

$$\text{wässrige Lösungen} \begin{cases} (\text{P}, \text{O}^4, \text{H}^3, \text{Aq}) = 305250 \\ (\text{P}, \text{O}^3, \text{H}^3, \text{Aq}) = 227550 \\ (\text{P}, \text{O}^2, \text{H}^3, \text{Aq}) = 139750. \end{cases}$$

Die hier mitgetheilten Zahlenwerthe enthalten mehrere höchst interessante Phänomene, auf welche ich in einer besonderen Mittheilung zurückkommen werde.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, im Juli 1874.

### 286. Julius Thomsen: Die Wärmetönung bei der Bildung der Arsensäure und der arsenigen Säure aus ihren Elementen.

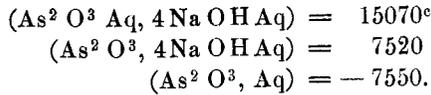
(Eingegangen am 13. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber die Wärmetönung bei der Bildung der Säuren des Arsens liegen ältere Bestimmungen von Hrn. Favre vom Jahre 1853 vor; ich habe jedoch diese Processe einer neuen Untersuchung unterworfen und zwar die Oxydation in anderer Art, als der genannte Forscher durchgeführt.

#### Latente Lösungswärme der arsenigen Säure und der Arsensäure.

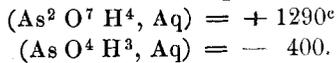
I. Die arsenige Säure löst sich nur sehr langsam in Wasser, und eine directe Bestimmung der Lösungswärme derselben ist demnach wohl kaum durchführbar; jedenfalls ist es mir nicht gelungen, selbst bei Anwendung von äusserst fein gepulverter arseniger Säure, die Wärmetönung bei directer Lösung in Wasser zu bestimmen. Dagegen habe die Grösse in indirecter Art bestimmt. Es wurde einerseits eine Lösung von arseniger Säure in Wasser ( $\text{As}_2\text{O}_3 + 400\text{H}_2\text{O}$ ) mit einer Natronlösung ( $\text{Na OH} + 100\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt, indem 4 Moleküle Natronhydrat gegen 1 Molekül arseniger Säure angewandt wurden, und die Wärmetönung bestimmt (siehe meine Mittheilung über die Neutralisationsphänomene der arsenigen Säure<sup>1)</sup>); andererseits wurde anstatt einer Lösung von arseniger Säure ein der Lösung entsprechendes Gewicht sehr fein gepulverter arseniger Säure in Wasser aufgerührt und mit der Natronlösung versetzt; es löst sich alsdann die Säure im Laufe von etwa 2 Minuten, und die Wärmetönung kann demnach leicht gemessen werden. Die Differenz der Wärmetönung in diesen beiden Versuchen ist demnach die latente Lösungswärme der arsenigen Säure. Die Versuche, welche mit amorpher Säure bei 18° C. angestellt wurden, gaben folgende Resultate:

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 935.



Bei der Lösung eines Moleküls amorpher arseniger Säure in Wasser tritt demnach eine Wärmeabsorption von  $7550^\circ$  ein. Diese starke Wärmeabsorption bei der Lösung des Anhydrids in Wasser spricht dafür, dass die arsenige Säure nicht als Hydrat, sondern als Anhydrid in der wässrigen Lösung sich befindet.

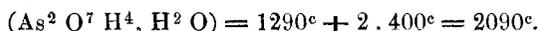
2. Die Arsensäure bildet verschiedene Hydrate, von welchen ich  $\text{As}_2 \text{O}_7 \text{H}_4$  und  $\text{AsO}_4 \text{H}_3$  untersucht habe. Bei der Lösung dieser Säuren in Wasser ist die Wärmetönung:



Die krystallisirte Orthoarsensäure löst sich demnach in Wasser mit Wärmeabsorption von  $400^\circ$ , während die krystallisirte Orthophosphorsäure bei der Lösung eine Wärmeentwicklung von  $2690^\circ$  giebt (siehe meine vorhergehende Mittheilung). Es deutet dieses darauf hin, dass die Phosphorsäure eine grössere Affinität zum Wasser besitzt, als die Arsensäure, obgleich die letztere doch in feuchter Luft sehr schnell völlig zerfliesst.

Die Wärmetönung bei der Lösung der Säure  $\text{As}_2 \text{O}_7 \text{H}_4$  in Wasser ist ein zusammengesetztes Phänomen: sie ist nämlich die Summe der Lösungswärme der Säure  $\text{As}_2 \text{O}_7 \text{H}_4$  und der Wärmetönung bei der Aufnahme von 1 Molekül Wasser. Die wahre Lösungswärme der Säure  $\text{As}_2 \text{O}_7 \text{H}_4$  lässt sich nicht leicht bestimmen, weil diese sich fast gleich in  $\text{AsO}_4 \text{H}_3$  umsetzt, wenn sie gelöst wird. Es lässt sich aber durch den Versuch darlegen, dass die erste Säure sich unter Wärmeabsorption in Wasser lösen würde, wenn sie sich nicht in  $\text{AsO}_4 \text{H}_3$  umsetzte. Wird nämlich feingepulverte  $\text{As}_2 \text{O}_7 \text{H}_4$  mit der für die Bildung der Säure  $\text{AsO}_4 \text{H}_3$  nöthigen Wassermenge versetzt, dann bildet sich ein dünnflüssiger Brei, und die Temperatur sinkt von  $18^\circ$  bis auf  $2^\circ$  hinab, wenn man mit etwa 70 Grm arbeitet. Diese starke Abkühlung ist die Folge der theilweisen Lösung der Säure im Wasser, welche demnach mit Wärmeabsorption stattfindet. Nach einigen Minuten fängt aber die Temperatur an zu steigen, die Masse gewinnt an Consistenz, das Thermometer erreicht eine Temperatur von etwa  $30^\circ$ , und die Masse erstarrt bald vollständig zu dem festen Hydrat  $\text{AsO}_4 \text{H}_3$ .

Die Wärmeentwicklung bei der Aufnahme von 1 Molekül Wasser, wodurch die starre Säure  $\text{As}_2 \text{O}_7 \text{H}_4$  in die ebenfalls starre Säure  $\text{AsO}_4 \text{H}_3$  übergeführt wird, lässt sich aus den obigen Zahlen ableiten; sie ist nämlich:

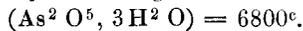


Da die Erstarrungswärme des Wassers pro Molekül  $1440^\circ$  beträgt, ist demnach die Affinität, mit welcher dieses Wassermolekül gebunden wird, nur gering.

Da das Arsensäureanhydrid sich nur sehr langsam in Wasser löst, habe ich die Lösungswärme desselben, wie diejenige der arsenigen Säure bestimmt. Es wurde sehr fein gepulvertes Arsensäureanhydrid in Natronlauge gelöst, 1 Molekül  $\text{As}_2\text{O}_5$  gegen 12 Molekül  $\text{NaOH}$ . Die Wärmetönung betrug  $80800^\circ$ . Da nun 1 Molekül  $\text{As}_2\text{O}_5$ , in Wasser gelöst, durch Neutralisation mit 12 Molekülen Natronhydrat nach meinen publicirten Versuchen (Pogg. Ann. 140, 96) eine Wärmeentwicklung von  $74800^\circ$  zeigt, erhalten wir für die Lösung des Arsensäureanhydrids in Wasser:

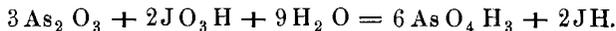


und demnach für die Hydratbildung der Arsensäure den Werth:

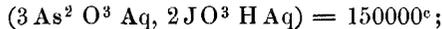


Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure.

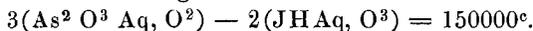
3. Die Oxydation der arsenigen Säure habe ich mittelst Jodsäure auf nassem Wege in folgender Art durchgeführt. Eine wässrige Lösung von Jodsäure von bekannter Concentration ( $\text{JO}_3\text{H} + 1200\text{H}_2\text{O}$ ) wurde durch eine im Ueberschuss angewandte Lösung von arseniger Säure in Wasser ( $\text{As}_2\text{O}_3 + 800\text{H}_2\text{O}$ ) vollständig zu Jodwasserstoffsäure reducirt und die Wärmetönung gemessen. Die Zersetzung verläuft nach der Formel:



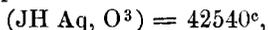
Die Reaction ist fast momentan, wenn man die Jodsäurelösung in die Lösung der arsenigen Säure hineinfließen lässt, und wenn diese etwa  $\frac{1}{3}$  mehr arsenige Säure enthält, als zur Reduction nöthig ist. Es wurden deshalb anstatt  $\frac{2}{3}$  Moleküle arsenige Säure 2 Moleküle gegen jedes Jodsäure-Molekül verwendet. Das Resultat der Versuche ist folgendes:



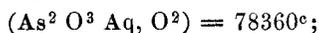
d. h. für jedes Molekül Jodsäure, welches durch arsenige Säure zu Jodwasserstoffsäure reducirt wird, ist die Wärmetönung  $75000^\circ$ ; für jedes Molekül arsenige Säure, welches oxydirt wird,  $50000^\circ$ . Die Reactionsformel ist die folgende:



Nun ist nach meinen publicirten Affinitätstafeln (Berichte VI, 1534):



und es resultirt demnach:



d. h. wenn eine wässrige Lösung von arseniger Säure zu Arsensäure oxydirt wird, beträgt die Wärmeentwicklung für jedes Molekül arsenige Säure,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $78360^\circ$ , oder für

jedes aufgenommene Sauerstoffatom 39180°. Nach den citirten Versuchen von Favre (Journ. pharm. chim. Vol. 24, p. 324) entspricht derselben Reaction 39097° für jedes Sauerstoffatom; es findet demnach hier eine völlige Uebereinstimmung statt.

#### Die Oxydationswärme des Arsens.

4. Um die Bildungswärme der Säuren des Arsens auf die Elemente zurückführen zu können, habe ich die Wärmetönung bei der Oxydation von Arsen zu Arsensäure mittelst Brom und Wasser gemessen. Aus drei völlig übereinstimmenden Versuchen resultirt:

$$(\text{As}^2, \text{Br}^{10}, \text{Aq}) = 167400^\circ.$$

Die Reaction lässt sich folgendermassen zergliedern:

$$(\text{As}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) + 5(\text{Br}^2, \text{H}^2, \text{Aq}) - 5(\text{H}^2, \text{O}) = 167400^\circ.$$

Da nun nach meinen Tafeln (Berichte VI, 1438):

$$(\text{H}^2, \text{O}) - (\text{Br}^2, \text{H}^2, \text{Aq}) = 11600^\circ,$$

resultirt aus obiger Gleichung:

$$(\text{As}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) = 225400^\circ,$$

als diejenige Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn 2 Atome Arsen zu Arsensäure in wässriger Lösung oxydirt werden. Favre fand l. c. 221570°, eine der obigen sehr nahe liegende Zahl.

Da nun die Wärmetönung bei der Oxydation des Arsens zu Arsensäure bekannt ist, berechnet sich diejenige, welche der Bildung von arseniger Säure entspricht, folgendermassen:

$$(\text{As}^2, \text{O}^3, \text{Aq}) + (\text{As}^2 \text{O}^3 \text{Aq}, \text{O}^2) = (\text{As}^2, \text{O}^5, \text{Aq}),$$

und es wird dann:

$$(\text{As}^2, \text{O}^3, \text{Aq}) = 147040^\circ$$

$$(\text{As}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) = 225400$$

Da nun die latente Lösungswärme, nach dem oben Mitgetheilten, für die arsenige Säure die folgende ist:

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

resultirt für die Bildung der amorphen arsenigen Säure aus Arsen und Sauerstoff:

$$(\text{As}^2, \text{O}^3) = 154590^\circ.$$

Da ferner

$$(\text{As}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) + 3(\text{H}^2, \text{O}) = 2(\text{As}, \text{O}^4, \text{H}^3, \text{Aq}),$$

erhalten wir durch Benutzung meiner obigen Bestimmungen:

$$(\text{As}, \text{O}^4, \text{H}^3, \text{Aq}) = 215240^\circ$$

$$(\text{As}, \text{O}^4, \text{H}^3) = 215640$$

$$(\text{As}^2, \text{O}^7, \text{H}^4) = 360830$$

als Bildungswärme der Orthoarsensäure im gelösten und im krystallisirten Zustande und der Paraarsensäure im krystallisirten Zustande.

5. Die erhaltenen Resultate sind demnach bei der Temperatur von 18°:

Lösungswärme	{	(As <sup>3</sup> O <sup>3</sup> , Aq) = - 7550 <sup>c</sup>
		(As <sup>2</sup> O <sup>5</sup> , Aq) = + 6000
		(As O <sup>4</sup> H <sup>3</sup> , Aq) = - 400
		(As <sup>2</sup> O <sup>7</sup> H <sup>4</sup> , Aq) = + 1300
Hydratbildung	{	(As <sup>2</sup> O <sup>5</sup> , 2 H <sup>2</sup> O) = 4710
		(As <sup>2</sup> O <sup>5</sup> , 3 H <sup>2</sup> O) = 6800
Bildungswärme der Anhydride	{	(As <sup>2</sup> , O <sup>3</sup> ) = 154590
		(As <sup>2</sup> , O <sup>5</sup> ) = 219400
Bildungswärme der Säuren des Arsens in wässriger Lösung	{	(As <sup>2</sup> , O <sup>3</sup> , Aq) = 147040
		(As <sup>2</sup> , O <sup>5</sup> , Aq) = 225400
		(As, O <sup>4</sup> , H <sup>3</sup> , Aq) = 215240
		(As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Aq, O <sup>2</sup> ) = 78360

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1874.

### 287. Aug. Kekulé: Ueber das Orthokresol und einige andere Körper der Orthoreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 15. Juli.)

In einer Mittheilung, die ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Prof. Fleischer veröffentlicht habe, wurde angegeben, dass das mit dem Thymol isomere Carvacrol bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid ebenfalls Propylen abspaltet und einen phenolartigen Körper erzeugt, den wir damals schon für Kresol hielten. Obgleich mit Sicherheit erwartet werden konnte, das Carvacrol werde, da in ihm die Seitenketten sich in Parastellung befinden, und da das isomere Thymol Metakresol erzeugt, diejenige Art von Kresol liefern, die nach der jetzt gebräuchlichen Nomenklatur als Orthokresol bezeichnet wird, so habe ich es doch für nöthig gehalten, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

Schon bei dem ersten Versuch erhielt ich ein festes Kresol, während das Orthokresol als flüssig beschrieben wird; die nach Kolbe's Methode dargestellte Kresotinsäure schmolz bei etwa 161°, während Engelhardt und Latschinoff den Schmelzpunkt der aus Orthokresol entstehenden Kresotinsäure zu 114° angeben. Die Benzoylverbindung meines Kresols war flüssig, und bei anhaltendem Schmelzen mit Kalihydrat wurde Salicylsäure erhalten. So war ich veranlasst, das Orthokresol aus Orthotoluidin darzustellen. Ich bereitete dieses in völlig reinem Zustande nach der von Schad angegebenen Methode aus einem Rohmaterial, welches ich der Freigebigkeit des Hrn. Wei-