

71. Julius Thomsen: Ueber die Lösungswärme der Niederschläge und anderer schwerlöslicher Körper.

(Eingegangen am 18. Februar.)

In einer Abhandlung (Compt. rend. vol. 81, 1157) hat Hr. Berthelot unter dem oben angegebenen Titel wesentlich vier Methoden besprochen, die zur Bestimmung schwerlöslicher Körper benutzt werden können. Eben dieselben 4 Methoden habe ich in meinen publicirten Arbeiten benutzt.

1. Die directe Methode. Diese Methode habe ich zur Bestimmung der Lösungswärme des Chlorbleis, des Brombleis und des Thalliumchlorürs benutzt; ich fand:

$$(\text{Pb Cl}^2, \text{Ag}) = -6800^{\circ} \text{ } ^1)$$

$$(\text{Pb Br}^2, \text{Ag}) = -10040 \text{ } ^2)$$

$$(\text{Tl Cl}, \text{Ag}) = -10100 \text{ } ^3).$$

Die beiden ersten Resultate sind Mittelwerthe aus je 5 Versuchen, die letzte Zahl ist Mittelwerth aus 10 Versuchen. Hr. Berthelot hatte vorher für das Chlorblei den Werth  $-4000^{\circ}$  gefunden<sup>4)</sup> und giebt jetzt den Werth  $-6000^{\circ}$ , welcher besser mit meiner Messung stimmt.

2. Chemische Reaction auf den festen Körper und auf seine Lösung. Diese Methode wurde von mir zur Bestimmung der Lösungswärme der arsenigen Säure und des Arsensäureanhydrids benutzt, indem ich diese Körper einerseits in stark verdünnter Natronlauge löste, andererseits die wässrigen Lösungen dieser Säuren mit Natronhydratlösung neutralisierte; die Differenz der beiden Resultate giebt die Lösungswärme; ich fand:

$$(\text{As}^2 \text{O}^3, \text{Ag}) = -7550^{\circ} \text{ } ^5)$$

$$(\text{As}^2 \text{O}^5, \text{Ag}) = -6000. \text{ } ^5)$$

Diese Methode wurde schon von Favre benutzt<sup>6)</sup>.

3. Partielle Fällung. Diese Methode wurde von mir zur Bestimmung der Lösungswärme des Silbersulfats benutzt; es wurde Silbernitratlösung mit Ammonsulfat niedergeschlagen und die Quantität des präcipitirten Silbersulfats bestimmt. Wenn die 4 hier reagirenden Neutralisationswärmen bekannt sind, resultirt aus der Wärmetönung die Lösungswärme des Silbersulfats; ich fand:

$$(\text{Ag}^2 \text{S O}^4, \text{Ag}) = -4480^{\circ} \text{ } ^7).$$

<sup>1)</sup> Journal für prakt. Chemie 12, S. 89.

<sup>2)</sup> Ibidem.

<sup>3)</sup> Ibidem S. 104.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 77, p. 26.

<sup>5)</sup> Journal für prakt. Chemie 11, S. 179.

<sup>6)</sup> Journ. ph. ch. 24.

<sup>7)</sup> Journ. für prakt. Chemie 12, S. 292.

Diese Methode ist nur dann anwendbar, wenn die gegenseitigen Zersetzungswärmen der Flüssigkeiten sich nicht mit dem Verdünnungsgrad ändern, oder wenn die Resultante der 4 Neutralisationswärmen nur sehr gering ist; im vorliegende Falle ist sie  $+100^\circ$ .

4. Doppelte Zersetzung bei ungleicher Concentration. Auch diese Methode habe ich benutzt, indem ich Lösungen von Blei-nitrat<sup>1)</sup> und Chlorkalium bei verschiedener Concentration auf einander reagiren liess<sup>1)</sup>. Es scheinen eben diese Versuche die Abhandlung des geehrten französischen Chemikers hervorgerufen zu haben. Ich benutzte die Methode, um die Zersetzungswärme der genannten Lösungen zu berechnen, nachdem ich die Lösungswärme des Chlorbleis durch directe Versuche gemessen hatte. Herr Berthelot meint aber, die Methode benutzen zu können, um die Lösungswärme selbst zu bestimmen. Dass die Methode für diesen Zweck höchst unpraktisch ist, werde ich gleich zeigen.

Die Methode ist unpraktisch, weil sie zur Bestimmung der Lösungswärme 5 Versuchsreihen verlangt, während man in fast allen Fällen, in welchen die Methode überhaupt anwendbar ist, die Lösungswärme direkt durch eine Versuchreihe messen kann.

Die Methode ist ferner unpraktisch, weil von den genannten 5 Versuchsreihen die 4 Reihen Processe enthalten, bei welchen die Beobachtungsfehler leicht den Werth des Processes überschreiten kann, und es deshalb nothwendig wird, jeden dieser 4 Werthe durch eine grössere Reihe von Versuchen zu bestimmen, wodurch die Anzahl der zur Bestimmung der Lösungswärme nöthigen Versuche sehr bedeutend wird, ohne dass eine grössere Genauigkeit als bei der einfachen, directen Bestimmung erreicht wird. Ein Beispiel wird dieses deutlich darstellen; es seien die beiden Lösungen  $Pb N_2 O_6 + 200 H_2 O$  und  $K_2 Cl_2 + 200 H_2 O$ ; es wird alsdann in den Formeln des Hrn. Berthelot  $n = 200$ ,  $m = 775$ . Wenn nun die Beobachtungsfehler  $0,005^\circ$  betragen, und zwar vor und nach der Reaction in entgegengesetzte Richtung fallen, was sehr leicht eintreten kann, dann resultiren folgende Beobachtungsfehler:

$$Q + q + \frac{a}{b}y = q_1 + q_2 + Q$$

Beobachtungsfehler  $\pm 72^\circ \pm 315^\circ \dots \pm 157^\circ \pm 314^\circ$ .

Für die directe Bestimmung von  $\frac{a}{b}y$  beträgt der Beobachtungsfehler unter gleichen Umständen  $\pm 243^\circ$ , und es ist demnach evident, dass eine weit grössere Genauigkeit erreicht wird, wenn man die Lösungswärme als Mittelzahl aus 10 directen Versuchen bestimmt, als sie aus Versuchsreihen mit je 2 Versuchen berechnen.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 12, S. 81.

Aus diesem Grunde habe ich zur Bestimmung der Lösungswärme des Chlor- und Brombleis und des Thalliumchlorürs die directe Methode benutzt. Meine Versuche über die Zersetzung der Lösungen von Bleinitrat mit Chlorkalium bei verschiedener Concentration hatten aber einen anderen Zweck, nämlich zu zeigen, wie gering der Unterschied der Resultate wird, wenn nur die Lösungen einen zweckmässigen Verdünnungsgrad besitzen. In der ersten Versuchsreihe hatten meine Lösungen 400 Mol. Wasser, in der zweiten 200 Moleküle. Das directe Resultat war für die erste Reihe 1440°, für die zweite 2936°; wird nun hierzu die Präcipitationswärme des nicht präcipitirten Chlorbleis, die aus den directen Messungen resultirt, hinzugefügt, dann wird:

$$\begin{aligned} \text{für } 400 \text{ H}_2\text{O} \quad 1440 + 2 \cdot 96 \cdot 16 &= 4512^{\circ} \quad \{^1) \\ 200 \text{ H}_2\text{O} \quad 2936 + 2 \cdot 96 \cdot 8 &= 4472. \end{aligned}$$

Die Differenz beträgt nur 40° oder in Berthelot'schen Einheiten 0,04; es hat demnach der Unterschied in der benutzten Concentration keine Bedeutung. Wäre die Lösungswärme des Chlorbleis unbekannt, so könnte man die Präcipitationswärme mit hinlänglicher Genauigkeit in der Art finden, dass man die beiden Gleichungen folgendermassen combinirt:

$$x = 2936^{\circ} + ay = 1440 + 2ay,$$

woraus denn der Werth 4432° für x resultirt, während oben 4472 bis 4512° gefunden wurde.

Diese letzte Gleichung scheint dem geehrten französischen Chemiker nicht zulässlich; anstatt:

$$x = Q + ay = Q_i + 2ay$$

meint Hr. Berthelot, es sollte sein:

$$x = Q + ay = Q + 2ay + q + q_i$$

wo  $q$  und  $q_i$  die Wärmetönung bei der Verdünnung der Lösungen von 200 auf 400 Mol. Wasser ausdrückt.

Hier irrt sich aber Hr. Berthelot, denn die vollständige Gleichung müsste folgende sein:

$$x = Q + ay + q_i = Q_i + 2ay + q + q_i,$$

und in demselben Augenblicke, wo der geehrte Verfasser mir den Vorwurf macht, ich habe die Glieder  $q$  und  $q_i$  nicht beachtet, vergisst er selbst das dritte Glied  $q_i$  in die Formel aufzunehmen; es ist nämlich:

$$q_i = (K^2 N^2 O^6 \cdot 400 \text{ H}_2\text{O}, 400 \text{ H}_2\text{O}).$$

Es ist demnach nicht  $q + q_i$ , sondern  $q + q_i - q_i$ , welches die Differenz zwischen der benutzten und der vollständigen Formel ausmacht. Ich habe mit voller Ueberlegung diese Werthe aus der Berechnungsformel hinweggelassen; denn erstens sind die Grössen an

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie 12, S. 91.

und für sich sehr klein, zweitens compensiren sie sich theilweise gegenseitig, drittens ist eine genaue Messung derselben mit vieler Schwierigkeit verbunden, und viertens ist es höchst problematisch, ob irgend eine grössere Genauigkeit dadurch erreicht würde; die Versuche zeigen selbst, wie gering die Aenderung ist.

Uebrigens irrt sich Hr. Berthelot, wenn er l. c. S. 1161 sagt, ich habe den letztgenannten Werth benutzt, um daraus die Reactionswärmen für Bleioxyd und Chlorwasserstoffsäure zu berechnen; denn dazu dienen die erstgenannten, auf die directe Bestimmung der Lösungswärme des Chlorbleis fassenden Berechnungen der Versuche. Wollte man dagegen die Lösungswärme des Chlorbleis aus diesen Versuchen berechnen, ohne auf die kleinen Correctionen zu achten, dann wird, indem nach dem Versuch  $a = 0.2262$ ,

$$ay = 1496^\circ \text{ d. h. } y = 6614^\circ,$$

welche Zahl mit dem von mir durch die directen Versuche bestimmten Werth 6796 recht gut übereinstimmt, während Hr. Berthelot aus seinen Versuchen den Werth  $5940^\circ$  (abgerundet  $6000^\circ$ ) ableitet. Die kleinen Correctionen, welche Hr. Berthelot benutzt, haben für ihn selbst nur so geringen Werth, dass er durch willkürliche Abänderung des Resultats mit  $60^\circ$  die ganze Wirkung der Correctionen illusorisch macht.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Februar 1876.

## 72. O. Doeblin: Ueber die Oxydation des Ditolyls.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXIX.)

(Eingegangen am 18. Februar 1876.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> habe ich auf Grund der Ueberführung des Diphenols  $C_{12}H_8(OH)_2$  in Dichlorbenzoësäure die Vermuthung ausgesprochen, dass allen von der Disulfsäure des Diphenyls sich ableitenden Deri-

vaten die Constitution  $\begin{array}{c} C_6H_3(x)_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$  zukomme. Zur Prüfung dieser

Annahme bezüglich der Dicarbonsäure  $C_{12}H_8(COOH)_2$ , und um einen weiteren Einblick in die Natur dieser Säuren, deren bis jetzt zwei isomere bekannt sind, zu gewinnen, versuchte ich durch Oxyda-

tion des Ditolyls  $\begin{array}{c} C_6H_4CH_3 \\ | \\ C_6H_4CH_3 \end{array}$  zu einer Säure von gleicher Zusam-

menzung zu gelangen, nachdem Hr. Zincke nach gütiger Mittheilung die Fortsetzung seiner Untersuchung über die Ditolyde<sup>2)</sup> aufgegeben hat.

<sup>1)</sup> Diese Ber. IX, 129.

<sup>2)</sup> Diese Ber. IV, 396.