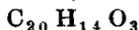


erfuhr, dass Caro und Graebe sich mit demselben Gegenstand beschäftigten, setzte er seine Versuche nicht fort.

Diese zwei Chemiker geben in ihrer Arbeit über Rosolsäure an, dass es ihnen gelang, wenn auch viel schwieriger, als sie nach unserer Abhandlung erwarteten, ein Aurin, welches genau der Formel



entsprach, zu isoliren. Ausserdem erhielten sie häufig eine ebenso gut krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{30} \text{H}_{28} \text{O}_7$, und drittens entstanden als Hauptprodukte immer sauerstoffreichere Substanzen.

Wir fanden nie die geringste Schwierigkeit ein reines Aurin zu erhalten.

Wir haben dasselbe wiederholt dargestellt und fanden es am besten das Gemisch von Schwefelsäure mit überschüssigem Phenol auf dem Wasserbad zu erwärmen und die Oxalsäure nur allmählig zuzusetzen, indem wir stets abwarteten, bis die Gasentwicklung aufhörte und die Operation beendigten, als noch viel freies Phenol vorhanden war.

Zulkowsky hat kürzlich eine Notiz über Corallin veröffentlicht¹⁾, worin er angiebt, das Rohprodukt enthalte eine so bedeutende Menge eines harzartigen Körpers, dass es sich schwer begreifen liesse, wie derselbe bisher übersehen worden sei. Dieser Körper, der im reinen Zustande übrigens nicht blassroth, sondern ganz weiss ist, fiel uns beim Anfang unserer Arbeit über das Aurin in die Hände; wir gaben in unserer Abhandlung an, dass das rohe Aurin ein Gemisch verschiedener Körper sei; es enthält nämlich ausser der farblosen Verbindung auch noch einen dunkelrothen Farbstoff, der in Weingeist leichter löslich ist als Aurin und dessen Löslichkeit erhöht.

Wir haben uns mit der Untersuchung dieser Körper um so weniger befasst, als bei der Darstellung des Aurins nach der oben angegebenen Methode sich keiner derselben bildet und seine Bildung aus Oxalsäure und Phenol, sowie auch die aus Salicylaldehyd und Phenol kaum einen Zweifel lassen kann, dass es die Formel $\text{C}_{20} \text{H}_{14} \text{O}_3$ hat.

263. Julius Thomsen: Die Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.

(Eingegangen am 26. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eugen Sell.)

In den letzten 4 Jahren habe ich meine thermochemischen Untersuchungen besonders auf die Affinitätsphänomene der Metalle gerichtet und im „Journal für praktische Chemie“ eine grössere Anzahl Abhandlungen über diesen Gegenstand publicirt. Dieser Abschnitt meiner Untersuchungen nähert sich jetzt einem vorläufigen Abschluss, und

¹⁾ Diese Berichte X, 460.

es möchte desshalb wohl nicht ohne Interesse sein, die wichtigsten Zahlenresultate dieser umfangreichen Arbeit in systematisch geordneten Tafeln zusammengestellt zu sehen. Ich gebe heute die Resultate meiner Messungen der Lösungswärme einer grossen Anzahl Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.

Die Lösungswärme ist für das durch die bestehende Formel angegebene Molekül berechnet und gilt für etwa 18° C.

Die Tafeln enthalten ferner die Wassermenge der entstandenen Lösung, in Molekülen ausgedrückt. Da es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich ist, den Wassergehalt der wasserhaltigen Verbindungen genau auf die durch die Formel ausgedrückte Anzahl Moleküle zu bringen, indem sie theils beim Trocknen verwittern, theils stark hygroskopisch sind, habe ich für die Mehrzahl der wasserhaltigen Verbindungen die durch die Analyse gefundene Anzahl Wassermoleküle beigelegt.

Die von mir gefundenen Werthe sind folgende:

Radical	Formel	Wasser- moleküle der Lösung	Lösungswärme bei 18° C.	Analyse
Kalium	KCl	200	— 4440 C.	—
	KBr	200	— 5080	—
	KJ	200	— 5110	—
Natrium	NaCl	100	— 1180	—
	NaBr	200	— 190	—
	NaJ	200	+ 1220	—
	NaBr + 2H ₂ O	300	— 4710	2.10 Mol.
Lithium	NaJ + 2H ₂ O	300	— 4010	2.04
	LiCl	230	+ 8440	—
Barium	BaCl ₂	400	+ 2070	—
	BaBr ₂	400	+ 4980	—
	BaCl ₂ + 2H ₂ O	400	— 4930	1.98
	BaBr ₂ + 2H ₂ O	400	— 4130	2.00
Strontium	SrCl ₂	400	+ 11140	—
	SrBr ₂	400	+ 16110	—
	SrCl ₂ + 6H ₂ O	400	— 7500	6.00
	SrBr ₂ + 6H ₂ O	400	— 7200	6.18
Calcium	CaCl ₂	300	+ 17410	—
	CaBr ₂	400	+ 24510	—
	CaJ ₂	400	+ 27690	—
	CaCl ₂ + 6H ₂ O	400	— 4340	6.07
Magnesium	MgCl ₂	800	+ 35920	—
	MgCl ₂ + 6H ₂ O	400	+ 2950	6.11
Aluminium	Al ₂ Cl ₃	2500	+ 153690	—
	ZnCl ₂	300	+ 15630	—
Zink	ZnBr ₂	400	+ 15030	—
	ZnJ ₂	400	+ 11310	—
	CdCl ₂	400	+ 3010	—
	CdBr ₂	400	+ 440	—
Cadmium	CdJ ₂	400	— 960	—
	CdCl ₂ + 2H ₂ O	400	+ 760	2.10
	CdBr ₂ + 4H ₂ O	600	— 7290	4.06
	MnCl ₂	350	+ 16010	—
Mangan	MnCl ₂ + 4H ₂ O	400	+ 1540	3.88

Radical	Formel	Wasser- moleküle der Lösung	Lösungswärme bei 18° C.	Analyse
Eisen	Fe, Cl ₂	2000	+ 63360 C.	—
	FeCl ₂	350	+ 17900 -	—
	FeCl ₂ + 4H ₂ O . .	400	+ 2750 -	—
Kobalt	CoCl ₂	400	+ 18340 -	—
	CoCl ₂ + 6H ₂ O . .	400	— 2850 -	5.80 Mol.
Nickel	NiCl ₂	400	+ 19170 -	—
	NiCl ₂ + 6H ₂ O . .	400	— 1160 -	6.02 -
Kupfer	CuCl ₂	600	+ 11080 -	—
	CuBr ₂	400	+ 8250 -	—
Blei	CuCl ₂ + 2H ₂ O . .	400	+ 4170 -	1.99 -
	PbCl ₂	1800	— 6800 -	—
Thallium	PbBr ₂	2500	— 10040 -	—
	Tl ₂ Cl ₂	9000	— 20200 -	—
Quecksilber	HgCl ₂	300	— 3300 -	—
	HgCl ₂ K ₂ + H ₂ O .	600	— 16390 -	—
	HgBr ₂ K ₂	660	— 9750 -	—
Phosphor	HgJ ₂ K ₂	800	— 9810 -	—
	PCl ₃	1600	+ 65140 -	—
Arsen	AsCl ₃	450	+ 17580 -	—
	SbCl ₃	900	+ 8370 -	—
Antimon	AuCl ₃	900	+ 4450 -	—
	AuBr ₃	2000	— 3760 -	—
Gold	AuCl ₃ + 2H ₂ O . .	600	— 1690 -	2.10 -
	AuCl ₃ H + 3H ₂ O .	450	— 5850 -	3.65 -
	AuBr ₃ H + 5H ₂ O .	1000	— 11400 -	5.28 -
	SuCl ₂	300	+ 350 -	—
Zinn	SnCl ₂	300	+ 29920 -	—
	SnCl ₂ + 2H ₂ O . .	200	— 5370 -	—
	SnCl ₂ K ₂ + H ₂ O .	600	— 13420 -	—
	SnCl ₂ K ₂	800	— 3380 -	—
Titan	TiCl ₄	1600	+ 57870 -	—
Silicium	SiCl ₄	3000	+ 69260 -	—
	PdCl ₂ K ₂	800	— 13630 -	—
Paladium	PdCl ₂ K ₂	—	— 15000 -	—
	PtCl ₂ K ₂	600	— 12220 -	—
	PtCl ₂ Am ₂	600	— 8480 -	—
	PtBr ₂ K ₂	800	— 10630 -	—
Platin	PtCl ₂ K ₂	—	— 13760 -	—
	PtBr ₂ K ₂	2000	— 12260 -	—
	PtCl ₂ Na ₂ + 6H ₂ O	900	— 10630 -	5.98 -
	PtBr ₂ Na ₂ + 6H ₂ O	800	— 8550 -	6.05 -
	PtCl ₂ Na ₂	800	+ 8540 -	—
	PtBr ₂ Na ₂	600	+ 9990 -	—
Wasserstoff	HCl	300	+ 17310 -	—
	HBr	400	+ 19940 -	—
	HJ	500	+ 19210 -	—
Ammon	NH ₄ Cl	200	— 3880 -	—
	NH ₄ Br	200	— 4380 -	—
	NH ₄ J	200	— 3550 -	—
Hydroxylamin	N OH ₂ Cl	200	— 3650 -	—
Platodiamin	PtN ₂ H ₄ Cl ₂ + H ₂ O	400	— 8760 -	—
Triäthylsulfan	SC ₂ H ₅ J	267	— 5750 -	—

Diese vielen Zahlen werde ich hier nur mit wenigen Worten begleiten, denn ich hoffe später die Phänomene der Lösung ausführlicher besprechen zu können.

1) Die wasserfreien Chlor-, Brom- und Jodverbindungen lösen sich in Wasser theils mit Wärmeentwicklung theils mit Wärmeabsorption. Die grösste Wärmeentwicklung habe ich beim Aluminiumchlorid beobachtet, denn sie beträgt 153690 C. für $\text{Al}_2 \text{Cl}_6$; die grösste Wärmeabsorption beim Thalliumchlorür, nämlich — 20200 C. für $\text{Tl}_2 \text{Cl}_2$.

2) Diejenigen wasserfreien Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, die sich in Wasser mit Wärmeentwicklung lösen, bilden krystallisirte Verbindungen mit Wasser. In diese Gruppe gehören die Haloidverbindungen von Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Sn. Beim Cadmium ist die Lösungswärme der wasserfreien Chlor- und Bromverbindung positiv, und beide Körper verbinden sich mit Wasser; beim Jodcadmium ist dagegen die Lösungswärme negativ, und dieser Körper scheint sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zu verbinden. Beim Gold ist die Lösungswärme positiv für das wasserfreie Chlorid, AuCl_3 , dagegen negativ für das Bromid, AuBr_3 ; ersteres bildet mit Wasser die krystallisirte Verbindung $\text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (vergl. meine Abhandlung im Journal f. prakt. Chemie XIII, 340), letzteres scheint dagegen kein Hydrat zu bilden. Beim Natrium ist die Wärmetönung überhaupt nur gering; sie ist positiv für die Jodverbindung, welche bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser verbunden krystallisirt; sie ist fast Null für Bromnatrium, dessen Hydrat wohl bei gewöhnlicher Temperatur gebildet wird, aber leicht zersetzbar ist, und sie ist schwach negativ, — 1180 C., für Chlornatrium, welches nur bei niederer Temperatur sich mit Wasser verbindet.

3) Die wasserhaltigen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen lösen sich fast alle mit Wärmeabsorption in Wasser; doch giebt es einige, wie $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, die sich mit Wärmeentwicklung im Wasser lösen; für das letztgenannte Salz ist die Wärmetönung am grössten, nämlich 4170 C. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass sich von diesen Körpern Verbindungen mit einem grösseren Wassergehalt darstellen lassen.

4) Die Wärmetönung der Hydratbildung ist positiv; sie resultirt als Differenz zwischen der Lösungswärme der wasserfreien und derjenigen der wasserhaltigen Verbindung, die Wärmeentwicklung bei der Aufnahme von Wasser entspringt theils aus der latenten Wärme des Wassers, theils aus der Affinität der Haloidverbindung zum Wasser; wäre das Wasser in den krystallisirten wasserhaltigen Verbindungen als Eis zugegen, so würde die erste Grösse für jedes

Molekül Wasser 1440 C. betragen. Die Grösse der Wärmeentwicklung ist von der Anzahl der aufgenommenen Wassermoleküle abhängig, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

Hydratwärme für 6 Mol. H ₂ O.		Hydratwärme für 2 Mol. H ₂ O.	
Mg Cl ₂	32970 C.	Ba Br ₂	9110 C.
Sr Br ₂	23310 -	Ba Cl ₂	7000 -
Sr Cl ₂	18640 -	Cu Cl ₂	6910 -
Ca Cl ₂	21770 -	Au Cl ₃	6140 -
Co Cl ₂	21190 -	Sn Cl ₂	5720 -
Ni Cl ₂	20330 -	Na J	5230 -
Pt Cl ₆ Na ₂	19170 -	Na Br	4520 -
Pt Br ₆ Na ₂	18540 -	Cd Cl ₂	2250 -
Hydratwärme für 4 Mol. H ₂ O.			
Mn Cl ₂		14470 C.	
Fe Cl ₂		15150 -	
Cd Br ₂		7730 -	

Ein Mol. Mg Cl₂ verbindet sich demnach mit 6 Mol. Wasser unter einer Wärmeentwicklung von 32970 C. Für die andern, 6 Mol. H₂O enthaltenden Haloïdverbindungen ist die Hydratwärme nicht sehr verschieden; als Mittelwerth erhielt man etwa 21000 C. Für die Haloïdverbindungen mit 4 und 2 Mol. Wasser sind die Unterschiede bedeutender. Auffallend klein ist die Wärmetönung bei der Hydratbildung des Cadmiumchlorids, denn 1 Mol. Cd Cl₂ verbindet sich mit 2 Mol. H₂O mit einer Wärmeentwicklung von nur 2250 C.; da die latente Wärme zweier Moleküle Wasser 2880 C. beträgt, würde wasserfreies Cadmiumchlorid und Eis sich mit Wärmeabsorption verbinden, falls dieser Process möglich wäre.

5) Die Grösse der Lösungswärme der wasserfreien Haloïdverbindungen scheint verschiedenen Gesetzen zu gehorchen. Die Haloïdverbindungen der Metalle der alkalischen Erden zeigen folgende Regelmässigkeit:

	Q = Cl	Q = Br	Q = J
Ba Q ₂	2070 C.	4980 C.	—
Sr Q ₂	11140 -	16110 -	—
Ca Q ₂	17410 -	24510 -	27690 C.
Mg Q ₂	35920 -	—	—

Es ist hier die Lösungswärme der wasserfreien Haloïdverbindungen grösser für die Brom- als für die Chlorverbindung, grösser für die Jod- als für die Bromverbindung, sie steigt mit der wachsenden Atomzahl des elektronegativen Bestandtheils. Gleichzeitig steigt die Lösungswärme regelmässig vom Barium zum

Magnesium d. h. mit dem abnehmenden Atomgewicht des elektropositiven Bestandtheils der Verbindungen.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Gruppe der Alkali-Metalle, deren Lösungswärme hier der Vergleichung halber für das doppelte Molekül angegeben wird:

	Q = Cl	Q = Br	Q = J
Tl, Q ₂	- 20200 C.	—	—
K, Q ₂	- 8880 -	- 10160 C.	- 10220 C.
Na, Q ₂	- 2360 -	- 380 -	+ 2440 -
Li, Q ₂	+ 16880 -	—	—

Auch hier steigt die Lösungswärme mit der abnehmenden Atomzahl des elektropositiven Bestandtheils von - 20200 C. für Chlorthallium bis + 16880 C. für Chlorlithium. Ebenfalls beobachtet man beim Natrium, dass die Lösungswärme mit der steigenden Atomzahl des elektronegativen Bestandtheils wächst; das Natrium und wahrscheinlich auch das Lithium schliesst sich demnach ganz den oben besprochenen Metallen an, während das Kalium und wahrscheinlich auch Thallium sich in der letzten Beziehung von ihnen trennt; es hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass diese beiden Metalle keine wasserhaltige Haloidverbindung bilden.

Interessant ist es, die Lösungswärme der wasserfreien Chlorverbindungen dieser beiden Gruppen mit einander zu vergleichen. Es stellt sich nämlich annähernd dieselbe Differenz heraus; nämlich es ist die Differenz der Lösungswärme

zwischen Ba Cl ₂ und Tl ₂ Cl ₂	22270 C.
- Sr Cl ₂ - K ₂ Cl ₂	20020 -
- Ca Cl ₂ - Na ₂ Cl ₂	19770 -
- Mg Cl ₂ - Li ₂ Cl ₂	19040 -

Auch die Verbindungen der Formel R₂ Cl₆ zeigen dasselbe Phänomen, dass die Lösungswärme für äquivalente Mengen desto grösser wird, je geringer das Atomgewicht des elektropositiven Bestandtheils ist; es ist nämlich für:

	Lösungswärme	Atomgewicht des Metalls
Au ₂ Cl ₆	8900 C.	- 196
Sb ₂ Cl ₆	17700 -	- 122
As ₂ Cl ₆	35160 -	- 75
Fe ₂ Cl ₆	63360 -	- 56
P ₂ Cl ₆	130280 -	- 31
Al ₂ Cl ₆	153690 -	- 27

Während die Lösungswärme der Haloidverbindungen der Metalle der alkalischen Erden mit der wachsenden Atomzahl des elektro-

negativen Bestandtheils wächst, ist das Umgekehrte der Fall mit den Haloidverbindungen der schweren Metalle; denn bei diesen ist die Lösungswärme der Chlorverbindung grösser als diejenige der Bromverbindung, diejenige dieser grösser als die der Jodverbindung, indem man den absoluten Werth (d. h. ob positiv oder negativ) ins Auge fasst.

Es ist z. B. die Lösungswärme für:

	Q = Cl	Q = Br	Q = J
Zu Q,	15630 C.	15080 C.	11310 C.
Cu Q,	11080 -	8250 -	—
Cd Q,	3010 -	440 -	— 960 -
Pb Q,	— 6000 -	— 10040 -	—
Au Q,	+ 4450 -	— 3760 -	—

Die Lösungswärme ist demnach hier am grössten für die Chlorverbindung, am kleinsten für die Jodverbindung, während das Umgekehrte der Fall war in der Reihe der Chloride der alkalischen Erdmetalle.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium, Mai 1877.

264. Julius Thomsen: Die partielle Zersetzung und die Esterbildung.

(Eingegangen am 26. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell)

Die Abhandlung des Herrn J. H. van't Hoff: Die Grenz-ebene, ein Beitrag zur Kenntniss der Esterbildung (diese Berichte X. S. 669) erinnert mich an meine im Jahre 1869 in Poggendorff's Annalen B. 138, S. 65 gedruckte Abhandlung: Ueber die Berthollet'sche Affinitätstheorie. In der ersten Abhandlung ist die partielle Zersetzung der Alkohole durch Säuren oder die Esterbildung Gegenstand der Untersuchung, in der letztgenannten Abhandlung dagegen die partielle Zersetzung der Salze durch Säuren. Herr van't Hoff benutzt die von Berthelot und Péan de St. Giles gewonnenen experimentellen Resultate über die Esterbildung als Grundlage für seine Berechnungen, während in meiner Abhandlung aus der von mir gemessenen Wärmetönung bei den partiellen Zersetzungen der Salze durch Säuren die Grösse der Zersetzung abgeleitet wurde. In beiden Abhandlungen wird versucht die Grösse der Zersetzung durch Formeln auszudrücken, und das Resultat ist in beiden Abhandlungen genau dasselbe. Herr van't Hoff gelangt genau zu denselben Formeln wie ich und selbst die Constante unserer Formeln ist gleich gross.