

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.

Die Esterbildung ist eine partielle Zersetzung, die erst nach und nach sich einem Maximum nähert, denn die Reaction verläuft nur langsam; die Reaction der Säure auf ein Salz in wässriger Lösung ist ebenfalls eine partielle Zersetzung, aber die Reaction verläuft fast momentan, und das Maximum wird fast gleich erreicht. Das Maximum der Esterbildung entspricht demnach der Grösse der partiellen Zersetzung des Salzes durch eine Säure.

Ebenso wie die relative Menge der bei der Esterbildung reagirenden Körper: Alkohol, Säure, Wasser und Ester, auf den Verlauf der Reaction und auf ihr Maximum einen Einfluss übt, so ist auch die Grösse der Zersetzung des Salzes durch eine Säure von der relativen Menge dieser Körper und ihrer Zersetzungsprodukte abhängig. Durch zahlreiche Versuche haben die genannten Forscher diesen Einfluss bezüglich der Esterbildung nachgewiesen, ebenso wie ich in der citirten Abhandlung diesen Einfluss der reagirenden Körper auf die Salzzersetzung gemessen habe.

Zur Verständniss der Formeln ist nun zu erinnern, dass die Quantität der auf einander reagirenden Körper in beiden Fällen durch die Anzahl Aequivalente, welche zugegen sind, angegeben wird. Für einatomige Alkohole, Säuren, Ester und Wasser ist das Aequivalent gleich dem Molekül. Für Salpetersäure und Natriumnitrat ist das Aequivalent 2 Moleküle, wenn es für Schwefelsäure und Natriumsulfat gleich 1 Molekül gesetzt wird. Nun entsprechen in den von mir und den von Herrn van't Hoff entwickelten Formeln:

| Thomsen. | van't Hoff. |
|-----------------------------|------------------|
| α Aeq. Natriumsulfat | k Aeq. Alkohol |
| β - Salpetersäure | 1 - Säure |
| γ - Schwefelsäure | q - Wasser |
| δ - Natriumnitrat | 0 - Ester |

indem die Flüssigkeit vor der Reaction die Bestandtheile in der angegebenen Quantität enthält; die Säuren und Salze sind selbstverständlich als wässrige Lösungen zugegen. Meine Formeln haben eine etwas allgemeinen Charakter, da ich die Gegenwart aller 4 Körper von Anfang an voraussetze, während van't Hoff nur 3 Körper reagiren lässt, indem kein fertig gebildeter Ester vor der Reaction zugegen ist.

Wenn durch die Reaction der Säuren und Salze x Aeq. Natriumsulfat zersetzt wird, dann findet folgende Reaction statt:

$$n^2 (\alpha - x) (\beta - x) = (\gamma + x) (\delta + x)$$

vergleiche meine citirte Abhandlung Seite 94, Formel 10; es ist n^2 eine Constante, die später bestimmt wird. Diese Formel ist von Herrn Quedberg entwickelt worden (vgl. *Études sur les affinités chimiques* par C. M. Quedberg et P. Waage, Christiania 1867, pag. 7).

Wenn bei der Esterbildung u Moleküle Alkohol zersetzt werden, dann findet nach Herrn van't Hoff, S. 672, Formel 1, folgende Reaction statt:

$$\frac{C_1}{C_2}(1-u)(k-u) = u(q+u).$$

Wird nun in der ersten Formel α , β , γ , δ und x durch k , 1 , q , 0 und u ersetzt, so resultirt die letzte Gleichung, indem die Constante $\frac{C_1}{C_2}$ der Constante n^2 entspricht.

Um die Constante n^2 zu bestimmen, untersuchte ich die Grösse der Zersetzung des Natriumsulfats für den Fall:

$$\alpha = \beta = 1$$

$$\gamma = \delta = 0$$

d. h. wenn gleiche Aequivalente Natriumsulfat und Salpetersäure auf einander reagiren. Ich fand dann l. c S. 89 und 95

$$x = \frac{2}{3}$$

d. h. dass durch 1 Aeq. Salpetersäure $\frac{2}{3}$ Aeq. Natriumsulfat zersetzt werden. Es wird demnach die Constante

$$n^2 = 4.$$

Ganz denselben Weg verfolgt Herr van't Hoff zur Bestimmung seiner Constante, indem $k = 1$ und $q = 0$ gesetzt wird; d. h. der Grenzwert der Esterbildung für gleiche Aequivalente Alkohol und Säure wird gesucht. Nun zeigen die Versuche von Berthelot und de St. Giles, dass der Grenzwert 66.6 pCt. ist, d. h. wenn gleiche Moleküle Alkohol und Säure auf einander reagiren, wird $\frac{2}{3}$ Mol. Alkohol in Ester verwandelt. Es ist demnach u gleich $\frac{2}{3}$, und die Constante $\frac{C_1}{C_2}$ wird gleich 4, erhält demnach ganz denselben Werth, wie in den Versuchen mit Salzen und Säuren.

Die Formeln, welche einerseits für die Zersetzung des Natriumsulfats durch Salpetersäure, andererseits für die Esterbildung gelten, sind demnach ganz identisch. So entspricht meine Formel 12 S. 95 der van't Hoff'schen Formel 4 S. 674, während die Formel 5

$$u = \frac{2}{3}(k+1 - \sqrt{k^2 - k + 1})$$

welche für die Esterbildung gilt, wenn kein Wasser zugegen ist, ganz mit meiner Formel

$$x = \frac{2}{3}(1 + \beta - \sqrt{(1 + \beta)^2 - 3\beta})$$

identisch ist. Die erste entspricht der Wirkung von 1 Mol. Säure auf k Mol. Alkohol, die letzte derjenigen von 1 Mol. Natriumsulfat auf β Mol. Salpetersäure, und die Uebereinstimmung der Formeln mit den experimentellen Daten ist in beiden Fällen ausserordentlich befriedigend.

Da nun ferner die Versuche zeigen, dass der Grenzwert der Esterbildung innerhalb gewisser Grenzen von der Temperatur unabhängig ist, und da ich durch zahlreiche Versuche, die ich schon vor mehreren Jahren durchgeführt habe und deren Detail ich recht bald publiciren werde, dargelegt habe, dass die partielle Zersetzung in wässriger Lösung ebenfalls nur wenig von der Temperatur beeinflusst wird, darf es wohl erwiesen sein, dass für die Esterbildung und für die partielle Zersetzung der Salze durch Säuren in wässriger Lösung genau dieselben Gesetze gelten.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium, Mai 1877.

265. Julius Thomsen: Ueber die Bildungswärme der Chlorsäure.
(Eingegangen am 26. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell).

Vor einigen Jahren habe ich meine Untersuchungen über die Wärmetönung bei der Bildung der Sauerstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods publicirt (*Journal f. prakt. Chemie*, 2. Reihe XI, 133). Diese Untersuchung ist nun bezüglich der Chlorsäure von Hrn. Berthelot wiederholt worden, und seine Resultate stimmen recht gut mit den meinigen überein (*Ann. chim. phys.* V, 10, 377). Die von Hrn. Berthelot benutzte Methode ist ganz dieselbe, welche ich benutzt habe, nämlich die Reduction der Chlorsäure in wässriger Lösung mittelst schwefliger Säure; während aber ich eine Lösung von freier Chlorsäure benutzte, hat Hr. Berthelot eine Lösung von Bariumchlorat angewandt. Die Wärmetönung bei der Reduction der Chlorsäure mittelst schwefliger Säure ist:

$$(\text{ClO}_3, \text{HAq}, 3 \text{SO}_2 \text{ Aq}) = \begin{cases} 206320 \text{ C. (Thomsen)} \\ 209700 - (\text{Berthelot}). \end{cases}$$

Den Unterschied dieser beiden Resultate, etwa $1\frac{1}{2}$ pCt., glaubt Hr. Berthelot dadurch erklären zu können, dass er eine gewogene Menge des krystallisirten Bariumchlorats benutzt hat, während ich eine „titrirte“ Lösung von Chlorsäure benutzt haben sollte, und dass die letzte Methode nicht so scharf sei wie die erste. Es beruht diese Annahme aber auf einen Irrthum, denn auch ich habe krystallisirtes Bariumchlorat benutzt, nur dass ich, die gewogene Menge desselben vor dem Versuche mittelst Schwefelsäure zersetzte, während Hr. Berthelot die Zersetzung durch die sich bildende Schwefelsäure vollzog. Die Genauigkeit in der Bestimmung der Concentration der Chlorsäurelösung ist demnach gleich gross in beiden Fällen, und die Abweichung von $1\frac{1}{2}$ pCt. im Resultat muss demnach aus anderen Quellen entspringen d. h. in der Menge der entwickelten Wärmemenge.

Ob nun der eine oder der andere von uns die grösste Genauigkeit erreicht hat, lässt sich nicht entscheiden, um so weniger als Hr.