinbaren Ausnahme von dem Gesetz der aequibasischen Wärme, als Folge einer entsprechenden Anomalie in der chemischen Reaction.

#### Quecksilbersalze.

Das einzige zu diesen Versuchen geeignete Quecksilbersalz ist das Chlorid. Die Hälfte vom gewöhnlichen Aequivalent desselben (17,1 Gran) und von der Kalilösung gaben in drei Versuchen 0°,90; 0°,86 und 0°,89, was, nach allen Berichtigungen und nach Verdopplung

des Endresultates, liefert: 1,89; 1°,81 und 1°,87. Ich bin nicht im Stande gewesen dies Resultat durch Fällung des Oxyds aus einem anderen Salze zu bestätigen. Das Bromid ist zu wenig löslich in kaltem Wasser. Das Cyanid wird nicht vom Kali zersetzt, und demgemäss wird bei Vermischung ihrer Lösungen keine Wärme entwickelt. Dafs das Kali dieses Salz nicht zersetzt, geht ferner aus dem Umstand hervor, dafs bei Neutralisation desselben mit einer Säure derselbe Temperaturanwuchs eintritt, wie wenn das Kali im freien Zustand gewesen wäre. Schwefelsaures und salpetersaures Quecksilbersalz werden beide schon bei Verdünnung ihrer Lösung zersetzt. Zwar ist neuerlich behauptet worden, dafs man eine Lösung des neutralen Salzes erhalte, wenn man das Chlorid durch salpetersaures Silberoxyd fälle; allein dies ist ein Irrthum, es tritt die gewöhnliche Zersetzung ein. In der That röthet die Lösung des vermeintlich neutralen Nitrats stark das Lackmuspapier, während das Chlorid es nur schwach thut. Bei ähnlichen Versuchen mit anderen Metallchloriden, die neutrale Nitrats zu bilden im Stande sind, zeigt sich keine wahrnehmbare Aenderung der Reaction. Diese Beobachtungen erklären vollständig die Anomalien, welche ich früher bei Wirkung verdünnter Säuren auf Quecksilberoxyd anführte.

#### Bleisalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d Flüssigk.	Wasser.
$\text{Pb O. N}_2 \text{ O}_5$ . . . . .	41,34	+2°,77	+2°,98	+2°,83
$\text{Pb O. N}_2 \text{ O}_5$ . . . . .	41,34	+2°,77	+2°,98	+2°,83
$\frac{1}{2}(\text{Pb O. N}_2 \text{ O}_5)$ . . . . .	20,67	+1°,39	+1°,49	+2°,90
$\frac{1}{2}(\text{Pb O. N}_2 \text{ O}_5)$ . . . . .	20,67	+1°,37	+1°,47	+2°,86
$\frac{1}{2}(\text{Pb O. A. 3 H}_2 \text{ O})$ . .	23,64	+1°,32	+1°,42	+2°,77
$\frac{1}{2}(\text{Pb O. A. 3 H}_2 \text{ O})$ . .	23,64	+1°,33	+1°,43	+2°,80

In den vier letzten Versuchen wurden die halben Quantitäten genommen, jedoch die Resultate sämmtlich

in der fünften Spalte auf die gewöhnlichen Mengen zurückgeführt. Nach Ablagerung des Niederschlags zeigte sich die darüberstehende Flüssigkeit stark alkalisch, und fähig Bleisalze zu fällen; auch enthielt sie eine kleine Menge Blei gelöst. Diese wohlbekannten Thatsachen zeigen, daß die obigen Zahlen nur einen Theil der beim Austausch von Bleioxyd gegen Kali entwickelten Wärme vorstellen. Ihre Uebereinstimmung zeigt indeß, daß die Bleisalze, bei ähnlicher Behandlung mit ätzendem Kali, gleiche Wärmemengen liefern.

## Kupfersalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen bezogen auf		
		beobachtet.	d. Flüssigk.	Wasser.
$\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ . . . . .	19,90	+2°,86	+3°,08	+2,97
$\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ . . . . .	19,90	+2,86	+3,08	+2,97
$\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{Aq}$ . . . .	30,53	+2,86	+3,08	+2,97
$\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{Aq}$ . . . .	30,53	+2,86	+3,08	+2,97
$\text{CuCl}_2$ . . . . .	16,72	+2,81	+3,02	+2,91
$\text{CuCl}_2$ . . . . .	16,72	+2,84	+3,05	+2,94
$\text{CuCl}_2$ . . . . .	16,72	+2,80	+3,01	+2,90
$\text{CuO} \cdot \text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	24,87	+3,08	+3,30	+3,18
$\text{CuO} \cdot \text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	24,87	+3,02	+3,25	+3,12
$\text{CuO} \cdot \text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	24,87	+3,06	+3,29	+3,16

Das Sulfat und Chlorid wurden im wasserfreien Zustand, das Nitrat ward als feuchte Krystalle genommen, und deren Zusammensetzung durch Glühen bestimmt; 8,73 Gran lieferten so 2,83 Gran Oxyd. Da das essigsaure Salz einen kleinen Wärmeüberschuß gab, so bemühte ich mich zu entdecken, ob dies einer Besonderheit in dem Niederschlag oder der Zusammensetzung des Salzes zugeschrieben werden könne. Der beim ersten Versuch erhaltene Niederschlag wurde gesammelt; er wog 10,01 Gran oder 1 Proc. mehr als er theoretisch müßte, was, wenn man einen gleichen Ueberschuß an Aetzkali vorhanden annimmt, nur einen Fehler von 0°,03 verursachen konnte. Von den beim letzten Versuche angewand-

ten Krystallen wurden 9,40 Gran mit Salpetersäure digerirt und darauf geglüht; sie lieferten 3,74 Gran Oxyd, was genau das theoretische Resultat ist. Es scheint also, als liefere das essigsaure Kupferoxyd bei Zersetzung durch Kali  $\frac{1}{5}$  Wärme mehr als die übrigen Kupfersalze.

#### Silbersalze.

Das salpetersaure ist das einzige von mir untersuchte Silbersalz. Ein volles Aequivalent, 42,48 Gran, durch Kali zersetzt, gab 3°,88, oder bezogen auf die entstandene Flüssigkeit 4°,17 und auf Wasser 3°,95. Zwei ähnliche Versuche mit einem halben Aequivalent gaben nahe dieselben Resultate, d. h. nachdem alle Berichtigungen gemacht und das Endresultat verdoppelt worden, 3°,90 und 3°,94.

#### Eisenoxydsalze.

Da die bisher untersuchten Basen alle von der Form MO waren, so war es wichtig zu untersuchen, in wie weit der gefundene Satz für Basen von der Form  $M_2O_3$  gültig sey. Die Eisenoxydsalze schienen für den Versuch am geeignetsten; allein es hält schwer, sie im neutralen Zustand zu bekommen. Die sicherste Methode dazu besteht darin, durch Lösungen von Oxydulsalzen einen Strom von Chlorgas bis zur Sättigung hineinzuleiten und dann den Ueberschuß des Chlors durch Erwärmung auszutreiben. Auf diese Weise kann man leicht aus einer Lösung von Chlorür eine vom Chlorid erhalten, und aus einer vom schwefelsauren Oxydul ein Gemenge von Chlorid und schwefelsaurem Oxyd. Da indeß die erfolgenden Oxydverbindungen die Hälfte Kali mehr zu ihrer Zersetzung erfordern als die Oxydulverbindungen, aus welchen sie entstehen, so war es nöthig von letzteren nur zwei Drittel eines Aequivalents zu nehmen, um die gewöhnliche Kalimenge beizubehalten.

Demgemäfs wurden 16,40 krystallisirtes Eisenchlorür

in Chlorid verwandelt und durch Kali zersetzt; in verschiedenen Versuchen gaben sie  $3^{\circ},83$ ;  $3^{\circ},75$  und  $3^{\circ},74$ , was, nach allen Berichtigungen, entspricht:  $3^{\circ},97$ ;  $3^{\circ},89$  und  $3^{\circ},88$ . Vom krystallisirten schwefelsauren Oxydul gaben 23 Gran, eben so behandelt,  $4^{\circ},09$ ;  $4^{\circ},11$  und  $4^{\circ},12$  entsprechend  $4^{\circ},25$ ;  $4^{\circ},27$  und  $4^{\circ},28$ . Diese Resultate, obwohl nicht identisch; kommen einander doch hinreichend nahe, besonders wenn man die Unsicherheit der ursprünglichen Zusammensetzung der krystallisirten Salze und die Schwierigkeit, alles überschüssige Chlor ohne Zersetzung auszutreiben, in Betracht zieht. Ein anderer Umstand, der diese Resultate abzuändern strebt, dessen Einfluß aber schwierig zu ermitteln ist, besteht darin, daß der entstehende Niederschlag immer Kali enthält, und zwar durch so starke Verwandtschaft mit dem Eisenoxydhydrat verbunden, daß selbst heißes Wasser nur eine theilweise Abtrennung desselben bewirkt. Sehr wahrscheinlich findet dies bei verschiedenen Salzen in verschiedenem Maasse statt, und darin mag wohl Eine Ursache der Verschiedenheit der thermischen Effecte liegen.

Beim Rückblick auf die vorhergehenden Resultate wird man beobachten, daß während der Umtausch von Kali gegen verschiedene Basen thermische Veränderungen hervorbringt, die von  $-0^{\circ},34$  bis  $+4^{\circ},28$  schwanken, die größte Uebereinstimmung herrscht bei denen, die mit den Salzen von jeder Base für sich erhalten worden sind. Freilich zeigen sich in einzelnen Fällen geringe Unterschiede; allein diese sind, glaube ich, im Allgemeinen nicht größer als sie bei chemischen Reactionen vorkommen. Es ist daher zu einer vollkommenen Gleichförmigkeit der Resultate wesentlich, daß genaue Aequivalente von dem Salze und der Base angewandt werden, und ein vollständiger Austausch stattfinde. Diese Bedingungen sind aber selten erfüllt. Es ist jedoch wichtig zu bemerken, daß, mit ein Paar Ausnahmen, die beobachteten Abweichungen alle in demselben Sinne liegen,

welchen die Theorie andeutet. Die Schwierigkeit, die meisten Metallsalze in vollkommen neutralen Zustände und von fester Zusammensetzung zu erhalten, ist wohl bekannt, und bei den zerfließlichen Verbindungen kann eine besondere Analyse selten mit Vortheil angewandt werden. Die aus der Unvollkommenheit des Austausches entspringende Veränderlichkeit des Niederschlags ist eine ergiebige Quelle der Verschiedenheiten in den Resultaten, und sie wird noch vergrößert durch die Nothwendigkeit, alle diese Versuche ohne Anwendung äußerer Wärme anzustellen. Die Bildung eines Untersalzes (basischen Salzes) entwickelt weniger Wärme als die Fällung eines Oxydhydrats, offenbar weil im ersteren Fall ein unvollständiger Austausch stattfindet. Ein merkwürdiges Beispiel hiervon hatten wir bereits in der Wirkung des Kalis auf das essigsäure Zinkoxyd, wo eine große Abweichung von der gewöhnlichen Wärmeentwicklung deutlich daraus entsprang, daß der Niederschlag ein Untersalz war. Dieselbe Ursache stört ohne Zweifel oft die Genauigkeit des Resultats in andern Fällen, wo eine geringe Menge Untersalz gebildet wird. In einigen Fällen bleibt auch ein Theil der ausgetriebenen Basis in der Lösung, und in noch anderen wird ein Theil der austreibenden Basis mit dem Niederschlag gefällt. Ziehen wir alle diese Fehlerquellen in Betracht, so scheint das allgemeine Gesetz der Gleichheit der Wärmeentwicklung bei Austausch einer und derselben Base durch die vielen Fälle einer völligen Uebereinstimmung damit, im Gegensatz zu den wenigen einer geringen Abweichung davon, vollkommen bewährt zu seyn.

Es mag hier bemerkt seyn, daß es auf die Richtigkeit durchaus keinen Einfluß hat, was für eine Ansicht man über den Vorgang beim Austausche der Basen annimmt. Möge man annehmen, das Endresultat entspringe aus einer bloßen Stellvertretung der einen Base durch die andere, oder aus einer Reihe gesonderter chemischen

Veränderungen, deren jede einen gewissen Wärmeeffect hervorbringt, die allgemeinen, so eben festgestellten Thatsachen bleiben dabei immer strenge richtig.

Die Abscheidung der meisten Basen in starrer Form strebt also Wärme zu entwickeln, und da dieß bei verschiedenen Niederschlägen in ungleichem Maafse geschieht, so lassen sich die Zahlen für die unlöslichen Basen nicht genau mit einander vergleichen. Der Betrag der aus der Fällung entspringenden latenten Wärme ist nicht bekannt, muß aber bei Bildung eines und desselben Niederschlags derselbe seyn. Die Berichtigung wegen dieses Umstandes wird also für Salze von gleicher Base eine constante Größe seyn, und mithin, wenn sie angebracht wird, die Gleichheit der vorstehenden Zahlengruppen nicht ändern können. Es ist wichtig zu bemerken, daß, ungeachtet der aus der Bildung der Niederschläge entstehenden Wärme, eine Temperaturerniedrigung eintritt, wenn Kalk oder Talkerde durch Kali ausgeschieden wird.

Im ersten Augenblick scheint diese letzte Thatsache zu beweisen, daß Kali eine schwächere thermische Base sey als Kalk oder Talkerde; allein bei näherer Betrachtung zeigt sich, daß ein solcher Schluss wenigstens voreilig ist. Man muß sich nämlich erinnern, daß wir völlig unbekannt sind mit all den chemischen Vorgängen, welche die in Rede stehenden Austausche begleiten. Wir wissen, daß die austreibende Base vor der Vermischung im Hydratzustande vorhanden war, und daß nach der Vermischung die ausgetriebene Base in demselben Zustand erhalten wird. Allein wir können auf keine Weise mit Sicherheit entdecken, in welchem Zustand die Basen in den Lösungen ihrer neutralen Salze existirten. Nehmen wir an, sie existirten im Hydratzustande, so drücken die zuvor gegebenen Zahlen genau die bei den chemischen Austauschen entwickelte Wärme aus. Nehmen wir aber an, daß das Kali sich von dem mit ihm verbundenen Wasser trenne, und andererseits der Kalk sich

während der Versuche mit Wasser verbinde, so werden jene Zahlen das allgemeine Resultat einer Reihe sehr verwickelter Vorgänge seyn. Es können andere Voraussetzungen gemacht werden, aber wir können die Richtigkeit nicht einer derselben erweisen. Nur Eins ist gewiß: dafs, wie auch diese unbekannten Vorgänge beschaffen seyn mögen, sie doch genau ähnlich sind, wenn dieselben Basen angewandt worden. Mithin sind die vorstehenden Versuche hinreichend zu erweisen, dafs bei denselben Basen die aus deren Austausch entspringende Wärme immer dieselbe ist, wenn auch die Zahlen nicht die ganze von dieser Ursache herrührende Temperaturveränderung ausdrücken.

Zu den Umständen, die möglicherweise auf diese Resultate Einfluß haben können, gehören die Temperaturveränderungen, die aus der Auflösung von Salzverbindungen in Wasser entstehen, ein neuerlich von Hrn. Graham untersuchter Gegenstand. Allein, wiewohl es richtig ist, dafs nach dem Austausch ein anderes Salz in der Lösung bleibt, als zuvor in derselben war, so muß doch bemerkt werden, dafs keins der Salze während des Processes den starren Zustand annimmt, und die erwähnten Temperaturveränderungen hängen wesentlich von dieser Bedingung ab. Aus diesem Grunde, scheint mir, können die aus dem Act der Lösung entspringenden Wärmeeffecte in keiner Weise bei diesen Versuchen in Thätigkeit treten.

Dasselbe allgemeine Princip schließt beinahe alle thermischen Resultate ein, die ich früher beschrieben habe, als entstehend aus der Wirkung von Basen und verdünnten Säuren auf einander und auf Lösungen neutraler Salze. In Fällen, wo dieselbe Base (wie zuvor erwähnt) Wasser aus einer seiner Verbindungen mit Säuren ausschied, war die entwickelte Wärme beinahe (doch nicht genau) dieselbe. Im Gegentheil, wo kein Basentausch stattfand, war entweder keine oder eine sehr geringe

ringe Temperaturveränderung. Als Beispiel von letzterem erwähne ich die Abwesenheit aller Temperaturveränderung beim Vermischen von Lösungen eines Neutralsalzes und einer wasserhaltigen Säure, die ein saures Salz zu bilden im Stande sind. Zwar hat Hr. Graham kürzlich die Beobachtung gemacht, daß die Bildung gewisser saurer Sulfate mit einer Temperaturveränderung verknüpft ist; allein die so erzeugte Temperaturverringering ist, verglichen mit der beim Austausch von Basen entstehenden, von geringerem Betrage. Es hält schwer zu beweisen, daß wirklich eine Verbindung stattfindet, wenn Lösungen vermischt werden, welche die näheren Bestandtheile einer Säure oder eines Doppelsalzes enthalten. So weit ich indess den Gegenstand untersucht habe, sind die thermischen Eigenschaften der so gebildeten Lösungen identisch mit denen von Lösungen, die durch Lösen der krystallisirten Säure oder des Doppelsalzes in Wasser gebildet worden sind. Macht man z. B. Lösungen von doppelt- oder vierfachkleesaurem Kali, und fügt genau die zur Neutralisation erforderliche Menge Kali hinzu, so erhält man die gewöhnliche Wärme, die aus dem Austausch von Wasser gegen Kali entsteht.

Ich habe früher gezeigt, daß eine feste Wärmeentwicklung stattfindet, wenn Lösungen von den gewöhnlichen alkalischen Phosphaten und Arseniaten mit einer Lösung, die noch ein Aequivalent Base enthält, vermischt werden; während keine Temperaturveränderung eintritt, wenn eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron auf ähnliche Weise behandelt wird. Im ersteren Fall wird, wie Hr. Graham gezeigt hat, ein Atom basisches Wasser ersetzt durch ein Atom Alkali; im letzteren Fall ist kein basisches Wasser zugegen.

In den vorstehenden Beobachtungen ist angenommen worden, daß wenn die Vereinigung zweier Basen mit der Entwicklung einer gewissen bestimmten Wärmemenge verknüpft ist, die Trennung derselben von der Absorption

einer gleichen Wärmemenge begleitet wird. Obgleich dieser Satz in Abstracto sehr wahrscheinlich ist, so erfordert er doch einen directen Beweis durch's Experiment, und es ist um so wichtiger denselben zu liefern, als er, wenn er richtig ist, ein Mittel liefert, die Genauigkeit unserer Resultate zu bestätigen.

Die nun zu beschreibenden Versuche befähigen uns, ihn für eine besondere Reihe von Fällen nachzuweisen. In der That, nehmen wir drei Basen, wie Kali, Kupferoxyd und Wasser, die einander in obiger Ordnung zu verdrängen vermögen, und messen die Temperaturveränderungen, die entstehen, wenn die erste und zweite, die erste und dritte, und die zweite und dritte einander ersetzen, so muß die Temperaturveränderung, die aus dem ersten Austausch entsteht, gleich seyn den Temperaturveränderungen, die bei den beiden letzteren erzeugt werden. Einige wenige Beispiele werden dieß erläutern.

Die Zahlen-Ausdrücke für die Wärme, welche bei Zersetzung des salpetersauren Wassers durch Kali und durch Kalk entwickelt wird, sind  $6^{\circ},76$  und  $7^{\circ},20$ . Der Unterschied dieser Zahlen,  $-0^{\circ},44$ , deutet an, daß eine Temperatur-Erniedrigung von diesem Betrage stattfinden müsse, wenn die erstere Base die letztere austreibt. Wie wir vorhin gesehen, ist das Resultat des directen Versuchs  $= -0^{\circ},37$ . In diesem und den folgenden Fällen sind die Temperaturen nur wegen der Gefäße berichtigt, weil ich die specifischen Wärmen der Metalllösungen nicht bestimmte; der aus diesem Umstand entspringende Fehler in dem Vergleich ist ganz unbedeutend.

Bei zwei Versuchen, bei denen schwefelsaures Wasser durch Kali zersetzt wurde, war die entwickelte Wärme  $7^{\circ},24$  und  $7^{\circ},22$ . Dieselbe Verbindung durch Ammoniak zersetzt, gab in drei Versuchen  $6^{\circ},40$ ;  $6^{\circ},53$  und  $6^{\circ},51$ . Der Unterschied der Mittel dieser Zahlen ist  $+0^{\circ},74$ . Der directe Versuch gab bei einem Versuch  $+0^{\circ},75$ , bei einem anderen  $+0^{\circ},78$ .

Die Zahl für die Wärmeentwicklung für den Austausch von Zinkoxyd gegen Wasser in schwefelsaurem Wasser ist  $5^{\circ},40$ ; diese von  $7^{\circ},22$  abgezogen, hinterläßt  $1^{\circ},82$  für die Wärme bei Fällung des Zinkoxyds durch Kali. Der directe Versuch gab  $1^{\circ},87$ .

Zur Bestimmung der Wärme, die bei Ersetzung der Base des schwefelsauren Wassers durch Kupferoxyd frei wird, wurden zwei Versuche gemacht. Bei einem derselben wurde das Oxyd als Hydrat genommen, bei dem andern im wasserfreien Zustande, wie man es durch Fällung einer heißen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kali erhält. Die Resultate stimmten sehr nahe mit einander, und waren  $3^{\circ},52$  und  $3^{\circ},53$ . Zieht man das Mittel dieser Zahlen von  $6^{\circ},76$  ab, so erhält man  $3^{\circ},23$  als Ausdruck der Wärme, die beim Austausch von Kupferoxyd gegen Kali frei wird. Der directe Versuch gab  $3^{\circ},08$ .

Mit Talkerde- oder Bleisalzen läßt sich ein solcher Vergleich nicht anstellen, weil, wenn deren Lösungen durch Kali gefällt werden, nur ein unvollkommener Austausch stattfindet.

Vergleichen wir in ähnlicher Weise die übrigen Resultate, welche in dem zuvor erwähnten Aufsatz erhalten wurden, so ergiebt sich, daß die Unterschiede zwischen Theorie und Erfahrung selten  $0^{\circ},3$  übersteigen, — gewiß eine große Annäherung, wenn man die Mangelhaftigkeit des früher angewandten Verfahrens und die große Schwierigkeit, mit unlöslichen Basen genaue Resultate zu erhalten, in Betracht zieht.

Es mag bemerkt seyn, daß in der Wärmeentwicklung bei Lösung von Zink- und Kupferoxyd, je nachdem sie wasserhaltig oder wasserfrei sind, ein beträchtlicher Unterschied vorhanden ist, der es wahrscheinlich macht, daß bei Verbindung dieser Basen mit Wasser eine bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet.

Die vorstehenden Versuche scheinen mir hinreichend,

die Genauigkeit des schon genannten allgemeinen Satzes festzustellen, dafs, wenn eine Base eine andere aus irgend einer ihrer neutralen Verbindungen verdrängt (alle im Zustande verdünnter Lösungen genommen) die Wärmeentwicklung immer dieselbe ist bei denselben Basen, aber im Allgemeinen verschieden bei verschiedenen Basen. Die kleinen Abweichungen von diesem Gesetz bei den gewöhnlichen Basen sind nicht gröfser, als wir sie bei anderen Untersuchungen über die Wärme beobachten; und ich habe zuvor manche Umstände angegeben, welche einige dieser Abweichungen erklären. Die bei Zersetzung der Salze von Wasser erhaltenen Resultate zeigen merkwürdigere Anomalien, wie ich früher dargethan habe. Von diesen verdient besonders hervorgehoben zu werden: die gröfsere Wärmeentwicklung bei Neutralisation der verdünnten Schwefelsäure durch alkalische Lösungen; sie bleibt noch unerklärt. Die Anomalien, welche Kupferoxyd und Cyanwasserstoffsäure darbieten, habe ich zum Theil auf ihren Ursprung zurückgeführt. Allein die übrigen Resultate kommen einander so nahe, dafs kein Zweifel übrig bleiben kann, es gelte für die Zersetzung der Salze des Wassers dasselbe Princip so gut wie für die der Salze anderer Basen.

Einen Zusammenhang zu finden zwischen den beobachteten Wärmeentwicklungen und irgend einer anderen Eigenschaft der Basen, ist mir nicht geglückt. In der folgenden Liste habe ich die bisher untersuchten Basen, geordnet nach ihren thermischen Resultaten, zusammengestellt, und neben jede die Zahl gesetzt, welche bei Zersetzung ihrer Salze durch Kali die erfolgende Temperaturveränderung ausdrückt.

Ca O	— 0°,36 F.	Zn O	+ 1°,74 F.
Ba O	0 ,00	Hg O	+ 1 ,86
Sr O	0 ,00	Pb O	+ 2 ,82
Na O	+ 0 ,08	Cu O	+ 3 ,00
Ad H <sub>2</sub> O	+ 0 ,74	Ag O	+ 3 ,99
Mn O	+ 1 ,07	Fe <sub>2</sub> O	+ 4 ,09.
Fe O	+ 1 ,60		

**Zusatz. Ueber die Bestimmung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten.**

Die genaue Bestimmung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten ist für alle mit der Verbindungswärme zusammenhängenden Untersuchungen von solcher Wichtigkeit, daß ich mir viele Mühe gegeben habe, grössere Einfachheit und Genauigkeit in die bisher zu diesem Zwecke angewandten Methoden zu bringen. Das Verfahren, welches ich beschreiben will, ist eine Abänderung von dem, welches Hr. Regnault bei seinen schätzbaren Untersuchungen über die specifische Wärme einfacher und zusammengesetzter Körper befolgt hat, und ich verdanke auch diesem genauen Physiker die Kenntniß der wichtigsten Vorsichtsmafsregeln, die bei Untersuchungen dieser Art zu treffen sind.

Das allgemeine Princip der folgenden Methode besteht darin, daß man die Temperaturanwüchse beobachtet, welche Wasser und die zu untersuchende Flüssigkeit zeigen, wenn darin ein heißer Körper erkaltet. Statt indeß, wie gewöhnlich geschah, eine heiße Metallkugel zu nehmen, deren Temperatur im Moment der Eintauchung nicht absolut genau bekannt seyn kann, nahm ich ein Thermometer mit sehr großem Behälter, so eingerichtet, daß das Quecksilber nicht eher in dem Stiel erscheint, als bis es nahe zum Siedpunkt des Wassers erhitzt ist. Der cylindrische Behälter hatte ungefähr zwei Zoll in Länge und einen halben Zoll im Durchmesser. Auf dem Stiel ist eine Marke, entsprechend dem Punkt 201° F., welcher etwa anderthalb Zoll über dem Behälter liegt. Diefs Instrument läßt sich mittelst eines sehr einfachen Apparats leicht so weit erhitzen, daß das Quecksilber etwas über die Marke steigt.

Das Erste bei diesem Verfahren ist, daß man den thermischen Werth des Behälters und eines kleinen daranstoßenden Stücks des Stiels genau in Wasser ausdrücke. Zu dem Ende bringt man ein gewisses Gewicht Wasser

in ein cylindrisches Gefäß von dünnem Messing, welches in einem größeren Gefäß von Weißblech hängt. In dem Wasser hängt ein sehr empfindliches (leicht bis  $\frac{1}{10}$  Grad ablesbares) Thermometer mit langem cylindrischen Behälter, und das Ganze ist so eingerichtet, daß die anfängliche Temperatur der Flüssigkeit etwa  $5^{\circ}$  unter der der umgebenden Luft liegt.

Der Beobachter, nachdem er das Wasser in Messinggefäß mit einem sehr leichten Glasstab umgerührt hat, liest die Temperatur laut ab, die, nebst der Zeit, von einem Gehülfen aufgezeichnet wird. Dann hebt der erstere das große Thermometer aus dem Heizapparat (dessen störender Einfluß durch einen hölzernen Schirm sorgfältig abgehalten ist), und wartet, es in gehöriger Entfernung von dem Wasser haltend, den Augenblick ab, wo das Quecksilber die Marke erreicht, worauf er es sogleich eintaucht. Die Zeit der Eintauchung wird wieder aufgezeichnet, und das Ganze  $3\frac{1}{2}$  Minuten sanft in der Flüssigkeit herum bewegt. Da die Temperatur der letzteren nun immer ihr Maximum erreicht hat, so wird der neue Stand des Thermometers beobachtet. Die Endtemperatur läßt man niemals höher als  $2^{\circ}$  über die der Luft steigen.

Wenn alle obige Bedingungen erfüllt worden, so sind die Berichtigungen wegen des erwärmenden und erkältenden Einflusses der Luft sehr klein; doch dürfen sie nicht vernachlässigt werden. Für jeden (Fahrenheit'schen) Grad Ueberschuß fand sich die Erwärmung  $= 0^{\circ},01$  pro Minute, und da zwischen der Beobachtung der Anfangstemperatur und dem Eintauchen des erhitzten Instruments gewöhnlich 10 bis 20 Secunden verfloßen, so war die Berichtigung für diese Beobachtungszeit leicht gemacht. Es ward angenommen, daß während der ersten Minute nach der Eintauchung der erwärmende und der erkältende Proceß einander aufwögen; und für die letzten  $2\frac{1}{2}$  Minuten wurde die Berichtigung in der Hypothese

gemacht, daß die Flüssigkeit sich während dieser Periode auf dem Endmaximum befinde. Für jeden Grad (Temperatur-) Ueberschufs fand sich die Erwärmung  $= 0^{\circ},012$  pro Minute, wenn die Flüssigkeit in beständiger Bewegung gehalten wurde.

Kennt man das Gewicht des Wassers, den Wasserwerth der verschiedenen Theile des Instruments, die vom Wasser gewonnene und vom Instrument verlorne Temperatur, so besitzt man alle nöthigen Data zur Berechnung des thermischen Werthes des letzteren, ausgedrückt in Wasser.

Wiederholt man denselben Versuch mit einem gleichen Volum der Flüssigkeit, deren specifische Wärme bestimmt werden soll, so erhält man den thermischen Werth desselben Instruments, ausgedrückt in der Flüssigkeit. Aus diesen Werthen läßt sich die specifische Wärme berechnen. Ein gleiches Volum von der Flüssigkeit wurde angewendet, um das Instrument in allen Fällen bis genau zur selben Tiefe einzutauchen, und aus demselben Grunde wurde es immer senkrecht in die Flüssigkeit getaucht, und in dieser Stellung beim Umrühren erhalten. Bevor man das endliche Resultat berechnet, ist es nöthig ein angenähertes zu haben, damit man den thermischen Werth des Messinggefäßes etc. ausgedrückt in der Flüssigkeit finden könne. Diefs ist ohne merklichen Fehler leicht in Praxis gethan. Wenn die specifische Wärme der Flüssigkeit bedeutend von der des Wassers abweicht, so muß die Berichtigung wegen des erwärmenden und erkältenden Einflusses der Luft auch abgeändert werden.

Die Gewichte der verschiedenen Theile des Instruments und deren Wasserwerthe waren folgende:

Quecksilber im Thermometerbehälter, durch welches der Temperaturanwuchs gemessen wurde, 300 Gr. $\times 0,033$	9,9
Glas des Behälters und des eingetauchten Stücks vom Stiel 24 Gr. $\times 0,14$	3,3
Gläserner Rührstab 20 Gr. $\times 0,14$	2,8
Messinggefäß 420 Gr. $\times 0,094$	39,5
Wasserwerth des ganzen Apparats	55,5

Der Werth des Apparats, ausgedrückt in den folgenden Lösungen, ist 57,0 Gran.

Nennen wir nun:

$D$  den Unterschied zwischen  $201^{\circ}$  F. und der Endtemperatur der Flüssigkeit oder die vom Instrument verlorne Wärme; —  $e$  den Ueberschufs der Endtemperatur über die der Luft; —  $I$  den beobachteten Temperaturanwuchs, —  $I_c$  den berichtigten Anwuchs; —  $F$  das Gewicht der Flüssigkeit;  $V$  den Werth des Apparats ausgedrückt in der Flüssigkeit; —  $X$  den Werth des Instruments, ausgedrückt in der Flüssigkeit, so finden wir:

Destillirtes Wasser.

	I.	II.	III.	IV.	V.
$D$	$132^{\circ},0$	$131^{\circ},7$	$132^{\circ},8$	$132^{\circ},5$	$132^{\circ},8$
$e$	1 ,1	0 ,3	0 ,4	1 ,4	2 ,2
$I$	6 ,38	6 ,45	6 ,46	6 ,40	6 ,40
$I_c$	6 ,39	6 ,44	6 ,45	6 ,43	6 ,45
$F$	1234,5	1234,5	1234,5	1234,5	1234,5
$V$	55,5	55,5	55,5	55,5	55,5
$X$	62,45	62,60	62,65	62,60	62,65

Mittlerer Werth in Wasser  $= 62^{\circ},59$ .

Lösung von schwefelsaurem Kali.

(100 Th. enthalten 2,18 Salz.)

	I.	II.	III.
$D$	$131^{\circ},8$	$132^{\circ},2$	$132^{\circ},4$
$e$	1 ,3	1 ,1	1 ,0
$I$	6 ,38	6 ,42	6 ,45
$I_c$	6 ,41	6 ,43	6 ,46
$F$	1264,5	1264,5	1264,5
$V$	57,0	57,0	57,0
$X$	64,27	64,28	64,48.

Mittelwerth in Lösung  $= 64,34$ ; spec. Wärme  $= 0,973$ .

Lösung von salpetersaurem Kali.  
(100 Th. enthalten 2,53 Salz.)

	I.	II.	III.
<i>D</i>	135°,8	135°,5	135°,7
<i>e</i>	1,1	1,4	1,0
<i>I</i>	6,59	6,56	6,57
<i>I<sub>c</sub></i>	6,60	6,59	6,58
<i>F</i>	1264,5	1264,5	1264,5
<i>V</i>	57,0	57,0	57,0
<i>X</i>	64,23	64,27	64,08.

Mittelwerth in Lösung = 64,19; spec. Wärme = 0,975.

Lösung von Chlorkalium.  
(100 Theile enthalten 1,86 Salz.)

	I.	II.	III.	IV.
<i>D</i>	132°,8	132°,4	132°,3	132°,4
<i>e</i>	1,6	1,6	1,6	1,6
<i>I</i>	6,45	6,43	6,42	6,43
<i>I<sub>c</sub></i>	6,48	6,46	6,45	6,46
<i>F</i>	1264,5	1264,5	1264,5	1264,5
<i>V</i>	57,0	57,0	57,0	57,0
<i>X</i>	64,48	64,48	64,43	64,48.

Mittelwerth in Lösung = 64,47; spec. Wärme = 0,971.

Lösung von essigsäurem Kali.  
(100 Th. enthalten 2,45 Salz.)

	I.	II.	III.
<i>D</i>	133°,5	132°,9	133°,1
<i>e</i>	1,8	2,1	1,8
<i>I</i>	6,46	6,44	6,46
<i>I<sub>c</sub></i>	6,50	6,49	6,50
<i>F</i>	1264,5	1264,5	1264,5
<i>V</i>	57,0	57,0	57,0
<i>X</i>	64,34	64,53	64,54.

Mittelwerth in Lösung = 64,47; spec. Wärme = 0,971.

