

Reaktion	Verbrennungswärme	Reaktion	Bildungswärme
(C S <sub>2</sub> : O <sub>6</sub> ) . . . . .	265130°	(C, S <sub>2</sub> ) . . . . .	— 26010°
(C OS: O <sub>3</sub> ) . . . . .	131010°	(C, O, S) . . . . .	+ 37030°
—	—	(CO, S) . . . . .	+ 8030°

Für flüssiges Kohlenstoffsulfid wird die Verbrennungswärme um 6400° geringer und die Bildungswärme um 6400° grösser sein als für den Körper im gasförmigen Zustande. Bemerkenswerth ist es, dass die Verbrennungswärme des Carbonylsulfid sehr nahe die Hälfte derjenigen des Kohlenstoffsulfids ist und dass deshalb auch die Bildungswärme desselben sehr nahe den mittleren Werth zwischen derjenigen der Kohlensäure und des Kohlenstoffsulfids erhält.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, October 1883.

#### 471. Julius Thomsen: Bildungswärme der Oxychloride des Kohlenstoffs, des Phosphors und des Schwefels.

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

Carbonylchlorid, COCl<sub>2</sub>. Die Bildungswärme des Carbonylchlorid wurde auf zweierlei Weise gemessen, erstens durch die Wärmetönung bei der Verbrennung desselben in Sauerstoff und Wasserstoff (vergl. Thermochem. Untersuch. Bd. II, S. 362), zweitens durch die Wärmetönung der Zersetzung des Körpers mit Kalihydrat in wässriger Lösung. Die beiden Untersuchungen führten zu folgenden Resultaten:

$$(C, O, Cl_2 = \begin{cases} 54650^\circ \text{ Verbrennung} \\ 55620^\circ \text{ Zersetzung durch Kalilösung.} \end{cases}$$

Bei der Schwierigkeit dieser Untersuchung war keine grössere Uebereinstimmung zu erwarten; der Mittelwerth ist 55140°. Wird die Bildungswärme des Kohlenoxyds oder 29000° von diesem Werthe abgezogen, so findet man

$$(CO, Cl_2) = 26140^\circ,$$

d. h. das Kohlenoxyd und Chlor verbinden sich unter einer Wärmeentwicklung von 26140° (für diese Reaktion fand Hr. Berthelot nur 18800°). Aus diesen Werthen berechnet man leicht, dass die Wärmetönung der Zersetzung des Carbonylchlorids durch Wasser

$$(COCl_2, Aq) = 57970^\circ$$

beträgt, wenn die Produkte Kohlensäure und Chlorwasserstoff als wässrige Lösungen resultiren.

Phosphoroxychlorid,  $\text{POCl}_3$ . Die Bildungswärme desselben folgt aus der Wärmetönung der Zersetzung des Körpers durch Lösen in Wasser; für letztere fand ich

$$(\text{POCl}_3, \text{Aq}) = 72190^\circ;$$

durch die Zersetzung entsteht eine wässrige Lösung von Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure, und in bekannter Weise findet man aus der beobachteten Zersetzungswärme die Bildungswärme des Phosphoroxychlorids

$$(\text{P}, \text{O}, \text{Cl}_3) = 145960^\circ.$$

Da ferner die Bildungswärme des Phosphorchlorürs  $75300^\circ$  ausmacht, so findet man für die Bildung von Phosphoroxychlorid aus Phosphorchlorür und Sauerstoff

$$(\text{PCl}_3, \text{O}) = 70660^\circ;$$

die Oxydation des Phosphorchlorürs geschieht also unter sehr starker Wärmeentwicklung, während die Chlorirung desselben eine weit geringere Wärmeentwicklung zur Folge hat, nämlich:

$$(\text{PCl}_3, \text{Cl}_2) = 29690^\circ.$$

Die Wärmetönung bei der Bildung des Oxychlorids aus dem Pentachlorid durch 1 Molekül Wasser wird aus der folgenden Formel berechnet:

$$(\text{PCl}_5 : \text{H}_2\text{O}) \dots = -(\text{P}, \text{Cl}_5) - (\text{H}_2, \text{O}) + (\text{P}, \text{Cl}_3, \text{O}) + 2(\text{H}, \text{Cl})$$

$$16620^\circ \dots \dots = -104990^\circ - 68360^\circ + 145960^\circ + 44000^\circ,$$

sie beträgt also  $16610^\circ$ , wenn die Produkte flüssiges Oxychlorid und gasförmiger Chlorwasserstoff sind.

In gleicher Weise findet man für die Reaktion von 3 Molekülen Wasser auf 1 Molekül Phosphoroxychlorid, wenn Chlorwasserstoffgas und flüssiges Phosphorsäurehydrat entstehen:

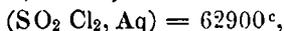
$$(\text{POCl}_3 : 3\text{H}_2\text{O}) = -(\text{P}, \text{O}, \text{Cl}_3) - 3(\text{H}_2, \text{O}) + (\text{P}, \text{O}_4, \text{H}_3) + 3(\text{H}, \text{Cl})$$

$$15040^\circ \dots \dots = -145960^\circ - 205080^\circ + 300080^\circ + 66000^\circ;$$

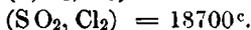
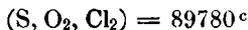
die Wärmetönung beträgt demnach  $15040^\circ$ ; wenn dagegen krystallisiertes Phosphorsäurehydrat sich bildet, wird die Wärmetönung um  $2520^\circ$  grösser.

Sulfurylchlorid,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Auch für diesen Körper wird die Bildungswärme aus der Wärmetönung berechnet, welche die Zersetzung desselben durch Wasser begleitet. Das Sulfurylchlorid wird aber nur sehr langsam vom Wasser zersetzt, selbst bei heftigem Umrühren der Flüssigkeit erreicht die Temperatur im Laufe einer halben Stunde kein Maximum. Etwas schneller ist die Zersetzung, wenn anstatt Wasser eine Natronlösung benutzt wird, und hat Hr. Ogier diese Methode benutzt (Compt. rend. 94, 79 ff.). Da aber die Reaktionswärme bei der Zersetzung des Sulfurylchlorids durch Wasser schon beträchtlich ist, und da dieselbe etwa verdoppelt wird, wenn eine Natronlösung anstatt Wasser reagiert, so habe ich dieselbe nicht benutzt. Dagegen geht die Zersetzung durch Wasser schnell von statten, wenn dem Wasser etwas fein gepulvertes Jod zugesetzt wird. Durch dasselbe wird nämlich

die sphäroidale Form des Sulfurylchlorid aufgehoben; es findet eine innigere Berührung mit dem Wasser statt, und binnen etwa 5 Minuten ist die Reaction alsdann beendet. In dieser Weise fand ich (Thermochem. Untersuch. Bd. II, S. 311)



und aus diesem Werthe findet man dann für die Bildungswärme des Sulfurylchlorids



Hr. Ogier ist zu demselben Resultate gelangt, benutzt aber bei der Berechnung für die einzelnen Reactionen etwas abweichende Werthe.

Die Untersuchung hat also für die untersuchten drei Oxychloride folgende Werthe ergeben:

Reaction	Wärme- tönung	Reaction	Wärme- tönung	Reaction	Wärme- tönung
(C, O, Cl <sub>2</sub> ) . .	55140°	(CO, Cl <sub>2</sub> ) . . .	26140°	(COCl <sub>2</sub> , Aq).	57970°
(P, O, Cl <sub>3</sub> ) . .	145960°	(P Cl <sub>3</sub> , O) . . .	70660°	(POCl <sub>3</sub> , Aq).	72190°
(S, O <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> ) . .	89780°	(SO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> ) . .	18700°	(SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Aq)	62900°

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, October 1883.

#### 472. Edv. Hjelt: Ueber die Identität der Isopropylbernsteinsäure mit Pimelinsäure aus Camphersäure.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit Versuchen zur synthetischen Darstellung der Terebinsäure beschäftigt, habe ich auch die Isopropylbernsteinsäure dargestellt, um ihr Verhalten bei der Oxydation zu untersuchen. Es könnte hierbei Terebinsäure entstehen, wenn die jetzt angenommene Constitution dieser Säure die richtige ist. Es gelang mir indessen nicht, Terebinsäure auf diese Art darzustellen. Mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung behandelt, wurde ein Theil der Säure vollständig verbrannt, ein anderer Theil blieb unangegriffen. Eine andere Säure als die ursprüngliche war in der Lösung nicht zu finden. Mit concentrirter Salpetersäure (4 : 1) längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, wurde die Säure nicht verändert.

Die vorrätige Quantität an Isopropylbernsteinsäure habe ich angewandt, um ihre Eigenschaften mit denen der Pimelinsäure aus Camphersäure zu vergleichen, und dabei gefunden, dass die beiden Säuren identisch sind. Ueber die Isopropylbernsteinsäure haben früher