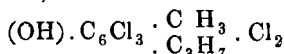


selbe schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 183—184°. Die Analyse bestätigt die Formel $C_6Cl_5 \cdot OH$.

	Berechnet		Gefunden	
C ₆	72	27.0	26.6	—
H	1	0.4	0.6	—
Cl ₅	177.5	66.6	—	66.5
O	16	6.0	—	—
	266.5	100.0.		

Das Perchlorphenolchlorid entspricht dem Pentachlorthymol von Lallemand¹⁾. Da dieser Körper beim Erhitzen in Propylen und Trichlorkresol zerfällt, kann ihm nur die Constitution



zukommen. Dann ist aber die Formel des Thymolderivates $C_{10}H_{11}Cl_5O$ und nicht $C_{10}H_9Cl_5O$, wie Lallemand annimmt.

Analoge Körper mögen ferner das Pentachlor- oder Pentabromocin von Stenhouse²⁾ sein und ebenso die von diesem Chemiker dargestellten Verbindungen: Pentachlor- und Pentabromresorcil. Liebermann und Dittler³⁾ wiesen bereits nach, dass in diesen Körpern zwei Atome Chlor oder Brom besonders lose gebunden sind.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

576. Julius Thomsen: Ueber Genauigkeit thermochemischer Zahlenresultate.

(Eingegangen am 9. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Abhandlung XXVII (Journal für practische Chemie [2] 17, 166) habe ich auf einen Angriff von Hrn. Berthelot (Compt. rend. 77, 24) bezüglich der Genauigkeit meiner thermochemischen Messungen geantwortet. Ich zeigte l. c., dass die Differenzen zwischen den von Hrn. Berthelot und von mir gemessenen Lösungswärmen verschiedener Salze grösstentheils aus Ungenauigkeiten in den Untersuchungen Berthelot's stammen. Ich unterwarf einige derjenigen Salze, für welche sich die grössten Differenzen zeigten, einer neuen Untersuchung, und zwar wählte ich solche Salze heraus, die leicht rein darzustellen sind, die wasserfrei, luftbeständig und so leicht löslich sind, dass jede Schwierigkeit in der Erreichung eines genauen Resultats verschwindet. Ich wählte folgende Salze: KCl , Am_2SO_4 , $NaNO_3$, KBr und PbN_2O_6 , für welche die von Hrn. Berthelot bestimmten

¹⁾ Jahresberichte der Chemie 1856, 619.

²⁾ Annalen der Chemie 163, 174.

³⁾ Ebendaselbst 169, 252.

Lösungswärmen bezugsweise um $+230$, -330 , $+400$, -370 und -620° mit den von mir gemessenen differirten.

Das Resultat war folgendes:

	KCl	Am_2SO_4	NaNO_3	KBr	PbN_2O_6
Thomsen } 1873 .	-4440°	-2370°	-5060°	-5080°	-7600°
} 1877 .	-4413	-2368	-5012	-5066	-7627
Berthelot	-4190	-2700	-4660	-5450	-8220

Die neue Untersuchung hat demnach völlig die Genauigkeit meiner älteren Messungen bestätigt und dadurch Irrthümer in den von Hrn. Berthelot angegebenen Werthe von $+350$ bis -600° nachgewiesen und zwar für Salze, bei welchen die Messung der Lösungswärme am leichtesten und genauesten geschehen kann. In derselben Abhandlung berichtigte ich durch neue Versuche einen älteren, in einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte VI, 710) angegebenen Werth für die Lösungswärme des wasserfreien Natriumsulfats und zeigte, dass die Lösungswärme von 460 bis 175° je nach dem physischen Zustande des Salzes variiert; der erste Werth gilt für das vorher geschmolzene Salz, der letztere dagegen für ein sehr lockeres Produkt.

Diese Mittheilung hat Hrn. Berthelot veranlasst, einen neuen Angriff auf meine Resultate zu machen (Ann. de chim. et de phys. V, 14, 445). Hr. Berthelot geht ganz stillschweigend über die oben nachgewiesene, starke Differenz in der Lösungswärme der fünf Salze hin; ich muss deshalb annehmen, dass er seinen Irrthum erkannt hat. Bezüglich der Lösungswärme des Natriumsulfats erklärt Hr. Berthelot, dass der von ihm angegebene Werth 780° mit meiner Zahl 460° übereinstimmt, wenn man die verschiedenen Versuchstemperatur berücksichtigt; doch ist leider die Versuchstemperatur in seinen Untersuchungen keine constante, und eine Angabe derselben fehlt gewöhnlich. Ich habe dagegen von Anfang an stets meine Versuchstemperatur so nahe wie möglich bei 18°C . gehalten; dadurch wurden die Resultate unmittelbar vergleichbar, während Resultate, welche bei verschiedenen Temperaturen erhalten worden sind, nur durch Correctionen, deren Bestimmung gewöhnlich besondere Versuche erfordert, vergleichbar werden.

Die andere Zahl, 175° , welche ich für lockeres, wasserfreies Natriumsulfat erhalten habe, will Hr. Berthelot dagegen nicht adoptiren, was mir freilich ziemlich gleichgültig sein könnte, wenn nicht Hrn. Berthelot's Argumentirung der Art wäre, dass ich eine ernste Einrede gegen dieselbe machen muss.

Wenn meine Zahlenwerthe nicht mit der Hypothese Berthelot's oder mit seinen experimentellen Resultaten

übereinstimmen, erklärt Hr. Berthelot schlechthin meine Resultate für ungenau, und dass die Ursache in der Unreinheit meiner Substanzen oder in einer ungenauen Schätzung der Temperatur zu suchen ist; aber ein Schein von Beweis ist selten zugegen. Sowohl ältere als neuere Abhandlungen von Hrn. Berthelot geben viele Beweise dieser Art; ich werde einige hervorheben.

In den Ann. chim. phys. IV, 29, 455 (1873) bespricht Hr. Berthelot den Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme; zwei Jahre vorher hatte ich eine grosse Reihe sorgfältig durchgeführter Versuche über die specifische Wärme wässriger Lösungen publicirt (Pogg. Ann. 142, 337—379); aus den in meiner Abhandlung enthaltenen Werthen berechnet nun Hr. Berthelot die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur¹⁾ und findet, dass dieselbe bald positiv, bald negativ, bald gross und bald gering sei. Dieses Resultat stimmt nicht mit den Hypothesen Berthelot's; „*les variations calculées pour un tel intervalle me paraissent surpasser de beaucoup de la réalité.*“ Zufälligerweise hat Hr. Berthelot einige Versuche über die Neutralisationswärme bei 9^o und 18^o gemacht; die beobachteten Differenzen waren weit geringer, „*et si faibles même que je n'oserais les garantir.*“ Für das schwefelsaure Ammoniak sollte nach meinen Untersuchungen über die specifische Wärme die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur + 68^c für einen Grad betragen, während die Aenderung für das schwefelsaure Natron — 25^c sein würde. Hierzu bemerkt Hr. Berthelot pag. 456: „*La formation du sulfate d'ammoniaque en particulier devrait dégager, d'après les calculs ci-dessus, d'autant plus de chaleur que l'on opère à une température plus élevée: résultat contradictoire avec la diminution de stabilité que les sels ammoniacaux éprouvent sous l'influence de l'échauffement. Aussi je pense qu'un tel résultat n'a rien de réel, et qu'il est la conséquence des petites erreurs — — —; il suffirait d'admettre une erreur d'un centième sur chacune des trois chaleurs spécifiques correspondentes pour faire disparaître l'anomalie. En un mot, j'attribue la variation indiquée par la calcul aux erreurs commises par M. Thomsen — — —. En résumé, la variation avec la température des chaleurs de neutralisation relatives aux sels alcalins est très faibles et ne peut pas être calculée avec certitude, d'après les chaleurs spécifiques actuellement connues.*“ Nach Hrn. Berthelot's Hypothese ist demnach die Neutralisationswärme nur in sehr geringem Grade von der Temperatur abhängig; einige von ihm zufällig gemachte Beobachtungen scheinen seine Hypothese zu bestätigen; aus meinen Untersuchungen über die specifische Wärme

¹⁾ Die Berechnung besteht nur darin, dass Hr. Berthelot die von mir berechneten Werthe mittheilte. (Siehe meine Abhandlung S. 375—376.)

der Lösungen folgt dagegen ein bedeutender Einfluss der Temperatur; folglich sind meine Untersuchungen ungenau; dieses ist die Beweisführung Berthelot's.

Schon 2—3 Monate später war die Unhaltbarkeit der Berthelot'schen Hypothese und die Genauigkeit meiner Messungen der specifischen Wärme der Lösungen bewiesen, indem ich meine Abhandlung: „Ueber den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung“ publicirte (diese Berichte VI, 1330). In dieser Abhandlung hatte ich den Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme durch direkte Versuche gemessen und die vollständigste Uebereinstimmung mit den aus der specifischen Wärme abgeleiteten Resultaten erhalten. Die Neutralisationsversuche umfassten die Bildung der Salze: schwefelsaures Natron, schwefelsaures Ammoniak, Chlornatrium und Chlorammonium, und die Neutralisation wurde bei etwa 9° und 25° vollzogen. Die Resultate wurden in der folgenden Tafel zusammengestellt (S. 1337). Die Aenderung der Neutralisationswärme für eine Temperaturerhöhung von 1° C. beträgt:

Zusammensetzung der gebildeten Lösung	nach den direkten Neutralisationsversuchen	berechnet aus der specifischen Wärme
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 401\text{H}_2\text{O} \dots$	— 27°	— 29°
$\text{Am}_2\text{SO}_4 + 401\text{H}_2\text{O} \dots$	+ 69	+ 65
$\text{NaCl} + 201\text{H}_2\text{O} \dots\dots$	— 43	— 45
$\text{AmCl} + 201\text{H}_2\text{O} \dots\dots$	+ 2.6	— 3

Berthelot's Hypothese, dass der Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme sehr gering sein sollte, und sein auf diese Hypothese gegründeter Angriff auf die Genauigkeit meiner Versuche, wurden beide durch diese Untersuchung unhaltbar. Nach der Publication meiner besprochenen Abhandlung führt Hr. Berthelot stets das Wort für die grosse Aenderung der Wärmetönung mit der Temperatur, freilich ohne irgend eine Andeutung bezüglich der Ursache seiner neuen Meinung; meine Abhandlung scheint für ihn gar nicht zu existiren.

In ähnlicher Weise ging es auch, nachdem ich in einer Abhandlung (diese Berichte V, 181) die völlige Ungültigkeit der von Hrn. Berthelot in den Abhandlungen: *Sur la chaleur de formation des composés oxygénés de l'azote* u. s. w. berechneten Zahlenwerthe bewiesen hatte. Hr. Berthelot war gleich bei der Hand mit einer Kritik (Compt. rendus 74, 1045), die eine Ungenauigkeit meiner Untersuchung in Aussicht stellen sollte. Seine späteren Untersuchungen bestätigten aber die Berechtigung meines Angriffs vollkommen, wie es aus der folgenden Tafel, die die wichtigsten Zahlenwerthe enthält, deutlich hervorgeht:

	Berthelot 1871	Thomsen 1872	Berthelot 1874
(N, O)	+ 6900°	—	— 43400°
(NO, O)	+ 3000	+ 19568°	+ 19400
(N ₂ O ₂ , O, Aq) . . .	— 13200	+ 36340	+ 36260

Wie übereilt Hr. Berthelot in vielen Fällen urtheilt, geht in recht bezeichnender Art aus seinem letzten Angriffe (Ann. chim. et phys. V. 14, 451) hervor. Hr. Berthelot findet in einer meiner vorläufigen Mittheilungen (Berichte V, 770) für die Lösungswärme der Bromwasserstoffsäure 19207° angegeben, während meine gleichzeitig zur Aufnahme in Poggendorffs Annalen (Bd. 148, S. 199) eingesandte vollständige Abhandlung den Werth 19936° enthält (beide Abhandlungen haben das Datum October 1872). Scharfsinnig bemerkt Hr. Berthelot nun l. c. (siehe auch Ann. chim. et phys. V. 4, 478): „*La première erreur d'évaluation était due, soit à l'impureté du gaz bromhydrique, soit à la détermination inexacte de son poids, soit à quelque hypothèse imparfaite sur la loi du refroidissement des appareils;*“ die wahre Ursache hat Hr. Berthelot aber nicht erkannt, die Zahl 19207° ist nämlich ein Schreibfehler, es ist die Lösungswärme der Jodwasserstoffsäure. Sehr leicht konnte Hr. Berthelot dieses beobachtet haben, denn einige Linien weiter unten steht dieselbe Zahl 19207° als Lösungswärme der Jodwasserstoffsäure; auch ist die Zahl 19207° durchaus nicht als Lösungswärme der Bromwasserstoffsäure benutzt worden, sondern die richtige Zahl 19936°, denn l. c. findet die folgende Berechnung statt:

$$\begin{array}{rcl} (\text{Br. H. Aq}) - (\text{BrH. Aq}) & = & (\text{Br. H}) \\ 28276 & - & 19936 & = & 8440. \end{array}$$

Wäre nun 19207° anstatt 19936° benutzt worden, so müsste das Resultat 9169° und nicht 8440° geworden sein. In der gleichzeitig abgegebenen Abhandlung in Pogg. Ann. S. 202 findet man genau dieselben Werthe, sowie auch zur Vergleichung den von Hr. Berthelot bestimmten, ungenauen Werth 21150°, welchen er einige Jahre später auf 20000° herabgebracht hat. Dass ich meine Zahl nach der seinigen „*sans faire aucune remarque*“ geändert habe, wie Hr. Berthelot sowohl 1875 wie 1877 l. c. zu meinen scheint, ist dennoch ein Irrthum; meine aus dem Jahre 1872 stammende Zahl 19936° ist die einzige, die ich je benutzt habe.

Hr. Berthelot muss wissen, dass meine thermochemischen Untersuchungen ein selbständiges Gebäude bilden, dessen einzelne Theile ich alle selbst herbeigeschafft habe, und dass ich keine fremden Zahlenwerthe benütze. Nur ganz ausnahmsweise habe ich bei der Besprechung meiner Resultate einige Werthe anderer

Beobachter herbeigezogen, stets aber Werthe von untergeordneter Bedeutung und mit Angabe der Quelle. Ganz anders verhält es sich mit den thermochemischen Arbeiten Berthelot's, die keinem systematisch geordneten Plan zu folgen scheinen, und in welchen Zahlenwerthe verschiedener Experimentatoren oft so vermischt sind, dass es schwierig zu beobachten ist, welchen Antheil Hrn. Berthelot's Versuche in den berechneten Zahlenwerthen haben. Auch sind die Abhandlungen oft so hypothesenreich, dass es nicht leicht zu unterscheiden ist, was Hypothese und was experimentelles Resultat ist.

In seinen breiten, oft sehr wenige neue Thatsachen enthaltenden Abhandlungen thermochemischen Inhalts macht Hr. Berthelot einen Angriff auf die Genauigkeit meiner Versuche und den Werth meiner theoretischen Betrachtungen. Viel Papier und gar zu viele Zeit würde es erfordern, alle zu beantworten, und ich überlasse es deshalb einfach der Zukunft, in dieser Beziehung über Recht und Unrecht zu urtheilen.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, December 1878.

577. L. Pebal: Ueber die Einwirkung von Unterchlorsäure auf Aethylen.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 9. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit längerer Zeit werden in meinem Laboratorium Untersuchungen angestellt über die Einwirkung von Unterchlorsäure auf organische Substanzen.

Nachdem E. Mulder und G. J. W. Bremer (Diese Berichte XI, 1958) sich auf einem ähnlichen Gebiete bewegen, indem sie die Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Kohlenwasserstoffe studiren, so fühle ich mich veranlasst eines der sicheren Ergebnisse unserer Untersuchungen schon jetzt mitzuthemen.

Hr. E. Fürst liess Unterchlorsäure und Aethylengas im Sonnenlichte zusammentreten und erhielt so eine ölige Flüssigkeit, welche bei längerem Verweilen über Schwefelsäure krystallisirte. Die Lösung dieser Krystalle schied nach dem Neutralisiren mit Calciumcarbonat, eingedampft, ein Salz aus, welches die charakteristischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des glycolsauren Kalkes hat. Das unmittelbar durch Einwirkung beider Gase erhaltene Produkt ist jedoch chlorhaltig und wurde durch die Elementaranalyse und Chlorbestimmung als Monochloressigsäure erkannt.

Diese und ähnliche Versuche, welche sich auch auf Körper aus der Reihe der aromatischen Verbindungen erstrecken, mussten im