

man erhält dann sogleich die Verbrennungswärme des Körpers für den gas- oder dampfförmigen Zustand desselben. Sind die Dämpfe unmittelbar trennbar, so wird der galvanische Strom so regulirt, dass die Flüssigkeit im Dochte den Siedepunkt erreicht und die Dämpfe strömen alsdann aus der Mündung h mit der dem Siedepunkt entsprechenden normalen Dichte. Wenn aber der Siedepunkt zu hoch liegt, oder wenn der Körper schwer brennbar ist, so benutzt man einen Gasstrom, und zwar entweder Wasserstoff, atmosphärische Luft oder Stickstoff, um die Verdampfungstemperatur herabzudrücken oder um die Verbrennung zu erleichtern. Dieser Apparat hat mir bei meinen Untersuchungen über die organischen Körper sehr gute Dienste geleistet; hier werden wir nur einige Beispiele seiner Anwendbarkeit kennen lernen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1882.

541. Julius Thomsen: Die Bildungswärme des Kohlenstoff-tetrachlorids und des Perchloräthylens.

(Eingegangen am 11. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Kohlenstofftetrachlorid. In vier Verbrennungsversuchen wurden nach der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Methode 13.05 g Kohlenstofftetrachlorid durch Wasserstoff und Sauerstoff verbrannt. Die Produkte waren

| | |
|------------------------|----------------------|
| Chlorwasserstoff . . . | 0.31006 Moleküle, |
| freies Chlor | 0.02952 Atome, |
| <hr/> | |
| im Ganzen | 0.33958 Atome Chlor, |
| Kohlensäure | 0.08476 Moleküle. |

Da die Verbrennung des Kohlenstofftetrachlorides für jedes Molekül Kohlensäure 4 Atome Chlor als Chlorwasserstoff und freies Chlor geben muss, so entspricht die gefundene Chlormenge 0.08489 Molekülen Kohlensäure, während die Verbrennungsprodukte 0.08476 Moleküle enthielten; die Uebereinstimmung ist also sehr befriedigend. Ferner geht aus den mitgetheilten Daten hervor, dass etwa 9 pCt. der Chlormenge als freies Chlor in den Verbrennungsprodukten vorgefunden wurden, während 91 pCt. derselben Chlorwasserstoff gebildet hatten.

Aus den »Thermochemischen Untersuchungen«, Bd. 2, S. 353 ff., mitgetheilten Versuchsdaten geht nun hervor, dass die Bildungswärme des Kohlenstofftetrachlorids im gas- oder dampfförmigen Zustande bei 19° C. 21030° ausmacht; d. h. wenn 1 Molekül Kohlenstoff-

tetrachlorid aus amorphem Kohlenstoff (dessen Verbrennungswärme gleich 96960° angenommen wird) und gasförmigem Chlor gebildet wird, und das Produkt als dampfförmiger Körper von normaler Dichte bei 19° angenommen wird, so wird der Process von einer Wärmeentwicklung von 21030° begleitet sein. Für flüssiges Kohlenstofftetrachlorid würde die Bildungswärme dagegen etwa 28320° betragen. Die Specialresultate der 4 Versuche waren:

$$(C, Cl_4) = \left\{ \begin{array}{l} 20470^\circ \\ 21910^\circ \\ 20810^\circ \\ 20930^\circ \end{array} \right\} \text{Mittelwerth } 21030^\circ.$$

Da die totale Wärmemenge, welche im Verbrennungsversuche entwickelt wird, für 1 Molekül verbranntes Kohlenstofftetrachlorid berechnet, etwa 40 Mal so gross als die Bildungswärme des Körpers ist, kann eine Abweichung zwischen den Specialwerthen von 1400 Cal. nicht befremden.

Die gefundene Bildungswärme des Kohlenstofftetrachlorides bietet ein grosses, theoretisches Interesse dar, denn erstens zeigt dieselbe, dass Kohlenstoff und Chlor eine namhafte Affinität zu einander besitzen und zweitens führt die Vergleichung derselben mit derjenigen des Methans zu dem Schluss, dass Chlor und Wasserstoff gleich grosse Affinität zum Kohlenstoff besitzen. Ich fand nämlich für die Bildung der beiden Körper CH_4 und $C Cl_4$ unter denselben Umständen, nämlich aus amorphem Kohlenstoff gebildet und für gasförmige Produkte bei constantem Druck

$$(C, H_4) = 21750^\circ,$$

$$(C, Cl_4) = 21030^\circ$$

während die Bildung von Kohlenoxyd unter denselben Umständen eine Wärmemenge von

$$(C, O) = 29000^\circ$$

gibt: Schon öfters habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass diese Zahlen bei weitem nicht die wahre Affinität zwischen Kohlenstoff und den fraglichen Elementen ausdrückt; denn die Dissociation des Kohlenstoffmoleküls und die Vergasung desselben erfordert eine so beträchtliche Arbeitsmenge, dass dadurch die beobachtete Wärmeentwicklung um etwa 38380° für jedes Kohlenstoffatom geringer wird als diejenige, welche der Reaktion des gasförmigen Kohlenstoffes entsprechen würde; dieselbe würde für die drei Reaktionen respektive 60130, 59410 und 67380° entsprechen.

2. Perchloräthylen, C_2Cl_4 . Die Bildungswärme des Perchloräthylens habe ich ganz wie diejenige des Perchlormethans oder Kohlen-

stofftetrachlorids durch Verbrennung mit Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt. Aus den am angegebenen Orte mitgetheilten Daten folgt für gasförmiges Produkt

$$(C_2, Cl_4) = -1150^\circ,$$

d. h. die Wärmetönung bei der Bildung eines Moleküls Perchloräthylen beträgt -1150° , wenn das Produkt als gasförmiger Körper mit normaler Dichte angenommen wird, und die Bestandtheile amorpher Kohlenstoff und gasförmiges Chlor sind. Für die Bildung von flüssigem Perchloräthylen würde die Wärmetönung etwa $+6000^\circ$ werden.

Die Bildungswärme des gasförmigen Perchloräthylens nähert sich sehr derjenigen, welche ich für Aethylen gefunden habe; man hat nämlich

$$(C_2, H_4) = -2710^\circ,$$

$$(C_2, Cl_4) = -1150^\circ.$$

Auch hier zeigt sich, dass die Affinität des Chlors zum Kohlenstoff etwa gleich derjenigen des Wasserstoffs ist. Noch deutlicher geht die Gleichheit hervor, wenn man die Bildungswärme der beiden Wasserstoffverbindungen, sowie auch die der beiden Chlorverbindungen unter sich vergleicht. Durch 2 Moleküle Wasserstoff wird nämlich 1 Molekül Aethylen in 2 Moleküle Methan gespalten, ebenso aus einem Molekül Perchloräthylen durch 2 Moleküle Chlor 2 Moleküle Perchlormethan gebildet; die Wärmetönung dieses Processes ist:

$$2(C, H_4) - (C_2, H_4) = 43500 + 2710^\circ = 46210^\circ$$

$$2(C, Cl_4) - (C_2, Cl_4) = 42060 + 1150^\circ = 43210^\circ$$

Unter der Voraussetzung, dass die Wasserstoffatome sowie auch die Chloratome dieser Verbindungen unter sich gleichwerthig sind, werden die gefundenen Differenzen gleich der wahren Affinität von 4 Atomen Wasserstoff oder 4 Atomen Chlor zum Kohlenstoff, um den Werth der sogenannten doppelten Bindung vermindert; die Affinität eines Wasserstoffatoms zum Kohlenstoff ist demnach nur um 750° grösser als diejenige eines Chloratoms. Unter Bezugnahme des wahrscheinlichen Werthes der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome, 14130° (vergl. das angegebene Werk Bd. 1, S. 111) wird also die Affinität eines Wasserstoffatoms respektive Chloratoms zum Kohlenstoff 15080° und 14330° betragen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1882.