

$$f. (H_2 O) = - 1672^\circ.$$

Eine ähnliche Grösse ist unverkennbar in der Lösungswärme des 10 Mol. Wasser enthaltenden kohlensauren Natron, denn  
 $- 16490 = - 1649\frac{1}{2}. 10.$

Auch in dem schwefelsauren Natron zeigt sich eine etwas ähnliche Differenz zwischen dem wasserfreien und wasserhaltigen Salze  
 $- 18700 = - 1870. 10.$

Fernere Untersuchungen werden jedoch erst näher darüber entscheiden können, ob solche Uebereinstimmungen mehr als ein Zufall sind. Möglicherweise würden solche Untersuchungen einen bedeutenden Beitrag zur Beantwortung der Frage bezüglich der Constitution der wasserhaltigen krystallisirten Salze liefern können.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Mai 1873.

### 203. Julius Thomsen: Hrn. Berthelot's Untersuchung über die Chlorwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 5. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Wiederholt habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass man bei thermochemischen Untersuchungen ebenso wie bei allen quantitativen Bestimmungen vorzugsweise auf Genauigkeit seine Aufmerksamkeit richten muss; denn ungenaue Zahlenwerthe können wohl einen Begriff von der Natur einer bestimmten Reaction geben, aber sie lassen sich nicht mit einander combiniren, ohne dass Irrthümer resultiren.

Die vor Kurzem erschienenen Abhandlungen von Hrn. Berthelot: „*Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre les hydracides et l'eau*“ und „*Sur la constitution des hydracides dissous*“ (*Bull. société chimique*. XIX. 351 u. 385.) veranlassen mich, auf diesen Punkt wieder zurückzukommen. In der fast gleichzeitig erschienenen Abhandlung: „*Méthodes calorimétriques*“ (*Ann. chim. phys.* IV. 29. 94.) beschreibt Hr. Berthelot sehr detaillirt und weitläufig seine calorimetrische Methode, welcher Er eine grosse Genauigkeit beilegt. Seine oben besprochenen Versuche zeigen aber, dass es den Versuchen Hrn. Berthelot's noch sehr viel an Genauigkeit fehlt.

Wenn  $n$  die Anzahl Moleküle Wasser bezeichnet, welche die wässerige Chlorwasserstoffsäure enthält, dann ist die Wärmeentwicklung bei der Verdünnung einer solchen Säure mit einer (unendlich) grossen Wassermenge nach Hrn. Berthelot

$$Q = \frac{11620^\circ}{n}.$$

Die Form dieses Ausdruckes ist richtig; ich habe sie schon vor mehreren Jahren aus meinen noch nicht publicirten Versuchen abge-

leitet. Sie bildet nur einen speciellen Fall der von mir für derartige Reactionen aufgestellten allgemeinen Formel, wie ich es in folgender Mittheilung zeigen werde. Anstatt 11620° habe ich 11800° gefunden, und ich glaube, dass diese Zahl auch den Versuchen Berthelot's besser entspricht; davon wird jedoch hier weniger die Rede sein.

Die von Hrn. Berthelot gefundenen Werthe stimmen aber sehr schlecht mit der Formel überein, und zwar sind die Abweichungen derartige, dass sie hauptsächlich in einer ungenauen Arbeit ihren Grund haben. Eine Vergleichung der nach der Formel berechneten mit den gefundenen Werthen zeigt dieses sehr deutlich.

Bezeichnet  $n$  die Anzahl Moleküle Wasser der wässerigen Chlorwasserstoffsäure und  $n_1$  diejenige Anzahl Wassermoleküle, mit welcher jene verdünnt wird, dann ist die Wärmeentwicklung nach obiger Formel

$$q = Q - Q_1 = \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{n + n_1} \right) 11620^\circ$$

In der folgenden Tafel sind alle von Hrn. Berthelot mitgetheilten Versuche in der Art berechnet. Die erste Spalte giebt die Zusammensetzung der wässerigen Säure  $\text{HCl} + n\text{H}_2\text{O}$ , die zweite die zur Verdünnung der Säure benutzte Wassermenge  $n_1\text{H}_2\text{O}$ , die dritte Spalte die nach der Formel resultirende Wärmemenge, die vierte Spalte die durch den Versuch gefundene Wärmemenge, und die fünfte die Differenz dieser beiden Werthe.

$n$	$n_1$	$Q - Q_1 = q$	Versuch	Differenz
2.17	240	5354° — 48° = 5306°	5310°	+ 4°
2.26	210	5142 — 55 = 5087	5150	+ 63
2.50	260	4648 — 44 = 4604	4470	— 134
2.745	180	4233 — 64 = 4169	4390	+ 221
2.77	190	4195 — 61 = 4134	4350	+ 216
2.93	200	3966 — 58 = 3908	3890	— 18
3.20	200	3632 — 58 = 3574	3770	+ 196
3.45	220	3368 — 52 = 3316	3610	+ 294
3.56	230	3264 — 50 = 3214	3170	— 44
3.70	120	3140 — 96 = 3044	3130	+ 86
3.99	240	2912 — 48 = 2864	2865	+ 1
5.07	280	2292 — 41 = 2251	2290	+ 39
6.70	160	1734 — 70 = 1664	1670	+ 6
10.54	240	1103 — 46 = 1057	1040	— 17
14.90	160	780 — 66 = 714	690	— 24
22.31	150	522 — 66 = 456	420	— 36
48.0	100	242 — 80 = 162	180	+ 18
50.4	100	230 — 80 = 150	175	+ 25
110.0	110	105 — 53 = 52	50	— 2

Ein Blick auf die Zahlen der letzten Spalte zeigt, wie schlecht die Resultate der Versuche mit den der Formel entsprechenden übereinstimmen, und tritt gar keine Regelmässigkeit in den Abweichungen hervor; die + und — wechseln ohne irgend eine Regel, und die Contraste folgen unmittelbar nach einander. Es geben z. B. die Säuren mit 2.50 und 2.745 Mol. Wasser Abweichungen von — 3 und + 5 pCt.; ebenso diejenigen mit 3.45 und 3.56 Mol. Wasser Abweichungen von + 8 und — 1 pCt. Derartige Sprünge in den Differenzen können nur aus Ungenauigkeit der Resultate entstehen, und zwar ist die Ungenauigkeit so gross, dass sie nur aus groben Beobachtungsfehlern entspringen können. Für die 5 Versuche, welche die grössten absoluten Abweichungen zeigen, ist die Wassermenge pro Molekül der Säure 4725, 3289, 3469, 3658 und 4021 Grm., so dass die Abweichungen Beobachtungsfehlern von 0<sup>o</sup>.03, 0<sup>o</sup>.07, 0<sup>o</sup>.06, 0<sup>o</sup>.05 und 0<sup>o</sup>.07 in der Ableseung des Thermometers entsprechen. Man sieht hieraus, wie weit die Versuche Berthelot's sich noch von der von Ihm beanspruchten Genauigkeit von 0<sup>o</sup>.01 bis 0<sup>o</sup>.005 entfernen, welche Er in seiner Abhandlung „*Méthodes calorimétriques*“ in Aussicht stellt.

Es darf demnach wohl zweifellos sein, dass die Versuche von Hrn. Berthelot bezüglich der Wärmeentwicklung der Chlorwasserstoffsäure höchst ungenau sind.

Die eben besprochenen Versuche benutzt Hr. Berthelot, um die Existenz eines Hydrats  $\text{ClH} + 8\text{H}_2\text{O}$  zu beweisen, indem Er sagt, dass der Lauf der Curve, welche die durch die Versuche bestimmte Wärmeentwicklung der Chlorwasserstoffsäure bildet, solche Aenderungen zeigt, dass sie ein Hydrat von der angegebenen Zusammensetzung anzeigt. Man richte aber einen Blick auf die in der obenstehenden Tafel enthaltenen 6 letzten Versuche, welche einer mehr als 8 Moleküle Wasser enthaltenden Säure entsprechen, und man wird wohl schwerlich irgend etwas finden, worin die Differenzen zwischen den experimentellen Resultaten und die der Formel entsprechenden für diese 6 Versuche sich von den Differenzen der ersten 13 Versuche unterscheiden; denn auch für die letzten 6 Versuche findet man + und — ohne Regelmässigkeit, und Differenzen von — 10 und + 10 pCt. folgen unmittelbar nach einander.

Für die Existenz eines Hydrates  $\text{ClH} + 8\text{H}_2\text{O}$  lässt sich demnach durchaus keine Stütze in dem Verlauf der Wärmeentwicklung der Chlorwasserstoffsäure, wie sie von Hrn. Berthelot bestimmt ist, nachweisen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Mai 1873.