

76) Um bestimmt zu wissen, welchen Platz dem Wasser in dem sauren Salze beizulegen, müßte man die von demselben entwickelte Wärmemenge kennen; allein diese zu bestimmen, ist, wegen ihrer Kleinheit, sehr schwierig. Nennen wir sie für jetzt  $y$ ; da  $y$  sehr gering ist, so wird die Verbindung seyn:



Das wasserfreie Salz ist also  $\dot{K}\ddot{S}$ , das wasserhaltige:  $\dot{K}\ddot{S}^2 + \dot{H}$ , und so sehen wir verschwinden, was in der Ansicht, diese beiden Substanzen als zwei verschiedenen Klassen angehörig zu betrachten, Widersprechendes lag. Sie sind verschieden wie ein wasserfreies und ein wasserhaltiges Salz, aber nicht wie zwei verschiedenartig constituirte Salze.

77) Aus dem Vorherigen sieht man, daß die Kenntnifs der entwickelten Wärmemengen ein unumgängliches Element wird, um uns von dieser oder jener Substanz eine Idee zu machen. Man fragt sich, welches Verhältniß zwischen den Größen  $x + 917$  und 510 und  $y$  besteht. Man sieht die dringende Nothwendigkeit einer guten Bezeichnung, die der Wissenschaft denselben Dienst leistete, wie die von Hrn. Berzelius eingeführten Formeln.

## VII. Ueber die bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen; von Hrn. Hefs.

(Aus einem Briefe des Verf. an Hrn. Arago. — *Compt. rend. T. X* p. 761.)

Wenn man das Gesetz der vielfachen Verhältnisse <sup>1)</sup> auf Dulong's Untersuchungen anwendet, so sieht man

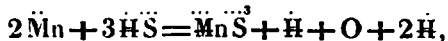
1) Das Gesetz: daß die von verschiedenen Verbindungen der nämlichen Stoffe entwickelten Wärmemengen in einfachen und multiplen Verhältnissen stehen. S. *Annal. Bd. XXXVII* S. 210. P.

sogleich, daß die durch Verbrennung der Kohle entwickelte Wärme diesem Gesetze folgt, und man findet, daß, bei Bildung von Kohlensäure, die vom ersten Sauerstoffatom entwickelte Wärmemenge sich zu der vom zweiten entwickelten wie 3 : 2 verhält. Ein ähnliches Verhältniß findet man bei den beiden Kupferoxyden. Wenden wir dies auf die Verbrennung der Kohle in Hohöfen an, so finden wir, daß zwei Atome Sauerstoff, zur Erzeugung von Kohlenoxyd verwandt, 6° Wärme entwickeln, während sie, zur Bildung von Kohlensäure angewandt, nur 5° entwickeln würden. Man kann sich fragen, warum nicht das Eisenoxyd, gemengt mit Kohle und an einem Punkt stark erhitzt, die Verbrennung der Kohle zu bewirken fortfahre, und sich dabei zu Eisen reduciren? Nehmen wir für die vom Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Eisen entwickelte Wärme ein ähnliches Verhältniß wie für die Kohle an, so finden wir, wenn das Eisenoxyd  $= 2\text{Fe} + \text{O}$  ist, die gesammte, von drei Atomen Sauerstoff entwickelte Wärme  $= 8^\circ$ , während diese drei Atome, zur Bildung des Oxyduls verwandt, 9° Wärme entwickelt haben würden. Sie enthalten also nicht mehr als  $\frac{1}{3}$  der disponiblen Wärme, und dies scheint unzureichend, das Gemenge in der erforderlichen Temperatur zu erhalten. Das Resultat ist hier nicht sehr hervorstechend, da die Zahl der Sauerstoffatome sehr beschränkt ist. Allein betrachten wir das Schiefspulver oder ein Gemenge von Salpeter und Kohle. Warum verbrennt es so leicht? Wir werden für die Salpetersäure eine analoge Reihe wie die obige annehmen. Es sey die vom ersten Sauerstoffatom entwickelte Wärmemenge 16°, die vom zweiten 8°, die vom dritten 4°, vom vierten 2°, vom fünften 1°. Die Summe der entwickelten Wärme würde also 31° seyn, während die gesammte Wärme  $5 \times 16$  oder 80° wäre. Die Verbindung enthält also noch  $\frac{3}{8}$  der Wärme dispo-

nibel, die uns, ziehen wir noch die dem Ueberschuß der Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff über, die des Stickstoffs entsprechende Wärme in Betracht, hinreichend die bei der Verbindung des Gemenges entwickelte Wärme erklärt. Ein Fall, der, sicher zu lösen, sich häufig darbietet, ist der, zu wissen, ob eine drei atomige Verbindung, z. B.  $\text{Mn}$ , sey  $\text{R}+2\text{O}$  oder  $\text{RO}+\text{O}$ . Bei allen chemischen Verbindungen vernachlässigt man gewöhnlich, auf die verbrauchten Wärmemengen Rücksicht zu nehmen. Wir glauben z. B. die Darstellung des Sauerstoffs durch die Gleichung:



genügend erklärt zu haben. Wären diese Formeln die richtige Auslegung des Phänomens, so würde die zur Bewirkung der Zersetzung erforderliche Wärme constant seyn vom Anfange bis zu Ende der Operation; dem ist aber nicht so. Man braucht nur den Versuch mit einer Weingeistlampe anzustellen, die eine gute Regulirung der Wärme gestattet, und man wird finden, daß die Operation in zwei sehr deutlich verschiedene Perioden zerfällt. Man erhält zunächst



d. h. es entwickelt sich nur ein Viertel vom Sauerstoff des Hyperoxyds ( $\text{Mn}$ ). Verstärkt man nun die Hitze bedeutend, so erhält man noch genau dieselbe Sauerstoffmenge wie zuerst, plus wasserhaltige Schwefelsäure, und man hat zuletzt:  $\text{Mn}\ddot{\text{S}}^3 + \text{H} = 2\text{Mn}\ddot{\text{S}} + \text{H}\ddot{\text{S}} + \text{O}$ .

Das zweite, oben aufgestellte Gesetz <sup>1)</sup> führt uns zu nicht minder interessanten Resultaten. Hr. Ure hat im *Athenaeum*, 1839, No. 620, die Untersuchungen über die von mehren Steinkohlen entwickelte Wärmemengen

1) Bei jeder Verbindung, mag sie direct oder indirect und stufenweise zu Stande kommen, wird eine constante Wärmemenge entwickelt.  
S. Annal. Bd. I. S. 392. P.

bekannt gemacht. Aus diesen Versuchen zieht er den Schluss, daß die bisher gewöhnlich angewandte Methode, den Nutzeffect eines Brennmaterials durch die zu seiner Verbrennung erforderliche Sauerstoffmenge zu messen, verworfen werden muß. Ure findet, daß eine Steinkohle desto weniger Wärme giebt, je mehr Wasserstoff sie enthält, und dieß schreibt er der Bildung von Dämpfen zu, die einen Theil der Wärme absorbiren. Ich schätze diesen Versuch desto mehr, als der Verfasser, welcher die Ursache desselben nicht kennt, eine offenbar falsche Erklärung giebt, da, abgesehen von fremden Stoffen, die vollständige Verbrennung nur Gase liefert. Die Sache verhält sich so: Da die Summe der Wärme, die einer gewissen, bei der Verbrennung gebildeten, Menge von Wasser und Kohlensäure entspricht, *constant* ist, so leuchtet ein, daß, wenn der Wasserstoff zuvor mit Kohlenstoff verbunden war, diese Verbindung nicht ohne Wärme-Entwicklung geschehen konnte. Diese schon eliminirte Wärme kann sich also in der durch die vollständige Verbrennung entwickelten Wärmemenge nicht mehr vorfinden. Daraus folgt die für die Praxis sehr einfache Regel: *Ein zusammengesetzter Brennstoff entwickelt immer weniger Wärme als seine Bestandtheile, einzeln genommen.*

Ein Blick auf Dulong's Versuche reicht hin, uns zu überzeugen, daß sie sehr gut dieser Auslegung fähig sind. Wenn wir einst die bei Verbindung mehrerer Elemente entwickelten Wärmemengen besser kennen, wird die bei Verbrennung einer organischen Substanz entbundene Wärme ein wichtiges Element, welches uns zu einer tieferen Kenntniß von deren Constitution führen wird. Ich habe die volle Ueberzeugung, daß wir nicht eher eine genaue Idee von den chemischen Erscheinungen haben werden, als bis wir dahin gelangen, in unseren Formeln die Wärmebeziehungen so anzuge-

ben, wie es mit den wägbaren Atomen der Fall ist; wenigstens verspricht uns die Thermochemie noch verborgene Verwandtschaftsgesetze aufzudecken.

---

VIII. *Ueber die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und des Kohlenoxyds;  
von Ebelmen.*

(*Compt. rend. T. XI p. 346.*)

---

Bei Mittheilung einiger Resultate über die bei chemischen Verbindungen entwickelte Wärme macht Hr. Hefs die Bemerkung, daß die von ihm aus denselben abgeleiteten Gesetze auf Dulong's Untersuchungen, was die Verbrennung des Kohlenstoffs betrifft, anwendbar seyen, und daß, bei dieser Verbrennung, die vom ersten Sauerstoffatom entwickelte Wärmemenge sich zu der vom zweiten entwickelten Menge verhalte wie 3 : 2. Nimmt man also mit Hrn. Hefs an, daß die bei einer Verbindung entwickelte Wärme constant sey, diese Verbindung möge direct oder indirect und stufenweise zu Stande kommen, so muß man schliessen, daß die Kohlensäure, bei Umwandlung in Kohlenoxyd, Wärme entwickle, da 2 Atome Sauerstoff, zur Bildung von Kohlenoxyd verwandt, 6 Wärme entwickeln, während sie, zur Bildung von Kohlensäure angewandt, nur 5 entwickeln würden. Da die von Hrn. Hefs gemachten Folgerungen sehr wichtig sind für die Erklärung der Vorgänge bei Hohöfen, so wollte ich die denselben zum Grunde liegenden Rechnungen prüfen, und fand, daß dabei ein Fehler begangen sey, und die daraus hervorgehenden Resultate den angegebenen geradezu widersprechen.

Nimmt man das Mittel aus den vier Versuchen Dulong's über die Verbrennung der Kohle, so findet man,