

64971. -

Volumchemische Studien

über

Affinität.

Eine zur Erlangung der Würde eines

Magisters der Chemie

verfasste und mit Genehmigung

Einer Hochverordneten physiko-mathematischen Facultät
der Kaiserlichen Universität in DORPAT

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmte

Abhandlung

von

Wilhelm Ostwald.



Ordentliche Opponenten:

Doc. Dr. G. Bunge. — Prof. Dr. A. v. Oettingen. — Prof. Dr. C. Schmidt.

Dorpat, 1877.

Druck von H. Laakmann's Buchdruckerei und Lithographie.

17980

Gedruckt mit Genehmigung der physiko-mathematischen Facultät der
Kaiserlichen Universität in Dorpat.

Prof. Dr. L. Schwarz,
d. Z. Decan der physiko-math. Facultät.

Dorpat, d. 25. Oct. 1877.
Nr. 110.

Indem ich die nachfolgenden Blätter dem Druck übergebe, komme ich nicht sowohl einer Pflicht, als einem Bedürfnisse nach, wenn ich meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. Carl Schmidt und Dr. Arthur von Oettingen für die entgegenkommende Güte, mit welcher dieselben mir die Hilfsmittel ihrer Anstalten zu Gebote gestellt haben, letzterem als meinem mehrjährigen Chef aber insbesondere für die Liberalität, mit welcher er mir die Zeit zur Ausführung meiner Arbeiten gewährte, hiermit auch öffentlich meinen wärmsten Dank ausspreche.

265108

Thesen.

1. Die Wärmcentwicklung bei einer chemischen Verbindung giebt uns keinen Aufschluss über die dabei wirkende Verwandtschaft.
2. Schwere Körper fallen, auch abgesehen vom Luftwiderstande, schneller zur Erde, als leichte.
3. Das Wasser zersetzt alle Salze.
4. Auf dem Gebiete der Empfindungen ist das Gesetz von der Aequivalenz zwischen Ursache und Wirkung ungiltig.
5. Die elektrochemische Theorie von Berzelius ist kein überwundener Standpunkt.
6. Der Satz von der constanten Valenz der Elementaratome ist unhaltbar.
7. Die Wahl des specifischen Gewichtes zum Ausdruck der Beziehung zwischen Volum und Gewicht ist ein Missgriff.
8. Die „moderne Chemie“ ist reformbedürftig.

Einleitung.

Die Gesetze der chemischen Verwandtschaft sind ein Problem, dessen Lösung man sich vor hundert Jahren näher glaubte, als heute. Denn noch vor dem Beginn des gegenwärtigen Zeitalters der Chemie, im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts, gab es eine Theorie der chemischen Verwandtschaft (die Bergmann'sche), welche alle zur Zeit bekannten Thatfachen umfasste und allgemein angenommen war. Und während jener grossen durch Lavoisier bewirkten Umwälzung der chemischen Anschauungen schrieb Berthollet die hoffnungsvollen Worte: „On voit donc que la chimie a acquis de nos jours la connaissance de ces propriétés génératrices qui accompagnent toute action chimique, et qui sont la source de tous les phénomènes qu'elle produit: cette science a donc pu être fondée sur des principes, dont l'application a fait faire des progrès rapides à toutes les connaissances, qu'elle embrasse ¹⁾.“

Die Aussichten, die sich hier dem weitreichenden Blick des genialen Chemikers eröffnet hatten, haben sich noch nicht erfüllt. Die so überaus merkwürdigen Entdeckungen über die Gewichtsverhältnisse chemischer Ver-

1) Berthollet, statique chimique. p. 7 (1803).

bindungen, die sich an die Namen Richter, Dalton und Berzelius knüpfen, haben seit den ersten Decennien unseres Jahrhunderts die gesammte Thätigkeit der wissenschaftlichen Chemiker in Anspruch genommen. Das eben noch mit dem schönsten Erfolg bebaute Feld der Verwandtschaftslehre verödete dermassen, dass sechzig Jahre nach dem Erscheinen der *statique chimique* Hermann Kopp, der verdiente Geschichtsschreiber unserer Wissenschaft, gestehen musste: „Die Chemie hat gegenwärtig keine Verwandtschaftstheorie, nach welcher sich alle Erscheinungen consequent erklären liessen; deshalb hilft man sich mit abwechselnder Anwendung von Theorien, die eigentlich sich gegenseitig widersprechen ¹⁾.“

Bei diesem Missverhältnisse unserer Kenntniss einerseits der Stoffe, die bei chemischen Vorgängen entstehen, andererseits der Kräfte, welche die letzteren bestimmen, ist es bis heute geblieben, wenn auch zugestanden werden muss, dass in neuester Zeit das Interesse für die Fragen der Verwandtschaftslehre lebhafter geworden ist. Insbesondere ist bis zum Jahr 1867 keine Arbeit zu verzeichnen, die einen wesentlichen Fortschritt in Bezug auf Gesetze der chemischen Verwandtschaft enthielte ²⁾; ich

1) Buff, Kopp und Zaminer, Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie. 2. Abth. S. 99 (2. Aufl. 1863).

2) Die wichtigeren der in Rede stehenden Arbeiten sind: H. Rose von 1835 bis 1855 reichenden Untersuchungen, sämmtlich in Poggendorff's Annalen erschienen. — Bunsen (1853) Liebigs Annalen LXXXV, 131; die Resultate sind wegen einer inzwischen entdeckten Fehlerquelle nicht einwurfsfrei, siehe Bunsen, gasometrische Methoden 2. Auflage (1877) Seite 349. — Debus (1853) Liebigs Annalen LXXXV, 103; LXXXVI, 156 LXXXVII, 238. — J. Thomsen (1853–54) Poggendorff's Annalen 88, 349; 90, 261; 91, 80; 92, 34; Gladstone (1856) Journ. f. pract. Chemie 67, 1 und 69, 257. — Malaguti (1857) Ann. de chimie et de physique LXI, 257. — Berthelot et

erspare mir deshalb die Darstellung derselben, um sofort auf die Schrift von Guldberg und Waage: *Etudes sur les affinités chimiques* (Christiania, 1867) einzugehn, die in der Geschichte der Verwandtschaftslehre Epoche macht. Dieselbe enthält nicht sowohl eine vollständige Theorie der chemischen Verwandtschaft, als wesentlich die Lösung eines besonderen Problems, der Massenwirkung. Es ist aber diese Lösung so schön und einfach und so übereinstimmend mit den verschiedenartigsten Versuchen, dass obiges Urtheil wohl gerechtfertigt ist.

Den Einfluss der Masse auf die chemische Wirkung hat bereits Berthollet erkannt und zu einem wesentlichen Bestandtheil seiner Theorie gemacht: „Toute substance qui tend à entrer en combinaison, agit en raison de son affinité et de sa quantité ¹⁾.“ Die „Verwandtschaft“ setzt er indessen bei Säuren irrthümlicher Weise proportional der Menge Basis, welche zur Sättigung eines bestimmten Gewichtes Säure erforderlich ist (also umgekehrt proportional dem Aequivalentgewicht).

Guldberg und Waage erweitern und vertiefen das Haltbare dieser Anschauung. Da die Verwandtschaft zweier Stoffe nothwendig eine gegenseitige ist, so setzen sie dieselbe proportional der Masse sowohl des einen wie des anderen Stoffes, d. h. proportional dem Produkt beider Massen. Ferner befreien sie die von der Natur der Stoffe abhängige Maasszahl der Verwandtschaftsgrösse, den „Affi-

Péan de St. Gilles (1861–62) Ann. de chimie et de physique LXI, 471; LXV, 385; LXVI, 5; LXVIII, 225. — Löwenthal und Lessen (1862) Journ. f. pract. Chemie 85, 321 und 401. — Chyczinski, (1866) Liebigs Annalen Supplementband 4, 226.

1) *Statique chimique*, p. 2.

nitätscoefficienten“ zunächst von jeder hypothetischen Voraussetzung.

Die Grundzüge der Theorie sind in folgenden Stellen der Schrift gegeben, die ich in deutscher Uebersetzung hersetze (a. a. O. S. 6).

„Nehmen wir den Fall, dass durch doppelte Substitution zwei Körper A und B sich in A' und B' verwandeln, und dass unter denselben Umständen A' und B' sich in A und B zurückverwandeln können, so wird weder die Bildung von A' und B' noch die Rückbildung von A und B vollständig sein; am Ende des Vorganges hat man stets die vier Stoffe A, B, A', B', und die Kraft, welche A' und B' erzeugt, wird durch die Kraft im Gleichgewicht gehalten, welche A und B erzeugt.

„Die Kraft mit welcher A' und B' sich bilden, wächst proportional dem Affinitätscoefficienten der Reaction, sie hängt aber ausserdem von der Menge der Körper A und B ab. Wir haben aus unseren Versuchen den Satz abgeleitet, dass sie proportional dem Product der activen Massen¹⁾ von A und B ist. Nennen wir letztere p und q und den Affinitätscoefficienten k, so haben wir die Kraft

$$k \cdot p \cdot q.$$

..... „Ist die active Masse von A' und B' gleich p' und q' und der Affinitätscoefficient der Reaction $A' + B' = A + B$ gleich k', so ist die Kraft der Rückbildung von A und B gleich k' p' q'.

„Diese Kraft wird durch die erste im Gleichgewicht gehalten; man hat also

$$k \cdot p \cdot q = k' \cdot p' \cdot q'. \quad (1)$$

1) Active Masse nennen die Verfasser die in der Volumeneinheit vorhandene Menge des fraglichen Stoffes.

„Bestimmt man p, q, p', q' durch Versuche, so findet man das Verhältniss der Coefficienten k/k' . Kennt man dieses, so kann man das Resultat der Reaction für jeden Anfangszustand berechnen.

„Nennen wir die absoluten Mengen¹⁾ der Stoffe A, B, A' und B' vor der Reaction P, Q, P' und Q', sei x die Zahl der Atome von A und B, welche in A' und B' übergegangen sind, und nehmen wir an, das ganze Volum bleibe während der Reaction constant, so haben wir

$$p' = \frac{P - x}{V}, \quad q' = \frac{Q - x}{V}, \quad p = \frac{P' + x}{V}, \quad q = \frac{P' + x}{V}$$

„Führt man diese Werthe in (1) ein, und multiplicirt mit V^2 , so hat man

$$(P - x)(Q - x) = \frac{k'}{k}(P' + x)(Q' + x) \quad (2)$$

Soweit Guldberg und Waage. Die Theorie stimmt auf das Beste mit ihren eigenen Versuchen überein, die nach dem Typus $Ba SO_4 + K_2 CO_3 = Ba CO_3 + K_2 SO_4$ angestellt sind, sowie auch mit den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles über Aetherbildung²⁾ und denen von Scheerer³⁾ über die Zersetzung des kohlensauren Natrons durch Kieselsäure.

Die Bedeutung dieser Arbeit ist, wie man sieht, eine ausserordentlich grosse, sie ist indess grösser in theoretischer als in experimenteller Beziehung, denn die unerlässliche Bedingung einer gedeihlichen Fortentwicklung der Verwandtschaftslehre, eine allgemeine Methode zur

1) Wohl richtiger „die Zahl der Atome“.

2) Annales de chimie et de physique (1861—62) LXI, 471; LXV, 385; LXVI, 5; LXVIII, 225.

3) Liebigs Annalen (1860) CXVI, 129.

Bestimmung von Verwandtschaftsgrössen, ist durch sie nicht gegeben.

Theoretisch wurde dies Problem schon ein Jahr später gelöst, indem das Princip, in homogenen Flüssigkeiten chemische Aenderungen durch Bestimmung begleitender physikalischer Aenderungen zu messen, allgemein ausgesprochen wurde. Unter Kirchhoff's Leitung versuchte nämlich K. Hofmann ¹⁾, die Aenderung der Dichte und der Lichtbrechung für den in Rede stehenden Zweck zu benutzen; er gelangte aber wegen unglücklicher Wahl seiner Versuchsobjecte zu keinem Ergebnisse.

Wiederum ein Jahr später, 1869, wurde auch diese Lücke gefüllt, als nach fünfzehnjähriger Pause J. Thomsen seine thermochemischen Untersuchungen wieder aufnahm. Gleich in der ersten Abhandlung ²⁾ zeigt er, wie sich die Verschiedenheit der Neutralisationswärmen benutzen lässt, um die Theilung einer Basis unter zwei gleichzeitig einwirkenden Säuren zu erkennen und zu bestimmen, und eine grosse Zahl von Versuchen über die Wirkung wechselnder Mengen von Schwefel-, Salz- und Salpetersäure auf Natron führt ihn zu einer völligen Bestätigung der Guldberg-Waage'schen Theorie der Massenwirkung.

1) Poggendorff's Annalen 133, 575 (1868).

2) Poggendorff's Annalen 138, 65 (1869). An diesem Orte mögen noch die Literaturnachweise anderer, inzwischen angewandeter Methoden Platz finden, die sämmtlich der Allgemeinheit ermangeln und theilweise auch sonst nicht einwurfsfrei sind: Krecke (1871) Journ. für pract. Chemie, neue Folge 3, 286; — Berthelot und St. Martin (1872) Annales de chimie et de physique (4) XXVI, 433. — A. Müller, Pogg. Annalen Ergänzungsband VI, 123 (1873). — G. Wiedemann Journ. f. pr. Chemie, neue Folge 9, 145 (1874). Dibbitts, Pogg. Ann. Ergänzungsband VII, 462 (1876). Boguski und Kajander. Ber. d. Berl. chem. Ges. IX, 1616 (1876). — Brücke, Sitzungsber. d. Wiener Akad. LXXVII, April 1877.

Somit war das Problem gelöst. Nur eine Schwierigkeit hemmte die allgemeine Anwendung der Methode: thermochemische Versuche setzen beträchtliche Hilfsmittel voraus. Dies veranlasste mich (ohne dass ich von Hofmann's Arbeit Kenntniss hatte), die Anwendung leichter zu bestimmender physikalischer Eigenschaften zu versuchen; ich wählte das specifische Gewicht, dessen Aenderungen mir analog den Wärmetönungen bei Thomsen als Maass der chemischen Vorgänge dienen sollten. Zur Prüfung des Gedankens wiederholte ich Thomsen's Versuche nach der neuen Methode und hatte die Freude, zu genau denselben Resultaten zu gelangen, wie der dänische Forscher. Die Einzelheiten dieser Untersuchung sind in Poggendorff's Annalen (Ergänzungsband VIII, S. 154, 1876) veröffentlicht.

Der günstige Erfolg dieses vorläufigen Versuches er-muthigte mich nun, diese volumchemische Methode, die sowohl an Allgemeinheit der Anwendung als an Leichtigkeit der Ausführung wenig zu wünschen übrig lässt, theoretisch wie experimentell auszubilden und auf einige noch unbeantwortete Fragen der Verwandtschaftslehre anzuwenden. Die nachfolgenden Blätter enthalten den Theil meiner Untersuchungen, der sich in einiger Abrundung darstellen lässt.

I. Theoretisches.

§ 1. Die Frage, die uns in Folgendem beschäftigen wird, ist die nach den Gesetzen der Affinitätscoefficienten, speciell der bei der Verbindung von Säuren und Basen auftretenden. In der allgemeinen Reaktionsgleichung $A + B = A' + B'$ mögen deshalb A und A' zwei Säuren, B' und B ihre neutralen Salze mit derselben Basis bedeuten, so dass B' das Salz der Säure A, B das der Säure A' ist.

Die Gleichgewichtsgleichung für beliebige Mengen aller vier Substanzen ist nach der Guldberg-Waageschen Theorie (Seite 13).

$$k (P - x) (Q - x) = k' (P' + x) (Q' + x) \quad (2)$$

Hieraus lässt sich weder k noch k' einzeln finden, sondern nur ihr Verhältniss k'/k . Es wird deshalb unbeschadet der Allgemeinheit statthaft sein, $k' = 1/k$ zu setzen, wodurch der Affinitätscoefficient eine sehr einfache Bedeutung gewinnt. Die Gleichung lautet zunächst

$$k^2 (P - x) (Q - x) = (P' + x) (Q' + x) \quad (3)$$

Lassen wir nun, um den einfachsten Fall zu haben, auf das Salz der einen Säure eine äquivalente Menge der anderen Säure einwirken, d. h. setzen wir $P = Q = 1$; $P' = Q' = 0$, so wird aus der Gleichung (3)

$$k^2 (1 - x)^2 = x^2 \quad \text{oder} \quad k = \frac{x}{1 - x} \quad (4)$$

Nun ist x der zersetzte, $1 - x$ der unzersetzt gebliebene Antheil des Salzes B, oder auch, da x und $1 - x$ Atomzahlen sind, x der von der Säure A, $1 - x$ der von der Säure A' in Anspruch

genommene Antheil der Basis. Es lässt sich somit für die Reaction der Säuren auf Neutralsalze der Affinitätscoefficient definiren als das Theilungsverhältniss der Basis in Bezug auf die beiden Säuren, wenn alle drei Stoffe in äquivalenten Mengen wirken. Die von jeder Säure in Anspruch genommene Menge Basis ist aber ein Mass für ihre Verwandtschaft zu der letzteren; der Affinitätscoefficient drückt also das Verhältniss dieser Verwandtschaften, die relative Affinität der Säuren zu der Basis aus.

Die relative Affinität der Säuren ist eine Function ihrer absoluten Affinitäten, und um ihre Gesetze kennen zu lernen, muss man sie unter dem Einfluss der Umstände studiren, welche die letzteren beeinflussen. Diese Umstände aber sind: die Natur der Basis, die Temperatur und vielleicht der Druck, dessen Einfluss indessen durch gewisse Versuche von Bunsen ¹⁾ ziemlich unwahrscheinlich gemacht worden ist. Ich habe deshalb den letzteren unberücksichtigt gelassen, und die späterhin zu ziehenden Schlussfolgerungen gelten, streng genommen, nur für constanten Druck.

Die Aufgabe hat sich somit zu einer Untersuchung der relativen Affinität der Säuren unter dem Einfluss verschiedener Basen und Temperaturen präcisirt.

§ 2. Bringt man wässrige Lösungen von Säuren und Basen in äquivalenten Mengen zusammen, so findet man (abgesehen von dem Einfluss der dabei auftretenden Temperaturänderungen) das Volum der Produkte von der Summe der Volume der zugehörigen Componenten verschieden. Diese Volumänderung wechselt mit der Säure, der Basis, der Temperatur und der Concentration; nimmt man aber die beiden letzteren constant, so erhält man für jede Combination von Säure und Basis einen bestimmten, charakteristischen Werth. Die Annahmen, welche ich für normale Temperatur und Concentration gemacht habe, sind folgende.

¹⁾ Liebigs Annalen 65, 81 (1848).

Die Normaltemperatur ist $+20^{\circ}00$ C. des Luftthermometers.

Die Normalconcentration ist ein Aequivalent Säure oder Basis in einem Kilogramm Lösung, wobei als Einheit des Aequivalentgewichtes Wasserstoff $= 1$ Gramm gilt.¹⁾ Die Salzlösungen erhalten eine Concentration, als wären sie aus normalen Lösungen von Säure und Basis entstanden, so dass die Lösung eines Moleküls (in Grammen) jeder Verbindung so viel Kilogramme wiegt, als die Formel desselben saure und basische Verwandtschaftseinheiten zusammen enthält.

Wir kehren zur Deduction der Methode zurück. Die Volumänderungen, welche durch die Verbindung der Säuren A und A' mit der gleichen Basis C zu den Salzen AC und A'C hervorgerufen werden, mögen entsprechend v und v' heissen. Lässt man jetzt beide Säuren gleichzeitig auf die Basis wirken, so wird im Allgemeinen die Säure A einen Theil x der Basis in Anspruch nehmen, der Antheil der Säure A' wird demgemäss $1 - x$ sein. Setzt man voraus, dass sonst keine zu Volumänderungen Anlass gebenden Nebenwirkungen vorhanden sind, so wird die bei diesem Versuch stattfindende Volumänderung v_0 sich zusammensetzen aus der Bildung von x Theilen AC und $1 - x$ Theilen A'C, d. h. es wird

$$v_0 = x v + (1 - x) v'$$

sein. Daraus folgt aber

$$x = \frac{v_0 - v'}{v - v'}$$

Die Bestimmung der Theilung einer Basis zwischen zwei Säuren ist also nur möglich, wenn $v - v'$, die Differenz der bei ihrer Neutralisation stattfindenden Volumänderungen, einen Werth hat, und fällt um so genauer aus, je grösser dieser Werth ist. Die Grösse $v - v'$ lässt sich bei löslichen Basen leicht bestimmen, indem man v und v' direct aufsucht; bei unlöslichen geht dies aber nicht mehr an.

1) Also z. B. 36,368 Gramm HCl in 1000 Gramm Lösung.

Hier treten nun zwei Regeln ein, nach denen man $v - v'$ auf einem Umwege finden kann. Die eine ist einer von Thomsen gegebenen und auf seine thermochemischen Versuche angewendeten¹⁾ nachgebildet; sie lautet:

Setzt man zu dem Salze AC ein Aequivalent der Säure A' und ebenso zu A'C ein Aequivalent von A, so ist die Differenz der hierbei eintretenden Volumänderungen gleich der gesuchten Differenz $v - v'$ der durch die Neutralisation bewirkten Volumänderungen.

Der Beweis für diesen Satz kann ganz wie bei Thomsen geführt werden. Da ich indess später mich auf die dem Satze zu Grunde gelegten Vorgänge beziehen muss, so will ich ihn in etwas geänderter Art nochmals beweisen. Ich setze dabei ein a priori aufgestelltes und vielfach experimentell bestätigtes Theorem²⁾ voraus: In homogenen Lösungen, die gleiche Mengen gleicher Bestandtheile enthalten, ist die schliessliche Anordnung derselben stets dieselbe, welche auch die ursprüngliche gewesen sein mag.

Lassen wir auf das Salz A'C die Säure A wirken, so mögen x Theile von A'C zersetzt werden, wobei sich x Theile AC bilden. Die entsprechenden Volumänderungen sind $v'x$ und vx ; davon muss aber der erste Werth negativ genommen werden, weil er einer Zersetzung entspricht. Die beobachtete Volumänderung ist $v_1 = vx - v'x + \xi$ wo ξ die Summe aller etwaigen Nebenwirkungen andeutet.

Bei der umgekehrten Reaction, der Zersetzung von AC durch A' muss die Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung wie früher haben. Von A'C wurden x Theile zersetzt, die Flüssigkeit enthielt also nach der Reaction $1 - x$ Theile. Dieselbe Menge muss sich auch jetzt bilden, und die beobachtete Volumänderung v_2 wird in analoger Weise

$$v_2 = v' (1 - x) - v (1 - x) + \xi$$

1) Poggendorfs Annalen, 138, 86 (1869).

2) Weiter unten finden sich fernere Bestätigungen des Theorems.

Die Normaltemperatur ist $+ 20^{\circ}00$ C. des Luftthermometers.

Die Normalconcentration ist ein Aequivalent Säure oder Basis in einem Kilogramm Lösung, wobei als Einheit des Aequivalentgewichtes Wasserstoff = 1 Gramm gilt.¹⁾ Die Salzlösungen erhalten eine Concentration, als wären sie aus normalen Lösungen von Säure und Basis entstanden, so dass die Lösung eines Moleküls (in Grammen) jeder Verbindung so viel Kilogramme wiegt, als die Formel desselben saure und basische Verwandtschaftseinheiten zusammen enthält.

Wir kehren zur Deduction der Methode zurück. Die Volumänderungen, welche durch die Verbindung der Säuren A und A' mit der gleichen Basis C zu den Salzen AC und A'C hervorgerufen werden, mögen entsprechend v und v' heissen. Lässt man jetzt beide Säuren gleichzeitig auf die Basis wirken, so wird im Allgemeinen die Säure A einen Theil x der Basis in Anspruch nehmen, der Antheil der Säure A' wird demgemäss $1 - x$ sein. Setzt man voraus, dass sonst keine zu Volumänderungen Anlass gebenden Nebenwirkungen vorhanden sind, so wird die bei diesem Versuch stattfindende Volumänderung v_0 sich zusammensetzen aus der Bildung von x Theilen AC und $1 - x$ Theilen A'C, d. h. es wird

$$v_0 = x v + (1 - x) v'$$

sein. Daraus folgt aber

$$x = \frac{v_0 - v'}{v - v'}$$

Die Bestimmung der Theilung einer Basis zwischen zwei Säuren ist also nur möglich, wenn $v - v'$, die Differenz der bei ihrer Neutralisation stattfindenden Volumänderungen, einen Werth hat, und fällt um so genauer aus, je grösser dieser Werth ist. Die Grösse $v - v'$ lässt sich bei löslichen Basen leicht bestimmen, indem man v und v' direct aufsucht; bei unlöslichen geht dies aber nicht mehr an.

1) Also z. B. 36,368 Gramm HCl in 1000 Gramm Lösung.

Hier treten nun zwei Regeln ein, nach denen man $v - v'$ auf einem Umwege finden kann. Die eine ist einer von Thomsen gegebenen und auf seine thermochemischen Versuche angewendeten¹⁾ nachgebildet; sie lautet:

Setzt man zu dem Salze AC ein Aequivalent der Säure A' und ebenso zu A'C ein Aequivalent von A, so ist die Differenz der hierbei eintretenden Volumänderungen gleich der gesuchten Differenz $v - v'$ der durch die Neutralisation bewirkten Volumänderungen.

Der Beweis für diesen Satz kann ganz wie bei Thomsen geführt werden. Da ich indess später mich auf die dem Satze zu Grunde gelegten Vorgänge beziehen muss, so will ich ihn in etwas geänderter Art nochmals beweisen. Ich setze dabei ein a priori aufgestelltes und vielfach experimentell bestätigtes Theorem²⁾ voraus: In homogenen Lösungen, die gleiche Mengen gleicher Bestandtheile enthalten, ist die schliessliche Anordnung derselben stets dieselbe, welche auch die ursprüngliche gewesen sein mag.

Lassen wir auf das Salz A'C die Säure A wirken, so mögen x Theile von A'C zersetzt werden, wobei sich x Theile AC bilden. Die entsprechenden Volumänderungen sind $v'x$ und vx ; davon muss aber der erste Werth negativ genommen werden, weil er einer Zersetzung entspricht. Die beobachtete Volumänderung ist $v_1 = vx - v'x + \xi$ wo ξ die Summe aller etwaigen Nebenwirkungen andeutet.

Bei der umgekehrten Reaction, der Zersetzung von AC durch A' muss die Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung wie früher haben. Von A'C wurden x Theile zersetzt, die Flüssigkeit enthielt also nach der Reaction $1 - x$ Theile. Dieselbe Menge muss sich auch jetzt bilden, und die beobachtete Volumänderung v_2 wird in analoger Weise

$$v_2 = v' (1 - x) - v (1 - x) + \xi$$

1) Poggendorffs Annalen, 138, 86 (1869).

2) Weiter unten finden sich fernere Bestätigungen des Theorems.

Der Werth von ξ bleibt derselbe, da wiederum dieselben Stoffe unter denselben Umständen auf einander wirken. Zieht man beide Gleichungen von einander ab, so kommt

$$v_1 - v_2 = v - v'.$$

Ferner lässt sich aus diesen beiden Gleichungen der Werth von x als Function von v_1 , v_2 und ξ berechnen. Man erhält nämlich bald

$$x = \frac{v_1 - \xi}{v_1 - v_2}, \quad 1 - x = -\frac{v_2 - \xi}{v_1 - v_2} \quad (6)$$

Die Gleichungen sind wichtig, da nach denselben alle später zu bestimmenden Affinitätscoefficienten berechnet sind.

Die zweite Regel zur Bestimmung von $v - v'$ hat nur für volumchemische Versuche Geltung; sie lautet:

Subtrahirt man von den Volumen V_{AC} und $V_{A'C}$ der Salze die Volume V_A und $V_{A'}$ der Säuren, so ist die Differenz der Reste gleich der gesuchten Differenz $v - v'$.

Da die Lösungen der Salze einen Gehalt haben, als wären sie aus normalen Lösungen von Säure und Basis entstanden, so bedeutet die Differenz $V_{AC} - V_A$ nichts als das Volum der gleichen Basis, V_C , plus der bei der Neutralisation eingetretenen Volumänderung v . Es wird somit

$$V_{AC} - V_A = V_C + v$$

$$V_{A'C} - V_{A'} = V_C + v' \text{ und daraus}$$

$$(V_{AC} - V_A) - (V_{A'C} - V_{A'}) = v - v'$$

Die nach der zweiten Regel gefundenen Werthe werden stärker durch die Versuchsfehler beeinflusst, als die nach der ersten gefundenen; die zweite Regel dient daher hauptsächlich, die Richtigkeit des Gehalts der Lösungen zu controliren, da sie nur die Kenntniss der Volume der ursprünglichen Lösungen von den Salzen und Säuren voraussetzt.

II. Experimentelles.

§ 3. Meine Versuche über die relative Affinität der Säuren erstrecken sich über drei Säuren: Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure; sechs Basen: Kali, Natron, Ammoniak, Magnesia, Zinkoxyd, Kupferoxyd, und über die Temperaturen von 0° bis 60° C. Zu denselben waren einundzwanzig Normalösungen erforderlich: die der drei Säuren und die der Nitrate, Chloride und Sulfate der sechs Basen.

Die Herstellung der Lösungen geschah beim Kali, Natron und Ammoniak durch directes Abwägen der Salze, bei den drei anderen Basen durch Verdünnen concentrirter Lösungen, deren Gehalt durch mindestens je zwei Analysen festgestellt worden war. Sämmtliche Präparate waren chemisch rein; ich hatte sie zum Theil selbst dargestellt, zum Theil nur gereinigt. Von den Säuren bestimmte ich auf gewichtsanalytischem Wege nur die Chlorwasserstoffsäure; die beiden anderen brachte ich durch Titriren mit dieser in Uebereinstimmung, was bei der Anwendung kalibrirter Büretten bis auf ein Promille möglich ist.

Die mitzutheilenden Versuche zerfallen in zwei grosse Gruppen; die eine derselben hat den Einfluss der Basis, die andere den der Temperatur zum Gegenstande. Dem entsprechend sind zwei Arten des Verfahrens in Anwendung gekommen, das pyknometrische und das dilatometrische.

Mittelst des Pyknometers bestimmte ich die specifischen Volume und daraus die Volume¹⁾ meiner Versuchsflüssigkeiten

1) Unter Volum verstehe ich stets das Volum der Flüssigkeitsmenge, welche ein Molekül der durch die Formel ausgedrückten Substanz in Grammen enthält.

bei $+20^{\circ}$ C., mittelst des Dilatometers die Wärmeausdehnung derselben zwischen 0° und 60° . Aus dem bekannten Volum bei $+20^{\circ}$ und der Ausdehnung ergibt sich dann das Volum bei den anderen Temperaturen zwischen 0° und 60° .

§ 4. Die Bestimmungen der specifischen Volume habe ich mittels U-förmiger, nach dem Princip von Sprengel ¹⁾ eingerichteter Pyknometer ausgeführt. Dabei habe ich es zweckmässig gefunden, den Schenkel des U-Rohrs, der die Marke trägt, von der Biegung an nur ein Millimeter weit zu nehmen; der Apparat lässt sich dann viel leichter anfertigen und füllen. Der Inhalt beträgt 26 bis 27 Cubicentimeter, das Gewicht in gefülltem Zustande etwa vierzig Gramm.

Vor der Benutzung muss der Rauminhalt der Pyknometer mittelst destillirten Wassers bestimmt werden, wobei zur Erhaltung der constanten Temperatur von $+20^{\circ}00$ C. ein Wasserbad von etwa fünf Liter Inhalt und ein in Zwanzigstelgrade getheiltes Thermometer dient, das direct mit dem Luftthermometer verglichen worden ist. Hierbei ist es nicht gleichgültig, in welchem Zustande man die Pyknometer anwendet. Während des Gebrauchs werden sie durch Erhitzen und Durchsaugen von Luft getrocknet. Nun ist bekannt, dass Glasgefässe bei derselben Temperatur nicht stets denselben Rauminhalt haben, sondern nach kurz vorhergegangenen Erhitzen einen grösseren, als nach längerem Verweilen bei Zimmertemperatur. Da sich nun beim Austrocknen die Erhitzung nicht entbehren lässt, so empfiehlt es sich, jedem Gebrauch des Apparates eine Erhitzung voranzuschicken.

Ferner ist auf die Oberflächenbeschaffenheit des Glases Rücksicht zu nehmen. Zwar beim fortlaufenden Gebrauch der Pyknometer ist diese die gleiche, da die Apparate gewogen werden, nachdem sie aus dem Wasserbade genommen und mit Handtuch und Fliesspapier getrocknet sind; bei der Aichung

jedoch, wo eine Wägung des leeren Pyknometers vorkommt, ist dieses vorher zum Zweck des Austrocknens erhitzt worden und hat die auf der Oberfläche condensirte Wassermenge verloren. Um ihm dieselbe wiederzugeben, benetzt man es äusserlich mit Wasser und trocknet es wie gewöhnlich.

Die Aichung muss bei beständigem Gebrauch etwa alle vierzehn Tage wiederholt werden, bei unterbrochenem Gebrauch vor jeder neuen Versuchsreihe. Selbstverständlich macht man stets mehrfache Bestimmungen und nimmt aus ihnen das Mittel.

Die Wägungen sind mit einer Waage ausgeführt, die für ein Milligramm 1.7 Skalentheile ausschlägt, mithin 0.1 Mgr. bestimmen lässt. Da das Beobachten von drei bis fünf Umkehrpunkten des Zeigers zur Bestimmung der Zehntelmilligramme bei vielen aufeinanderfolgenden Wägungen ausserordentlich ermüdend ist, habe ich die Schwingungen der Waage mittelst eines am Zeiger angebrachten, in Glycerin tauchenden Flügels nahezu aperiodisch gemacht. Ich erreiche so nach Verlauf einer Minute völlige Ruhe und brauche den Zeiger während derselben nicht zu beobachten; die Zeit wird zweckmässig durch Berechnung der Gewichtscorrection u. s. w. ausgefüllt. Zu einer Ungenauigkeit giebt die Dämpfung keinen Anlass, denn der Zeiger erreicht identisch denselben Stand, ob er sich von links oder von rechts in seine Ruhelage begiebt.

Um die Correction wegen der verdrängten Luft überflüssig zu machen, benutze ich ein zugeschmolzenes Pyknometer von gleichem Gewicht und Volum mit den benutzten als Gegengewicht.

Um bestimmte Gewichtsmengen der Lösungen auf einander einwirken zu lassen, habe ich cylindrische, in Cubicentimeter getheilte Gläschen in Gebrauch. Die Flüssigkeiten werden in denselben zunächst etwas zu knapp abgemessen und sodann mittelst capillar ausgezogener Pipettchen auf einer schnell schwingenden Waage zum gewünschten Gewicht ergänzt.

Die Fehlergrenze meiner Bestimmungen beträgt, nach den zahlreichen Doppelbestimmungen zu urtheilen, im Maximo

¹⁾ Poggendorffs Annalen 150, 459 (1873).

± 0.000025 , einer Gewichts Differenz von ± 0.6 Mgr. entsprechend. In den allermeisten Fällen sind die Abweichungen weit geringer.

§ 5. Neben der Kenntniss der specifischen Volume bei 20° C. bedurfte ich für die Versuche über den Einfluss der Temperatur noch der der Ausdehnung meiner Lösungen durch die Wärme. Ich benutzte zu diesem Zweck die von Kopp¹⁾ ausgebildete dilatometrische Methode, die ich jedoch in einigen Punkten modificiren musste. Zunächst kenne ich kein Mittel, in ein Dilatometer von gewöhnlicher Form, aus Kugel und Röhre bestehend, Salzlösungen zu bringen, ohne Concentrationsänderungen befürchten zu müssen. Ich versah deshalb das cylindrisch geformte Dilatometergefäss am unteren Ende mit einer feinen Capillarröhre, die ich parallel dem Gefäss nach oben führte, beim Nullpunkt der Rohrtheilung horizontal umbog und kurz abschnitt. Der Apparat ist so beiderseits offen und kann leicht durch Saugen am Capillarrohr gefüllt werden; ist dies geschehn, so wird das letztere durch einen Siegellacktropfen verschlossen.

Die Röhren der Dilatometer tragen 300 bis 320 eingätzte Theilstriche, die etwa 0.7 Millimeter von einander entfernt sind. Sie sind nach der Hällströmschen Methode kalibriert und zeigen bei der Prüfung mit beliebigen Quecksilberfäden Abweichungen von höchstens 0.1 Theilstrichen.

Das Raumverhältniss zwischen Gefäss und Röhre bestimmte ich mit Quecksilber, ebenso die Wärmeausdehnung zwischen 0° und 100° . Die Ausdehnung des Quecksilbers wurde dabei zu 1.018241 angenommen.

Zu den Temperaturbestimmungen diente ein in Zehntelgrade getheiltes Einschluss thermometer, dessen Kaliber correctionen ich selbst bestimmt und sehr gering gefunden habe. Die Angaben desselben sind durch directe Vergleiche auf Grade des Luftthermometers reducirt.

1) Poggendorffs Annalen (1847) 72, 1.

Da ich das Thermometer auch bei höheren Temperaturen gebrauchen wollte, musste ich darauf sinnen, die jede genaue Messung hindernden Nullpunktsschwankungen, die sich bei erwärmten Thermometern zeigen, zu beseitigen. Dies gelang völlig durch fortgesetztes Erhitzen auf 100° . Der Nullpunkt stand nach längerer Ruhe auf $+ 0^{\circ}70$. Successive Erhitzungen brachten denselben allmählich bis auf $+ 0^{\circ}40$ herab, wo er constant blieb. Am anderen Tage war er wieder auf $+ 0^{\circ}57$ gestiegen; durch Erhitzen wurde er viel schneller auf das Minimum $+ 0^{\circ}40$ gebracht, als früher. Acht und zwölf Monate später erhielt ich nach vorgängiger hinreichender Erhitzung auf 100° wieder genau dasselbe Nullpunktminimum $+ 0^{\circ}40$. Die Dauer dieses Minimums beträgt bei meinem Thermometer mehr als eine Stunde. Um ganz sicher zu gehn, verfuhr ich bei meinen Versuchen so, dass ich am Morgen jedes Arbeitstages durch längeres (halbständiges) Erhitzen den Nullpunkt auf $+ 0^{\circ}40$ brachte und dann unmittelbar vor jeder Messung das Thermometer wieder auf 100° erwärmte.

Der Gang der Ausdehnungsversuche ist folgender. Nachdem zwei Dilatometer durch Aufsaugen gefüllt und am unteren Ende verschlossen sind, werden sie, um die eingeschlossene Flüssigkeit von der absorbirten Luft zu befreien, in den Dampf siedenden Wassers gebracht. Die Luft entwickelt sich bald; kühlt man von Zeit zu Zeit das Dilatometer ab und erhitzt es von neuem, so gelangt man bald dahin, alle Luft in eine kugelförmige Erweiterung zu schaffen, die am oberen Ende des Dilatometers angeblasen ist. Jetzt erkaltet man das Instrument auf 60° bis 70° , bringt einen Tropfen Quecksilber in die kugelförmige Erweiterung und lässt denselben als Faden von einigen Centimetern Länge in die Röhre treten. Erkaltet man nun weiter bis auf Null, so kann man durch Erweichen des Lackverschlusses leicht soviel Flüssigkeit austreten lassen, dass der Quecksilberindex in die Nähe des Nullpunkts der Theilung zu

stehen kommt. Man verschliesst die Capillarröhre sorgfältig von neuem und das Dilatometer ist zum Versuch fertig.

Der Quecksilberfaden, dessen Anwendung wie ich glaube von Pierre herrührt, erfüllt mehrfache Zwecke. Einmal schützt er die Flüssigkeit gegen Verdunstung, sodann erleichtert er in hohem Grade das Ablesen, endlich aber verhindert er durch seinen capillaren Druck auf die Röhrenwände so erfolgreich das Haften von Flüssigkeit an denselben, dass zwei Ablesungen bei derselben Temperatur übereinstimmend ausfallen, wenn man auch inzwischen durch Erwärmen die Flüssigkeit bis an das Ende des Dilatometerrohres getrieben hat.

Man beobachtet die Dilatometer nun in schmelzendem Schnee und bringt sie alsdann in das Erwärmungsgefäss. Dies ist dem von Kopp angewendeten¹⁾ sehr ähnlich, nur etwas grösser, mit zwei Rührern versehen und mit Wasser gefüllt. Der Temperaturwechsel wird nicht durch die Lampe, sondern viel expediter durch Zugiessen heissen Wassers hervorgebracht.

Um die sehr lästige Berechnung von Interpolationsformeln für das Volum der Flüssigkeiten als Function der Temperatur mir zu ersparen, nahm ich die Volume der Flüssigkeiten bei bestimmten, ein für allemal festgesetzten Temperaturen. Es ist zwar nicht möglich, die constante Temperatur genau für einen bestimmten Punkt zu erzielen, sehr leicht dagegen innerhalb einiger Zehntelgrade. Ich machte deshalb für jeden Punkt zwei Beobachtungen, zwischen die der gesuchte Punkt fiel; da dieselben nie mehr als 0.5 Grade auseinanderlagen, durfte ich das Volum für die zwischenliegende Temperatur durch geradlinige Interpolation berechnen.

Zur Ablesung bediente ich mich eines kleinen Fernrohres mit Parallelverschiebung, das etwa eine Armlänge von den Apparaten entfernt war, um mir auch während der Ablesung das unumgänglich nothwendige Rühren zu ermöglichen.

Die Correction für den nicht erwärmten Faden machte ich wie Kopp (a. a. O. S. 27 und 28); die dazu erforderliche Constante bestimmte ich für mein Thermometer durch einen directen Versuch.

Schliesslich wäre noch ein Wort über die Genauigkeit der Ausdehnungsbestimmungen zu sagen. Die obere Grenze derselben ist durch das Verhältniss zwischen dem Inhalt des Dilatometergefässes und dem eines Röhrentheils gegeben. Dies beträgt bei meinen Dilatomern etwa 0.0001, die grösste Genauigkeit ist somit, da Zehntel geschätzt werden können, 0.00001. Die übrigen Versuchsfehler vermehren nun diesen Werth auf höchstens ± 0.00003 , wie ich aus den durchgängigen Doppelbestimmungen der Ausdehnungen ersehe; die Grenze ist somit nahezu die der Pyknometerbestimmungen.

§ 6. Bevor ich zur Mittheilung meiner Versuchsergebnisse übergehe, will ich noch eine Bemerkung über die Masseinheit derselben vorausschicken. Die Bestimmung der specifischen Volume geschieht, wie erwähnt, bei 20°00 C.; der Quotient des Wassergewichts, dividirt durch das Gewicht eines gleichen Volums der Versuchsflüssigkeit stellt dieses dar. Es ist, mit anderen Worten, das Volum der Gewichtseinheit, wenn das des Wassers von gleicher Temperatur (20°) als Einheit des Volums angenommen wird. Nun ist aber nicht das Volum der Gewichtseinheit Wasser von 20°, sondern von +4° C die Einheit, welche die Wissenschaft angenommen hat, und die meine ist um das 1.0017fache zu gross. Ich habe es nicht für zweckmässig gehalten, die Reduction auf wahre Cubikcentimeter bei meinen Versuchswerthen durchzuführen, einmal um letzteren ihren Charakter als unmittelbare Ergebnisse zu lassen, sodann aber weil die Correction für die Werthe der Volumänderungen, die nie ein Procent des Gesamtvolums betragen, nicht mehr von Belang ist, da sie unter die Grenze der Versuchsfehler fällt.

1) Poggendorffs Annalen 72, 22. (1847).

Die Volumänderungen sind somit bezogen auf ein Molekül¹⁾ und gemessen durch das Volum einer Wassermenge von 20°C, deren Gewicht gleich der Einheit des Atomgewichts ist.

Ich lasse zunächst die Versuche über den Einfluss der Basis auf die relative Affinität der Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure folgen. Dieselben enthalten 1) Bestimmungen der Urlösungen 2) Zersetzungsversuche über Salpeter- und Salzsäure gegen Schwefelsäure (die Combination Salpetersäure gegen Salzsäure giebt keine Resultate, weil die Differenz $v-v'$ sehr klein ist) und 3) Bestimmungen der Nebenreactionen, von denen bei den drei Alkalien nur die der Schwefelsäure auf die neutralen Sulfate, bei den drei andern Basen auch die der Salpeter- und Salzsäure auf ihre Salze berücksichtigt werden muss.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet „spec. Volum“ die oben definierte Grösse, „Volum“ das Produkt derselben in das Gewicht der Flüssigkeitsmenge, welche das durch die Formel ausgedrückte Molekül in Grammen enthält.

A. Kali.

Tab. 1. Urlösungen.

Nr.	Formel.	spec. Volum.	Volum.	Mittel.
1	$H_2 N_2 O_6$	0·966603	1933·21	1933·20
2	$H_2 N_2 O_6$	0·966601	1933·20	
3	$H_2 Cl_2$	0·982441	1964·82	1964·81
4	$H_2 Cl_2$	0·982398	1964·80	
5	$H_2 SO_4$	0·968409	1836·82	1936·81
6	$H_2 SO_4$	0·968402	1936·80	
7	$K_2 N_2 O_6$	0·969062	3876·25	3876·23
8	$K_2 N_2 O_6$	0·969051	3876·20	
9	$K_2 Cl_2$	0·976767	3907·07	3907·06
10	$K_2 Cl_2$	0·976764	3907·06	
11	$K_2 SO_4$	0·965864	3863·46	3863·50
12	$K_2 SO_4$	0·965888	3863·55	

1) Vgl. S. 18 und 21, Anmerkung 1.

Die Formeln und daher auch die Volume der Salpeter- und Salzsäure sowie die ihrer Salze sind verdoppelt, um sie mit denen der Schwefelsäure äquivalent zu machen.

Tab. 2. Hauptreactionen.

Nr.	F o r m e l.	spec. Volum.	V o l u m nach vor der Reaction.		Aus- dehnung
13	$K_2 SO_4 + H_2 N_2 O_6$	0·968446	5810·68	5796·70	+ 13·98
14	$K_2 SO_4 + H_2 N_2 O_6$	0·968453	5810·71		+ 14·02
15	$K_2 N_2 O_6 + H_2 SO_4$	0·968441	5810·65	5813·04	— 2·39
16	$K_2 N_2 O_6 + K_2 SO_4$	0·968447	5810·68		— 2·36
17	$K_2 SO_4 + H_2 Cl_2$	0·973574	5841·44	5828·31	+ 13·13
18	$K_2 SO_4 + H_2 Cl_2$	0·973537	5841·34		+ 13·03
19	$K_2 Cl_2 + H_2 SO_4$	0·973624	5841·74	5843·87	— 2·13
20	$K_2 Cl_2 + H_2 SO_4$	0·973635	5841·81		— 2·06

Die Columnne „Volum nach der Reaction“ entspricht der Columnne „Volum“ der vorigen Tabelle; die Columnne „Volum vor der Reaction“ enthält die Summe der Volume der Componenten, die von der vorigen abgezogen, die Volumänderung ergibt, welche durch die Reaction veranlasst worden ist. Eine Ausdehnung bezeichne ich als positive, eine Contraction als negative Volumänderung.

Tab. 3. Nebenreactionen.

Nr.	F o r m e l.	spec. Volum.	V o l u m nach vor der Reaction.		Aus- dehnung.
21	$K_2 SO_4 + \frac{1}{2} H_2 SO_4$	0·967290	4836·45	4831·90	+ 4·55
22	$K_2 SO_4 + H_2 SO_4$	0·967899	5807·39	5800·31	+ 7·09
23	$K_2 SO_4 + 2 H_2 SO_4$	0·968296	7746·37	7737·12	+ 9·25
24	$K_2 SO_4 + 4 H_2 SO_4$	0·968378	11620·54	11610·74	+ 9·80
25	$K_2 SO_4 + 8 H_2 SO_4$	0·968428	19368·56	19357·98	+ 10·58

B. Natron.**Tab. 4. Urlösungen.**

Nr.	Formel.	spec. Volum.	Volum.	Mittel.
26	$\text{Na}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$	0·971899	3887·60	3887·60
27	$\text{Na}_2 \text{Cl}_2$	0·979565	3918·26	3918·21
28	$\text{Na}_2 \text{Cl}_2$	0·979542	3918·17	
29	$\text{Na}_2 \text{SO}_4$	0·968673	3874·69	3874·71
30	$\text{Na}_2 \text{SO}_4$	0·968681	3874·72	

Die Säuren sind dieselben, wie beim Kali (Tab. 1. Nr. 1–6).

Tab. 5. Hauptreactionen.

Nr.	Formel.	spec. Volum.	Volum		Ausdehnung.
			nach der Reaction.	vor der Reaction.	
31	$\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$	0·970280	5821·68	5807·91	+ 13·77
32	$\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$	0·970278	5821·67		+ 13·76
33	$\text{Na}_2 \text{N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·970283	5821·70	5824·41	— 2·71
34	$\text{Na}_2 \text{N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·970278	5821·67		— 2·74
35	$\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$	0·975420	5852·52	5839·52	+ 13·00
36	$\text{Na}_2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·975416	5852·50	5855·03	— 2·53
37	$\text{Na}_2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·975421	5852·53		— 2·50

Tab. 6. Nebenreactionen.

Nr.	Formel.	spec. Volum.	Volum		Ausdehnung.
			nach der Reaction	vor der Reaction	
38	$\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·969455	4847·28	4843·11	+ 4·17
39	$\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·969641	5817·84	5811·52	+ 6·32
40	$\text{Na}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·969582	7756·66	7748·33	+ 8·33
41	$\text{Na}_2 \text{SO}_4 + 4 \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·969245	11830·94	11621·96	+ 8·98
42	$\text{Na}_2 \text{SO}_4 + 8 \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·968913	19378·26	19360·20	+ 9·06

C. Ammoniak.**Tab. 7. Urlösungen.**

Nr.	Formel.	spec. Volum.	Volum.	Mittel.
43	$\text{Am}_2 \text{N}_2 \text{O}_6^1)$	0·983790	3935·16	3935·16
44	$\text{Am}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$	0·983791	3935·16	
45	$\text{Am}_2 \text{Cl}_2$	0·991624	3966·50	3966·44
46	$\text{Am}_2 \text{Cl}_2$	0·991594	3966·38	
47	$\text{Am}_2 \text{SO}_4$	0·981064	3924·26	3924·28
48	$\text{Am}_2 \text{SO}_4$	0·981075	3924·30	

Die Säuren siehe Tab. 1, Nr. 1–6.

Tab. 8. Hauptreactionen.

Nr.	Formel.	spec. Volum.	Volum		Ausdehnung.
			nach der Reaction.	vor der Reaction.	
49	$\text{Am}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$	0·978194	5869·16	5857·50	+ 11·66
50	$\text{Am}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$	0·978187	5869·12		+ 11·62
51	$\text{Am}_2 \text{N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·978204	5869·23	5871·97	— 2·75
52	$\text{Am}_2 \text{N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·978220	5869·32		— 2·65
53	$\text{Am}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$	0·983429	5900·57	5889·11	+ 11·47
54	$\text{Am}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$	0·983422	5900·53		+ 11·42
55	$\text{Am}_2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·983411	5900·47	5903·25	— 2·78
56	$\text{Am}_2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·983411	5900·47		— 2·78

Tab. 9. Nebenreactionen.

Nr.	Formel.	spec. Volum.	Volum		Ausdehnung.
			nach der Reaction.	vor der Reaction.	
57	$\text{Am}_2 \text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·979094	4895·47	4892·70	+ 2·77
58	$\text{Am}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·977708	5866·25	5861·11	+ 5·14
59	$\text{Am}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·975588	7804·70	7797·92	+ 6·78
60	$\text{Am}_2 \text{SO}_4 + 4 \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·973238	11679·40	11671·54	+ 7·85
61	$\text{Am}_2 \text{SO}_4 + 8 \text{H}_2 \text{SO}_4$	0·971336	18426·72	18418·79	+ 7·93

1) $\text{Am} = \text{NH}_3$.

D. Magnesia.**Tab. 10. Urlösungen.**

Nr.	Formel.	spec. Volum.	Volum.	Mittel.
62	H ₂ N ₂ O ₆	0·966573	1933·15	1933·14
63	H ₂ N ₂ O ₆	0·966562	1933·12	
64	H ₂ Cl ₂	0·982396	1964·80	1964·78
65	H ₂ Cl ₂	0·982387	1964·77	
66	H ₂ SO ₄	0·968363	1936·72	1936·69
67	H ₂ SO ₄	0·968333	1936·67	
68	H ₂ SO ₄	0·968340	1936·80	
69	Mg N ₂ O ₆	0·972521	3890·08	3890·10
70	Mg N ₂ O ₆	0·972520	3890·08	
71	Mg N ₂ O ₆	0·972534	3890·14	
72	Mg Cl ₂	0·980504	3922·02	3921·99
73	Mg Cl ₂	0·980493	3921·97	
74	Mg SO ₄	0·970097	3880·39	3880·30
75	Mg SO ₄	0·970064	3880·26	
76	Mg SO ₄	0·970063	3880·25	

Tab. 11. Hauptreactionen.

Nr.	Formel.	spec. Volum.	Volum. nach der Reaction.	Volum. vor der Reaction.	Aus- dehnung.
77	Mg SO ₄ + H ₂ N ₂ O ₆	0·970683	5824·10	5813·44	+ 10·66
78	Mg SO ₄ + H ₂ N ₂ O ₆	0·970655	5823·93		+ 10·49
79	Mg N ₂ O ₆ + H ₂ SO ₄	0·970623	5823·74	5826·79	— 3·05
80	Mg N ₂ O ₆ + H ₂ SO ₄	0·970620	5823·72		— 3·07
81	Mg SO ₄ + H ₂ Cl ₂	0·975934	5855·60	5845·08	+ 10·52
82	Mg SO ₄ + H ₂ Cl ₂	0·975916	5855·50		+ 10·42
83	Mg Cl ₂ + H ₂ SO ₄	0·975938	5855·63	5855·69	— 3·06
84	Mg Cl ₂ + H ₂ SO ₄	0·975942	5855·65		— 3·04

Tab. 12. Nebenreactionen.

Nr.	Formel.	spec. Volum.	Volum. nach der Reaction.	Volum. vor der Reaction.	Aus- dehnung.
85	Mg SO ₄ + $\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	0·970262	4851·31	4848·65	+ 2·66
86	Mg SO ₄ + H ₂ SO ₄	0·970184	5821·10	5816·99	+ 4·11
87	Mg SO ₄ + 2 H ₂ SO ₄	0·969902	7759·22	7753·68	+ 5·54
88	Mg SO ₄ + 4 H ₂ SO ₄	0·969475	10633·50	11627·06	+ 6·44
89	Mg SO ₄ + 8 H ₂ SO ₄	0·969030	19380·60	19373·83	+ 6·77
90	Mg N ₂ O ₆ + H ₂ N ₂ O ₆	0·970551	5823·31	5823·24	+ 0·07
91	Mg Cl ₂ + H ₂ Cl ₂	0·981156	5886·94	5886·78	+ 0·16

E. Zinkoxyd.**Tab. 13. Urlösungen.**

Nr.	Formel.	spec. Volum.	Volum.	Mittel.
92	H ₂ N ₂ O ₆	0·966596	1933·20	1933·20
93	H ₂ N ₂ O ₆	0·966607	1933·21	
94	H ₂ Cl ₂	0·982387	1964·77	1964·76
95	H ₂ Cl ₂	0·982369	1964·74	
96	H ₂ SO ₄	0·968337	1936·67	1936·68
97	H ₂ SO ₄	0·968341	1936·68	
98	Zn N ₂ O ₆	0·961303	3845·21	3845·25
99	Zn N ₂ O ₆	0·961321	3845·28	
100	Zn Cl ₂	0·969288	3877·15	3877·14
101	Zn Cl ₂	0·969280	3877·12	
102	Zn Cl ₂	0·969291	3877·16	
103	Zn SO ₄	0·959048	3836·19	3836·19
104	Zn SO ₄	0·959045	3836·18	

Tab. 14. Hauptreactionen.

Nr.	Formel.	spec. Volum.	V o l u m.		Aus- dehnung.
			nach der Reaction.	vor der Reaction.	
105	$\text{Zn SO}_4 + \text{H}_2 \text{ N}_2 \text{ O}_6$	0·963052	5778·31	5769·39	+ 8·92
106	$\text{Zn SO}_4 + \text{H}_2 \text{ N}_2 \text{ O}_6$	0·963031	5778·19		+ 8·80
107	$\text{Zn N}_2 \text{ O}_6 + \text{H}_2 \text{ SO}_4$	0·963145	5778·87	5781·93	— 3·06
108	$\text{Zn N}_2 \text{ O}_6 + \text{H}_2 \text{ SO}_4$	0·963128	5778·77		— 3·16
109	$\text{Zn SO}_4 + \text{H}_2 \text{ Cl}_2$	0·968339	5810·03	5800·94	+ 9·09
110	$\text{Zn SO}_4 + \text{H}_2 \text{ Cl}_2$	0·968335	5810·01		+ 9·07
111	$\text{Zn Cl}_2 + \text{H}_2 \text{ SO}_4$	0·968414	5810·48	5813·82	— 3·34
112	$\text{Zn Cl}_2 + \text{H}_2 \text{ SO}_4$	0·968422	5810·53		— 3·29

Tab. 15. Nebenreactionen.

Nr.	Formel.	spec. Volum.	V o l u m.		Aus- dehnung.
			nach der Reaction.	vor der Reaction.	
113	$\text{Zn SO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{ SO}_4$	0·961271	4806·36	4804·53	+ 1·83
114	$\text{Zn SO}_4 + \text{H}_2 \text{ SO}_4$	0·962625	5775·75	5772·86	+ 2·89
115	$\text{Zn SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{ SO}_4$	0·964156	7713·25	7709·54	+ 3·71
116	$\text{Zn SO}_4 + 4 \text{H}_2 \text{ SO}_4$	0·965617	11587·41	11582·90	+ 4·51
117	$\text{Zn SO}_4 + 8 \text{H}_2 \text{ SO}_4$	0·966731	19334·62	19329·61	+ 5·01
118	$\text{Zn N}_2 \text{ O}_6 + \text{H}_2 \text{ N}_2 \text{ O}_6$	0·963161	5778·97	5778·45	+ 0·52
119	$\text{Zn Cl}_2 + \text{H}_2 \text{ Cl}_2$	0·973803	5842·82	5841·90	+ 0·92

F. Kupferoxyd.

Tab. 16. Urlösungen.

Nr.	Formel.	spec. Volum.	Volum.		Mittel.
120	$\text{Cu N}_2 \text{ O}_6$	0·961845	3847·38		3847·38
121	$\text{Cu N}_2 \text{ O}_6$	0·961845	3847·38		
122	Cu Cl_2	0·969887	3879·55		3879·50
123	Cu Cl_2	0·969865	3879·46		
124	Cu SO_4	0·960091	3840·36		3840·30
125	Cu SO_4	0·960060	3840·24		
126	Cu SO_4	0·960045	3840·18		3840·19
127	Cu SO_4	0·960048	3840·19		

Die Säuren sind die in Tab. 1 Nr. 1 bis 6 verzeichneten. Cu SO_4 Nr. 124 und 125 diente zu den Reactionen der Tab. 17; Nr. 126 und 127, von einer anderen Darstellung, zu denen der Tab. 18.

Tab. 17. Hauptreactionen.

Nr.	Formel.	spec. Volum.	V o l u m.		Aus- dehnung.
			nach der Reaction.	vor der Reaction.	
128	$\text{Cu SO}_4 + \text{H}_2 \text{ N}_2 \text{ O}_6$	0·963548	5781·29	5773·51	+ 7·78
129	$\text{Cu SO}_4 + \text{H}_2 \text{ N}_2 \text{ O}_6$	0·963571	5781·43		+ 7·92
130	$\text{Cu N}_2 \text{ O}_6 + \text{H}_2 \text{ SO}_4$	0·963460	5786·76	5784·19	— 3·43
131	$\text{Cu N}_2 \text{ O}_6 + \text{H}_2 \text{ SO}_4$	0·963465	5780·79		— 3·40
132	$\text{Cu SO}_4 + \text{H}_2 \text{ Cl}_2$	0·968876	5813·26	5805·11	+ 8·14
133	$\text{Cu SO}_4 + \text{H}_2 \text{ Cl}_2$	0·968848	5813·09		+ 7·98
134	$\text{Cu Cl}_2 + \text{H}_2 \text{ SO}_4$	0·968801	5812·81	5816·32	— 3·51
135	$\text{Cu Cl}_2 + \text{H}_2 \text{ SO}_4$	0·968807	5812·84		— 3·47

Tab. 18. Nebenreactionen.

Nr.	F o r m e l.	spec. Volum.	V o l u m		Aus- dehnung.
			nach der Reaction.	vor der Reaction.	
136	$\text{Cu SO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4$	0.961992	4809.96	4808.59	+ 1.37
137	$\text{Cu SO}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4$	0.963208	5779.25	5777.00	+ 2.25
138	$\text{Cu SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{SO}_4$	0.964592	7716.74	7713.81	+ 2.93
139	$\text{Cu SO}_4 + 4 \text{H}_2 \text{SO}_4$	0.965871	11590.45	11587.43	+ 3.02
140	$\text{Cu SO}_4 + 8 \text{H}_2 \text{SO}_4$	0.966897	19337.94	19334.68	+ 3.26
141	$\text{Cu N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$	0.968485	5780.91	5780.58	+ 0.34
142	$\text{Cu Cl}_2 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$	0.974162	5844.97	5844.31	+ 0.66

§ 7. Die in diesen Paragraphen mitzutheilenden Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die relative Affinität der Säuren sind mit der Combination Salpeter-Salz-Schwefelsäure: Natron ausgeführt. Ich hätte gern die Versuche auch auf die anderen Basen ausgedehnt, der eintretende Frühling jedoch zwang mich, sie auf die nächste schneereiche Jahreszeit zu verschieben.

Ich habe die Wärmeausdehnungen von zwölf Flüssigkeiten bestimmt; dieselben waren die drei Neutralsalze, die drei Säuren, die Combinationen $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$, $\text{Na}_2 \text{N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$, $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$ und $\text{Na}_2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ und endlich zwei Combinationen von schwefelsaurem Natron und Schwefelsäure. Die Ausdehnungen sind (mit einer später anzugebenden Ausnahme) stets doppelt bestimmt, und zwar in verschiedenen Versuchsreihen und mit verschiedenen Dilatometern. Dabei wurden, da es mir auf einen Vergleich zwischen Salpeter- und Salzsäure ankam, stets entsprechende Combinationen aus den Reihen der beiden Säuren gleichzeitig untersucht.

Die durch meine Versuchsmethode geforderten Normaltemperaturen habe ich auf 0°, 20°, 40° und 60° festgestellt. Höher zu gehen erlaubte mir die Einrichtung meiner Apparate nicht, da mit steigender Temperatur gleichzeitig die Schwierig-

keit, die Temperatur constant zu erhalten und die Grösse des einem bestimmten Temperaturfehler entsprechenden Ausdehnungsfehlers wächst.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten unter I und II die Wärmeausdehnung der überschriebenen Flüssigkeiten, wie dieselbe in zwei unabhängigen Versuchsreihen gefunden worden sind, das Volum bei 0° gleich eins gesetzt. Die folgende Spalte enthält das Mittel beider Bestimmungen, die letzte endlich das Volum der Lösungen, wie es sich aus den auf Seite 38 und 39 mitgetheilten Volumina bei 20° und den Ausdehnungen ergibt. Ich habe es nicht für nöthig gehalten, einen Auszug aus meinen Versuchsprotokollen mit allen unmittelbar erhaltenen Zahlen zu geben, da die durchgängigen Doppelbestimmungen hinreichendes Material zur Beurtheilung der Genauigkeit gewähren.

Tab. 19. Salpetersaures Natron.

Temp.	I.	II.	Mittel.	Volum.
0°00	1.000000	1.000000	1.000000	3872.64
20°00	1.003866	1.003855	1.003861	3887.60
40°00	1.011126	1.011120	1.011123	3915.72
60°00	1.020976	1.020989	1.020983	3953.90

Tab. 20. Chlornatrium.

Temp.	I.	II.	Mittel.	Volum.
0°00	1.000000	1.000000	1.000000	3905.97
20°00	1.003145	1.003126	1.003136	3918.21
40°00	1.009832	1.009816	1.009824	3944.34
60°00	1.019186	1.019230	1.019208	3980.99

Tab. 21. Schwefelsaures Natron.

Temp.	I.	II.	Mittel.	Volum.
0°00	1.000600	1.000000	1.000000	3861.54
20°00	1.003407	1.003411	1.003409	3874.71
40°00	1.010240	1.010248	1.010249	3901.12
60°00	1.019723	1.019752	1.019738	3917.74

Tab. 22. Salpetersäure.

Temp.	I.	II.	Mittel.	Volum.
0°00	1·000000	1·000000	1·000000	1924·39
20°00	1·004572	1·004583	1·004578	1933·20
40°00	1·012209	1·012198	1·012204	1947·88
60°00	1·022288	1·022242	1·022265	1967·25

Tab. 23. Salzsäure.

Temp.	I.	II.	Mittel.	Volum.
0°00	1·000000	1·000000	1·000000	1958·85
20°00	1·003051	1·003035	1·003043	1964·81
40°00	1·009455	1·009433	1·009444	1977·35
60°00	1·018474	1·018437	1·018456	1994·96

Tab. 24. Schwefelsäure.

Temp.	I.	II.	Mittel.	Volum.
0°00	1·000000	1·000000	1·000000	1928·18
20°00	1·004475	1·004479	1·004477	1936·81
40°00	1·012029	1·012036	1·012033	1951·38
60°00	1·021951	1·021980	1·021966	1970·53

Bei der Untersuchung der Combinationen $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ und $\text{Na}_2 \text{N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ musste ich, wenn beide der Theorie gemäss wirklich gleich waren, die gleiche Ausdehnung finden. Dies hat sich nun thatsächlich ergeben, so dass ich mich begnügte, die zweite Combination nur einmal zu untersuchen. In der nachfolgenden Tabelle enthält I und II die Ausdehnung der ersten, III die der zweiten Combination. Das Mittel ist aus den drei Reihen genommen und soll für beide Combinationen gelten. Ganz analog bin ich bei der Salzsäure verfahren.

Tab. 25. Salpetersäure, Schwefelsäure und Natron.

Temp.	I.	II.	III.	Mittel.	Volum.
0°00	1·000000	1·000000	1·000000	1·000000	5797·43
20°00	1·004192	1·004175	1·004193	1·004187	5821·68
40°00	1·011652	1·011664	1·011635	1·011650	5864·95
60°00	1·021698	1·021706	1·021707	1·021704	5923·15

Tab. 26. Salzsäure, Schwefelsäure und Natron.

Temp.	I.	II.	III.	Mittel.	Volum.
0°00	1·000000	1·000000	1·000000	1·000000	5831·18
20°00	1·003670	1·003657	1·003650	1·003659	5852·51
40°00	1·010749	1·010748	1·010739	1·010745	5893·83
60°00	1·020471	1·020463	1·020442	1·020459	5950·48

Schliesslich folgen noch die Ausdehnungen für zwei Combinationen von Schwefelsäure und schwefelsaurem Natron.

Tab. 27. $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4$.

Temp.	I.	II.	Mittel.	Volum.
0°00	1·000000	1·000000	1·000000	5793·83
20°00	1·004138	1·004150	1·004144	5817·84
40°00	1·011698	1·011712	1·011705	5861·65
60°00	1·021774	1·021783	1·021789	5920·02

Tab. 28. $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{SO}_4$.

Temp.	I.	II.	Mittel.	Volum.
0°00	1·000000	1·000000	1·000000	7623·86
20°00	1·004311	1·004312	1·004312	7756·66
40°00	1·011928	1·011936	1·011932	7815·51
60°00	1·022043	1·022082	1·022063	7893·75

Aus den unter „Volum“ in den Tab. 19 bis 28 enthaltenen Zahlen lassen sich nun die Volumänderungen, welche durch die Reactionen in verschiedenen Temperaturen hervorgerufen werden, ebenso berechnen wie früher. Ich stelle diese Rechnungen in tabellarischer Ordnung mit selbstverständlicher Bezeichnung zusammen,

Tab. 29. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$.

Temp.	V o l u m		Ausdehnung.
	nach der Reaction.	vor	
0°00	5797·43	5785·94	+ 11·49
20°00	5821·68	5807·91	+ 13·77
40°00	5864·95	5849·00	+ 15·95
60°00	5923·15	5904·99	+ 18·16

Tab. 30. $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Temp.	V o l u m		Ausdehnung.
	nach der Reaction.	vor	
0°00	5797·43	5800·82	— 3·39
20°00	5821·68	5824·41	— 2·73
40°00	5864·95	5867·10	— 2·15
60°00	5923·15	5924·44	— 1·29

Tab. 31. $\text{Na}_2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{Cl}_2$.

Temp.	V o l u m		Ausdehnung.
	nach der Reaction.	vor	
0°00	5831·18	5820·39	+ 10·79
20°00	5852·51	5839·52	+ 12·99
40°00	5893·83	5878·47	+ 15·36
60°00	5950·48	5932·71	+ 17·77

Tab. 32. $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Temp.	V o l u m		Ausdehnung.
	nach der Reaction.	vor	
0°00	5831·18	5834·15	— 2·97
20°00	5852·51	5855·03	— 2·52
40°00	5893·83	5895·72	— 1·89
60°00	5950·48	5951·52	— 1·04

Tab. 33. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Temp.	V o l u m.		Ausdehnung. ²
	nach der Reaction.	vor	
0°00	5793·83	5789·72	+ 4·11
20°00	5817·84	5811·52	+ 6·32
40°00	5861·65	5852·50	+ 9·15
60°00	5920·02	5908·28	+ 11·74

Tab. 34. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Temp.	V o l u m.		Ausdehnung.
	nach der Reaction.	vor	
0°00	7723·36	7717·90	+ 5·46
20°00	7756·66	7748·33	+ 8·33
40°00	7815·51	7803·89	+ 11·62
60°00	7893·75	7878·81	+ 14·94

Hiermit ist das experimentelle Material abgeschlossen.

III. Discussion der Resultate.

§ 8. In den beiden vorigen Paragraphen sind die nöthigen Daten zur Beurtheilung des Einflusses der Basis und der Temperatur auf die relativen Affinitäten der untersuchten drei Säuren enthalten. Bevor wir jedoch auf diese Hauptfrage übergehen, ist noch auf eine früher gemachte Bemerkung Bezug zu nehmen. Die Gleichungen (6) (Seite 20) stützen sich auf die Annahme, dass Lösungen, welche aus verschiedenen Componenten so zusammengesetzt sind, dass sie schliesslich dieselben Bestandtheile in gleichen Mengen enthalten, diese Bestandtheile auch in gleicher Anordnung haben. Ist dies richtig, so müssen auch ihre specifischen Volume gleich sein. Die Tabellen 2, 5, 8, 11, 14 und 17 zeigen nun je zwei Paare solcher Lösungen, und man sieht, dass die specifischen Volume überall sehr nahezu gleich sind; das auf Seite 19 angenommene Theorem findet sich somit bewiesen.

Die Berechnung der Theilung geschieht nach der Formel (5)

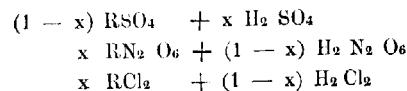
$$x = \frac{v_1 - \xi}{v_1 - v_2}$$

in welcher x der Antheil zerlegten Sulfats, also auch des gebildeten Nitrats oder Chlorids ist. Der Einwirkung der Salpeter- resp. Salzsäure auf die Sulfate entspricht die Volumänderung v_1 , der der Schwefelsäure auf Nitrate, resp. Chloride die Volumänderung v_2 , die Nebenwirkungen endlich sind unter ξ zusammengefasst.

Nebenwirkungen können nun entstehen bei der gegenseitigen Einwirkung

- 1) der freien Säuren,
- 2) der neutralen Salze,
- 3) der Salze und der zugehörigen Säuren.

Die unter 1) und 2) genannten Nebenwirkungen haben sich stets als so klein erwiesen, dass sie von den Versuchsfehlern nicht zu unterscheiden waren. Von den unter 3) genannten ist die der Schwefelsäure auf ihre Salze von beträchtlicher Grösse, die der Salpeter- und Salzsäure auf die ihrigen bei den Alkalien unmerklich, bei den drei anderen Basen eben die Versuchsfehler überschreitend; sie sind daher im letzteren Falle berücksichtigt worden. Die Grösse dieser Nebenwirkung ist abhängig von den relativen Mengen der Substanzen, diese aber sind



wo R die wechselnde, zweierthig gedachte Basis vorstellt.

Ich gebe zunächst die Zahlenwerthe der den Haupt- und Nebenreactionen entsprechenden Volumänderungen nochmals in tabellarischer Uebersicht wieder.

Tab. 35. Salpetersäure gegen Schwefelsäure.

Basis	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	$v - v'$
Kali	+ 14.00	— 2.38	+ 16.38	+ 16.34
Natron	+ 13.77	— 2.73	+ 16.50	+ 16.50
Ammoniak	+ 11.64	— 2.70	+ 14.34	+ 14.49
Magnesia	+ 10.58	— 3.06	+ 13.64	+ 13.35
Zinkoxyd	+ 8.86	— 3.11	+ 11.97	+ 12.54
Kupferoxyd	+ 7.85	— 3.42	+ 11.27	+ 10.69

Tab. 36. Salzsäure gegen Schwefelsäure.

Basis	v_1	v_2	$v_1 - v_2$	$v - v'$
Kali	+ 13.08	- 2.09	+ 15.17	+ 15.56
Natron	+ 13.00	- 2.52	+ 15.52	+ 15.50
Ammoniak	+ 11.45	- 2.78	+ 14.23	+ 14.16
Magnesia	+ 10.47	- 3.05	+ 13.52	+ 13.60
Zinkoxyd	+ 9.08	- 3.32	+ 12.40	+ 12.87
Kupferoxyd	+ 8.06	- 3.49	+ 11.55	+ 11.30

In vorstehenden Tabellen haben v_1 und v_2 die oben definirte Bedeutung. Die letzte Spalte $v - v'$ enthält die nach der zweiten Regel (Seite 20) berechneten Differenzen der durch die Neutralisation veranlassten Volumänderungen. Die Zahlen weichen nicht unbeträchtlich von denen der vorigen Spalte ab, besonders beim Zink und Kupfer. Der grösste Fehler im Gehalt der Lösungen indess, der durch diese Unterschiede angedeutet wird, beträgt 4 Promille, eine Grenze, welche die gebräuchlichen analytischen Methoden einzuschränken kaum gestatten.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Sulfate ist für verschiedene Verhältnisse bestimmt worden; die nachfolgende Tabelle enthält die entsprechenden Volumänderungen, wenn auf ein Atom Sulfat successiv $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4 und 8 Atome Schwefelsäure wirken.

Tab. 37. $R SO_4 + n H_2 SO_4$.

$n =$	$\frac{1}{2}$	1	2	4	8
Kali	+ 4.55	+ 7.09	+ 9.25	+ 9.80	+ 10.58
Natron	+ 4.17	+ 6.32	+ 8.33	+ 8.98	+ 9.06
Ammoniak	+ 2.77	+ 5.14	+ 6.78	+ 7.85	+ 7.93
Magnesia	+ 2.66	+ 4.11	+ 5.54	+ 6.44	+ 6.77
Zinkoxyd	+ 1.83	+ 2.89	+ 3.71	+ 4.51	+ 5.01
Kupferoxyd	+ 1.37	+ 2.25	+ 2.93	+ 3.02	+ 3.26

Die Interpolation für solche relative Mengen von Säure und Sulfat, die nicht unmittelbar bestimmt sind, aber doch zwischen den experimentellen Werthen liegen, habe ich auf graphischem Wege ausgeführt, da die von J. Thomsen ¹⁾ angewandte Interpolationsformel $\frac{n}{n+a} \cdot C$, wo a und C Constanten sind, während n die Zahl der Säuremoleküle bezeichnet, mir keine genügenden Resultate gab.

Endlich folgen noch die Zahlen, welche den Reactionen $R N_2 O_6 + H_2 N_2 O_6$ und $R Cl_2 + H_2 Cl_2$ entsprechen. Wegen ihrer Kleinheit habe ich sie nur für ein Mengenverhältniss bestimmt und im Uebrigen ihre Abhängigkeit von der Säuremenge dem Verlauf der Zahlen voriger Tabelle analog angenommen.

Tab. 38.

	$R N_2 O_6 + H_2 N_2 O_6$	$R Cl_2 + H_2 Cl_2$
Magnesia	+ 0.07	+ 0.16
Zinkoxyd	+ 0.52	+ 0.92
Kupferoxyd	+ 0.34	+ 0.66

So ist nun Alles zur Ausführung der Theilungsrechnung vorbereitet. Da in der Formel

$$x = \frac{v_1 - \xi}{v_1 - v_2}$$

das Glied ξ noch von x abhängig ist ²⁾, die Form dieser Abhängigkeit aber nicht bekannt ist, so müssen die Werthe von x durch systematisches Probiren gefunden werden. Man erhält bei der Ausführung der Rechnung die Tabelle 39, deren Spalten folgende Bedeutung haben.

1) Poggendorffs Annalen, 138, 75 1869).

2) ξ setzt sich zusammen aus den den Reactionen $(1-x) RSO_4 + x H_2 SO_4$ und $x R N_2 O_6 + (1-x) H_2 N_2 O_6$ (oder $x R Cl_2 + [1-x] H_2 Cl_2$) entsprechenden Volumänderungen; das letzte Glied ist, bei den Alkalien = 0.

I: die relative Affinität $\frac{H_2 N_2 O_6}{H_2 SO_4}$

II: die relative Affinität $\frac{H_2 Cl_2}{H_2 SO_4}$

III: die relative Affinität $\frac{H_2 Cl_2}{H_2 N_2 O_6}$

Die relativen Affinitäten der Spalte I und II sind aus der Gleichung $k = \frac{x}{1-x}$ berechnet, die der Spalte III durch Division von II in I; letztere sind somit indirect bestimmt. (Ihre directe Bestimmung ist wegen der Kleinheit des Unterschiedes $v_1 - v_2$ auf volumchemischem Wege nicht möglich.)

Tab. 39. Relative Affinität.

Basis.	I. $\frac{H_2 N_2 O_6}{H_2 SO_4}$	II. $\frac{H_2 Cl_2}{H_2 SO_4}$	III. $\frac{H_2 Cl_2}{H_2 N_2 O_6}$
Kali	$\frac{0.667}{0.333} = 2.00$	$\frac{0.659}{0.341} = 1.94$	$\frac{1.94}{2.00} = 0.97$
Natron	$\frac{0.667}{0.333} = 2.00$	$\frac{0.657}{0.343} = 1.92$	$\frac{1.92}{2.00} = 0.96$
Ammoniak	$\frac{0.652}{0.348} = 1.88$	$\frac{0.644}{0.356} = 1.81$	$\frac{1.81}{1.88} = 0.96$
Magnesia	$\frac{0.638}{0.362} = 1.76$	$\frac{0.635}{0.365} = 1.74$	$\frac{1.74}{1.76} = 0.99$
Zinkoxyd	$\frac{0.617}{0.383} = 1.61$	$\frac{0.605}{0.395} = 1.53$	$\frac{1.53}{1.61} = 0.95$
Kupferoxyd	$\frac{0.591}{0.409} = 1.44$	$\frac{0.584}{0.416} = 1.40$	$\frac{1.40}{1.44} = 0.97$

Aus vorstehenden Zahlen folgt unmittelbar, dass die Affinitätsverhältnisse $H_2 SO_4 : H_2 N_2 O_6$ und $H_2 SO_4 : H_2 Cl_2$ von der Basis abhängen, während das Verhältniss $H_2 Cl_2 : H_2 N_2 O_6$ von der Basis unabhängig ist. Hieraus ist sber sofort zurückzuschliessen, dass bei den erstgenannten Verhältnissen der Grund der Abhängigkeit von der Basis bei der Schwefelsäure zu suchen ist.

Nun ist die Schwefelsäure eine zweibasische Säure, welche saure Salze zu bilden im Stande ist; es verräth sich dieser Vorgang durch die Volumvermehrungen bei der Einwirkung freier Schwefelsäure auf Sulfate, wie sie in der Tabelle 37 verzeichnet sind. Aus derselben Tabelle ersieht man, dass bei der Einwirkung von einem Molekül Schwefelsäure auf ein Molekül Sulfat die Verbindung beider nicht vollständig erfolgt, denn ein weiterer Zusatz von Schwefelsäure bringt beträchtliche weitere Volumvergrößerungen hervor; es liegt dies an der Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser. Ferner sind die Volumänderungen in hohem Grade von der Basis abhängig; dies deutet auf eine verschiedene Grösse der Verwandtschaft zwischen der Schwefelsäure und den Sulfaten, (denn die zum Wasser bleibt ja gleich) in dem Sinne, dass dieselbe vom Kali- bis zum Kupfersulfat abnimmt.

Die Schwefelsäure, welche mit der Salpeter- oder Salzsäure concurrirt, macht somit hierbei keineswegs ihre Verwandtschaft zur Basis mit ihrer ganzen Masse geltend, sondern nur mit dem Theil, der nicht zu saurem Sulfat verbunden ist. Je grösser dieser Theil ist, um so kleiner muss die Affinität der Schwefelsäure erscheinen.

Dies findet nun thatsächlich statt, wie man aus dem Vergleich der Tabellen 37 und 39 ersieht; es wird somit wahrscheinlich, dass die wahre relative Affinität der Schwefelsäure ebenso wie die der Salpeter- und Salzsäure von der Basis unabhängig ist.

Es ist hier der Ort, an eine Versuchsreihe zu erinnern, die J. Thomsen über das gleiche Problem angestellt hat ¹⁾, und die mir den Anlass zu der vorliegenden Untersuchung gegeben hat. Thomsen glaubt aus seinen Resultaten, die sich auf die relative Affinität der Salz- und Schwefelsäure beziehen, den Schluss ziehen zu müssen, dass diese bei den Alkalien und in

1) Poggendorffs Annalen 138, 497 (1869).

der Magnesiareihe constant, in beiden Gruppen aber verschieden sei. Er hat jedoch die Möglichkeit eines Einflusses jener Reaction der Schwefelsäure auf ihre eigenen Salze auf die Grösse der scheinbaren relativen Affinität nicht in Betracht gezogen, und auch seine Zahlen lassen sich ungezwungen in der von mir angenommenen Weise interpretiren. Auf die Nothwendigkeit, die erwähnte Eigenschaft der Schwefelsäure zu berücksichtigen, hat schon Berthelot ¹⁾ aufmerksam gemacht.

§ 9. In ganz analoger Weise, wie die Versuche über den Einfluss der Basis auf die relative Affinität der Säuren werden die über den entsprechenden Einfluss der Temperatur berechnet. Es wird somit genügen, die Tabellen in derselben Reihenfolge herzusetzen und das Resultat der Berechnung anzugeben.

Tab. 40. Salpetersäure gegen Schwefelsäure.

Temp.	v_1	v_2	$v_1 - v_2$
0°00	+ 11.49	— 3.39	+ 14.88
20°00	+ 13.77	— 2.73	+ 16.50
40°00	+ 15.95	— 2.15	+ 18.10
60°00	+ 18.16	— 1.29	+ 19.45

Tab. 41. Salzsäure gegen Schwefelsäure.

Temp.	v_1	v_2	$v_1 - v_2$
0°00	+ 10.79	— 2.97	+ 13.76
20°00	+ 12.99	— 2.52	+ 15.51
40°00	+ 15.36	— 1.89	+ 17.25
60°00	+ 17.77	— 1.04	+ 18.81

Tab. 42. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + n \text{H}_2\text{SO}_4$.

Temp.	$n = 1$	$n = 2$
0°00	+ 4.11	+ 5.46
20°00	+ 6.32	+ 8.33
40°00	+ 9.15	+ 11.62
60°00	+ 11.74	+ 14.94

Die Affinitätsverhältnisse ergeben sich hieraus

Tab. 43. Relative Affinitäten.

Temp.	I. $\frac{\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4}{\text{H}_2\text{SO}_4}$	II. $\frac{\text{H}_2\text{Cl}_2}{\text{H}_2\text{SO}_4}$	III. $\frac{\text{H}_2\text{Cl}_2}{\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4}$
0°00	$\frac{0.655}{0.345} = 1.90$	$\frac{0.659}{0.341} = 1.93$	$\frac{1.93}{1.90} = 1.02$
20°00	$\frac{0.667}{0.333} = 2.00$	$\frac{0.657}{0.343} = 1.92$	$\frac{1.92}{2.00} = 0.96$
40°00	$\frac{0.669}{0.331} = 2.02$	$\frac{0.666}{0.334} = 1.99$	$\frac{1.99}{2.02} = 0.98$
60°00	$\frac{0.703}{0.297} = 2.37$	$\frac{0.703}{0.297} = 2.37$	$\frac{2.37}{2.37} = 1.00$

Man findet genau dieselben Beziehungen, wie in der Tabelle 39: III bleibt constant, während I und II sich ändern, und zwar ändert sich die Affinität der Schwefelsäure mit der Temperatur wieder im umgekehrten Sinne, wie die Bindung derselben durch neutrales Sulfat (Tab. 42). Es wird hierdurch die früher mitgetheilte Vermuthung, dass die wahre relative Affinität der Schwefelsäure sich wie die der beiden anderen Säuren verhalte, zu einem sehr hohen Grade der Wahrscheinlichkeit gebracht. Lässt man sie gelten, so ergibt sich als Schlussresultat, dass die relative Affinität der Säuren eine constante sei, zunächst nur allerdings für die untersuchten Säuren gültig, aber ausgleich anzuführenden Gründen einer Verallgemeinerung fähig.

Berthelot und Péan de St. Gilles haben in ihrer grossen Arbeit über Aetherbildung ¹⁾ die Thatsache gefunden, dass die Grenze, bis zu welcher Alkohole und Säuren Aether und Wasser bilden, von der Temperatur innerhalb sehr weiter Grenzen unabhängig sei. Gibt man zu, dass es nur eine Art chemischer Verwandtschaft gebe, so muss man die Verwerthung dieser Beobachtung zu dem Schluss, dass die concurrenden Affinitäten dasselbe Verhältniss unabhängig von der Temperatur behalten, gestatten.

1) Annales de chimie et de physique (4) XXX, 516 (1873).

1) Annales de chimie et de physique (1863) LXVIII. 234

Ferner habe ich selbst in letzter Zeit einige Versuche angestellt, die auf einem von dem volumchemischen völlig verschiedenen Wege das erhaltene Resultat nach beiden Seiten (Basis und Temperatur) bestätigen. Wenn man nämlich Lösungen von salpetersaurem Kalk und Chlorealcium mit einer äquivalenten Menge freier Oxalsäure versetzt, so fällt nicht aller Kalk als Oxalat heraus, sondern die freigewordene Säure hält noch einen Theil in Lösung. Sind nun Salpeter- und Salzsäure, wie Thomsen und ich gefunden, nahezu gleich stark, so muss in beiden Fällen nahezu gleich viel Kalk in Lösung bleiben, und dies Verhältniss darf sich auch nicht mit der Temperatur ändern, wenn letztere die relative Affinität nicht beeinflusst.

Ich stellte mir zur Ausführung der Versuche äquivalente Normallösungen von $\text{Ca N}_2 \text{O}_6$ und Ca Cl_2 dar, die in 50 Cc 0.01 Atom = 0.5600 Gramm Ca O enthielten. Die Analyse derselben ergab

in 50 Cc $\text{Ca N}_2 \text{O}_6$ = Lösung 0.5601 Ca O
 in 50 Cc Ca Cl_2 = Lösung 0.5594 Ca O

Versuch 1. Zimmertemperatur. Je 50 Cc der Kalklösungen werden mit 300 Cc Wasser und 50 Cc einer äquivalenten Oxalsäurelösung (0.9 Gramm $\text{C}_2 \text{O}_4 \text{H}_2$ = 0.01 Atom enthaltend) versetzt, so dass das Gesamtvolum 300 Cc beträgt. Nach 3 mal vierundzwanzig Stunden wird filtrirt. Das Resultat ist

	Niederschlag	daher gelöst geblieben
aus der $\text{Ca N}_2 \text{O}_6$ = Lösung .	0.4965	0.0636
aus der Ca Cl_2 = Lösung . . .	0.4965	0.0629

Das Verhältniss der gelöst gebliebenen Antheile ist 0.989.

Versuch 2. Zimmertemperatur. 50 Cc. Kalklösungen, 50 Cc. Oxalsäure, 1000 Cc. Wasser; Gesamtvolum somit 1100 Cc. Dauer drei Tage.

	Niederschlag	gelöst geblieben
$\text{Ca N}_2 \text{O}_6$ = Lösung	0.4818	0.0783
Ca Cl_2 = Lösung	0.4831	0.0763
Verhältniss =	0.974.	

Versuch 3. Temperatur des siedenden Wassers. 50 Cc. Kalklösung werden mit 800 Cc. Wasser in einer Kochflasche gemischt und in einen Raum gebracht, wo letztere vollständig von Wasserdämpfen umspült ist. Nach erfolgter Erwärmung werden 50 Cc. Oxalsäurelösung hinzugesetzt. Die Temperatur wird eine Stunde constant erhalten, darauf wird der Niederschlag schnell abfiltrirt.

	Niederschlag	gelöst geblieben
$\text{Ca N}_2 \text{O}_6$ = Lösung	0.3464	0.2141
Ca Cl_2 = Lösung	0.3537	0.2057
Verhältniss	0.961.	

Derselbe Versuch, nochmals unter gleichen Umständen angestellt, ergab

	Niederschlag	gelöst geblieben
$\text{Ca N}_2 \text{O}_6$ = Lösung	0.3507	0.2094
Ca Cl_2 = Lösung	0.3530	0.2064
Verhältniss	0.985.	

Die auf diesem Wege bestimmte relative Affinität $\text{H Cl} : \text{H NO}_3$ ist also gleich der auf volumchemischem Wege gefundenen; der Satz über die Unabhängigkeit derselben von der Temperatur ist auf das Intervall zwischen 0° und 100° C. erweitert.

§ 10. Der Satz, dass die relative Affinität der Säuren von der Basis unabhängig sei, lässt sich ohne weitere hypothetische Voraussetzung zur Deduction eines zweiten Satzes von gleicher Tragweite benutzen. Schreibt man die absolute Affinität einer Säure A zu einer Basis C, die eine Function beider ist, $f(A, C)$, so erhält der obige Satz die Form

$$\frac{f(A, C)}{f(A', C)} = \frac{f(A, C')}{f(A', C')}$$

wo das gleiche Functionszeichen f die Grundlage der ganzen vorliegenden Arbeit ausdrückt: dass es nämlich ein allgemeines Gesetz der chemischen Verwandtschaft gebe. Vertauscht man in der Proportion die inneren Glieder, so wird

$$\frac{f(A, C)}{f(A, C')} = \frac{f(A', C)}{f(A', C')}$$

d. h. die relative Affinität der Basen ist unabhängig von der Säure, ein Satz, welcher der experimentellen Prüfung zugänglich ist.

Die eben angegebenen Relationen sind nun nicht anders möglich, als wenn jede Function $f(A, C)$ ein Produkt zweier Factoren ist, deren einer nur A , deren anderer nur C enthält. Es ist also

$$f(A, C) = \varphi(A) \cdot \psi(C)$$

oder die zwischen Säuren und Basen wirkende Verwandtschaft ist ein Produkt spezifischer Verwandtschaftsconstanten der Säure wie der Basis.

Nimmt man an, dass die bei den untersuchten Säuren und Basen gefundenen Regelmässigkeiten allgemeine Geltung haben, so gelangt man zu einer sehr einfachen Darstellung der bei der Salzbildung thätigen Affinitäten. Bestimmt man nämlich die relativen Affinitäten aller Säuren in Bezug auf eine Basis und aller Basen in Bezug auf eine Säure, indem man die Affinität dieser Säure und dieser Basis gleich eins setzt, so lassen sich die Werthe in eine Tabelle von folgender Form ordnen.

	$\varphi(A)$	$\varphi(A')$	$\varphi(A'')$	$\varphi(A''')$
$\psi(C)$	.	.	.	.
$\psi(C')$	.	.	.	.
$\psi(C'')$	.	.	.	.
$\psi(C''')$	.	.	.	.

In dieser Tabelle giebt dann das Product eines beliebigen Columnenkopfes der horizontalen Reihen $\psi(C)$ mit einem der

vertikalen Reihen $\varphi(A)$ die Grösse der zwischen der entsprechenden Basis und Säure wirkenden Verwandtschaft $f(A, C)$, (ausgedrückt in empirischen Einheiten). Da ferner die Temperatur an der relativen Affinität nichts ändert, so ist dieser Tabelle einfach eine dritte Dimension im Raume zu geben, die den (noch zu ermittelnden) Einfluss der Temperatur auf die absolute Affinität enthält, denn der Satz, dass die Temperatur ohne Einfluss auf die relative Affinität ist, heisst nichts, als dass der Einfluss der Temperatur auf die absolute für alle Verbindungen von Säure und Basis derselbe sei.

Es muss zugestanden werden, dass noch nicht genügendes empirisches Material vorliegt, um die vorstehenden Schlüsse wissenschaftlich völlig sicher zu stellen. Es schien mir aber nützlich, auf die ungemeine Fruchtbarkeit dieses Feldes hinzuweisen in einer Zeit, wo der Entwicklung der Chemie die gefährlichste Einseitigkeit droht.

Berichtigung.

S. 13, Z. 10 v. o. lies $p = \frac{P-x}{V}$, $q = \frac{Q-x}{V}$ statt $p' = \frac{P-x}{V}$, $q' = \frac{Q-x}{V}$