

Ich füge hier noch eine Beobachtung an, die für das Verständniss der Aluminiumchloridreactionen einiges Interesse haben möchte. Als einmal zu dem Chlorschwefelkohlenstoff zunächst Aluminiumchlorid zugesetzt wurde (wobei unter Erwärmung eine salbenartige Masse entstand) und dann erst Dimethylanilin, trat bei nachherigem Erwärmen mit Wasser Chlorkohlenstoff, CCl_4 , auf, von dem mehrere Cubikcentimeter abdestillirt wurden; derselbe zeigte sogleich constanten Siedepunkt. Ich hebe hervor, dass schon vor dem Zusatz des Wassers eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt worden war, ohne dass Chlorkohlenstoff aufgetreten wäre; er muss also erst durch Einwirkung des Wassers aus einer Aluminiumverbindung abgeschieden worden sein.

Marburg. Universitätslaboratorium.

88. D. Mendelejeff: Ueber die Wärmetönung als Kennzeichen der Association der Schwefelsäure und des Wassers.

[Uebersetzt von L. Jawein.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Bei seinen Bestimmungen der Wärmetönung bei der Bildung von wässrigen Lösungen der Schwefelsäure verwandte Thomsen¹⁾ in der zweiten Gruppe seiner schönen Untersuchungen die doppelte Menge des schon in Lösung befindlichen Wassers. Bezeichnet man die Zusammensetzung der entstehenden Lösung durch H_2SO_4 m H_2O , durch R die entsprechende Wärmetönung bei der Verdoppelung der Wassermenge, so erhält man die folgende Reihe:

m =	1	3	5	7	9	19	39
R ₁ =	6379	4738	3690	3120	2690	1304	389 Cal.
m =	59	79	99	119	199	399	799
R ₁ =	236	193	174	202	207	248	328 Cal. ²⁾

¹⁾ Diese Berichte III und Thermoch. Unters. III, 46.

²⁾ Berechnet man R nach der Formel von Thomsen $R = \frac{17860 m}{m + 1.7983}$ (indem man die Differenz $R_0 - R_2$ nimmt, in welcher für R_0 in dieser Formel m und für R_2 $\frac{m-1}{2}$ eingestellt werden muss), so erhält man bis zu m = 19

In dieser Reihe ist das Minimum augenscheinlich dasjenige, welches ungefähr der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ entspricht, von welcher man als von einem besonderen Punkt der Schwefelsäurelösungen einen Begriff bei der Durchsicht der Daten über die specifischen Gewichte der Schwefelsäurelösungen erhält¹⁾.

Die thermochemischen Daten von Thomsen enthalten ausserdem Angaben, die einen Aufschluss geben können über die Correlation der Wärmetönung mit der Contraction, welche bekanntlich das Trihydrat als besonderen Punkt auszeichnet (l. c.). Zu diesem Zwecke muss man aus den experimentalen Daten von Thomsen die Wärmemenge auffinden, die der Bildung eines constanten Volumens der Lösung entspricht. Wenn man die Grösse R, die nach Thomsen's Bestimmungen der Bildung von $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (oder einer constanten Masse des Monohydrats) entspricht, durch das Gewicht ($M = 98 + m \cdot 18$) der entstehenden Lösung dividirt, so erhält man die Anzahl der Calorien, die einem Gewichtstheil der Lösung entsprechen. Wenn man aber $\frac{R \cdot 100}{M}$ mit dem specifischen Gewicht multiplicirt, so erhält man die Anzahl der Calorien, die bei der Bildung von 100 Volumina der Lösung frei wird. Diese Zahl wird durch Q bezeichnet. Dieselbe bietet ein um so grösseres Interesse, weil viele Forscher, namentlich Langberg, schon längst eine Abhängigkeit der Lösungswärme von der Contraction bemerkt hatten und dabei erwarteten, dass diese sich gegenseitig bestimmen lassen werden. Auch Thomsen untersuchte, beim Erforschen der Lösungswärme, von denselben Grundlagen aus die Veränderungen des specifischen Gewichtes der Schwefelsäurelösungen. Soviel mir aber bekannt, ist dieser Gegenstand bis jetzt nicht genügend aufgeklärt²⁾. Die ausgezeichneten Beobachtungen von Thomsen über die Lösungswärme der Schwefelsäure in Verbindung mit den Daten über die specifischen Gewichte der Schwefelsäurelösungen gewähren jetzt die Möglichkeit einer genauen Beurtheilung dieses Gegenstandes.

Zahlen, die den Versuchen nahe kommen, weiter aber sind die Unterschiede bedeutend. So z. B. ist für $m = 59$ nach der Formel $R_1 = 515$, und dem Versuche nach = 236; für $m = 99$ nach der Formel $R_1 = 314$, dem Versuche nach 174; für $m = 799$ nach der Formel $R_1 = 40$ und dem Versuche nach 328.

¹⁾ Diese Berichte XIX, vorhergehende Lieferung in meiner Abhandlung über die Schwefelsäurelösungen.

²⁾ Mit dem Verhalten der Lösungswärme zu den Veränderungen des specifischen Gewichtes der Lösungen von Alkohol, Salpeter-, Essig- und Salzsäure, ebenso wie mit der von Alkalien und Salzen, gedenke ich mich später zu beschäftigen, wenn ich die Resultate der Untersuchungen der specifischen Gewichte ihrer Lösungen darlegen werde.

Die beigelegte Tabelle zeigt: 1) m = die Anzahl der Moleküle Wasser, das zum Monohydrat zur Bildung der Lösung $H_2SO_4 + m H_2O$ zugefügt wird; 2) M = das dieser Formel entsprechende Gewicht; 3) p = den Procentgehalt an H_2SO_4 ; 4) R nach den Bestimmungen von Thomsen — die Anzahl der Calorien, die M entstandenen Gewichtstheilen der Lösung entspricht; 5) $\frac{R}{M}$ = die Anzahl der Calorien auf 1 Gewichtstheil der Lösung; 6) Q = die Anzahl der Calorien auf 100 Volume der Lösung; 7) s = das specifische Gewicht im leeren Raume bei 18° im Verhältniss zu Wasser bei 4° ; 8) V = das specifische Volumen = $\frac{M}{\delta}$; 9) r = die Contraction auf M Gewichtstheile; 10) $r \frac{100}{M}$ = die Contraction auf 100 Gewichtstheile der Lösung; 11) C = die Contraction auf 100 Volumina der Lösung; 12) c = die Wärmecapacität der Lösung bei $16-20^\circ$ nach den Daten von Marignac (1870) — und 13) T = die Zunahme der Temperatur bei der Bildung der Lösung aus H_2SO_4 und $m H_2O$.

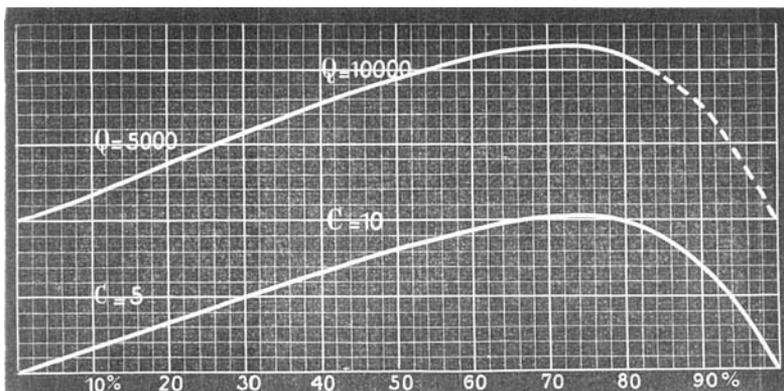
Auf dem beiliegenden Diagramm sind zwei Curven entworfen, welche die Werthe von Q und C durch die Ordinaten angeben, indem auf den Abscissen die Procentgehalte an Schwefelsäure aufgetragen sind.

(Hierauf folgen die Tabelle und das Diagramm S. 403 u. 404.)

Die Tabelle und das Diagramm zeigen, dass die Wärmemenge sich mit der Zusammensetzung der Lösung ändert, ebenso wie die Contraction C . Wenn die Contraction C von $70-80$ pCt. sich nur wenig ändert, aber in der Nähe des Trihydrates H_6SO_6 (= 73.14 pCt.) dem Anscheine nach am grössten wird, ist auch in der Wärmemenge, die 100 Volumen der Lösung entspricht, von $70-80$ pCt. nur eine geringe Veränderung zu bemerken, während der grösste Werth sich in der Nähe des Trihydrates befindet. Hierdurch offenbart sich der innige Zusammenhang zwischen der Wärmetönung und der Contraction. Eine genaue Proportionalität ist aber zwischen den Grössen Q und C nicht vorhanden. Bei m von 400 bis 50 ist der Wert von Q nur $700-900$ mal grösser als C , bei m von 5 bis 1 dagegen ungefähr 1200 mal. Die continuirliche Veränderung der Grösse $\frac{Q}{C}$ zeigt, dass dieselbe nicht durch Versuchsfehler bedingt wird, sondern vom Wesen der Sache abhängt.

In der letzten Kolumne der Tabelle ist die Zunahme der Temperatur T gegeben, deren Berechnung ich mit Hülfe der Angaben von Thomsen für die Lösungswärmen und derjenigen von Marignac für die specifischen Wärmen ausführte. Da aus diesen letzteren Bestimmungen vollständige Angaben nur für die specifischen Wärmen, die

m	M	P pCl.	R	$\frac{R}{M}$	Q	s	V	r	$\frac{r \cdot 100}{M}$	C	c	$T = \frac{R}{cM}$ Grad
H ₂ O	18	0	—	0	0	0.9986	18.02	—	0	0	1.000	0
400	7298	1.34	17314	2.37	239	1.0083	7238	25.1	0.34	0.35	0.988	2.4
200	3698	2.65	17066	4.61	469	1.0166	3638	20.5	0.55	0.56	0.975	4.7
100	1898	5.16	18559	8.88	918	1.0331	1837	18.6	0.98	1.01	0.954	9.3
49	980	10.00	16684	17.02	1816	1.0665	918.9	17.7	1.81	1.93	0.914	18.6
31	656	14.94	16502	25.16	2772	1.1020	595.28	16.79	2.56	2.82	0.876	28.7
19	440	22.27	16256	36.95	4276	1.1572	380.23	15.66	3.57	4.15	0.821	45.0
15	368	26.63	15867	43.12	5138	1.1916	308.83	14.96	4.07	4.85	0.792	54.4
9	260	37.69	14952	57.51	7387	1.2845	294.41	13.24	5.09	6.54	0.701	82.1
7	224	43.75	14257	63.65	8522	1.3389	167.26	12.34	5.51	7.37	0.646	98.5
5	188	52.13	13108	69.73	9879	1.4169	132.69	10.86	5.78	8.19	0.576	121
3	152	64.48	11137	73.27	11334	1.5469	98.262	9.245	6.09	9.41	0.500	146
2	138	73.14	9418	70.28	11594	1.6481	81.306	8.177	6.10	10.06	0.470	149
1	116	84.48	6379	54.99	9757	1.7742	65.383	6.076	5.24	9.29	0.432	127
H ₂ SO ₄	98	100	—	0	0	1.8340	53.435	—	0	0	0.331	0



sich auf Temperaturen von $16 - 20^{\circ}$ beziehen, entnommen werden konnten¹⁾, während aus den Daten von Pfaundler und Marignac bekannt ist, dass mit der Zunahme der Temperatur die spezifische Wärme der Schwefelsäure-Lösungen grösser wird, so sind die Werthe von T grösser als in der Wirklichkeit. Pfaundler, der nach seinen Bestimmungen (1875) eine solche Correctur anbrachte, fand für $m = 2$ eine Erhöhung der Temperatur $T = 152^{\circ}$; wenn man aber nach den Daten von Marignac urtheilt, so musste man eine viel geringere Temperatur erhalten, etwa gegen 140° , da z. B. bei $m = 5$ für $15 - 19^{\circ}$ $c = 0.5764$ und für $20 - 56^{\circ}$ schon $= 0.5833$ ist. Ausserdem nahm Marignac die spezifische Wärme des Wassers bei $16 - 20^{\circ} = 1$ an, während es jetzt bekannt ist, dass dieselbe bei diesen Temperaturen grösser als Eins ist. Wenn man in Uebereinstimmung mit Oettingen²⁾ die Daten von Henrichsen zu Grunde legt, so muss man die spezifische Wärme des Wassers bei $16 - 20^{\circ}$ zu 1.0146 annehmen (bei 0° $c = 1$). Da die spezifische Wärme der Schwefelsäure-Lösungen von 18° bis $18 + T^{\circ}$ grösser sein wird, als für c angegeben ist, so wird in der Wirklichkeit die Erhöhung der Temperatur T geringer sein, als die in der Tabelle angegebene. Der Verlauf der Curve der Temperaturen wird jedoch annähernd derselbe bleiben. Aus dem ist zu ersehen, dass beim Lösen von 1 Molekül Schwefelsäure in Molekülen Wasser die höchste Temperatur bei der Entstehung von Lösungen erreicht wird, die ihrer Zusammensetzung nach demselben Trihydrate ($m = 2$) nahe kommen, dem das Maximum von Q und C entspricht.

Folglich entsprechen der diesem Trihydrate H_6SO_6 sich nähernden Zusammensetzung: das Maximum von $\frac{ds}{dp}$, das Maximum der Con-

¹⁾ Archives dess., Genève 1870 Novembre.

²⁾ Mémoires de l'Acad. Imp. de st. Pétersb. 1835, T. 32, No. 17, p. 41.

traction C auf 100 Volume der Lösung bei Temperaturen von 0—100°, das Maximum der Wärmemenge Q auf 100 Volume der Lösung und das Maximum der Erhöhung der Temperatur T, die beim Vermischen von H_2SO_4 und H_2O erreicht wird¹⁾.

Es bleibt natürlich noch die Frage übrig, ob diese Maxima dem Verhältniss von H_2SO_4 zu $2\text{H}_2\text{O}$ genau entsprechen, oder sich ihm nur nähern. Da aber die Veränderung der Eigenschaften in der Nähe des Maximums sehr langsam vor sich geht, so ist es wohl nicht so bald zu erwarten, dass man experimentelle Data erhalten wird, die zur genauen Entscheidung der gestellten Frage genügen würden. Für das Wesen der Sache, d. h. in Betreff der Frage über die Constitution der Lösungen, hat übrigens diese Entscheidung keine grosse Bedeutung, weil es für's Erste viel wichtiger ist, sich zu vergewissern, dass viele Eigenschaften der Lösungen untereinander im Zusammenhange stehen, dass die Association der Moleküle in den Lösungen sich nicht als Fall eines beweglichen Gleichgewichts darstellt, deren graduelle Veränderungen bei verschiedenen Concentrationen sich in allen Eigenschaften der Lösung äussern, wie ich es in meiner vorigen Abhandlung zu zeigen bemüht war. In diesem Sinne hat die Ausscheidung eines bestimmten Hydrates im krystallinischen Zustande nur eine untergeordnete Bedeutung, und bei der Annahme eines »besonderen Punktes« in den Eigenschaften der Lösungen, wenn auf $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kommen, hat man durchaus kein Recht zu behaupten, dass in allen Schwefelsäurelösungen nur das bestimmte Hydrat H_6SO_6 zugegen sei. Alles was man sagen kann und muss, läuft darauf hinaus, dass bei der Association der Moleküle von H_2SO_4 und H_2O in der Nähe des Verhältnisses H_2SO_4 zu $2\text{H}_2\text{O}$ eine Aenderung der Eigenschaften zu messen ist, die darauf hinweist, dass bei der Verdünnung des Hydrates H_6SO_6 mit Wasser und Schwefelsäure verschiedene Richtungen in der Vertheilung der sich zu der Lösung associirenden Molekülen auftreten.

St. Petersburg, im Februar 1886.

¹⁾ Bourgoïn (Frémy, Encyclop. chim. T. II p. 193) giebt die Bildung des Trihydrates bei der Elektrolyse zu. Daher will ich auch erwähnen, dass dieser Zusammensetzung auch der Gyps $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht.