

Minuten langem Einleiten vollständig mit Chlorknallgas gefüllt. Zur Belichtung hänge ich diese Röhre in einen Holzkasten ein, welcher in der Höhe der Kugel mit einer kleinen Glasscheibe versehen ist. Diese Vorsicht halte ich deshalb für unbedingt geboten, weil mir jüngst, nachdem der Versuch einigemal ganz normal verlaufen war, eine Röhre bei der Belichtung mit Magnesium unter heftiger Explosion mit solcher Gewalt zertrümmert wurde, dass die weggeschleuderten Splitter eine Fensterscheibe in mehr als 1 Meter Entfernung durchlöcherten.

Soll zum Behufe der Darstellung grösserer Mengen von Chlorknallgas der elektrolytische Apparat längere Zeit ununterbrochen in Verwendung stehen, so muss dem Elektrolyten, damit er nicht alkalisch wird, von Zeit zu Zeit Salzsäure zugefügt werden.

Teschen, im März 1887.

#### 243. Julius Thomsen: Ueber Hrn. G. A. Hagemann's kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten Band 20 Seite 556 ff. versucht Hr. Hagemann meine Untersuchungen über die partiellen Zersetzungen in wässriger Lösung so wie diejenigen Hrn. Ostwald's einer Kritik zu unterwerfen und zwar darzuthun, dass die Grundlage für die Berechnung sämtlicher Versuche unrichtig sei. Er gelangt zu dem Schluss, »dass Thomsen's und Ostwald's Aviditätsberechnungen falsch sind, weil keiner der beiden Forscher mit dem Wasser als einem in wässriger Lösung mitwirkenden Factor gerechnet hat«.

Es ist äusserst schwierig herauszufinden, wie Hr. Hagemann zu diesem Schluss gelangt, denn seine sogenannte Kritik ist im höchsten Grade unklar und verworren, seine Formeln befriedigen nicht die Hauptforderung der Homogenität der Glieder mathematischer Formeln und er verwirft schlechthin einen Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, welcher bis jetzt von allen Forschern auf dem Gebiete der physikalisch-chemischen Untersuchungen als Grundlage benutzt wird.

So schreibt Hr. Hagemann Seite 558, indem er durch ein der Reactionsformel vorangesetztes C die Contraction bezeichnet, welche die reagirenden Lösungen durch die Reaction erleiden, z. B. durch

» $C(\text{Na}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}_5)$  die Contraction, welche die beiden wasserfreien Basis- und Säuremoleküle bei ihrer Verbindung hervorrufen«, folgendes:

»Folglich ergibt sich für die Reaction  $\text{Na}_2\text{O Aq}, \text{N}_2\text{O}_5 \text{ Aq}$  unter Anwendung des Satzes für die Doppelzersetzung der complicirtere Ausdruck:

$$C(\text{N}_2\text{O}_5, \text{Aq}) + C(\text{Na}_2\text{O}, \text{Aq}) - C(\text{Na}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}_5) - C(\text{Na}_2\text{ON}_2\text{O}_5, \text{Aq}).$$

Auf analoge Weise finden wir, dass die Volumenänderung bei der Reaction  $\text{Na}_2\text{O Aq}, \text{SO}_3 \text{ Aq}$ , wenn die Contractionen wie oben bezeichnet werden, aus den folgenden Volumenänderungen zusammengesetzt sind:  $C(\text{Na}_2\text{O}, \text{Aq}) + C(\text{SO}_3, \text{Aq}) - C(\text{Na}_2\text{O}, \text{SO}_3) - C(\text{Na}_2\text{OSO}_3, \text{Aq}).$ «

In dem ersten Beispiele wird schlechthin die »Reaction« wässriger Lösungen von Natron und Salpetersäure durch die 4 genannten Contractionen angegeben. Man darf wohl annehmen, dass Hrn. Hagemann's Ansicht diejenige ist, dass die Contraction, welche die genannte Reaction hervorbringt, durch die bezeichneten 4 Contractionen bestimmt wird. Nun ist es aber nicht die Contraction, sondern dieselbe mit negativem Vorzeichen, welche aus dem oben genannten Ausdruck hervorgeht, denn es ist unverwerflich:

$$\left. \begin{aligned} C(\text{N}_2\text{O}_5, \text{Aq}) + C(\text{Na}_2\text{O}, \text{Aq}) \\ + C(\text{Na}_2\text{O Aq}, \text{N}_2\text{O}_5 \text{ Aq}) \end{aligned} \right\} = C(\text{Na}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}_5) + C(\text{Na}_2\text{ON}_2\text{O}_5, \text{Aq}).$$

In dem zweiten Beispiele werden ferner Volumenänderung und Contraction als gleichwerthige Grössen angenommen; in der gewöhnlichen wissenschaftlichen Sprache wird dagegen die Contraction als eine negative Volumenänderung angegeben. Hr. Hagemann lässt aber die Contraction als eine positive Volumenänderung in seinen Beispielen eintreten, folglich muss auch die Volumenänderung durch die Reaction der wässrigen Lösungen von Natron und Schwefelsäure als eine Contraction aus der Formel hervorgehen. Aber auch in dieser Beziehung irrt sich Hr. Hagemann; denn es wird nicht die Contraction, sondern dieselbe mit negativem Vorzeichen, welche durch die 4 Contractionen ihren Ausdruck findet.

Der Hauptfehler der Kritik Hrn. Hagemann's ist demnach, dass er fortwährend plus und minus mit einander verwechselt, und so geschieht es denn, dass er in seinen Berechnungen über die Wärmetönung, welche die Reaction von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreies Natron begleitet, den Werth 62831° findet, während die experimentellen Daten ohne diese Verwechslung von plus und minus den Werth 125587° geben. Hr. Hagemann argumentirt in der folgenden Weise (S. 559):

»Wie oben erwähnt, haben Thomsen und Ostwald bei ihren Berechnungen dieselbe Formel benutzt. Ihre Resultate stimmten überein. Es folgt hieraus, dass die thermische Formel mit genau denselben Fehlern behaftet sein muss, welche oben bei der volumischen

nachgewiesen wurden. Die Wärmetönung bei der Reaction ( $\text{SO}_3 \text{ Aq}$ ,  $\text{Na}_2 \text{OAq}$ ), die gleich  $31378^\circ$  gefunden wurde, ist daher gleich:

$$(\text{SO}_3, \text{Aq}) + (\text{Na}_2\text{O}, \text{Aq}) - (\text{SO}_4\text{Na}_2, \text{Aq}) - (\text{SO}_3, \text{Na}_2\text{O}).^c$$

Unter Benutzung der bekannten Daten berechnet dann Hr. Hagemann die Wärmetönung der Reaction ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) gleich  $62831^\circ$ .

Nun macht Hr. Hagemann hier gerade denselben Fehler wie in den oben besprochenen Beispielen; denn es ist nicht die Wärmetönung der Reaction ( $\text{SO}_3 \text{ Aq}$ ,  $\text{Na}_2 \text{OAq}$ ), sondern dieselbe mit negativem Vorzeichen, welche aus den 4 Grössen resultirt; die Wärmetönung der Reaction ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) wird folglich um 2mal  $31378^\circ$  grösser als nach der Berechnung Hrn. Hagemann's, d. h. sie wird  $125587^\circ$  anstatt  $62831^\circ$ .

Bekanntlich wird, der allgemeinen Wärmetheorie zufolge, die Wärmetönung stets dieselbe, wenn ein System von Körpern von einem Zustand in einen anderen versetzt wird, und unabhängig von der Art der Processe, durch welche die Aenderung zu Stande gekommen ist, wenn nur, von denselben Körpern ausgehend, gleiche Producte erreicht werden. Wenn z. B. die drei Körper ein Molekül Schwefelsäureanhydrid, ein Molekül Natronanhydrid und ein bestimmtes Quantum Wasser den Anfangszustand bilden und aus denselben eine wässrige Lösung von Natriumsulfat resultirt, so bleibt die summarische Wärmetönung stets dieselbe, unabhängig von der Art der Reactionen, durch welche die Natronsulfatlösung dargestellt wird; man hat folglich

$$\begin{aligned} (\text{Na}_2\text{O}, \text{Aq}) + (\text{SO}_3, \text{Aq}) \\ + (\text{Na}_2\text{O}, \text{Aq}, \text{S}_3\text{OAq}) \} = (\text{Na}_2\text{O}, \text{SO}_3) + (\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Aq}), \end{aligned}$$

und daraus folgt dann, dass die Neutralisationswärme der wässrigen Lösungen gleich der Differenz

$$(\text{Na}_2\text{O}, \text{SO}_3) + (\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Aq}) - [(\text{Na}_2\text{O}, \text{Aq}) + (\text{SO}_3, \text{Aq})]$$

wird, und nicht, wie Hr. Hagemann erachtet, gleich der umgekehrten Differenz.

Aber Hr. Hagemann scheint nicht den besprochenen Fundamentalsatz als gültig erkennen zu wollen; denn sonst würde er nicht zu dem S. 559 angegebenen Schluss, »die Aviditätsformel ist falsch in ihrer Grundlage, und alle daraus abgeleiteten Aviditätszahlen sind unrichtig« — gelangt sein. Die Sachlage ist aber, dass die Grundlage der Deductionen Hrn. Hagemann's falsch ist, weil er stets minus und plus verwechselt.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1887.