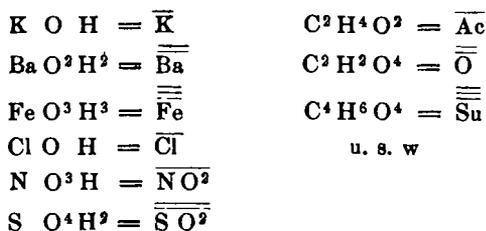


## 176. Julius Thomsen: Die Wärmeentwicklung der Neutralisation.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Auf den folgenden Seiten werde ich die wichtigsten Zahlenwerthe meiner Untersuchung über die die Neutralisation begleitende Wärmeentwicklung gedrängt zusammenstellen. Diese Untersuchung, welche mich in den letzten 5 Jahren andauernd beschäftigt hat, theilt sich in 3 Abtheilungen, von welchen die erste partielle Zersetzung, die zweite die Neutralisation der Säuren und die dritte diejenigen der Basen umfasst. Die beiden ersten Abtheilungen sind in Pogg. Ann. Vol. 138 S. 65, 201 und 498, Vol. 139 S. 193, Vol. 140 S. 38 und 497 als Originalabhandlungen gedruckt, und die letzte Abtheilung ist vor einiger Zeit an die nämlichen Annalen eingesandt und wird wohl da bald erscheinen. Von der zweiten Abtheilung habe ich in diesen Berichten Vol. III. S. 187 einen ganz kurzen Auszug gegeben, welcher wesentlich nur die numerischen Bestimmungen bezüglich der Neutralisation der Säuren enthält. Von diesen Zahlen werde ich hier nur diejenigen anführen, welche die Bildung der normalen Salze betrifft. Den Rest der unten angeführten Zahlen entlehne ich aber der bald erscheinenden dritten Abtheilung meiner Untersuchungen.

Um die Reactionsformeln abzukürzen und mehr übersichtlich zu machen, benutze ich eine eigenthümliche Bezeichnungsweise für die Hydrate, indem ich jedes Partikel (Halbmolecül) Hydroxyl des Hydrats durch einen horizontalen Strich über die Formel des Radicals bezeichne. Es ist demnach



Anstatt der Reactionsformeln (KOH Aq, ClOH Aq) schreibe ich demnach ( $\overline{\text{K}}$  Aq,  $\overline{\text{Cl}}$  Aq), anstatt ( $\text{Ba O}^2 \text{H}^2$  Aq,  $\text{SO}^4 \text{H}^2$  Aq) die folgende ( $\overline{\text{Ba}}$  Aq,  $\overline{\text{SO}^2}$  Aq) und so weiter fort.

Die als Neutralisationswärme angegebene Anzahl Wärmeeinheiten bezieht sich auf 1 Molecül Schwefelsäurehydrat oder ein diesem Molecül äquivalentes Gewicht der andern Säuren oder der Basen. Auf diese Weise werden alle Zahlen unter sich vergleichbar. Die Wärmeeinheit entspricht der Gewichtseinheit Wasser um 1° C., erwärmt bei etwa 18° C.

Von den Säuren habe ich die Schwefelsäure, Chlorwasserstoff-

säure, Salpetersäure und Essigsäure am vollständigsten untersucht; für die beiden ersten Säuren umfasst die Untersuchung die Neutralisation von 28 Basen. Weniger vollständig ist die Untersuchung für die Unterschwefelsäure, Aethylschwefelsäure, Chlorsäure, unterphosphorige Säure und Schwefelwasserstoffsäure, und für die übrigen 25 Säuren habe ich nur die Neutralisationswärme der Natronsalze bestimmt. Für alle Säuren habe ich die Wärmentwicklung der successiven Neutralisation bestimmt, d. h. die Bildung der sauren, normalen und basischen Salze untersucht, und eine ähnliche Untersuchung habe ich auch für einen Theil der Basen z. B. Natron, Baryt, Ammoniak, Beryllerde, Eisenoxyd und Goldoxyd, durchgeführt; hier werde ich aber nur die Zahlen angeben, welche sich auf die Bildung der normalen Salze beziehen, indem ich bezüglich der andern Grössen auf meine Originalabhandlungen verweise.

Die Neutralisationsphenomene beziehen sich alle auf verdünnte wässrige Lösungen, und die normale Concentration ist diejenige, dass jedem Molecüle Schwefelsäurehydrat oder ihrem Aequivalent an andern Säuren oder Basen 400 Molecüle Wasser als Lösungsmittel entsprechen, so dass für jedes Molecül des sich bildenden Salzes, welches z. B. dem Kaliumsulphat äquivalent ist, 800 Molecüle Wasser in Reaction treten. Nur in einzelnen Fällen, z. B. beim Strontian- und Kalkwasser ist der Wassergehalt wegen der Schwerlöslichkeit dieser Oxyde grösser, als eben angegeben.

In den folgenden Tafeln ist nun die Wärmeentwicklung so angegeben, wie es der Neutralisationsversuch zeigen würde; d. h. wenn sich ein unlösliches Salz bildet, ist die Wärmeentwicklung die Summe der Neutralisations- und der Präcipitationswärme. Es ist demnach z. B. die angeführte Wärme für das Bariumsulphat mit dem Kalksulphat nicht direct vergleichbar, weil jenes sich niederschlägt, dieses aber gelöst bleibt. Mit Rücksicht darauf, wie die Präcipitationswärme sich eliminiren lässt, muss ich auf meine grösseren Abhandlungen verweisen.

In meiner Mittheilung in diesen Berichten IV. S. 308 sind durch Verwechslung einiger der zu benutzenden Zahlen einige Ungenauigkeiten eingetreten, die aber auf das dort entwickelte Resultat ohne Einfluss sind.

T a f e l I.

R	Schwefelsäure	Chlorwasser- stoffsäure	Salpetersäure	Essigsäure
	(R, H <sup>2</sup> S O <sup>4</sup> Aq)	(R, 2 H C l Aq)	(R, 2 H N O <sup>3</sup> Aq)	(R, 2 C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> Aq)
2 $\overline{\text{Li}}$ Aq	31290 c	27700 c	—	—
2 $\overline{\text{Na}}$ Aq	31380	27490	27360 c	26370 c
2 $\overline{\text{K}}$ Aq	31290	27500	27540	26430
2 $\overline{\text{Tl}}$ Aq	31130	44340*)	—	—
2 $\overline{\text{N}}$ A e <sup>4</sup> Aq	31010	—	—	—
$\overline{\text{Ba}}$ Aq	36900*)	27780	28260	26900
$\overline{\text{Sr}}$ Aq	30710	27630	—	—
$\overline{\text{Ca}}$ Aq	31140	27900	—	—
$\overline{\text{Mg}}$	31220	27690	27520	—
2 $\overline{\text{N}}$ H <sup>3</sup> Aq	28150	24540	24640	—
2 $\overline{\text{N}}$ A e <sup>3</sup> Aq	28340	25040	—	—
$\overline{\text{Mn}}$	26480	22950	—	—
$\overline{\text{Ni}}$	26110	22580	—	—
$\overline{\text{Co}}$	24670	21140	—	—
$\overline{\text{Fe}}$	24920	21390	—	—
$\overline{\text{Cd}}$	23820	20290	20320	—
$\overline{\text{Zn}}$	23410	19880	—	18030
$\overline{\text{Cu}}$	18440	14910	14890	12820
$\overline{\text{Pb}}$	21060*)	14360*)	15340	13120
Cu O	18800	15270	15250	13180
Hg O	—	19420	—	—
Pb O	23500*)	16790*)	17770	15460
Ag <sup>2</sup> O	14490	42380*)	10880	—
$\frac{2}{3}$ $\overline{\text{Al}}$	20990	18640	—	—
$\frac{2}{3}$ $\overline{\text{Be}}$	16100	13640	—	—
$\frac{2}{3}$ $\overline{\text{Cr}}$	16440	13730	—	—
$\frac{2}{3}$ $\overline{\text{Au}}$	—	13680	—	—
$\frac{2}{3}$ $\overline{\text{Fe}}$	11250	11150	11200	7990

\*) In den mit der Marke \*) bezeichneten Fällen ist das gebildete Salz unlöslich oder schwer löslich, und es addirt sich deshalb der Neutralisationswärme die ganze oder ein Theil der Präcipitationswärme.

Tafel II. (R, Q Aq)

R	Q				
	Unter- schwefelsäure	Aether- schwefelsäure	Chlorsäure	Unter- phosphorige Säure	Schwefel- wasserstoff- säure
	$H^2S^2O^6$	$2.HC^2H^2.SO^4$	$2.HClO^3$	$2.(H.PH^2O^2)$	$2.(H.SH)$
$2 \overline{Na} Aq$	27070 °	26930 °	27520 °	30320 °	15480 °
$2 \overline{NH^2} Aq$	—	—	—	—	12390
$\overline{Ba} Aq$	27760	27560	28050	30920	15750
$\overline{Mg}$	27540	—	—	—	—
$\overline{Co}$	—	21120	—	—	—
$\overline{Cd}$	20360	—	—	—	—
$\overline{Cu}$	—	14840	15550	—	—
$\frac{2}{3} \overline{Fe}$	—	—	10700	—	—

## Tafel III. Normale Natronsalze.

Q		(2 NaAq, QAq)
Fluorwasserstoffsäure . .	2 H. Fl	32540 <sup>c</sup> )
Schwefelsäure . . . . .	H <sup>2</sup> . SO <sup>4</sup>	31380
Selensäure . . . . .	H <sup>2</sup> . SeO <sup>4</sup>	30390
Unterphosphorige Säure .	2 H. PO <sup>3</sup> H <sup>3</sup>	30320
Schweflige Säure . . . .	H <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup>	28970
Metaphosphorsäure . . . .	2 H. PO <sup>3</sup>	28750
Phosphorige Säure . . . .	H <sup>2</sup> . PO <sup>3</sup> H	28370
Oxalsäure . . . . .	H <sup>2</sup> . C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	28280
Chlorwasserstoffsäure . .	2 H. Cl	27480
Bromwasserstoffsäure . .	2 H. Br	27500
Jodwasserstoffsäure . . .	2 H. J	27350
Chlorsäure . . . . .	2 H. ClO <sup>2</sup>	27520
Salpetersäure . . . . .	2 H. NO <sup>3</sup>	27360
Unterschweifelsäure . . . .	H <sup>2</sup> . S <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	27070
Selenige Säure . . . . .	H <sup>2</sup> . SeO <sup>3</sup>	27020
Chlorplatinssäure . . . .	H <sup>2</sup> . PtCl <sup>6</sup>	27220
Fluorsiliciumsäure . . . .	H <sup>2</sup> . SiFl <sup>6</sup>	26620
Aetherschweifelsäure . . . .	2 H. C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> SO <sup>4</sup>	26930
Ameisensäure . . . . .	2 H. CHO <sup>2</sup>	26400
Essigsäure . . . . .	2 H. C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	26310
Paraphosphorsäure . . . .	½ H <sup>4</sup> . P <sup>3</sup> O <sup>7</sup>	26370
Orthophosphorsäure . . . .	H <sup>2</sup> . PO <sup>4</sup> H	27080
Orthoarsensäure . . . . .	H <sup>2</sup> . AsO <sup>4</sup> H	27580
Citronensäure . . . . .	¾ H <sup>3</sup> . C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> O <sup>7</sup>	25470
Weiosäure . . . . .	H <sup>2</sup> . C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup>	25310
Bernsteinsäure . . . . .	H <sup>2</sup> . C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup>	24160
Chromsäure . . . . .	H <sup>2</sup> . CrO <sup>4</sup>	24720
Kohlensäure . . . . .	H <sup>2</sup> . CO <sup>2</sup>	20180
Borsäure . . . . .	H <sup>2</sup> . B <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	20010
Unterchlorige Säure . . . .	2 H. ClO	19370
Schwefelwasserstoffsäure .	2 H. SH	15480
Cyanwasserstoffsäure . . .	2 H. Cy	5530
Zinnsäure . . . . .	½ H <sup>4</sup> . SnO <sup>4</sup>	4780
Kieselsäure . . . . .	½ H <sup>4</sup> . SiO <sup>4</sup>	2710

Die hier angegebene Neutralisationswärme ist für alle Säuren, auch für die Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure, nur als verdünnte wässrige Lösung gültig.

Die hier mitgetheilten Zahlen können zu vielen theoretischen Betrachtungen Anlass geben; ich werde später direct hierauf zurückkommen.

Universitätslaboratorium zu. Kopenhagen, Juni 1871.