

vom Schmelzpunkt 232°, die aus Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff in feinen, farblosen Nadeln, aus Alkohol in warzigen Aggregaten krystallisirt und in Lösung noch eine geringe, blaue Fluorescenz zeigt. Die Analyse weist auf ein Hexahydrür hin:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2$
C	78.71	78.95 pCt.
H	6.93	7.02 »

Die hier bemerkbare Abweichung von der sonstigen Regel, dass wasserstoffreichere Verbindungen einen niedrigeren Schmelzpunkt zu zeigen pflegen wie die entsprechenden wasserstoffärmeren, könnte vielleicht in der Annahme eine Erklärung finden, dass in dieser Verbindung die hinzugetretenen Wasserstoffatome andere Stellen besetzen, als in den vorhergehenden.

Die folgenden Krystallfraktionen zeigten Schmelzpunkte, die zwischen 150 und 200° schwankten, und schienen noch ebenfalls die Tetrahydroverbindung zu enthalten.

Diese Versuche, deren Ergebnisse ich trotz ihrer geringen Vollständigkeit zu veröffentlichen mich veranlasst sehe, wurden der Hauptsache nach im organischen Laboratorium der hiesigen technischen Hochschule ausgeführt.

Berlin, im October 1883.

468. Julius Thomsen: Lösungswärme und Hydratwärme der alkalischen Erden und der Alkalien.

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als eine Ergänzung zu meinen schon bekannten Untersuchungen über die Bildungswärme der alkalischen Erden und der Alkalien habe ich die Lösungswärme dieser Körper gemessen. Eine solche Messung war wohl schon vorher von Berthelot durchgeführt (Ann. chim. phys. [5] 4, pag. 513, 531), aber aus der etwas mangelhaften Beschreibung der Versuche scheint hervorzugehen, dass besonders in der Untersuchung über die alkalischen Erden die Gegenwart von Kohlensäure in den benutzten Präparaten nicht hinlänglich berücksichtigt worden ist. Die Gegenwart von selbst einer geringen Menge Kohlensäure übt aber, wenn dieselbe nicht genau berücksichtigt wird, einen beträchtlichen Einfluss auf das Resultat, da dasselbe auf indirektem Wege gewonnen wird. Um z. B. die Lösungswärme des

wasserfreien Baryumoxyds zu bestimmen, wird die Wärmetönung beim Lösen desselben in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gemessen und mit der Neutralisationswärme des Baryts in wässriger Lösung verglichen; der Unterschied der beiden Werthe giebt alsdann die Lösungswärme des Baryumoxyds, wenn das benutzte Oxyd rein, d. h. frei von Kohlensäure und Wasser gewesen ist. Hr. Berthelot titrirt die entstandene Lösung und schliesst aus dem Resultat auf die Reinheit des benutzten Körpers; aber in dieser Weise wird die Bestimmung des Gehalts an Kohlensäure nur eine höchst ungenaue. Die unvermeidliche Gegenwart von Kohlensäure übt aber einen sehr beträchtlichen Einfluss auf die Lösungswärme aus. Denn während ein Molekül Baryumoxyd beim Lösen in Chlorwasserstoffsäure von der Concentration $\text{HCl} + 100\text{H}_2\text{O}$ eine Wärmeentwicklung von 62410° zeigt, wird ein Molekül Baryumcarbonat nur 6080° entwickeln, wenn es in derselben Säure gelöst wird; der Unterschied beträgt 56334° , und folglich wird eine Gegenwart von nur einem Procent Kohlensäure im gelösten Baryt eine um etwa 5600° geringere Lösungswärme geben; noch grösser wird der Einfluss werden, wenn die entbundene Kohlensäure nicht vom Lösungsmittel zurückgehalten wird. Eine genaue Berücksichtigung des Gehalts an Kohlensäure ist deshalb durchaus nothwendig.

In meinen Versuchen wurde die Kohlensäure direkt bestimmt; sie wurde in üblicher Weise aus dem zu untersuchenden Körper durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure und anhaltendes Sieden der Flüssigkeit ausgetrieben, von Kalihydrat absorbirt und dem Gewichte nach bestimmt. Wie gross der Einfluss der Kohlensäure auf die zu berechnende Lösungswärme ist, geht daraus hervor, dass meine Untersuchung für die Lösungswärme von 1 Molekül reines Baryumoxyd 34520° giebt, während Hr. Berthelot ohne Berücksichtigung der Kohlensäure nur 27880° findet, d. h. einen um 6640° geringeren Werth; der Unterschied entspricht einem Gehalt von etwa einem Procent Kohlensäure in dem von Hrn. Berthelot untersuchten Baryumoxyd.

Das Detail meiner Versuche befindet sich im bald erscheinenden dritten Bande meiner »Thermochemischen Untersuchungen«, S. 253 ff.; hier werde ich nur die erreichten Resultate mittheilen, und zur Vergleichung stelle ich die von Hrn. Berthelot gefundenen daneben:

Lösungswärme der Anhydride und der Hydrate.

Reaktion	Thomsen	Berthelot
(BaO, Aq)	34520°	27880°
(SrO, Aq)	29340°	26800°
(CaO, Aq)	18330°	18100°
(BaO ₂ H ₂ , Aq)	12260°	10260°
(SrO ₂ H ₂ , Aq)	11640°	9600°
(CaO ₂ H ₂ , Aq)	2790°	3000°
(KOH, Aq)	13290°	12460°
(NaOH, Aq)	9940°	9780°
(BaO ₂ H ₂ · 8H ₂ O, Aq)	— 15210°	—
(SrO ₂ H ₂ · 8H ₂ O, Aq)	— 14640°	—

Wärmetönung der Hydratbildung.

Reaktion	Thomsen	Berthelot
(BaO, H ₂ O)	22260°	17620°
(SrO, H ₂ O)	17700°	17200°
(CaO, H ₂ O)	15540°	15100°
(BaO ₂ H ₂ , 8H ₂ O)	27470°	—
(SrO ₂ H ₂ , 8H ₂ O)	26280°	—

Man sieht, dass die beiden Untersuchungen fast dieselben Werthe für Kalk und Kalkhydrat gegeben haben, selbstverständlich, weil Kalk leicht rein darstellbar ist. Auch die Alkalien zeigen nur geringe Unterschiede, denn für diese wird die Lösungswärme direkt gemessen, so dass ein Gehalt an Kohlensäure oder Wasser nur einen geringeren Einfluss ausübt. Dagegen treten die Abweichungen stark hervor in den Untersuchungen mit Strontian und Baryt.

Für das krystallisirte wasserhaltige Barythydrat und Strontianhydrat giebt Hr. Berthelot die Formel BaO₂H₂ + 9H₂O und SrO₂H₂ + 9H₂O; meine Untersuchungen führen zweifellos zur Formel BaO₂H₂ + 8H₂O und SrO₂H₂ + 8H₂O und die von Hrn. Berthelot gefundene Lösungswärme — 14200° und — 15000° ist also nicht mit der von mir bestimmten direkt vergleichbar.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, October 1883.