

Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie grösstentheils in das Nitrocinnamylmethylketon umgewandelt.

Die weitere Untersuchung dieses Körpers behalten wir uns vor; ebenso beabsichtigen wir in gleicher Weise das Benzoyl- und Acetylaceton darzustellen.

10. Julius Thomsen: Bildungswärme der Chlorverbindungen des Phosphors und des Arsens.

(Eingegangen am 2. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Phosphorchlorür, PCl_3 .

Da die Bildungswärme der phosphorigen Säure nach meinen Untersuchungen bekannt ist, so lässt sich die Bildungswärme des Phosphorchlorürs aus der Wärmetönung berechnen, die bei der Zersetzung von Phosphorchlorür durch Wasser beobachtet wird. Nun fand ich für diesen Process

$$(\text{PCl}_3 : \text{Aq}) = 65140^\circ,$$

und da die Bildungswärme der phosphorigen Säure in wässriger Lösung

$$(\text{P, O}_3, \text{H}_3, \text{Aq}) = 227570^\circ$$

beträgt, so folgt aus der Formel

$$- (\text{P, Cl}_3) - 3 (\text{H}_2, \text{O}) + (\text{P, O}_3, \text{H}_3, \text{Aq}) + 3 (\text{H, Cl, Aq}) = 65140^\circ,$$

dass die Bildungswärme des Phosphorchlorürs

$$(\text{P, Cl}_3) = 75300^\circ$$

ausmacht; dieser Werth gilt selbstverständlich für regulären Phosphor, gasförmiges Chlor und flüssiges Produkt.

2. Phosphorchlorid, PCl_5 .

Die Bildungswärme des Phosphorpentachlorids kann ebenfalls aus der Wärmetönung bei der Zersetzung des Körpers durch Wasser berechnet werden; dieselbe beträgt nach meinen Versuchen

$$(\text{PCl}_5 : \text{Aq}) = 123440^\circ,$$

und da die Bildungswärme für Phosphorsäure in wässriger Lösung

$$(\text{P, O}_4, \text{O}_3, \text{Aq}) = 305290^\circ$$

ausmacht, so wird die Bildungswärme des Phosphorpentachlorids

$$(\text{P, Cl}_5) = 104990^\circ.$$

Da die Messung der Lösungswärme des Phosphorpentachlorids stets etwas unsicher ist, indem die Reaktion theils stürmisch beginnt, theils langsam zu Ende geht, habe ich durch direkte Reaktion

von Chlor auf Phosphortrichlorid die Bildung des Pentachlorids im Calorimeter vollzogen und die Wärmetönung gemessen. In zwei Versuchen wurden 7.107 g Chlor von Phosphorchlorür absorbirt, die dadurch zu einer völlig kompakten Masse krystallisirte. Die Wärmetönung, auf 1 Molekül Chlor berechnet, war

$$(\text{P Cl}_3, \text{Cl}_2) = 29692^\circ\text{c};$$

sie stimmt ganz genau mit der oben gefundenen Differenz zwischen der Bildungswärme der beiden Chloride; die völlige Uebereinstimmung ist selbstverständlich nur ein Zufall, aber bürgt doch dafür, dass keine zu beobachtende Ungenauigkeit in dem schon vor 12 Jahren von mir gefundenen Werthe zugegen sein kann.

3. Arsenchlorür, As, Cl₃.

Arsen verbindet sich leicht und direkt mit Chlor; die Bildungswärme des Arsenchlorürs habe ich deshalb direkt messen können. In zwei Versuchen wurden 8.181 g Chlor mit Arsen im Calorimeter zu Arsenchlorür verbunden; die Wärmetönung, auf 3 Atome Chlor berechnet, d. h. die Bildungswärme des Arsenchlorürs war

$$(\text{As, Cl}_3) = 71463^\circ\text{c};$$

dieser Werth gilt für metallisches Arsen, gasförmiges Chlor und flüssiges Produkt.

Die Bildungswärme des Arsenchlorürs lässt sich aber auch, wie diejenige des Phosphorchlorürs, aus der Wärmetönung bei der Zersetzung des Körpers durch Wasser ableiten, wenn die Bildungswärme der arsenigen Säure bekannt ist. Diese beiden Werthe hatte ich schon vor Jahren bestimmt und

$$(\text{As Cl}_3 : \text{Aq}) = 17583^\circ\text{c}$$

$$(\text{As}_2, \text{O}_3, \text{Aq}) = 146970^\circ\text{c}$$

gefunden. Aus denselben findet man, unter Benutzung der Formel
 $-(\text{As, Cl}_3) - \frac{3}{2}(\text{H}_2, \text{O}) + 3(\text{H, Cl, Aq}) + \frac{1}{2}(\text{As}_2, \text{O}_3, \text{Aq}) = 17583^\circ\text{c}$,
für die Bildungswärme des Arsenchlorürs

$$(\text{As, Cl}_3) = 71307^\circ\text{c}.$$

Dieser Werth stimmt mit dem aus der direkten Messung oben gefundenen 71463° bis auf 156° oder etwa 2 pro Mille überein, und ich setze demnach die Bildungswärme des Arsenchlorürs gleich 71390°.

Die Uebereinstimmung der beiden Werthe bestätigt aber gleichzeitig die Genauigkeit der benutzten Bildungswärme der arsenigen Säure. Dieselbe war (vgl. diese Berichte VII, 1002 ff.) aus der Wärmetönung bei der Oxydation einerseits von Arsen durch Bromwasser, andererseits von arseniger Säure durch eine verdünnte Lösung von Jodsäure gemessen; die also gefundene Bildungswärme der arsenigen Säure stützt sich demnach auf diejenige der Bromwasserstoffsäure und der Jodsäure in wässriger Lösung. Die Genauigkeit des letzten Werthes ist nach der benutzten doppelten Methode zweifellos (vgl. Journ. für

prakt. Chemie [2] 11, 147 ff.), dagegen hat Berthelot für die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäure in wässriger Lösung einen um 1060° höheren Werth, als der von mir bestimmte, gefunden. Wäre nun dieser Werth richtig, so würde die Bildungswärme des Arsenchlorürs, aus der Wärme bei der Zersetzung desselben durch Wasser berechnet, um 5300° geringer ausfallen, d. h. gleich 66007° ; die direkte Messung dieser Grösse giebt aber 71463° , ebenso wie sich, mit Zugrundelegung meiner Messung der Bildungswärme des Bromwasserstoffs, 71307° aus der Zersetzung des Arsenchlorürs ableitet. Man darf demnach den Schluss ziehen, dass die von Berthelot bestimmte Bildungsweise des Bromwasserstoffs um 1060° zu hoch ist.

Für die Chlorverbindung des Phosphors und Arsens gelten demnach folgende Werthe:

Reaktion	Wärmetönung	Erklärungen
$(P, Cl_3) \dots \dots$	75300°	} Direkte Bildung aus regulärem Phosphor
$(P, Cl_5) \dots \dots$	104990°	
$(PCl_3, Cl_2) \dots$	29690°	Bildung von PCl_5 aus PCl_3 und Cl_2
$(PCl_3 : Aq) \dots$	65140°	} Lösungswärme
$(PCl_5 : Aq) \dots$	123440°	
$(As, Cl_3) \dots \dots$	71390°	Direkte Bildung aus metallischem Arsen
$(AsCl_3 : Aq) \dots$	17580°	Lösungswärme.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, December 1882.

11. Julius Thomsen: Bildungswärme der Chloride und Oxyde des Antimons und des Wismuths.

(Eingegangen am 2. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Antimonchlorür, $SbCl_3$.

Metallisches Antimon verbindet sich direkt mit Chlor und bildet, je nach der Menge des Chlors, Chlorür oder Chlorid. Da die ersten 3 Chloratome mit weit grösserer Energieentbindung, als die 2 letzten aufgenommen werden, muss die Bildung des Pentachlorids verhindert werden, wenn eine genaue Messung der Bildungswärme des Trichlorids beabsichtigt wird. Da aber das Pentachlorid leicht unter starker Wärmeentbindung von metallischem Antimon in Chlorür übergeführt wird, ist eine Bildung desselben leicht zu umgehen. Aus 4 Versuchen, in welchen $8,327$ g Chlor durch metallisches Antimon