

III. *Ueber die Wärmeverhältnisse beim Auflösen gemischter Salze in Wasser und die dabei eintretenden Wechselzersetzungen* ¹⁾;
von Dr. A. Winkelmann.

Person theilt in der Abhandlung „*Recherches sur la chaleur latente de dissolution*“ ²⁾ vier Versuche mit, um den Wärmeverbrauch beim Auflösen eines Gemisches von Kaliumnitrat und Natriumnitrat in Wasser zu bestimmen. In dem Gemisch befinden sich die Salze im Verhältniß ihrer Moleculargewichte und werden mit demselben drei verschieden concentrirte Lösungen untersucht. Person schließt aus diesen Versuchen, daß sich diese beiden Salze in der Lösung nicht einander beeinflussen, indem er sagt: *On peut reconnaître que les deux sels ne s'influencent pas dans leur dissolution, c'est-à-dire que la chaleur latente pour les sels réunis est la même que pour les sels séparés. En effet, si, d'après les nombres proportionnels $Az O^5 KO = 12,67$, $Az O^5 NO = 10,56$ et les valeurs de q ³⁾ trouvées pour les sels séparés, on calcule la chaleur latente de dissolution du sel double, on trouve etc.* Aus diesen Worten geht die Art der Berechnung nicht unzweideutig hervor; man erkennt diese übrigens, wenn man die später als „berechnet“ mitgetheilten Werthe mit den früheren Werthen, die für die einzelnen Salze gefunden wurden, vergleicht. Aus einer solchen Vergleichung ergibt sich, daß zur Berechnung der Wärmemenge, die nöthig ist, um 1 Gr. eines Salzgemisches, in welchem sich die Mengen der einzelnen Salze wie 12,67 und 10,56 verhalten, in einer bestimmten Wassermenge zu lösen, die Wärme-

1) Die Versuche wurden im physikalischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Aachen angestellt.

2) *Annales de Chimie et de Physique* III. sér. tom. XXXIII, p. 455.

3) q bedeutet die Wärmemenge, die zur Lösung von 1 Gr. Salz verbraucht wird.

mengen benutzt werden, die erforderlich sind, um 1 Gr. jedes einzelnen Salzes in derselben Wassermenge zu lösen. Diese letzteren werden dann mit 12,67 resp. mit 10,56 multiplicirt und die Summe dieser Producte durch 12,67 + 10,56 = 23,23 dividirt. Die Differenzen der in dieser Weise berechneten Wärmemengen gegenüber den direct beobachteten sind + 0,26; + 0,75; — 0,24. Aus denselben schließt Person, da sie bald nach dem einen bald nach dem anderen Sinne ausfallen, daß sie nur Folge von Beobachtungsfehlern seyen und daß daher auch die angeführte Berechnung der zur Lösung verbrauchten Wärmemenge richtig sey.

Mit diesem Resultat stehen, wie sich leicht zeigen läßt, einzelne Versuche in Widerspruch, die Marignac ¹⁾ in neuerer Zeit in der Abhandlung „Ueber den Einfluß des Wassers auf die wechselseitige Zersetzung von Salzen und die sie begleitenden Wärmewirkungen“ mittheilt. Derselbe sagt dort nämlich, daß man bei Mischung zweier gleich concentrirter Auflösungen von Salzen, die zu keiner wechselseitigen Zersetzung Veranlassung geben können, meistens eine Temperaturerhöhung beobachtet und führt als ein Beispiel solcher Salze auch speciell Kaliumnitrat und Natriumnitrat an. Wie bereits hervorgehoben wurde, berechnet Person die Wärmemenge, die zur Lösung des Salzgemisches erfordert wird, aus den Werthen, die die Wärmemengen darstellen, welche verbraucht werden, um gleich concentrirte Lösungen der einzelnen Bestandtheile des Salzgemisches herzustellen. Wenn daher zur Lösung von x Gr. des Salzes a in $\frac{100 \cdot x}{x + y}$ Gr. Wasser die Wärmemenge $x A_1$ verbraucht wird, und zur Lösung von y Gr. des Salzes b in $\frac{100 \cdot y}{x + y}$ Gr. Wasser die Wärmemenge $y A_2$, so ist nach Person die Wärmemenge, die zur Lösung von x Gr. des Salzes a und y Gr. des Salzes b in 100 Gr. Wasser erfordert wird

$$x A_1 + y A_2,$$

1) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 155, S. 185.

Da diese Wärmemenge gleich der Summe der Wärmemengen ist, die für die einzelnen Salze verbraucht werden, so folgt, daß beim Vermischen jener beiden Lösungen keine Temperaturänderung eintreten darf. Daher steht die Relation, welche Person zur Berechnung der Wärmemenge, die zur Lösung eines Gemisches zweier Salze, zwischen denen keine Zersetzung statt finden kann, verbraucht wird, anwandte, in Widerspruch mit den Versuchen Marignac's. Es schien mir deshalb nicht ohne Interesse, die angeregte Frage einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen und diese zugleich auch auf solche Salze auszudehnen, bei welchen während der Lösung eine wechselseitige Zersetzung eintritt.

§. 1.

Die Versuche, welche ich anstellte, sind dreierlei Art. Die erste weicht in keiner Weise von derjenigen ab, welche ich bereits in diesen Annalen Bd. 149, S. 1 mitgetheilt habe. Es wurden Salzgemische, deren Bestandtheile in einem bestimmten Verhältnisse standen, in einer bestimmten Wassermenge gelöst, und dann in derselben Weise, wie früher die Wärmemengen und specifischen Wärmen der Lösungen berechnet.

Die zweite Art bestand darin, daß in der Lösung eines Salzes ein zweites Salz gelöst wurde. Die Lösungen wurden direct nach einander hergestellt und während der Lösung des zweiten Salzes wurde der Gang des Thermometers beobachtet, aus dem sich dann auch, wenn die Lösungen bei verschiedenen Temperaturen hergestellt werden, die specifischen Wärmen und die Wärmemengen berechnen lassen. Da die schließlichen Formeln, aus welchen diese Größen berechnet werden, von den früher aufgestellten etwas abweichen, so will ich mir erlauben, dieselben hier mitzutheilen.

Ist die Temperatur der ursprünglichen Lösung im Moment des Eintauchens des zweiten Salzes t , diejenige des Salzes mit dem Rührer τ , so ist die Temperatur T , die

man als die gemeinschaftliche Anfangstemperatur betrachten darf:

$$T = t + \frac{(\pi_2 + c_2 r_2)(\tau - t)}{(P + r_1)k_1 + H + \pi_1 + \pi_2 + c_2 r_2}.$$

In dieser Formel bezeichnet

P das Gewicht des Wassers,

H den Wasserwerth des Calorimeters und Thermometers,

π_1 den Wasserwerth des ersten Rührers, mittelst dessen das erste Salz gelöst wurde,

π_2 den Wasserwerth des zweiten Rührers,

k_1 die specifische Wärme der ursprünglichen Lösung,

r_1 das Gewicht des ersten Salzes,

r_2 das Gewicht des zweiten Salzes.

Bedeutet ferner p das Verhältniß $\frac{P + r_1}{r_2}$, so ist die Wärmemenge λ , die nöthig ist, um 1 Gr. des zweiten Salzes in p Gr. der ursprünglichen Lösung bei der Temperatur T zu lösen

$$\lambda = \left\{ k_2 (p + 1) + \frac{H + \pi_1 + \pi_2}{r_2} \right\} \alpha_T.$$

Es bezeichnet hier k_2 die specifische Wärme der schließlichen Lösung und α_T die Temperaturerniedrigung, die in Folge der Lösung des zweiten Salzes eintritt und bei der die Correction wegen der Temperatur der Umgebung bereits berücksichtigt ist.

Die Wärmemenge, die zur Lösung bei 0° erfordert wird, wird ausgedrückt durch

$$A = \lambda + \left\{ \frac{pk_1 + c_2}{p + 1} - k_2 \right\} (p + 1) T.$$

Sind endlich T_1 und T_2 zwei verschiedene Anfangstemperaturen und α_{T_1} , α_{T_2} die diesen Temperaturen entsprechenden Temperaturerniedrigungen, so ist die specifische Wärme k_2

$$k_2 = \frac{pk_1 + c_2}{p + 1} \left\{ \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_2 + \alpha_{T_2} - \alpha_{T_1}} \right\} - \frac{(H + \pi_1 + \pi_2)(\alpha_{T_2} - \alpha_{T_1})}{r_2(p + 1)(T_1 - T_2 + \alpha_{T_2} - \alpha_{T_1})}.$$

Bei der dritten Art der Versuche wurden zwei Lösungen verschiedener Salze mit einander gemischt. Eine dünne Glaskugel, die die eine Lösung und zugleich mit dieser im Thermometer enthielt, wurde in das Calorimeter, welches die zweite Lösung und ebenfalls ein Thermometer enthielt, gebracht und so lange mit derselben im Calorimeter geführt, bis die Temperaturen der Lösungen sich ausgeglichen hatten. Alsdann wurde die Kugel zerdrückt und während der folgenden Beobachtung der Thermometer mit der Glasröhre, die zur Vermeidung der Wärmestrahlung der Hand an einer Handhabe befestigt war, weiter geführt.

§. 2.

Die nachfolgend mitgetheilten Tabellen enthalten die einzelnen Resultate, die bei Untersuchung der angewandten Salze erhalten wurden.

Tabelle I.
Natriumnitrat. Kaliumnitrat.

No.	Gewicht und Bezeichnung des ersten Salzes	Gewicht und Bezeichnung des zweiten Salzes	Anzahl der Gr. Wasser auf 1 Gr. des Salzge- mischtes	T	αr	Wärmemengen, die zur Lösung von 1 Gr. des Salzgemisches erfordert werden bei T° bei 0°	Speci- fische Wärme der Lösung	Mittlere speci- fische Wärme
1.	27 Na NO ₃	13,5 K NO ₃	6,6667	15,424	8,378	58,18	60,09	0,88680
2.				20,688	8,228	57,14	59,70	
3.				39,290	7,910	54,93	59,80	
4.				41,955	7,890	54,79	59,99	
5.	13,5 Na NO ₃	27 K NO ₃	6,6667	15,954	9,488	65,49	67,91	0,88204
6.				15,813	9,440	65,16	67,56	
7.				40,406	8,965	61,89	68,02	
8.				38,411	8,942	61,73	67,56	
9.	13,5 Na NO ₃	13,5 K NO ₃	10	20,056	6,236	64,02	67,93	0,91426
10.				19,972	6,239	64,05	67,93	
11.				42,566	5,820	59,76	68,09	
12.				40,764	5,834	59,90	67,85	
								0,90296
								0,90184
								0,93198

Tabelle II.
Kaliumnitrat. Chlorkalium.

No.	Ursprüngliche Lösung	Gewicht und Bezeichnung des zweiten Salzes	Anzahl d. Gr. der ursprüngl. Lösung auf 1 Gr. des zweiten Salzes p	T	αr	Wärmemengen, die zur Lösung von 1 Gr. des zweiten Salzes erfordert werden bei 7° bei 0°	Spec. Wärme d. ursprünglichen Lösung k_1	Spec. Wärme d. schließlichen Lösung k_2	Mittlere spec. Wärme $p k_1 + \alpha_2$ $p + 1$
1.	5 Proc. KNO_3	13,5 KCl	21	17,472	2,601	52,73	0,9495	0,89717	0,91418
2.				16,511	2,598	52,69			
3.				41,863	2,143	43,47			
4.				40,920	2,160	43,80			
5.	5 Proc. KNO_3	27 KCl	10,5	19,281	5,021	50,66	0,9495	0,85389	0,88192
6.				17,780	5,070	51,17			
7.				41,760	4,310	43,44			
8.				41,980	4,290	43,25			
9.	10 Proc. KNO_3	13,5 KCl	22,052	17,610	2,230	45,74	0,9083	0,86784	0,87842
10.				18,130	2,235	45,82			
11.				36,090	2,055	42,22			
12.				38,505	2,035	41,82			
13.	10 Proc. KNO_3	27 KCl	11,01	18,055	4,540	46,17	0,9083	0,82527	0,84706
14.				20,500	4,500	45,77			
15.				40,520	3,950	40,19			
16.				37,150	4,040	41,08			
17.	5 Proc. KCl	13,5 KNO_3	21	18,86	3,640	73,81	0,9418	0,89717	0,90988
18.				18,62	3,660	74,21			
19.	5 Proc. KCl	27 KNO_3	10,5	21,96	6,83	70,31	0,9418	0,86784	0,88070
20.				20,90	6,83	70,31			

Tabelle III.
Chlornatrium. Chlorkalium.

No.	Ursprüngliche Lösung	Gewicht und Bezeichnung des zweiten Salzes	Anzahl d. Gr. der ursprüngl. Lösung auf 1 Gr. des zweiten Salzes p	T	α	Wärmemengen, die zur Lösung von 1 Gr. des zweiten Salzes erfordert werden bei T_0 bei 0°	Spec. Wärme d. ursprünglichen Lösung k_1	Spec. Wärme d. schließlichen Lösung k_2	Mittlere spec. Wärme $p k_1 + c_2$ $p+1$
1.	20 Proc. Na Cl	13,5 K Cl	24	19,020	2,080	42,93	0,8350	0,80374	0,80852
2.				18,040	2,065	42,63			
3.				39,737	1,937	40,40			
4.				38,720	1,970	40,66			
5.	15 Proc. Na Cl	27 K Cl	11,5	20,660	4,341	44,42			
6.				19,322	4,379	44,82			
7.				88,416	4,066	41,60		0,8651	0,80976
8.				39,015	4,065	41,59			
9.	15 Proc. K Cl	27 Na Cl	11,5	15,473	0,456	4,65		0,8486	0,79783
10.				18,951	0,480	4,59			
11.				40,161	0,351	3,57			
12.				39,454	0,354	3,60			
13.	20 Proc. K Cl	13,5 Na Cl	24	19,152	0,172	3,47		0,8097	0,78587
14.				20,440	0,182	3,66			
15.				39,480	0,130	2,63			
16.				40,499	0,115	2,33			

Tabelle IV.
Kaliumnitrat. Chlornatrium.

No.	Ursprüngliche Lösung	Gewicht und Bezeichnung des zweiten Salzes	Anzahl d. Gr. der ursprüngl. Lösung auf 1 Gr. des zweiten Salzes p	T	α	Wärmemengen, die zur Lösung von 1 Gr. des zweiten Salzes erfordert werden bei T° bei 0°	Spec. Wärme d. ursprünglichen Lösung k_1	Spec. Wärme d. schließlichen Lösung k_2	Mittlere spec. Wärme $\frac{pk_1 + c_2}{p+1}$
1.	5 Proc. KNO_3	12 NaCl	7	15,262	1,271	8,86	11,11	0,83911	0,85756
2.				20,015	1,155	8,07	11,02		
3.				37,842	0,792	5,54	11,13		
4.				36,677	0,805	5,60	11,01		
5.	10 Proc. KNO_3	27 NaCl	11	19,841	0,608	6,29	8,93	0,83950	0,85042
6.				21,031	0,617	6,38	9,19		
7.				37,534	0,389	4,02	9,03		
8.				37,566	0,366	3,79	8,81		
9.	15 Proc. KNO_3	4 NaCl	23	19,534	0,249	5,21	7,99	0,8734	0,84580
10.				18,288	0,248	5,19	7,79		
11.				38,664	0,114	2,39	7,89		
12.				37,986	0,121	2,53	7,83		

Tabelle V.
Natriumnitrat. Chlorkalium.

No.	Ursprüngliche Lösung	Gewicht und Bezeichnung des zweiten Salzes	Anzahl d. Gr. Lösung auf 1 Gr. des zweiten Salzes <i>P</i>	<i>T</i>	α	Wärmemengen, die zur Lösung von 1 Gr. des zweiten Salzes erfordert werden bei T°	bei 0°	Spec. Wärme d. ursprünglichen Lösung k_1	Spec. Wärme d. schließlichen Lösung k_2	Mittlere spec. Wärme $\frac{pk_1 + c_2}{p+1}$
1.	5Proc. KCl	40,5 NaNO ₃	7	20,997	6,234	43,65	44,35	0,9418	0,85305	0,85720
2.				19,815	6,199	43,41	44,07			
3.				40,817	6,144	43,03	44,39			
4.				38,796	6,105	42,76	44,05			
5.	10Proc. KCl	27 NaNO ₃	11	20,425	3,786	39,25	39,02	0,8923	0,84103	0,84002
6.				17,966	3,724	39,33	39,13			
7.				37,187	3,805	39,44	39,00			
8.				36,697	3,817	39,56	39,13			
9.	15Proc. KCl	4 NaNO ₃	23	17,467	1,734	35,77	34,46	0,8486	0,82743	0,82430
10.				19,755	1,711	35,30	33,82			
11.				38,451	1,791	36,96	34,07			
12.				37,929	1,794	37,02	34,17			
13.	15Proc. KCl	8 NaNO ₃	11,5	20,368	3,325	34,89	33,56	0,8486	0,80733	0,80190
14.				18,298	3,278	34,41	33,22			
15.				35,263	3,393	35,61	33,31			
16.				33,711	3,405	35,73	33,53			
17.	20Proc. KCl	13,5 NaNO ₃	24	20,360	1,555	31,61	30,44	0,8101	0,79057	0,78828
18.				18,080	1,555	31,61	30,58			
19.				36,038	1,618	32,89	30,82			
20.				35,334	1,582	32,16	30,13			

Für die Versuche der Tabelle I ist der Gesamtwasserwerth 5,70; der Wasserwerth des Rührers 1,66; bei den Tabellen II bis V ist der Gesamtwasserwerth 7,36, der Wasserwerth des Rührers 1,66; bei den Nummern 1 — 4 und 9 — 12 der Tabelle IV und 9 — 16 der Tabelle V ist der Gesamtwasserwerth 2,90, der Wasserwerth des Rührers 0,48.

Die Versuche, deren Resultate in der zunächst folgenden Tabelle enthalten sind, wurden so angestellt, daß ein Gemisch von Salzen hergestellt wurde, in welchem sich die Gewichte der Bestandtheile wie ihre Moleculargewichte verhielten

Tabelle VI.

No.	Gewicht und Bezeichnung des ersten Salzes	Gewicht und Bezeichnung des zweiten Salzes	Anzahl der Gr. Wasser auf 1 Gr. des Salzge- mischtes	T	αr	Wärmemengen, die zur Lösung von 1 Gr. des Salzgemisches erfordert werden bei 7° bei 0°	Speci- fische Wärme der Lösung	Mittlere speci- fische Wärme
1.	8,245 NH ₄ NO ₃	7,715 K Cl	12,5	19,002	5,008	64,30	0,91401	0,94830
2.				19,578	5,024	64,50		
3.				36,101	4,410	56,63		
4.				35,868	4,418	56,72		
5.	10,460 KNO ₃	5,540 NH ₄ Cl	12,5	20,187	5,884	75,81	0,92457	0,94852
6.				19,897	5,856	75,46		
7.				36,873	5,461	70,37		
8.				36,886	5,435	70,05		
9.	4,621 NH ₄ NO ₃	3,379	10	21,129	4,730	48,43	0,89925	0,93946
10.				21,631	4,736	48,49		
11.				36,952	4,078	41,75		
12.				36,955	4,042	41,39		
13.	4,910 NaNO ₃	3,090	10	21,655	5,637	58,33	0,90903	0,93696
14.				21,752	5,667	58,62		
15.				35,529	5,247	54,28		
16.				35,965	5,231	54,12		

No.	Gewicht und Bezeichnung des ersten Salzes	Gewicht und Bezeichnung des zweiten Salzes	Anzahl der Gr. Wasser auf 1 Gr. des Salze- mischen	T	αr	Wärmemengen, die zur Lösung von 1 Gr. des Salzgemisches erfordert werden bei T^0 bei 0^0	Speci- fische Wärme der Lösung	Mittlere speci- fische Wärme
17.	12,665 KNO_3	7,335 Na Cl	10	19,960	5,320	54,71	60,07	0,92998
18.				20,227	5,312	54,63	60,07	
19.				36,922	4,872	50,11	60,03	
20.				36,33	4,894	50,33	60,09	
21.	10,658 NaNO_3	9,342 K Cl	10	19,640	5,116	52,31	57,99	0,92926
22.				19,862	5,097	52,50	58,04	
23.				37,859	4,609	47,30	57,99	
24.				35,359	4,674	47,95	57,94	
25.	25,329 KNO_3	14,671 Na Cl	5	20,849	9,508	49,28	53,61	0,87260
26.				21,474	9,452	49,10	53,46	
27.				35,376	8,946	46,45	53,63	
28.				37,642	8,850	45,97	53,61	
29.	21,316 NaNO_3	18,684 K Cl	5	20,995	9,056	48,13	52,03	0,87032
30.				21,055	9,065	48,18	52,09	
31.				35,987	8,539	45,38	52,07	
32.				35,755	8,519	45,28	51,92	

Bei den Nummern 9 — 16 ist der Gesamtwasserwerth 2,78; der Wasserwerth des Rührers 0,48; im Uebrigen ist der Gesamtwasserwerth 5,70; der Wasserwerth des Rührers 1,66.

§. 3.

Um aus den Tabellen II, III, IV, V die Wärmemengen zu berechnen, die nöthig sind, um 1 Gr. des Salzgemisches zweier Salze in Wasser zu lösen, hat man nur die Werthe zu Hülfe zu nehmen, die für das zuerst gelöste Salz in Betracht kommen. Wenn r_1 Gr. des Salzes a bei ihrer Lösung in Wasser die Wärmemenge $r_1 A_1$ verbrauchen und $r_2 A_2$ die Wärmemenge ist, um r_2 Gr. des Salzes b in der Lösung des Salzes a zu lösen, so ist die Wärmemenge A , die erfordert wird, um 1 Gr. des Gemisches zu lösen

$$A = \frac{r_1 A_1 + r_2 A_2}{r_1 + r_2}.$$

Die folgende Tabelle, in welcher p die Anzahl der Gr. Wasser auf 1 Gr. des Salzgemisches bedeutet, giebt die Werthe für A , A_1 , A_2 an, und läßt zugleich die procentische Zusammensetzung der Salzgemische erkennen.

Tabelle VII.

No.	p	Menge des ersten Salzes auf 100 Gr. Wasser	Menge des zweiten Salzes auf 100 Gr. Wasser	A	A ₁	A ₂
1.	10	5 KNO ₃	5 K Cl	72,2	85,3	59,1
2.	6,6667	5 KNO ₃	10 K Cl	66,4	85,3	56,9
3.	6,6667	10 KNO ₃	5 K Cl	71,1	82,0	49,4
4.	5	10 KNO ₃	10 K Cl	66,6	82,0	51,2
5.	10	5 K Cl	5 KNO ₃	72,4	65,7	79,2
6.	6,6667	5 K Cl	10 KNO ₃	70,9	65,7	73,0
7.	4	20 Na Cl	5 K Cl	20,5	14,8	45,1
8.	4	15 Na Cl	10 K Cl	29,7	17,7	47,8
9.	4	15 K Cl	10 Na Cl	38,4	60,4	5,4
10.	4	20 K Cl	5 Na Cl	47,9	58,7	4,6
11.	5	5 KNO ₃	15 Na Cl	29,6	85,3	11,1
12.	5	10 KNO ₃	10 Na Cl	45,5	82,0	9,0
13.	5	15 KNO ₃	5 Na Cl	59,8	77,1	7,9
14.	5	5 K Cl	15 NaNO ₃	49,6	65,7	44,2
15.	5	10 K Cl	10 NaNO ₃	50,6	62,1	39,1
16.	5	15 K Cl	5 NaNO ₃	54,0	60,4	34,1
17.	4	15 K Cl	10 NaNO ₃	49,6	60,4	33,4
18.	4	20 K Cl	5 NaNO ₃	53,1	59,7	30,5

Aus der letzten Tabelle erkennt man bei Betrachtung von No. 1 und 5 einerseits und 3 und 6 andererseits, daß es, wie sich auch erwarten liefs, für den Wärmeverbrauch gleichgültig ist, welches von 2 Salzen zuerst gelöst wird. Denn die Werthe 72,2 und 72,5, ebenso die Werthe 71,1 und 70,9 sind so nahe gleich, daß die Differenzen vollkommen innerhalb der Gränzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegen.

§. 4.

Zur Prüfung der von Person angewandten Relation, mittels deren er die zur Lösung eines Salzgemisches verbrauchte Wärmemenge berechnet, habe ich für die von mir untersuchten Salzgemische die Wärmemengen in derselben Weise, wie Person berechnet, und stelle diese mit den direct beobachteten in der folgenden Tabelle zusammen. Zugleich ist diese Berechnung auf solche Salze ausgedehnt, bei welchen während der Lösung eine wechselseitige Zersetzung eintritt, um so den Unterschied erkennen zu lassen gegenüber denjenigen Salzen, bei denen eine solche Zersetzung nicht vor sich geht. Es läßt sich leicht zeigen, daß, wenn die Relation für verschiedene Temperaturen besteht, eine ganz ähnliche Relation zwischen den specifischen Wärmen der Lösungen stattfindet. Wie schon im Eingange dieser Arbeit mitgetheilt wurde, läßt sich die Relation folgendermaßen ausdrücken. Werde in 100 Gr. Wasser x Gr. des Salzes a und y Gr. des Salzes b gelöst und ist hierzu die Wärmemenge $(x+y) A$ nöthig, wird ferner zur Lösung von $(x+y)$ Gr. des Salzes a in 100 Gr. Wasser die Wärmemenge $(x+y) A_1$ und zur Lösung von $(x+y)$ Gr. des Salzes b in 100 Gr. Wasser die Wärmemenge $(x+y) A_2$ erfordert, so ist

$$A = \frac{x A_1 + y A_2}{x + y}.$$

Möge vorstehende Gleichung sich auf die Temperatur 0° und die Gleichung

$$\lambda_1 = \frac{x\lambda_1 + y\lambda_2}{x+y}$$

sich auf die Temperatur t^0 beziehen.

Bezeichnet dann

c_1 die spezifische Wärme des Salzes a ,

c_2 die spezifische Wärme des Salzes b ,

k_1 die spezifische Wärme der Lösung des Salzes a ,

k_2 die spezifische Wärme der Lösung des Salzes b ,

k_0 die spezifische Wärme der Lösung beider Salze,

so erhält man

$$A = \lambda_1 + \left\{ \frac{\frac{100}{x+y} + \frac{xc_1 + yc_2}{x+y}}{\frac{100}{x+y} + 1} - k_0 \right\} \left(\frac{100}{x+y} + 1 \right) t$$

$$A_1 = \lambda_1 + \left\{ \frac{\frac{100}{x+y} + c_1}{\frac{100}{x+y} + 1} - k_1 \right\} \left(\frac{100}{x+y} + 1 \right) t$$

$$A_2 = \lambda_2 + \left\{ \frac{\frac{100}{x+y} + c_2}{\frac{100}{x+y} + 1} - k_2 \right\} \left(\frac{100}{x+y} + 1 \right) t.$$

Hieraus folgt

$$\begin{aligned} & \frac{\frac{100}{x+y} + \frac{xc_1 + yc_2}{x+y}}{\frac{100}{x+y} + 1} - k_0 \\ &= \frac{\left\{ \frac{\frac{100}{x+y} + c_1}{\frac{100}{x+y} + 1} - k_1 \right\} x + \left\{ \frac{\frac{100}{x+y} + c_2}{\frac{100}{x+y} + 1} - k_2 \right\} y}{x+y} \end{aligned}$$

oder

$$k_0 = \frac{xk_1 + yk_2}{x+y}.$$

Die spezifische Wärme der Lösung eines Salzgemisches ist hiernach also gleich der mittleren spezifischen Wärme gleichconcentrierter Lösungen der einzelnen Salze, aus wel-

chen man sich die schließliche Lösung entstanden denken kann. Die Vergleichung der so berechneten specifischen Wärmen mit den direct beobachteten wird also eine weitere Prüfung der Relation Person's abgeben.

Um den Gang der Differenzen bei den beobachteten und berechneten Wärmemengen mit wachsender Temperatur zu erkennen, habe ich die entsprechenden Wärmemengen auch für die Anfangstemperatur 50° berechnet. Es läßt sich, wie sich später zeigen wird, die Kenntniß dieses Verlaufes für die Beurtheilung der in Rede stehenden Relation mit Vorthail verwenden.

(Hier folgt Tabelle VIII und IX.)

Tabelle VIII.

Dieselbe bezieht sich auf solche Salze, die während der Lösung zu keiner wechselseitigen Zersetzung Veranlassung geben können.

No.	Menge des ersten Salzes auf 100 Gr. Wasser	Menge des zweiten Salzes auf 100 Gr. Wasser	A_1	A_2	A		Differenz der Werthe von A	$\lambda_{1\ 50}$	$\lambda_{2\ 50}$	λ_{50}		Differenz der Werthe von λ_{50}	k_1 ¹⁾	k_2	k_0		Differenz der Werthe von k_0
					beobachtet	berechnet				beobachtet	berechnet				beobachtet	berechnet	
1.	10NaNO ₃	5KNO ₃	53,5	77,7	59,9	61,6	—1,7	46,6	67,4	53,7	53,5	+0,2	0,8900	0,8734	0,8868	0,8845	+0,0023
2.	5NaNO ₃	10KNO ₃	53,5	77,7	67,8	69,6	—1,8	46,6	67,4	60,2	60,5	—0,3	0,8900	0,8734	0,8820	0,8789	+0,0031
3.	5NaNO ₃	5KNO ₃	57,1	81,6	67,9	69,3	—1,4	48,1	69,5	58,2	58,8	—0,6	0,9201	0,9083	0,9143	0,9143	+0,0000
4.	5KNO ₃	5KCl	81,6	62,1	72,2	72,0	+0,2	69,5	44,3	56,0	56,9	—0,9	0,9083	0,8923	0,8972	0,9004	—0,0032
5.	5KNO ₃	10KCl	77,7	60,4	66,4	66,0	+0,4	67,4	43,8	51,1	51,7	—0,6	0,8734	0,8486	0,8539	0,8570	—0,0031
6.	10KNO ₃	5KCl	77,7	60,4	71,1	71,5	—0,4	67,4	43,8	59,5	59,5	0,0	0,8734	0,8486	0,8678	0,8653	+0,0025
7.	10KNO ₃	10KCl	72,6	58,7	66,6	65,9	+0,7	65,3	43,3	53,5	54,3	—0,8	0,8473	0,8097	0,8253	0,8287	—0,0034
8.	5KCl	5KNO ₃	62,1	81,6	72,4	72,0	+0,4	44,3	69,5	55,1	56,9	—1,8					
9.	5KCl	10KNO ₃	60,4	77,7	70,9	71,5	—0,6	43,8	67,4	59,1	59,5	—0,4					
10.	20NaCl	5KNO ₃	12,4	57,0	20,5	21,3	—0,8	4,7	42,8	11,8	12,3	—0,5	0,8119	0,7771	0,8037	0,8048	—0,0011
11.	15NaCl	10KCl	12,4	57,0	29,7	30,2	—0,5	4,7	42,8	19,2	19,9	—0,7	0,8119	0,7771	0,7969	0,7980	—0,0011
12.	15KCl	10NaCl	57,0	12,4	38,4	39,2	—0,8	42,8	4,7	27,6	27,6	0,0	0,7771	0,8119	0,7942	0,7910	+0,0032
13.	20KCl	5NaCl	57,0	12,4	47,9	48,1	—0,2	42,8	4,7	35,0	35,2	—0,2	0,7771	0,8119	0,7837	0,7841	—0,0004

1) Anmerkung. Die specifischen Wärmen der Lösungen des Natriumnitrat beziehen sich auf die Temperatur 30°; ebenso bei Tabelle IX.

Tabelle IX.

Dieselbe bezieht sich auf Salze, bei welchen während der Lösung eine wechselseitige Zersetzung eintreten kann.

No.	Menge des ersten Salzes auf 100 Gr. Wasser	Menge des zweiten Salzes auf 100 Gr. Wasser	A_1	A_2	A		Differenz der Werthe von A	$\lambda_{1,50}$	$\lambda_{2,50}$	$\lambda_{5,0}$		Differenz der Werthe von $\lambda_{5,0}$	k_1	k_2	k_0		Differenz der Werthe von k_0
					beobachtet	berechnet				beobachtet	berechnet				beobachtet	berechnet	
1.	5 KNO ₃	15 NaCl	72,6	14,8	29,6	29,4	+0,2	65,3	5,0	20,7	20,1	+0,6	0,8473	0,8350	0,8391	0,8381	+0,0010
2.	10 KNO ₃	10 NaCl	72,6	14,8	45,5	44,0	+1,5	65,3	5,0	36,4	35,1	+1,3	0,8473	0,8350	0,8393	0,8411	-0,0018
3.	15 KNO ₃	5 NaCl	72,6	14,8	59,8	58,6	+1,2	65,3	5,0	50,8	50,2	+0,6	0,8473	0,8350	0,8399	0,8442	-0,0043
4.	5 KCl	15 NaNO ₃	58,7	49,9	49,6	52,1	-2,5	43,3	45,0	43,2	44,6	-1,4	0,8097	0,8687	0,8530	0,8539	-0,0009
5.	10 KCl	10 NaNO ₃	58,7	49,9	50,6	54,3	-3,7	43,3	45,0	42,0	44,1	-2,1	0,8097	0,8687	0,8410	0,8392	+0,0018
6.	15 KCl	5 NaNO ₃	58,7	49,9	54,0	56,5	-2,5	43,3	45,0	42,3	43,7	-1,5	0,8097	0,8687	0,8274	0,8244	+0,0030
7.	15 KCl	10 NaNO ₃	57,0	46,7	49,6	52,9	-3,3	42,8	43,5	41,0	43,1	-2,1	0,7771	0,8505	0,8073	0,8064	+0,0009
8.	20 KCl	5 NaNO ₃	57,0	46,7	53,1	54,9	-1,8	42,8	43,5	41,3	42,9	-1,6	0,7771	0,8505	0,7906	0,7918	-0,0012
9.	4,142 NH ₄ NO ₃	3,857 KCl	80,9	63,5	73,3	72,5	+0,8	65,3	44,5	50,2	55,2	-5,0	0,9341	0,9115	0,9140	0,9229	-0,0089
10.	5,230 KNO ₃	2,770 NH ₄ Cl	83,1	81,5	82,1	82,5	-0,4	70,3	55,9	65,9	65,3	+0,6	0,9239	0,9156	0,9246	0,9209	+0,0037
11.	5,726 NH ₄ NO ₃	4,224 NaCl	78,9	20,6	57,9	54,3	+3,6	64,3	5,7	35,8	39,6	-3,8	0,9217	0,9019	0,8992	0,9133	-0,0141
12.	6,138 NaNO ₃	3,862 NH ₄ Cl	57,1	80,2	65,2	66,0	-0,8	48,1	56,1	49,8	51,2	-1,4	0,9201	0,8980	0,9090	0,9116	-0,0026
13.	6,332 KNO ₃	3,668 NaCl	81,6	20,6	60,1	59,5	+0,6	69,5	5,7	46,7	46,1	+0,6	0,9083	0,9019	0,9055	0,9059	-0,0004
14.	5,329 NaNO ₃	4,671 KCl	57,1	62,1	58,0	59,4	-1,4	48,1	44,3	43,9	46,3	-2,4	0,9201	0,8923	0,9036	0,9070	-0,0034
15.	12,664 KNO ₃	7,336 NaCl	72,6	14,8	53,6	51,8	+1,8	65,3	5,0	43,5	43,1	+0,4	0,8473	0,8350	0,8388	0,8428	-0,0040
16.	10,658 NaNO ₃	9,342 KCl	49,9	58,7	52,0	53,9	-1,9	45,0	43,3	42,7	44,2	-1,5	0,8687	0,8097	0,8393	0,8419	-0,0026

§. 5.

Um über die in den beiden letzten Tabellen mitgetheilten Differenzen der Werthe von λ , λ_{50} und k ein Urtheil zu gewinnen, erscheint es zweckmässig die Genauigkeitsgränze der einzelnen in Betracht kommenden Gröfsen zu bestimmen. In der früheren Abhandlung habe ich bereits gezeigt, dafs unter Voraussetzung gewisser Beobachtungsfehler der Fehler dk in der specifischen Wärme der Lösungen gleich $-0,0015$ wird und dem entsprechend der Fehler $d\lambda$ in der verbrauchten Wärmemenge gleich $+0,96$.

Was nun zunächst die Versuche angeht, bei welchen ein Gemisch von 2 Salzen direct in Wasser gelöst wurde, und welche in Tabelle VIII in den Nummern 1 — 3, in Tabelle IX in den Nummern 9 — 16 enthalten sind, so sieht man, dafs für diese die Fehler dk und $d\lambda$ nicht alirirt werden. Da aber in die Werthe, die durch die erwähnte Relation berechnet sind, die gleichen Fehler eingehen können, so ist die Differenz, die zwischen den Werthen für λ einerseits und k andererseits als innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler liegend betrachtet werden mufs, $2 \cdot 0,96$ und $2 \cdot 0,0015$ oder für λ 1,9 und für k 0,0030.

In den übrigen Versuchen, bei denen also in einer bekannten Lösung ein zweites Salz gelöst wurde, ist die Genauigkeitsgränze eine etwas andere. Es geht dort nämlich bei Berechnung der specifischen Wärme der schließlichen Lösung die specifische Wärme der ursprünglichen Lösung in die Formel ein und daher wächst unter ungünstigen Verhältnissen der Fehler bis zu 0,0029. Da auch hier wieder der Fehler in den Werthen, die nach der Relation berechnet sind, in Betracht zu ziehen ist, so kann bei dieser Art der Versuche die Differenz der Werthe für k 0,0044 betragen. Bei den Werthen für λ tritt der aufgestellten Gränze der früheren Versuche gegenüber keine Aenderung ein, und die Differenz der Werthe für λ wird daher ebenfalls nur 1,9 betragen dürfen. Für die Diffe-

renz der Werthe von λ_{50} gilt fast dasselbe, wie für \mathcal{A} ; ein kleiner Unterschied kann nur dadurch eintreten, daß das Intervall, innerhalb dessen die Versuche angestellt wurden, näher oder entfernter bei 0° als bei 50° liegt.

§. 6.

Bei Durchsicht der Tabelle VIII wird man finden, daß die Differenzen der Werthe von k nur ein Mal die vorhin entwickelten Gränzen erreichen. Man sieht ferner, daß die Differenzen der \mathcal{A} und λ_{50} sehr häufig das gleiche Vorzeichen haben. Dieser Umstand ist insofern von Bedeutung, als aus demselben hervorgeht, daß es für diese Werthe keine zwischen 0° und 50° liegende Temperatur giebt, bei welcher die Differenz der beobachteten und berechneten Wärmemengen gleich 0 wird.

Denn bezeichnet a die beobachtete Wärmemenge für 0° und $(a - \alpha t)$ diejenige für t° ; ebenso bezeichne $(a_1 + a_2)$ die berechnete Wärmemenge für 0° und $(a_1 + a_2) - (\alpha_1 + \alpha_2)t$ diejenige für t° und sey

$$a - (a_1 + a_2) = \delta$$

$$a - (a_1 + a_2) - (\alpha - \alpha_1 - \alpha_2) t = \delta_1,$$

so folgt aus der Gleichung

$$a - (a_1 + a_2) - (\alpha - \alpha_1 - \alpha_2) t_1 = 0 \quad . \quad . \quad (I.)$$

daß

$$\frac{\delta}{\delta - \delta_1} = \frac{t_1}{t},$$

und hieraus folgt weiter unter der angegebenen Bedingung, daß δ und δ_1 das gleiche Vorzeichen haben,

daß entweder $t_1 < 0$ oder $t_1 > t$ ist.

Es mag hier bemerkt werden, daß die Gleichung (I) nicht anzuwenden ist, um aus derselben in Verbindung mit den beiden vorhergehenden Gleichungen die Temperatur t_1 , bei welcher die beobachteten und berechneten Werthe zusammenfielen, zu berechnen. Denn, abgesehen davon, daß man mit einer derartigen Berechnung aus den Gränzen der Beobachtungen hinausträte, wird man bemerken, daß eine kleine Aenderung der Größen δ und δ_1 schon einen bedeutenden Einfluß auf den Werth von t_1 ausübt.

Es war aber von Interesse zu zeigen, daß viele Versuche erkennen ließen, daß, wenn überhaupt ein Zusammenfallen der beobachteten und der nach der Relation berechneten Werthe eintritt, dies nicht in dem Intervall von 0° bis 50° stattfindet. Wenn daher auch die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen im Allgemeinen kleiner sind, als die im vorigen § angeführte Fehlergränze, so erlauben dieselben doch bei Betrachtung ihres Verlaufes den Schluß, daß die Relation, welche Person zur Berechnung der Wärmemenge, die ein Salzgemisch bei seiner Auflösung verbraucht, anwandte, nicht strenge der Wahrheit entspricht.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, fordert das Bestehen der von Person angewandten Relation, daß beim Vermischen gleich concentrirter Lösungen zweier Salze, welche sich nicht zersetzen können, keine Temperaturänderung eintrete. Nachdem durch die eben besprochenen Versuche in Uebereinstimmung mit den Versuchen Marignac's, über „Mischung zweier Salzlösungen, welche nicht fähig sind, sich zu zersetzen“, gezeigt ist, daß die Relation Person's nicht strenge besteht, fragt es sich, wie groß die Abweichung von der Wahrheit ist und wie diese Abweichung sich bei verschiedenen Concentrationsgraden der Lösungen etwa ändert.

In Bezug auf die erste Frage findet sich in der Abhandlung Marignac's nur die Bemerkung, daß die Temperaturänderung, welche man beim Vermischen der Auflösungen zweier Salze, die zu keiner wechselseitigen Zersetzung Veranlassung geben können, beobachtet, im Allgemeinen geringer ist, als die, welche durch das Mischen dieser Auflösungen mit dem Wasser resultiren würde.

In Bezug auf die zweite Frage, welche die Aenderung der Abweichung der nach der Relation berechneten Werthe von der Wahrheit betrifft, macht Marignac zwei Mittheilungen. Nachdem derselbe gesagt hat, daß auch zuweilen eine Temperaturerniedrigung eintritt bei Salzen, welche wahrscheinlich sich nicht untereinander verbinden,

fährt er fort: „Uebrigens werden diese Temperaturänderungen fast unmerklich für Auflösungen, welche auf $\frac{1}{40}$ 1) verdünnt sind.“

Da Marignac außer mit $\frac{1}{40}$ -Lösungen auch Versuche mit $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{20}$ -Lösungen anstellt, so liegt in der obigen Bemerkung die Folgerung, daß die Temperaturänderungen mit dem Procentgehalt der Lösungen abnehmen, daß also für Mischung zweier $\frac{1}{10}$ -Lösungen die Temperaturänderung größer ist, als für $\frac{1}{20}$ -Lösungen. Aus der folgenden Bemerkung Marignac's läßt sich ableiten, daß für $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{20}$ -Lösungen die Wärmewirkungen einander gleich sind. In dem Abschnitt, welcher über „Verdünnung einer Lösung, welche zwei Salze enthält, die sich nicht zersetzen können,“ handelt, sagt nämlich Marignac: „Wenn man nach Mischung von zwei $\frac{1}{10}$ -Lösungen von Salzen, die sich nicht zersetzen können, die so erhaltene Flüssigkeit mit einem gleichen Volume Wasser verdünnt, so beobachtet man eine Temperaturerniedrigung derselben Ordnung, wie sie sich bei der Verdünnung der Lösung eines einzigen Salzes zeigt. Bei allen meinen Versuchen war die Wärmewirkung nahezu gleich der algebraischen Summe der Wärmewirkungen, welche für beide Salze, jedes einzeln genommen, stattgefunden haben würden; wenigstens gingen die Abweichungen nicht über die Gränzen der bei diesen Bestimmungen möglichen Fehler hinaus.“

Bezeichnet man die Wärmewirkung bei der Mischung zweier $\frac{1}{10}$ -Lösungen mit λ_1 , diejenige bei der Verdünnung dieser Mischung auf $\frac{1}{20}$ mit λ_2 . Bedeutet ferner λ_3 und λ_4 die Wärmewirkungen, die bei Verdünnung der einzelnen $\frac{1}{10}$ -Lösungen auf $\frac{1}{20}$ hervorgebracht werden, und endlich λ_5 diejenige, die bei der Vermischung der beiden $\frac{1}{20}$ -Lösungen eintritt, so ist

1) $\frac{1}{40}$ -Lösungen sind nach Marignac solche, welche 1 Gr. Salz in 40 Cubikcentimetern Flüssigkeit enthalten.

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5.$$

Nach den Versuchen Marignac's, die in den obigen Worten mitgetheilt sind, ist nun

$$\lambda_2 = \lambda_3 + \lambda_4,$$

daraus folgt dann, daß

$$\lambda_1 = \lambda_5,$$

oder daß die Wärmewirkungen, welche die Mischung zweier $\frac{1}{10}$ -Lösungen zur Folge haben, gleich jenen sind, die durch Mischung zweier $\frac{1}{20}$ -Lösungen hervorgebracht werden.

Diese Folgerung stimmt mit der ersten Mittheilung Marignac's überein, wonach die Temperaturänderungen, welche in Folge der Mischung zweier Lösungen eintreten, um so kleiner werden, je geringer der Procentgehalt der Lösung ist. Denn da $\lambda_1 = \lambda_5$ ist, so muß die *Temperaturveränderung* bei der Mischung von $\frac{1}{10}$ -Lösungen, da sich hier die *Wärmewirkung* λ_1 gegenüber der von λ_5 fast genau nur auf die halbe Masse bezieht, größer als bei $\frac{1}{20}$ -Lösungen seyn.

Ich habe nach der Methode, welche ich im §. 1 als die dritte Art der Versuche bezeichnet habe, viele Versuche angestellt, um die vorhin angeregten Fragen genauer zu untersuchen. Die Temperaturänderungen, welche durch die Mischung zweier gleich concentrirter Lösungen eintreten, wachsen mit dem Concentrationsgrad der Lösungen und zwar in den höheren Concentrationsgraden ziemlich beträchtlich. Dieselben sind aber auch hier noch so klein, daß sie auf die Wärmemengen, welche zur Lösung von 1 Gr. Salz in einer bestimmten Wassermenge verbraucht werden, keinen großen Einfluß ausüben. Der Grund davon liegt einfach darin, daß die Einwirkung auf die von 1 Gr. Salz zur Lösung verbrauchten Wärmemengen umgekehrt proportional dem Procentgehalt der Lösung ist. Beim Vermischen von zwei Theilen einer 33 procentigen Chlornatrium-Lösung mit einem Theil einer 33 procentigen Natriumnitrat-Lösung trat eine Tempe-

raturerniedrigung von $0^{\circ},21$ ein; es würde daher die nach der Relation berechnete Wärmemenge, wenn man auch die specifische Wärme der Lösung in Betracht zieht, um 0,5 zu groß sein. Beim Vermischen zweier 10 procentigen Lösungen von Salzen, welche nicht fähig sind, sich zu zersetzen, betrug die Temperaturerniedrigung selten mehr, als $0^{\circ},05$ und würde daher die Differenz der wirklich verbrauchten Wärmemenge gegenüber der nach der Relation berechneten auch nur 0,5 seyn. Diese Beispiele werden erkennen lassen, warum die Werthe der Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen in der Tabelle VIII, obwohl sie im Stande waren, zu zeigen, daß die Relation Person's nicht strenge richtig ist, nur sehr klein sind und daß es durch kleine Beobachtungsfehler schon erklärt wird, wenn bei einigen Versuchen die Differenzen nach der unrichtigen Seite hin ausfallen. Denn auch bei den Lösungen der Salze Kaliumnitrat und Chlorkalium sollten die nach der Relation berechneten Wärmemengen größer seyn, als die beobachteten, da auch beim Vermischen gleich concentrirter Lösungen dieser Salze eine Temperaturerhöhung eintritt.

Für die Salze, welche bei ihrer Auflösung in Wasser zu keiner wechselseitigen Zersetzung Veranlassung geben können, möge eine kleine Zusammenstellung folgen, welche die Abweichung der nach der Relation berechneten Werthe von der Wahrheit erkennen läßt. Wie schon Marignac mittheilt, tritt für diese Salze bei Vermischung gleich concentrirter Lösungen meistens eine Temperaturerhöhung ein; ich habe aber auch, ebenso wie Marignac, einige Combinationen gefunden, bei denen eine Temperaturerniedrigung stattfindet.

Es tritt Temperaturerhöhung ein für

Chlorkalium	und	Chlornatrium
Chlorkalium	und	Kaliumnitrat
Chlornatrium	und	Natriumnitrat
Kaliumnitrat	und	Natriumnitrat

Chlorkalium	und	Chlorammonium
Kaliumnitrat	und	Ammoniumnitrat
Chlorammonium	und	Ammoniumnitrat.

Eine Temperaturerniedrigung hat statt für

Chlornatrium	und	Chlorammonium
Natriumnitrat	und	Ammoniumnitrat.

Für die in der ersten Gruppe angeführten Combinationen wird also die nach der Relation Person's berechnete Wärmemenge, die zur Lösung eines Salzgemisches erfordert wird, größer als die wirklich verbrauchte Wärmemenge; für die in der zweiten Gruppe enthaltenen Combinationen ist das Umgekehrte der Fall. Aber in beiden Fällen ist die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Wärmemengen so klein, daß für geringe Concentrationsgrade dieselben vollkommen innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler fallen.

§. 7.

Die Tabelle IX zeigt, daß bei den Salzen, welche während der Auflösung eine gegenseitige Zersetzung erfahren können, die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen im Allgemeinen viel größer sind, als für die Salze, bei welchen eine solche Zersetzung nicht stattfinden kann. Man wird zugleich finden, daß mit Ausnahme der Nummern 9, 10, 11 der Tabelle IX die Differenzen für die beobachteten und berechneten Wärmemengen bei 0° und 50° dasselbe Vorzeichen haben. Für die Nummern 9 und 10, wo die Differenzen nach den Mischungsversuchen, wie sich später zeigen wird, überall negativ seyn sollten, ist die Umkehr des Vorzeichens in sofern ohne besondere Bedeutung, als die Größen 0,8 und 0,6 vollkommen innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler liegen. Bei No. 10, wo es sich um ein Gemisch von Chlornatrium und Ammoniumnitrat handelt,

geht aber die Differenz von $+3,6$ bei 0° auf $-3,8$ bei 50° über; das Vorzeichen der Differenz bei 0° stimmt überein mit dem Mischungsversuch, welcher bei Zimmertemperatur angestellt wurde, da bei diesem eine Temperaturerniedrigung eintritt. Wenn auch die Werthe für Ammoniumnitrat nicht so sicher sind, als für die übrigen Salze, wie schon in meiner frühern Abhandlung hervorgehoben und der Grund davon angegeben wurde, so bezweifle ich doch, daß die Abweichung $-3,8$ bei 50° lediglich durch Beobachtungsfehler zu erklären sey; es muß einer weitem Untersuchung überlassen bleiben hierüber eine sichere Entscheidung zu treffen.

Die Versuche, deren Resultate in Tabelle VI und in den Nummern 9 bis 16 der Tabelle IX enthalten sind und bei denen die Bestandtheile der Salzgemische sich wie ihre Molekulargewichte verhalten, wurden besonders zu dem Zweck angestellt, um über die Zersetzung Aufschlüsse zu erhalten. Die Lösung, welche aus Ammoniumnitrat und Chlorkalium entstanden war, enthielt an Elementen dasselbe, wie die Lösung, welche aus Chlorammonium und Kaliumnitrat hervorging, und was für diese Lösungen gilt, gilt auch in ganz derselben Weise für die übrigen Versuche, die in Tabelle VI enthalten sind. Wenn nun, wie man gegenwärtig meistens annimmt, die schließliche Lösung dieselbe molekulare Constitution haben soll, gleichgültig in Form welcher Verbindungen die Säuren und Basen in die Auflösung eingeführt werden, so ist es nothwendig, daß die specifischen Wärmen der Lösungen einander gleich sind. Betrachtet man aber die specifischen Wärmen in den vier ersten Versuchsreihen der Tabelle VI, so findet man, daß in beiden Fällen die Differenz $0,01$ beträgt und weiter, daß in beiden Fällen das Gemisch, welches Chlorammonium als einen Bestandtheil enthält, die größere specifische Wärme hat. Ein Fehler von $0,01$ in der specifischen Wärme würde aber einen Fehler von $0,17$ in der Bestimmung der Temperaturerniedrigung voraussetzen; daher ist es nicht möglich, die Nichtübereinstimmung der

specifischen Wärmen durch Beobachtungsfehler zu erklären, um so weniger, da, wie schon erwähnt wurde, die Abweichung in beiden entsprechenden Fällen nach derselben Seite hin ausfällt. Die specifischen Wärmen liefern also den Beweis, daß es nicht immer gleichgültig ist, in Form welcher Verbindungen die Säuren und Basen in die Auflösung eingeführt werden. Trotzdem können in den Lösungen die möglichen Salze, die durch Doppelzersetzung entstehen, enthalten seyn, nur nicht in beiden Fällen in derselben Weise.

In den vier letzten Versuchsreihen der Tabelle VI, welche sich auf Gemische von Kaliumnitrat und Chlornatrium einerseits und auf Natriumnitrat und Chlorkalium andererseits beziehen, sind die specifischen Wärmen der entsprechenden Lösungen so nahe gleich, daß die Differenzen vollkommen durch Beobachtungsfehler erklärt werden können. Die mittleren specifischen Wärmen der Bestandtheile, welche der Berechnung der specifischen Wärme der Lösungen zu Grunde liegen, stimmen, wie die Tabelle zeigt, nicht vollkommen überein. Der Grund davon liegt darin, daß für die specifische Wärme des festen Natriumnitrat eine Zahl eingeführt ist, welche gegenüber dem Molekulargewicht dieses Salzes zu klein ist.

In der folgenden Tabelle sind die Temperaturänderungen, ihrem Sinne nach, zusammengestellt, welche bei Mischung gleich concentrirter Lösungen zweier Salze, die zu einer wechselseitigen Zersetzung Veranlassung geben können, eintreten.

Es tritt Temperaturerniedrigung ein bei:

Chlornatrium	und	Kaliumnitrat
Chlornatrium	und	Ammoniumnitrat.

Temperaturerhöhung tritt ein bei:

Chlorkalium	und	Natriumnitrat
Chlorammonium	und	Natriumnitrat
Chlorkalium	und	Ammoniumnitrat
Chlorammonium	und	Kaliumnitrat.

Es knüpft sich an diese Zusammenstellung noch folgende Bemerkung. Man sieht, daß bei Mischung der Lösungen für die Salze Chlornatrium und Kaliumnitrat eine Temperaturerniedrigung eintritt, während für die Salze Chlorkalium und Natriumnitrat eine Temperaturerhöhung stattfindet. Denkt man sich zwei gleich concentrirte Lösungen dieser Salzgemische hergestellt, deren Bestandtheile sich wie die Molekulargewichte der Salze verhalten, wie es bei den Versuchen der Tabelle IX in den Nummern 12 bis 16 geschehen ist, so erhält man also, unter Voraussetzung, daß es für diese Salze gleichgültig ist, in Form welcher Verbindungen dieselben in die Auflösung eingeführt werden, schließlich die gleichen Lösungen, in welchen die vier möglichen Salze, die durch Doppelzersetzung entstehen, in irgend welchen Verhältnissen vorhanden sind. Wenn die Lösung, welche durch Auflösung von m Molekülen Na Cl und m Molekülen K NO_3 entstanden ist, $m \cdot x$ Moleküle Na Cl enthält, so ist die Zusammensetzung derselben folgende:

$$m \cdot x (\text{Na Cl} + \text{K NO}_3) + m(1 - x)(\text{K Cl} + \text{Na NO}_3) \quad (\text{I.})$$

Es ist in derselben also $m(1 - x)(\text{Na Cl} + \text{K NO}_3)$ zersetzt und $m(1 - x)(\text{K Cl} + \text{Na NO}_3)$ gebildet. Möge hierzu die Wärmemenge $m(1 - x)(a + b - c - d)$ erfordert werden, wo a , b , c , d sich auf die Zersetzung und Bildung der einzelnen Größen beziehen.

In der Lösung, welche aus m Molekülen K Cl und m Molekülen Na NO_3 entstanden ist, ist die schließliche Zusammensetzung dieselbe, als vorhin (I). Es ist hier aber $m \cdot x \cdot (\text{K Cl} + \text{Na NO}_3)$ zersetzt und $m \cdot x \cdot (\text{Na Cl} + \text{K NO}_3)$ gebildet. Die Wärmemenge, die hierzu erfordert wird, ist also

$$m \cdot x \cdot (c + d - a - b).$$

Da nothwendig $x < 1$ ist, so folgt, daß, wenn $(1 - x)(a + b - c - d)$ positiv ist, dann $x(c + d - a - b)$ negativ ist, oder daß in dem einen Fall durch Bildung und

Zersetzung der Salze Wärme absorbirt wird, wenn in dem andern Fall Wärme frei wird.

Stellt man nun gleich concentrirte Lösungen von vier Salzen her, in welchen die Menge der Salze sich wie die Molekulargewichte derselben verhalten und bei denen man durch Mischung der entsprechenden Lösungen schliesslich in Bezug auf molekulare Constitution gleiche Lösungen erhält, so müßte, wenn die Person'sche Relation für zwei Salze, welche sich nicht zersetzen können, strenge richtig wäre, durch die eben angedeuteten Mischungen in dem einen Fall immer eine Temperaturerhöhung, in dem andern eine Temperaturerniedrigung eintreten. Dafs dies bei den Salzen Chlornatrium und Kaliumnitrat einerseits und Chlorkalium und Natriumnitrat andererseits wirklich der Fall ist, beweist, dafs hier die durch wechselseitige Zersetzung hervorgerufene Wärmewirkung gegenüber der Wärmewirkung, welche ausserdem bei der Mischung durch die Gegenwart der Salze hervorgebracht wird, überwiegend ist.

Fassen wir das Ergebnifs der Untersuchung kurz noch ein Mal zusammen, so ist dasselbe folgendes:

- 1) Bei Salzen, welche in der Lösung keine gegenseitige Zersetzung erfahren, kommt die Person'sche Relation, nach welcher die Wärmemenge, die zur Lösung eines Salzgemisches verbraucht wird, sich zusammensetzt aus den Wärmemengen, die zur Lösung der einzelnen Salze erfordert werden, um unter einander und mit der schliesslichen Lösung gleich concentrirte Lösungen herzustellen, der Wahrheit nahe und zwar um so näher, je geringer die Concentrationsgrade der Lösungen sind. Ebenso ist die specifische Wärme der Lösung eines solchen Salzgemisches nahezu gleich der mittleren specifischen Wärme gleich concentrirter Lösungen der einzelnen Salze, aus welcher man sich die schliessliche Lösung entstanden denken kann.

- 2) Es ist nicht immer gleichgültig, in Form welcher Verbindungen Säuren und Basen in die Auflösung eingeführt werden, sondern es kann der Gleichgewichtszustand, der sich in der Lösung herstellt, davon abhängig seyn. Ein Beispiel hierfür bietet Ammoniumnitrat und Chlornatrium einerseits und Natriumnitrat und Chlorammonium andererseits; ebenso Ammoniumnitrat und Chlorkalium einerseits und Kaliumnitrat und Chlorammonium andererseits.

IV. *Ueber die Zerstäubung der Elektroden im galvanischen Lichtbogen; von Hermann Herwig.*

Die Quantitäten von Substanz, welche an den Elektroden des Voltabogens zerstäubt werden, sind bisher nur in sehr unsicherer Art bestimmt worden. Den Angaben, welche hauptsächlich van Breda¹⁾ und Matteucci²⁾ hierüber machen, fehlt eine Reduction auf eine anderweitige bekannte Wirkung des Stromes, etwa auf eine gleichzeitige Voltameterwirkung desselben, und außerdem sind diese Versuche unter Umständen gemacht worden, die in quantitativer Hinsicht nur ein unklares Bild von der Zerstäubung darbieten können, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird. Nur eine Versuchsreihe von Grove³⁾ über den vorliegenden Gegenstand scheint einen präziseren Charakter zu tragen und gerade diese Versuchsreihe hat zu außerordentlich überraschenden Resultaten geführt. Grove stellte im

1) *Poggendorff's Annalen* Band 70, S. 326.

2) *Compt. rend.* XXX, p. 201 und *Annal. de chim. et de phys.* III. sér. XXXII, p. 350.

3) *Philos. magaz.* III. sér., XVI, p. 478.