Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XIX. Ueber Blei und Thallium.

A. Blei.

1. Das Blei gehört zwar zu den wasserzersetzenden Metallen, denn es zersetzt das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff, wenn es im feingepulverten Zustande mit nicht zu stark verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure erwärmt wird; da die Reaction aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, kann man sie nicht für thermochemische Messungen benutzen.

Zur Bestimmung der Affinität des Bleies zum Sauerstoff habe ich deshalb die Zersetzung des in Wasser gelösten Bleiacetats mittelst Zink benutzt. Diese Reaction verläuft sehr regelmässig und ohne Nebenreactionen, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Lösung des Bleiacetats eine geringe Menge freier Essigsäure enthält. Die von mir benutzte Lösung hatte die Concentration $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 400\text{H}_2\text{O}$. Für jeden Versuch wurden 1700 Grm. der Lösung benutzt; da ihre specifische Wärme 0,963 beträgt, so entspricht dieses Gewicht 1637,1 Grm. Wasser. Der Wasserwerth des Gefässes und des für die Reduction benutzten Zinkes betrug 69,8 Grm., und die ganze erwärmende Masse entspricht demnach 1706,9 Grm. Wasser. Das Gewicht des gelösten Zinkes ist in den Tafeln mit n bezeichnet, es betrug 6,75 und 6,84 Grm. Die übrigen Bezeichnungen sind die üblichen, und die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$R = 1706,9 (t_b - t_a) \frac{65}{n},$$

in der 65 das Atomgewicht des Zinks ist und R die Wärmetönung für 1 Atom gelöstes Zink oder präcipitirtes Blei.

86 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen: Blei.

($\text{PbC}^4\text{H}^6\text{O}^4\text{Aq}$, Zn)

No.	T	t_a	t_b	n	R
725	18,1	17,080	19,165	6,75 Grm.	35095°
726	19,0	17,615	19,760	6,84 „	34800

Das Mittel der beiden Versuche ist 34950° und bezeichnet die Differenz der Bildungswärme des Zink- und des Bleiacetats. Da nun nach meinen Untersuchungen

$$(\text{Zn}, \text{O}, \text{H}^2\text{O}) = 82680^\circ \text{ Versuch No. 708 ff.}$$

$$(\text{ZnO}^2\text{H}^2, 2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}) = 18030 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad 433 \quad \text{„}$$

so wird die Bildungswärme des Zinkacetats aus Metall, Sauerstoff und Säure

$$(\text{Zn}, \text{O}, 2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}) = 100710^\circ,$$

und diejenige des Bleiacetats um 34950° geringer oder

$$(\text{Pb}, \text{O}, 2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}) = 65760^\circ.$$

Da nun ferner die Neutralisationswärme dieses Salzes

$$(\text{PbO}, 2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}) = 15460^\circ \text{ Versuch No. 467}$$

ist, so wird die Bildungswärme des wasserfreien Bleioxyds die Differenz der beiden letzten Zahlen oder

$$(\text{Pb}, \text{O}) = 50300^\circ,$$

denn der Neutralisationsversuch No. 467 ist mit wasserfreiem Bleioxyd angestellt.

Die Zersetzung des Bleiacetats durch Zink ist schon früher untersucht worden; während ich oben für diese Reaction 34950° fand, gaben die Versuche von Favre 31200° und diejenigen von Andrews 37710°. Es folgt demnach auch, dass die aus diesen Zahlen berechneten älteren Angaben über die Bildungswärme des Bleioxyds andere Werthe gegeben haben; es fand z. B. Favre und Silbermann (Ann. chim. phys. [3] 37, 485) den Werth 55350°, während ich oben 50300° gefunden habe.

2. Da die Neutralisationswärme des Bleioxyds für verschiedene Säuren nach meinen Versuchen bekannt ist, so kann die Bildungswärme verschiedener Blei-

salze berechnet werden; ich werde beispielsweise das Sulphat und das Nitrat besprechen, welche beide wasserfrei sind; die Neutralisationswärme für diese beiden Säuren ist:

$$\begin{aligned}(\text{PbO}, \text{SO}^3\text{Aq}) &= 23500^\circ \text{ Versuch No. 463 ff.} \\ (\text{PbO}, \text{N}^2\text{O}^5\text{Aq}) &= 17770 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 466 \quad \text{,,}\end{aligned}$$

im ersteren Falle trennt sich das entstandene Salz als unlöslich aus der Flüssigkeit. Ferner ist die Lösungswärme des Bleinitrats

$$(\text{PbN}^2\text{O}^6, \text{Aq}) = -7600^\circ,$$

und die Wärmetönung bei der Bildung der verdünnten Schwefelsäure und Salpetersäure nach meinen Untersuchungen

$$\begin{aligned}(\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) &= 71330^\circ \text{ Versuch No. 526 ff.} \\ (\text{N}^2\text{O}^4, \text{O}, \text{Aq}) &= 33800 \text{ Berichte 6, 1536.}\end{aligned}$$

Es lässt sich nun in einfacher Art die Wärmetönung bei der Bildung dieser wasserfreien Salze aus den Radikalen Pb, O², SO² und N²O⁴ berechnen. Es ist nämlich

$$(\text{Pb}, \text{O}^2, \text{SO}^2) = (\text{Pb}, \text{O}) + (\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) + (\text{PbO}, \text{SO}^3\text{Aq})$$

und in gleicher Art

$$(\text{Pb}, \text{O}^2, \text{N}^2\text{O}^4) = (\text{Pb}, \text{O}) + (\text{N}^2\text{O}^4, \text{O}, \text{Aq}) + (\text{PbO}, \text{N}^2\text{O}^5\text{Aq}) - (\text{PbN}^2\text{O}^6, \text{Aq}).$$

Benutzen wir die oben mitgetheilten Werthe dieser Reactionen, dann resultirt

$$\begin{aligned}(\text{Pb}, \text{O}^2, \text{SO}^2) &= 145130^\circ \\ (\text{Pb}, \text{O}^2, \text{N}^2\text{O}^4) &= 109470,\end{aligned}$$

d. h. die Bildungswärme des Bleisulphats und des Bleinitrats aus Metall, Sauerstoff und dem Säureradikal, bezugsweise SO₂ und N₂O₄ dargestellt, alle Körper im gewöhnlichen Zustande gedacht, d. h. die Untersalpetersäure, die schweflige Säure und der Sauerstoff als Gase.

Ebenfalls berechnen sich die Werthe der folgenden oft benutzten Reactionen

$$\begin{aligned}(\text{Pb}, \text{O}, \text{SO}^3\text{Aq}) &= 73800^\circ \\ (\text{Pb}, \text{O}, \text{N}^2\text{O}^5\text{Aq}) &= 68070.\end{aligned}$$

Während die Neutralisationswärme für Bleioxyd und

88 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen: Blei.
 verdünnter Schwefelsäure 23500° beträgt, wird sie für
 Bleioxyd und flüssiges Schwefelsäureanhydrid um die
 Grösse

$$(\text{SO}_3, \text{Aq}) = 39170^\circ$$

grösser, und es wird deshalb

$$(\text{PbO}, \text{SO}_3) = 62670^\circ;$$

es ist dieses eine sehr bedeutende Wärmemenge, fast gleich
 derjenigen, welche der Bildung von 1 Mol. Wasser aus
 seinen Elementen entspricht (68360°), und 3 Mal so gross
 als diejenige, welche bei der Verbindung von 1 Mol. flüs-
 sigen Schwefelsäureanhydrids mit 1 Mol. Wasser entwickelt
 wird; diese Wärmetönung ist nämlich

$$(\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3) = 21320^\circ.$$

3. Die Lösungswärme des Chlorbleies und
 des Brombleies. Obgleich diese beiden Körper ziemlich
 schwer löslich in Wasser sind, lässt sich doch die Lösungs-
 wärme durch den Versuch direct messen. Die Versuche
 wurden nach der Mischungsmethode angestellt; der obere
 Behälter enthielt in jedem Versuche 450 Grm. Wasser,
 der untere Behälter enthielt eine gesättigte Lösung des
 Chlorids oder Bromids mit einem Ueberschuss desselben
 Körpers in der Flüssigkeit suspendirt; die Wassermenge
 betrug ebenfalls 450 Grm. Wird nun der Inhalt des oberen
 Behälters in den unteren entleert, dann sättigen sich die
 hinzugekommenen 450 Grm. Wasser mit dem Bleihaloid,
 das in hinlänglicher Menge zugegen ist, um nicht völlig
 gelöst zu werden. Die Wärmetönung entspricht demnach
 der Bildung einer 450 Grm. Wasser enthaltenden gesät-
 tigten Lösung des Haloidsalzes. Wird alsdann durch
 einen besonderen Versuch die Quantität des gelösten
 Chlor- und Brombleies durch Verdampfung eines bestimm-
 ten Gewichts der Flüssigkeit bestimmt, so lässt sich die
 Wärmetönung pr. Mol. berechnen. Die in jedem Versuche
 stattfindende Wärmetönung ist nach der Formel

$$r = 450(t_c - t_a) + 458(t_c - t_b)$$

zu berechnen.

(PbCl₂, Aq)

No.	T	t _a	t _b	t _c	r
727	17 ^o ,0	17 ^o ,320	16 ^o ,655	16 ^o ,880	— 97,3
738	17,0	17,340	16,940	17,030	— 99,7
729	17,0	17,347	17,080	17,110	— 92,9
730	17,0	17,120	16,900	16,905	— 94,5
731	17,0	17,030	16,945	16,880	— 95,8

— 96,0

(PbBr₂, Aq)

732	18 ^o ,4	18 ^o ,570	18 ^o ,355	18 ^o ,355	— 96,3
733	18,4	18,520	18,328	18,317	— 96,3
734	18,4	18,635	18,350	18,385	— 96,3
735	18,4	18,600	18,426	18,410	— 92,7
736	18,4	18,610	18,450	18,425	— 94,5

— 95,2

Es tritt nach diesen Versuchen in beiden Fällen eine Wärmeabsorption ein und zwar ist sie gleich gross, wenn dieselbe Wassermenge, hier 450 Grm., sich mit Chlorblei und Bromblei sättigt, im ersten Falle — 96, im zweiten — 95°. Bezüglich der für solche Versuche nöthigen genauen Vergleichbarkeit der Thermometerangaben siehe unten beim Thalliumchlorid.

Die Quantität des in 450 Grm. Wasser gelösten Bleihaloids betrug für Chlorblei 3,93 Grm., für Bromblei 3,48 Grm. Da PbCl₂ = 278 und PbBr₂ = 367, so wird die Lösungswärme der beiden Verbindungen pr. Molekül

$$-\frac{278}{3,93} \cdot 96,0 = -6796^{\circ} = (\text{PbCl}_2, \text{Aq})$$

$$-\frac{367}{3,48} \cdot 95,2 = -10040^{\circ} = (\text{PbBr}_2, \text{Aq}).$$

Die Lösungswärme ist demnach in beiden Fällen sehr bedeutend. Berthelot giebt (Compt. rend. 77, 26) für das Chlorblei den Werth — 4000°, während ich — 6796° gefunden habe; der erstgenannte Werth beruht aber sicherlich auf einen Irrthum, wie ich es unten zeigen werde.

4. Die Wärmetönung bei der Bildung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Bleies

90 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen: Blei.

aus ihren Elementen habe ich in folgender Art bestimmt. Es wurde eine Lösung von Bleinitrat, deren Concentration $\text{Pb N}_2\text{O}_6 + 400\text{H}_2\text{O}$ war, mit einer äquivalenten Menge einer Lösung von Chlor-, Brom- und Jodkalium, die ebenfalls für 2 Mol. KCl u. s. w. 400 Mol. Wasser enthielt, niedergeschlagen und die Wärmetönung gemessen. Der Wasserwerth des Calorimeters war 8 Grm.; die Formel zur Berechnung

$$R = 16 (450 (t_c - t_a) + 458 (t_c - t_b)),$$

indem in jedem Versuche $\frac{1}{16}$ Mol. Bleinitrat benutzt wurde.

($\text{Pb N}_2\text{O}_6 \text{ Aq}$, 2 KCl Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
737	18,5	18,390	18,865	18,725	1392 ^c
738	18,5	18 210	18,610	18,535	1488

($\text{Pb N}_2\text{O}_6 \text{ Aq}$, 2 K Br Aq)

739	18,5	18,315	18,640	18,815	4896
740	18,5	18,245	18,415	18,680	5072

($\text{Pb N}_2\text{O}_6 \text{ Aq}$, 2 K J Aq)

741	18,5	18,320	18,275	19,250	13712
742	18,5	18,270	18,080	19,120	13616

Wegen der Löslichkeit des Bleichlorids und -bromids ist eine Berichtigung der erhaltenen Werthe nothwendig. Da ich oben die Lösungswärme dieser beiden Verbindungen bestimmt habe, lässt sich demnach der Werth berechnen, welchen die Wärmetönung erreicht haben würde, wenn die ganze Menge Chlor- und Bromblei niedergeschlagen wäre. Wir haben nämlich sub 3 gefunden, dass die Präcipitation des in 450 Grm. Wasser gelösten Chlor- und Brombleies eine Wärmeentwicklung von 96,0 und 95,2 entsprechen würde. Da die Wassermenge in den Versuchen No. 737—742 900 Grm. beträgt, so würde bei völliger Niederschlagung des Chlor- und Brombleies die Wärmetönung

$$1440^{\circ} + 2.96.16 = 4512^{\circ}$$

$$4984 + 2.95.16 = 8024$$

gewesen sein.

Für das Chlorblei habe ich dieses Resultat durch einen besonderen Versuch controlirt. Es wurden nämlich in den folgenden Versuchen Lösungen von Bleinitrat und Chlorkalium von der doppelten Concentration als oben, oder $\text{Pb N}_2\text{O}_6 + 200\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{KCl} + 200\text{H}_2\text{O}$ vermischt und die Wärmetönung gemessen.

($\text{Pb N}_2\text{O}_6\text{Aq}$, 2KClAq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
743	18 ^o ,2	18 ^o ,435	17 ^o ,755	18 ^o ,500	2960 ^o
744	18,2	18,980	17,725	18,450	2912

In der Berechnungsformel ist hier 8 statt 16 zu setzen. Die Wassermenge beträgt ebenfalls 900 Grm. und entspricht $\frac{1}{8}$ Mol. Bleinitrat. Bei völliger Präcipitation würde die Wärmetönung demnach

$$2936^{\circ} + 2.96.8 = 4472^{\circ}$$

gewesen sein, während wir oben 4512° für die schwächere Lösung fanden. Aber auch ohne Kenntniss der Lösungswärme des Chlorürs konnte aus diesen zwei Versuchsreihen die Wärmetönung der völligen Präcipitation berechnet werden. Bezeichnen wir nämlich diesen Werth mit x , die Lösungswärme eines Mol. Chlorblei mit y , und den Bruchtheil eines Moleküls Chlorblei, welcher in dem letzten Versuch gelöst bleibt, mit a , dann enthielt die resultirende Lösung des ersten Versuchs $2a$ Mol. Chlorblei gelöst. Es wird dann

$$x = 2936^{\circ} + a.y = 1440^{\circ} + 2a.y,$$

woraus dann

$$x = 4432^{\circ},$$

während das Mittel der aus den beiden Versuchsreihen mittelst der bekannten Lösungswärme des Chlorbleies berechneten Werthe 4492° ist. Die Uebereinstimmung dieser nach ganz verschiedenen Methoden gefundenen Werthe

92 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen: Blei.

zeigt, dass sowohl der Mittelwerth 4460° für die Wärmetönung der Zersetzung des Bleinitrats mit Chlorkalium bei völliger Präcipitation als auch die oben gefundene Lösungswärme des Bleichlorids — 6700° der Wahrheit sehr nahe liegen müssen. Die von Berthelot l. c. bestimmte Lösungswärme des Chlorbleies — 4000° nähert sich sehr dem Werthe 4460° , und es ist wahrscheinlich, dass eine Verwechselung dieses Werthes mit der Lösungswärme die ungenaue Zahl veranlasst hat.

Das Jodblei ist sehr schwer löslich in Wasser; die Lösungswärme lässt sich deshalb nicht direct messen und für die Berechnung verwenden. Der oben gefundene Werth 13660° ist demnach als ein Minimum zu betrachten, das nur wenig vom wahren Werthe differirt. Für die drei Processe haben wir alsdann

$$\left. \begin{array}{l} (\text{Pb N}^2\text{O}^6\text{Aq}, 2\text{KClAq}) = 4460^\circ \\ (\text{Pb N}^2\text{O}^6\text{Aq}, 2\text{KBrAq}) = 8020^\circ \\ (\text{Pb N}^2\text{O}^6\text{Aq}, 2\text{KJAq}) = 13660^\circ \end{array} \right\} \text{ vollständige Präcipitation.}$$

In bekannter Art berechnet sich aus diesen Werthen die Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodbleies, z. B. $4460^\circ = (\text{Pb}, \text{Cl}^2) + (\text{K}^2, \text{O}, \text{N}^2\text{O}^5\text{Aq}) - (\text{Pb}, \text{O}, \text{N}^2\text{O}^5\text{Aq}) - 2(\text{K}, \text{Cl}, \text{Aq})$.

Nach den jetzt bekannten Werthen ist die Berechnung unten schematisch durchgeführt.

Reaction.	Q = Cl	Q = Br	Q = J
(Pb N ² O ⁶ Aq, 2 KQAq)	4460°	8020°	13660°
(Pb, O, N ² O ⁵ Aq)	68070	68070	68070
2(K, Q, Aq)	202340	180460	150040
	274870°	256550°	231770°
(K ² , O, N ² O ⁵ Aq)	192100	192100	192100
(Pb, Q ²)	82770°	64450°	39670°

Das Resultat ist

$$\begin{array}{l} (\text{Pb}, \text{Cl}^2) = 82770^\circ \\ (\text{Pb}, \text{Br}^2) = 64450^\circ \\ (\text{Pb}, \text{J}^2) = 39670^\circ \end{array}$$

Die von Favre l. c. angegebenen Werthe 89460, 65600 und 46420° weichen ziemlich stark von den meinen ab; die Ursache ist zum Theil seine um 5000° zu hoch ausgefallene Bestimmung der Oxydationswärme des Bleies.

5. Die Wärmetönung bei der Zersetzung der Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods durch Bleioxyd lässt sich ebenfalls aus den Resultaten der letztesprochenen Versuche berechnen. Es ist z. B.

In dieser berechnen sich für die Wärmetönung der Reaction der gasförmigen Wasserstoffsäuren auf Bleioxyd bei normaler Temperatur

$$(\text{PbO}, 2\text{HCl}) = 56830^\circ$$

$$(\text{PbO}, 2\text{HBr}) = 65630$$

$$(\text{PbO}, 2\text{HJ}) = 69810.$$

Ferner für die Wärmetönung bei der Reaction der im Wasser gelösten Säuren auf Bleioxyd, wenn eine vollständige Präcipitation des Bleihaloids stattfindet,

$$\left. \begin{array}{l} (\text{PbO}, 2\text{HClAq}) = 22190^\circ \\ (\text{PbO}, 2\text{HBrAq}) = 25750 \\ (\text{PbO}, 2\text{HJAq}) = 31390 \end{array} \right\} \text{völlige Präcipitation,}$$

und endlich die Wärmetönung bei derselben Reaction, wenn der Verdünnungsgrad ein solcher ist, dass kein Niederschlag entsteht,

$$\left. \begin{array}{l} (\text{PbO}, 2\text{HClAq}) = 15390^\circ \\ (\text{PbO}, 2\text{HBrAq}) = 15710 \end{array} \right\} \text{ohne Präcipitation,}$$

für die Jodwasserstoffsäure habe ich diesen Werth nicht messen können.

Eine Vergleichung dieser Werthe führt zu einem höchst wichtigen Resultate: Während die Wärmetönung der Reaction des Bleioxyds auf die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure grösser für die Jod- als für die Bromwasserstoffsäure und grösser für diese als für die Chlorwasserstoffsäure ist, wenn die entstandene Verbindung sich in fester

Form abtrennt, — ein Phänomen, welches sich bei allen schwer löslichen Metallhaloiden wie diejenigen des Quecksilbers, Kupfers, Thalliums und Silbers wiederholt, — wird die Wärmetönung dieselbe für diese Säuren, wenn das gebildete Chlor- oder Bromblei in die Lösung übergeht. Die Ursache der ungleichen Wärmetönung im ersten Falle ist demnach in der ungleichen Lösungswärme der Körper zu suchen. Ich komme auf diese wichtige Beobachtung in einer folgenden Abhandlung zurück.

6. Das Blei ist ein wasserzersetzendes Metall, indem es die verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Wird Blei mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, dann findet bei einer gewissen Concentration der Säure eine Entwicklung von Wasserstoff statt; durch fortgesetzte Concentration der Säure ändert sich allmählich die Reaction, es tritt nach einander Schwefelwasserstoff, Schwefel und zuletzt schweflige Säure auf (vgl. Pogg. Ann. 92, 44). Die Bildung von Schwefel mag als eine secundäre Wirkung betrachtet werden, und es sind demnach drei Hauptphasen der Reaction: die Entwicklung von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Wir wollen die diesen Reactionen entsprechenden Wärmetönungen zu bestimmen suchen. Die Reaction ist in den drei Fällen

Erinnern wir nun, dass

$$(\text{Pb}, \text{O}, \text{SO}^3\text{Aq}) = 73800^{\circ}$$

$$(\text{H}^2, \text{O}) = 68360$$

$$(\text{SH}^2, \text{O}^4, \text{Aq}) = 206200$$

$$(\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) = 71330$$

und ferner, dass

$$(\text{SH}^2, \text{O}^4, x\text{H}_2\text{O}) + (\text{H}^2\text{SO}^4, x\text{H}_2\text{O}, \text{Aq}) = (\text{H}^2\text{S}, \text{O}^4, \text{Aq})$$

$$(\text{SO}^2, \text{O}, (1+y)\text{H}_2\text{O}) + (\text{H}^2\text{SO}^4, y\text{H}_2\text{O}, \text{Aq}) = (\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}),$$

dann erhalten wir für die Wärmetönung der drei Reactionen für jedes Molekül gebildetes Bleisulphat unter Entwicklung

von Wasserstoff	73800° — 68360° + (H ² SO ⁴ .rH ² O, Aq)
„ Schwefelwasserstoff	73800 — 51550 + $\frac{5}{4}$ (H ² SO ⁴ .xH ² O, Aq)
„ schwefliger Säure	73800 — 71330 + 2(H ² SO ⁴ .yH ² O, Aq).

Die Entwicklung von Wasserstoff mag bei einer etwa 10 Mol. Wasser enthaltenden Säure beginnen, diejenige des Schwefelwasserstoffs bei einer etwa 4 Mol. Wasser enthaltenden und für die Entwicklung der schwefligen Säure wollen wir die Säure mit 1 Mol. Wasser annehmen. Bezeichnet nun Aq 400 Mol. Wasser, ferner, wie oben besprochen, r, x und y bezugsweise 9, 3 und 0, dann wird die Wärmetönung

für Wasserstoff	5440° + 2360° = 7800°
„ Schwefelwasserstoff	22240 + 7750 = 29990
„ schweflige Säure	2470 + 34600 = 37070

Die Wärmeentwicklung wächst demnach mit der sich bei wachsender Temperatur und Concentration der Säure ändernden Reaction. Ein ähnliches Verhalten habe ich in der sich ändernden Reaction zwischen Chlor und Kalilösung nachgewiesen (dies Journ. II, 145).

Dass auch die Wasserstoffsäuren von Blei unter Wärmeentwicklung zersetzt werden, folgt auch aus den mitgetheilten Zahlen, denn die Wärmetönung ist die Differenz der Bildungswärme der Blei- und Wasserstoffverbindung des Haloids; sie beträgt für die verdünnten Säuren

für Chlorwasserstoffsäure	82770° — 78640° = 4130°
„ Bromwasserstoffsäure	64450 — 56760 = 7690
„ Jodwasserstoffsäure	39670 — 26340 = 13330

und mit wachsender Concentration der Säuren wird die Wärmetönung noch bedeutender. Dass alle drei Werthe genau um 330° kleiner sind als die entsprechenden Wärmetönungen bei der Zersetzung von Chlor-, Brom- und Jodkalium durch salpetersaures Bleioxyd und ebenfalls alle

96 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen: Blei.

drei genau um 18060° kleiner als die Wärmetönung bei der Reaction von Bleioxyd auf die drei Wasserstoffsäuren in wässriger Lösung, ist nur eine nothwendige Folge der auftretenden Reactionen, von welchen mehrere gemeinschaftlich sind, wie es die Zergliederung der Processe leicht zeigen wird. —

7. In der folgenden Tafel habe ich die hier erreichten Resultate zusammengestellt; wie gewöhnlich gelten sie alle für etwa 18° und für die reagirenden Körper im normalen Zustande.

Bildungswärme des Bleioxyds, des Chlorids, Bromids und Jodids, des Sulphats und des Nitrats.

Reaction.	Wärmetönung.
(Pb, O)	50300°
(Pb, Cl ²)	82770
(Pb, Br ²)	64450
(Pb, J ²)	39670
(Pb, O ² , SO ²)	145130
(Pb, O ² , N ² O ⁴)	109470

Wärmetönung bei der Reaction der Wasserstoffsäure auf Bleioxyd.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
(PbO, 2HCl)	56830°	(PbO, 2HClAq)	22190°
(PbO, 2HBr)	65630	(PbO, 2HBrAq)	25750
(PbO, 2HJ)	69810	(PbO, 2HJAq)	31390

Die Wärmetönung bei der Reaction der wässrigen Säuren ist für die vollständige Präcipitation der Haloidverbindungen berechnet.

Neutralisationswärme des Bleioxyds.

Reaction.	Wärmetönung.	
(PbO, SO ³ Aq)	23500°	{ Das Sulphat völlig niedergeschlagen.
(PbO, N ² O ⁵ Aq)	17770	
(PbO, 2HClAq)	15390	{ Das Chlorid und Bromid bleibt in der Lösung.
(PbO, 2HBrAq)	15710	
(PbO, 2C ² H ⁴ O ² Aq)	15460	

Bildungswärme einiger Salze in wässriger Lösung.

Reaction.	Wärmetönung.	
(Pb, O, SO ³ Aq)	73800°	{ Das Sulphat völlig niedergeschlagen.
(Pb, O, N ² O ⁵ Aq)	68070	
(Pb, O, 2C ² H ⁴ O ² Aq)	65760	{ Das Chlorid und Bromid als Lösung.
(Pb, Cl ² , Aq)	75970	
(Pb, Br ² , Aq)	54410	

Lösungswärme einiger Verbindungen.

Reaction.	Wärmetönung.
(Pb N ² O ⁵ , Aq)	-- 7600
(Pb Cl ² , Aq)	-- 6800
(Pb Br ² , Aq)	-- 10040

B. Thallium.

8. Das Thallium ist in mehrfacher Beziehung ein merkwürdiges und interessantes Metall. Durch seine geringe Affinität zum Sauerstoff und sein grosses specifisches

98 Thomsen: Thermochem. Untersuchungen: Thallium.

Gewicht schliesst es sich dem Blei und anderen schweren Metallen an; durch die Löslichkeit seines Oxyduls und die Eigenschaften der Oxydulsalze, sowie durch die Beschaffenheit seines Spectrums schliesst es sich dagegen den Alkalimetallen und Metallen der alkalischen Erden an; durch die Schwerlöslichkeit seiner Haloidverbindungen erinnert es an Quecksilber, Silber und Kupfer, während es sich durch die Eigenschaften seines höheren Oxyds von allen diesen Metallen trennt.

Ich habe deshalb meine besondere Aufmerksamkeit auf dieses Metall gerichtet, um aus seinem Verhalten in thermochemischer Beziehung theils mehr Licht über die Natur des Thalliums zu spenden, theils um einen Ausgangspunkt zur Verständigung verschiedener Probleme von allgemeiner Bedeutung zu erreichen. Schon vor Jahren habe ich durch Untersuchungen über die Neutralisationswärme des Oxyduls gezeigt, dass dieses sich auch in dieser Beziehung einerseits ganz den löslichen Oxyden, andererseits dem Silberoxyd anschliesst; in der vorliegenden und einer folgenden Abhandlung wird die Sache aber auf einer bedeutend breiteren Basis untersucht werden. Die Untersuchung ist in folgende Abschnitte getheilt:

- a. die Lösungswärme des Oxyduls, des Chlorürs und einiger Salze;
 - b. die Neutralisationswärme der beiden Oxyde;
 - c. die Bildungswärme der beiden Oxyde;
 - d. die Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen;
 - e. Zusammenstellung der Resultate.
-
- a. Die Lösungswärme des Thalliumoxyduls, des Hydrats, des Chlorürs, des Nitrats und des Sulphats.

9. Sowohl das Thalliumoxydul als sein Hydrat lassen sich bekanntlich leicht darstellen; letzteres krystallisirt aus der Lösung desselben durch Concentration, ersteres wird durch Erhitzen des Hydrats unter Luftabschluss

erhalten. Beide Körper lösen sich leicht in Wasser, und merkwürdigerweise lösen sich sowohl das Anhydrid, Tl_2O , als das Hydrat, $TlOH$, in Wasser unter ziemlich starker Wärmeabsorption; wir wollen gleich die Grösse derselben kennen lernen.

Die Versuche wurden mit beiden Körpern in derselben Weise durchgeführt, indem ein ziemlich willkürliches Gewicht der beiden Körper in's Wasser des Calorimeters eingetragen wurde, und die Wärmetönung gemessen. Um das Gewicht des gelösten Körpers zu bestimmen, wurden die entstandenen Lösungen titirt; es ist nämlich schwierig, sowohl das Anhydrid als das Hydrat ganz frei von Thalliumsesquioxyd zu erhalten, und man kann deshalb nicht das Gewicht des gelösten Körpers direct bestimmen. Es bezeichnen:

A das Gewicht des Wassers des Calorimeters (600 Grm.);

p den Wasserwerth des Calorimeters;

t_a und t_b die beobachteten Temperaturen;

S das Molekulargewicht der beim Titiren benutzten

Salpetersäure, $N^2O^5Aq = 7318$ Grm.;

a das Gewicht der Lösung, welches

s Gramm der Säurelösung neutralisirt;

m das Molekulargewicht der Verbindung, und

R die Wärmetönung für ein Molekül.

Es wird alsdann

$$R = (t_b - t_a) \cdot \frac{A + p}{A} \left(a \frac{S}{s} - m \right);$$

für m ist beziehungsweise $Tl_2O = 424$ und $2TlOH = 442$ zu setzen.

m	No.	T	t_a	t_b	a	s	R
Tl_2O	745	190,1	190,025	189,800	50,08Grm.	25,89Grm.	— 3120°
	746	19,1	19,118	18,900	50,09 „	25,79 „	— 3037
	748	19,1	19,140	18,945	50,10 „	22,82 „	— 3085
$2TlOH$	749	17,7	17,887	17,675	100,08 „	23,98 „	— 6444
	750	17,7	17,825	17,500	100,03 „	38,01 „	— 6180

100 Thomsen: Thermochem. Untersuchungen: Thallium.

Die Wärmeabsorption bei der Lösung des Thalliumoxyduls und des Hydrats in Wasser ist demnach

$$\begin{aligned}(\text{Ti}_2\text{O}, \text{Aq}) &= - 3080^\circ \\ 2(\text{TlOH}, \text{Aq}) &= - 6810.\end{aligned}$$

und für die Hydratbildung

$$(\text{Ti}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}) = 3230^\circ.$$

10. Das Thalliumoxydul trennt sich demnach ganz von den Alkalien bezüglich seines Verhaltens zum Wasser; es besitzt nur eine äusserst geringe Affinität zum Wasser, denn 1 Mol. Anhydrid und 1 Mol. Wasser verbinden sich unter Entbindung von 3230° , wovon wenigstens 1440° vom Uebergang des Wassers in den festen Zustand herrührt. Die Verbindung spaltet sich demnach auch leicht bei höherer Temperatur. Ferner löst sich das Hydrat in Wasser unter bedeutender Wärmeabsorption, während die Hydrate der Alkalien ebenso wie diejenigen der alkalischen Erden sich unter bedeutender Wärmeentwicklung lösen; für 1 Mol. KOH und NaOH beträgt sie nach Berthelot's Untersuchungen bezugsweise 12460 und 9780° , während ich sie für TlOH negativ fand, nämlich $- 3155^\circ$. Das Thalliumoxydul bildet bis jetzt das einzige Beispiel einer starken Basis, welche sich in Wasser unter Wärmeabsorption löst. Wir werden im nächsten Abschnitte sehen, welche allgemeine Bedeutung diesem Phänomen beizulegen ist.

11. Die Lösungswärme des Nitrats und des Sulphats wurde in gewöhnlicher Art gemessen. In der ersten Versuchsreihe wurde $\frac{1}{6}$ Mol. TlNO_3 in 900 Grm. Wasser gelöst; es wird demnach

$$R = 6 (t_b - t_a) 908.$$

In der zweiten Versuchsreihe wurde $\frac{1}{36}$ Ti_2SO_4 in 400 Grm. Wasser gelöst, und es ist dann

$$R' = 36 (t_b - t_a) 405.$$

	No.	T	t_a	t_b	R
TlNO_3	751	18°,3	18°,885	17°,050	— 9996°
	752	18,3	18,860	16,835	— 9942
Tl_2SO_4	753	17,5	18,070	17,510	— 8172
	754	17,5	17,980	17,405	— 8388

Als Lösungswärme der beiden Salze erhalten wir demnach

$$(\text{TlNO}_3, \text{Aq}) = - 9970^\circ$$

$$(\text{Tl}_2\text{SO}_4, \text{Aq}) = - 8280.$$

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit denjenigen, welche ich für die Sulphate und Nitrate anderer Metalle bestimmt habe, zeigt, dass das Thallium bezüglich der Wärmeabsorption bei der Lösung seiner Salze in Wasser allen anderen Metallen vorangeht. Am grössten ist die Lösungswärme der Kalisalze, aber diese beträgt doch nur beziehungsweise für Nitrat und Sulphat 8520 und 6380°.

Durch die hohe Lösungswärme seiner Salze schliesst sich das Thallium den Alkalimetallen an, und diese Uebereinstimmung tritt noch deutlicher hervor durch eine Vergleichung der Lösungswärme der Nitrate und Sulphate desselben Metalls; es zeigt sich alsdann, dass für äquivalente Mengen Salz die Differenz der Lösungswärme der beiden Gruppen von Salzen nahezu gleich gross ist, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	R			
	Tl	K	Na	Am
$(\text{R}^2\text{N}^2\text{O}^6, \text{Aq})$	— 19940°	— 17040°	— 10120°	— 12640
$(\text{R}^2\text{SO}^4, \text{Aq})$	— 8280	— 6380	+ 1020	— 2370
Differenz	— 11660°	— 10660°	— 11140°	— 10270°

12. Die Lösungswärme des Thalliumchlorürs habe ich in einer etwas anderen Art bestimmen müssen.

Bekanntlich ist das Chlorür ziemlich schwer löslich in Wasser und löst sich auch nur langsam, wenn getrocknetes Chlorür mit Wasser in Berührung kommt. Es wurde deshalb präcipitirtes Chlorür mit Wasser ausgerührt, und diese Mischung mit einer gleichen Wassermenge vermischt, um die Wärmetönung zu bestimmen. Der Versuch ist demnach nach der Mischungsmethode angestellt. Der untere Behälter enthielt Thalliumchlorür in 450 Grm. Wasser suspendirt, der obere Behälter dagegen nur Wasser, und zwar ebenfalls 450 Grm. Der Apparat ist derselbe, den ich stets verwende, und der in Pogg. Ann. 138, Taf. 1 abgebildet ist. Der untere Behälter enthält demnach eine gesättigte Lösung mit überschüssigem Thalliumchlorür, der obere Wasser, und durch Vermischung der beiden Flüssigkeiten sättigt sich die letztgenannte Wassermenge mit Chlorür, so dass die Wärmetönung der Sättigung von 450 Grm. Wasser mit Chlorür entspricht. Da wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorürs nur eine geringe Temperaturänderung entsteht, so ist es durchaus nothwendig, zur genaueren Bestimmung theils aus einer grösseren Anzahl Versuchen einen Mittelwerth zu suchen, theils über die Vergleichbarkeit der Angaben der beiden Thermometer völlig sicher zu sein. Ich werde die sich darbietende Gelegenheit benutzen, um zu besprechen, in welcher Weise ich die beiden Thermometer bezüglich ihrer Angaben vergleiche.

Da der Nullpunkt verschiedener Thermometer sich ungleich verschiebt, ist es nothwendig, dann und wann die Angaben mit einander zu vergleichen. Es liesse sich dieses dadurch erreichen, dass man die beiden Thermometer in dieselbe Flüssigkeit getaucht gleichzeitig abliest. Diese Methode eignet sich besser zur Untersuchung, ob die Thermometer eine constante Differenz bei verschiedenen Temperaturen zeigen als zur genauen Feststellung dieser Differenz. Genauer ist die Methode, welche ich zur Controle meiner Thermometer benutze. Es werden eine Reihe calorimetrische Versuche angestellt, indem Wasser mit Wasser von ungefähr derselben Tem-

peratur gemischt wird; da in diesem Falle die Wärmetönung Null sein müsste, wenn die Temperaturangaben völlig übereinstimmend wären, so kann man aus der scheinbaren Wärmetönung die wahre Differenz berechnen. Ich gebe unten eine solche Reihe von Controlversuchen, wie ich sie jährlich mehrmals zur Untersuchung meiner Thermometer anstelle. Jeder Behälter des Calorimeters ist mit 450 Grm. Wasser beschickt; der Wasserwerth des Calorimeters beträgt 8 Grm., und die scheinbare Wärmetönung ist demnach

$$R = 450 (t_c - t_a) + 458 (t_c - t_b).$$

Ich brauche kaum hinzuzufügen, dass bei allen Ablesungen der Thermometer ein gelindes Anklopfen derselben vorangeht, um einer wegen der Elasticität des Quecksilberbehälters anormalen Stellung des Quecksilberfadens zu entgehen.

Controlversuche.

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
755	17 ^o ,9	17 ^o ,945	17 ^o ,912	17 ^o ,970	38,3
756	18,0	17,845	17,972	17,955	42,2
757	18,1	17,880	17,983	17,950	39,6
758	18,1	17,872	17,975	17,975	46,8
759	18,4	18,812	18,000	18,440	33,8
760	18,4	18,380	18,460	18,462	37,8
761	18,4	18,155	18,490	18,372	46,0
762	18,4	18,300	20,488	19,425	36,4
763	18,5	19,080	19,350	19,260	39,8
764	18,5	18,635	19,255	18,985	34,0
765	18,5	18,915	18,400	18,700	41,1
766	18,5	17,900	18,700	18,350	42,2

Die Summe der Resultate dieser 12 Versuche beträgt 478,0 und die scheinbare Wärmetönung für jeden Versuch im Mittel 39,8. Die Differenz in den Angaben der beiden Thermometer ist demnach

$$\frac{39,8}{450} = 0^{\circ},0884,$$

d. h. bei gleicher Temperatur zeigt das Thermometer des oberen Behälters (t_a) eine um $0^{\circ},0884$ geringere Temperatur als dasjenige des unteren Behälters (t_b). Sämmtliche mit dem ersten Thermometer gemessenen Temperaturen sind demnach mit $0^{\circ},0884$ zu erhöhen, um mit den Angaben des letzteren Thermometers vergleichbar zu sein. Selbstverständlich ist die in allen übrigen Tafeln als t_a angegebene Temperatur die um diese Grösse corrigirte. Die Grösse dieser Differenz ändert sich selbst bei älteren Thermometern mit der Zeit und muss deshalb öfters bestimmt werden.

13. Die Versuche zur Bestimmung der Lösungswärme des Thalliumchlorürs wurden nun ganz in derselben Weise angestellt, nur dass der untere Behälter im Wasser Thalliumchlorür suspendirt enthielt. Die Formel für die Berechnung ist demnach dieselbe wie oben, und da die Temperatur t_a die nöthige Berichtigung erhalten hat, so ist das Resultat die wahre Wärmetönung.

(TlCl, Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
767	18 ^o ,0	18 ^o ,050	18 ^o ,000	17 ^o ,960	— 58,3
768	18,0	18,090	17,970	17,962	— 61,3
769	18,0	18,190	17,920	17,985	— 62,5
770	18,0	17,870	18,000	17,890	— 50,5
771	18,4	18,805	18,635	18,665	— 49,7
772	18,4	18,880	18,712	18,725	— 64,0
773	18,4	18,810	18,750	18,715	— 58,2
774	18,4	18,795	18,722	18,700	— 52,0
775	18,4	18,745	18,705	18,664	— 54,6
776	18,4	18,670	18,680	18,615	— 53,5

Die Summe der in diesen 10 Versuchen beobachteten Wärmetönung ist — 563,3 und im Mittel — 56,3. Die Quantität des gelösten Chlorürs wurde als Chlorsilber be-

stimmt; 1800 Grm. der entstandenen Lösung gaben 3,200 Grm. Chlorsilber. Da in jedem Versuche 450 Grm. Wasser sich mit Thalliumchlorür sättigen, so entspricht das in jedem Versuche gelöste Chlorür 0,800 Grm. Chlorsilber, und es ist demnach die Wärmetönung für ein Molekül Thalliumchlorür

$$(\text{TlCl, Aq}) = - 56,3 \cdot \frac{143,5}{0,800} = - 10100^{\circ}.$$

Beim Auflösen von 1 Mol. Thalliumchlorür, TlCl , werden 10100 Wärmeeinheiten absorhirt; die Wärmeabsorption ist demnach mehr als das doppelte derjenigen, welche Chlorkalium entspricht. Das erreichte Resultat ist bemerkenswerth in theoretischer Beziehung, wie ich es unten näher besprechen werde.

14. Die Lösungswärme der untersuchten Thalliumverbindung ist nach den oben beschriebenen Versuchen

$$\begin{aligned} (\text{Tl}_2\text{O, Aq}) &= - 3080^{\circ} \\ (\text{TlOH, Aq}) &= - 3155 \\ (\text{TlNO}_3, \text{Aq}) &= - 9970 \\ (\text{Tl}_2\text{SO}_4, \text{Aq}) &= - 8280 \\ (\text{TlCl, Aq}) &= - 10100; \end{aligned}$$

Die Wärmeabsorption ist demnach in allen Beispielen sehr hoch.

b. Die Neutralisationswärme der Oxyde des Thalliums.

15. In meiner Abhandlung X über die Neutralisationswärme der Basen (Pogg. Ann. 143, 356) habe ich schon das Verhalten des Thalliumoxyduls besprochen. Die Neutralisationswärme des Sulphats wurde nach zwei Methoden bestimmt; theils direct, theils indirect durch Zersetzung des Sulphats durch Barythydrat; der directe Versuch No. 356 gab den Werth 31095° , der indirecte Versuch No. 365 den Werth $36896 - 5728 = 31168^{\circ}$; die Neutralisationswärme des Thalliumsulphats ist demnach

$$(\text{Tl}_2\text{O Aq, } 2\text{SO}_3\text{Aq}) = 31130^{\circ}$$

Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass das Thalliumoxydul in dieser Beziehung sich ganz an die Alkalien und alkalischen Erden anschliesst, denn diese Basen zeigen ganz dieselbe Neutralisationswärme.

Die Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ist durch folgende Versuche bestimmt. Der obere Behälter enthielt $\frac{1}{10}$ Mol. respective NO^3H und HCl in 360 Grm. Wasser gelöst, der untere Behälter $\frac{1}{10}$ Mol. TlOH in 427,1 Grm. Wasser; der Wasserwerth des Calorimeters war 8 Grm., und die Formel für die Berechnung demnach

$$R = 10 (360 (t_c - t_a) + 435,1 (t_c - t_b)).$$

	No.	T	t_a	t_b	t_c	R
($\text{TlOHAq}, \text{NO}^3\text{HAq}$)	777	17°,1	15°,925	16°,425	17°,920	13690°
($\text{TlOHAq}, \text{HClAq}$)	778	17,1	17,690	16,360	19,850	22960

Die Neutralisationswärme des Thalliumnitrats ist demnach

$$(\text{TlOHAq}, \text{NO}^3\text{HAq}) = 13690^\circ,$$

d. h. sie ist ganz dieselbe wie für Kalium- und Natriumnitrat, für welches ich l. c. 13680 und 13770° gefunden habe.

Die in Versuch No. 778 gefundene Wärmetönung für die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf Thalliumoxydul-lösung bedarf einer Berichtigung wegen der Löslichkeit des Chlorürs. Es wurden deshalb 820 Grm. der vom Niederschlage getrennten Lösung mit Silbernitrat präcipitirt und 1,37 Grm. Chlorsilber erhalten. Da das Gewicht der beiden verwendeten Lösungen, auf 1 Mol. TlOH berechnet,

$$3600 + 4271 + \text{HCl} + \text{TlOH} = 8128,5 \text{ Grm.}$$

ist, so resultirt die Quantität des in der Flüssigkeit gelöst verbliebenen Thalliumchlorürs, in Molekülen ausgedrückt, durch die Formel

$$\frac{8128,5}{820 \cdot \frac{143,5}{1,37} + 239,5} = 0,0944 \text{ Mol.}$$

indem 143,5 und 239,5 die Molekulargewichte des AgCl und des TlCl ist. Da nun die Lösungswärme für 1 Mol. TlCl — 10100° beträgt (siehe oben), so würde die Wärmetönung bei vollständiger Präcipitation des gebildeten Chlorürs um 0,0944 . 10100° grösser als 22960° ausgefallen sein, und man erhält dann

$$(TlOHAq, HClAq) = 22960^\circ + 0,0944 \cdot 10100^\circ = 23913^\circ$$

als Wärmetönung für die völlige Präcipitation von 1 Mol. Thalliumchlorür durch Chlorwasserstoffsäure.

In der besprochenen Abhandlung in Pogg. Ann. habe ich ebenfalls die Wärmetönung bei der Reaction von Chlorwasserstoffsäure mit Thalliumoxydul bestimmt. Da aber damals die Lösungswärme des Thalliumchlorürs nicht bekannt war, konnte ich nur das directe Resultat des Versuches angeben, es war 22170°, Versuch No. 370. In diesem Versuche war die Wassermenge für jedes Molekül Thalliumhydrat 13500 Grm., während sie im Versuch No. 778 7870 Grm. betrug. Unter der Voraussetzung, dass die entstandene Lösung in beiden Fällen gleich concentrirt war, was bei der gleichen Endtemperatur 19,850 und 19,625 ler beiden Versuche No. 778 und 370 wahrscheinlich ist, müsste bei vollständiger Präcipitation eine um

$$0,0944 \cdot 10100 \cdot \frac{13500}{7870} = 1635^\circ$$

grössere Wärmetönung entstehen. Nun ist aber

$$22170 + 1635 = 23805^\circ,$$

welcher Werth ganz mit dem aus dem Versuch No. 778 abgeleiteten 23913° übereinstimmt. Es ist demnach im Mittel die Neutralisationswärme des Thalliumchlorürs

$$(TlOHAq, HClAq) = 23860^\circ \text{ völlige Präcipitation.}$$

Von dieser Wärmemenge rührt nun aber ein wesentlicher Theil von der Bildung des Niederschlages her; die

Grösse ist oben bestimmt, sie beträgt 10100°. Die Wärmetönung bei der Neutralisation des Thalliumoxyduls durch Chlorwasserstoffsäure, wenn sich kein Chlorür niederschlägt, ist demnach die Differenz der beiden Grössen, d. h.

$$(\text{TiOHAq}, \text{HClAq}) = 13760^\circ \text{ ohne Präcipitation,}$$

und wir erhalten demnach ein für theoretische Anknüpfungen höchst wichtiges Resultat, dass die Wärmetönung bei der Neutralisation des Thalliumoxyduls mit Chlorwasserstoffsäure derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden gleich ist, wenn alle Körper als Lösungen verwendet werden und auch nach der Reaction gelöst verbleiben.

Die Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls für Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ist demnach ganz identisch mit derjenigen der Alkalien, wenn alle reagirende und resultirende Körper als wässrige Lösungen auftreten; die Uebereinstimmung verschwindet aber vollständig, wenn man die Wärmetönungen der Reactionen zwischen den festen Körpern anstatt diejenigen der Lösungen derselben vergleicht. Es liegt hierin eine Bestätigung der oft von mir ausgesprochenen Meinung, dass die Körper in wässriger Lösung in einem vergleichbaren Zustande sich befinden, etwa analog demjenigen, welchen wir in anderen Beziehungen dem gasförmigen Zustande beilegen, dass aber beim Uebergange der Körper in den festen Zustand oft bedeutende Molekular-Wirkungen eintreten, durch welche die vorhandenen Uebereinstimmungen völlig verschwinden. Ich werde die Sache ausführlich in der nächsten Abhandlung besprechen.

16. Zur Bestimmung der Neutralisationswärme des Thalliums sesquioxyd wurde eine Lösung von Thalliumbromid durch Natronlösung zersetzt. Zur Darstellung des Thalliumbromids wurde eine Lösung von Thalliumsulphat mittelst Natron und Brom oxydirt, das niedergeschlagene Trioxydhydrat ausgesüsst und alsdann

in Bromwasserstoffsäure gelöst. Die Flüssigkeit wurde analysirt; sie hatte die Zusammensetzung

und enthielt demnach 7603 Grm. Wasser. Von dieser Lösung wurde in jedem Versuche $\frac{1}{18}$ Mol. oder 450,2 Grm. mit einer Natronlösung von der Concentration $\text{NaOH} + 100\text{H}_2\text{O}$ niedergeschlagen; von dieser wurde $\frac{1}{4}$ Mol. oder 460 Grm. für jeden Versuch verwendet, d. h. etwa 0,044 Mol. mehr als zur Zersetzung nöthig. Die Berechnung der Wärmetönung geschieht nach der Formel

$$R = 18 (426 (t_c - t_a) + 458 (t_c - t_b)),$$

indem die Natronlösung im unteren Behälter enthalten war.

(TlBr^3Aq , 3 NaOHAq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
779	18 ^o ,5	19 ^o ,320	17 ^o ,825	19 ^o ,825	20358 ^c
780	18,5	19,515	18,680	20,360	20340

Der Mittelwerth ist 20349°. Da nun für jedes Mol. zersetztes Thalliumbromid 3,703 Mol. Bromwasserstoffsäure mit Natron gesättigt worden sind, und da die dieser Reaction entsprechende Wärmetönung pr. Mol. 13750° beträgt, so wird die Neutralisationswärme des Thalliumbromids

$$3,703 \cdot 13750^\circ - 20349^\circ = 30567^\circ,$$

oder in abgerundeter Zahl

$$(\text{TlO}^3\text{H}^3, 3\text{HBrAq}) = 30570^\circ.$$

Ob das sich niederschlagende Oxyd der Formel TlO_3H_3 oder, wie es bei höherer Temperatur der Fall ist, der Formel TlO_2H entspricht, mag unentschieden sein.

Die Neutralisationswärme des Thalliums sesquioxids ist demnach verhältnissmässig ziemlich hoch; sie beträgt für jedes Mol. Bromwasserstoffsäure 10190°, während die Thonerde, welche von den Oxyden R_2O_3 die grösste Neutralisationswärme zeigt, nur 9320° entwickelt.

Da die Chlor- und die Bromwasserstoffsäure gleiche Neutralisationswärme zeigen, kann der oben gefundene Werth 30570° auch für die Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure als gültig betrachtet werden.

Für die beiden Oxyde des Thalliums haben wir demnach folgende Neutralisationswärme gefunden.

$(2\text{TlOHAq}, \text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq})$	$= 31130^\circ$
$(\text{TlOHAq}, \text{NO}^3\text{HAq})$	$= 13690$
$(\text{TlOHAq}, \text{ClHAq})$	$= 13760$ ohne Präcipitation
$(\text{TlO}^3\text{H}_3, 3\text{BrHAq})$	$= 30570.$

c. Die Bildungswärme der beiden Oxyde des Thalliums.

17. Das Thallium gehört zu den wasserzersetzenden Metallen; es löst sich unter Wasserstoffentwicklung in verdünnter Schwefelsäure; aber das Thallium steht, ebenso wie das Blei an der niederen Grenze der hierher gehörenden Metalle, und der Process verläuft demnach nur langsam, obgleich rascher und bei niederer Temperatur beim Thallium als beim Blei. Da die Messung der Wärme stets genauer ausfällt, wenn die directe Lösung der Metalle in der Säure stattfinden kann, als wenn die Bestimmung in indirecter Art, z. B. Reduction eines gelösten Salzes durch Zink, gemacht wird, habe ich beim Thallium vorgezogen, das Metall direct in verdünnter Schwefelsäure zu lösen, während diese Methode nicht beim Blei anwendbar ist. Die Säure hatte die Concentration $\text{SO}^3 + 50\text{H}^2\text{O}$, und ihr Molekül ist demnach 980 Grm. Das Metall wurde zu einem ganz dünnen Blech ausgehämmt, an Platina-blech befestigt und alsdann der Wirkung der Säure ausgesetzt. Die Temperatursteigerung ist äusserst gering, betrug nur etwa $0^0,01$, obgleich sich gegen 3 Grm. des Metalls im Laufe einiger Minuten löste, und es folgt schon daraus, dass die Bildungswärme des Thalliumsulphats der Zersetzungswärme des Wassers sehr nahe gleich ist. Die Lösung wurde in einem Platinakolben, dessen Wasserwerth 6 Grm. betrug, und der mit $\frac{1}{2}$ Mol. oder 490 Grm. Säure

von der angegebenen Concentration beschickt war, vollzogen. Das Gewicht des gelösten Metalls ist mit m bezeichnet, und die Berechnung der Wärmetönung für 1 Mol. gelöstes Thallium geschieht nach der Formel

$$R = \frac{408}{m} (t_b - t_a) (450 + 6),$$

indem die Molekularwärme eines halben Mol. $\text{SO}^3 + 50\text{H}_2\text{O}$ gleich 450 ist (siehe meine Abhandlung IX in Pogg. Ann. 142, 367).

($\text{TI}^3, \text{SO}^3, \text{H}_2^{50}$)

No.	T	t_a	t_b	m	R
781	170,7	170,705	170,720	2,89 Grm.	966°
782	17,7	17,720	17,730	2,60 „	716

Das Mittel der beiden Versuche ist 840°. Der sich entwickelnde Wasserstoff führt Wasserdampf mit sich fort, dessen Bildung für jedes Molekül Wasserstoff 220° verbraucht hat (vergl. Abhandlung XVI, § 2); die wahre Wärmetönung ist demnach 1060°. Wird zu dieser Grösse die zur Zersetzung von 1 Mol. Wasser nöthige Wärmemenge 68360° addirt, so erhalten wir

$$(\text{TI}^3, \text{O}, n\text{SO}^3, \text{H}_2^{50}) = 69420°.$$

Dieser Werth kann nun aus folgenden Gliedern zusammengesetzt gedacht werden:

$$\begin{aligned} 69420^\circ &= (\text{SO}^3, \text{H}_2^{50}, \text{Aq}) + (\text{TI}^3, \text{O}, \text{SO}^3\text{Aq}) - (\text{TI}^3\text{SO}^4, \text{Aq}) \\ 69420^\circ &= \quad 680^\circ \quad + \quad x \quad + \quad 8280^\circ \\ &\quad + (\text{TI}^3\text{SO}^4, (1-n)\text{SO}^3\text{H}_2^{50}) \\ &\quad - \quad 9780^\circ \end{aligned}$$

Die untergesetzten Werthe gelten für Aq gleich 400 Mol. H_2O . Den letzten Werth, — 9780°, habe ich durch einen directen Versuch, d. h. durch Lösung von krystallisiertem Thalliumsulfat in einem grossen Ueberschuss der Säure $\text{SO}^3 + 50\text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Es zeigt diese Grösse, dass das Thalliumsulfat, ebenso wie die Sulfate der übrigen Metalle, durch Versetzung der Lösung desselben

mit verdünnter Schwefelsäure Wärme absorhirt (vgl. Pogg. Ann. 138, 499); im vorliegenden Falle würde sie 1500° betragen. Aus den oben angegebenen Werthen findet man x oder

$$(\text{TI}^2, \text{O}, \text{SO}^3\text{Aq}) = 70290^\circ$$

als Bildungswärme des Thalliumsulphats in wässriger Lösung aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Schwefelsäure. Wird von dieser Grösse die Neutralisationswärme des Thalliumsulphats 31130° abgezogen, so resultirt

$$(\text{TI}^2, \text{O}, \text{Aq}) = 39160^\circ$$

als Oxydationswärme des Thalliums in wässriger Lösung. Da nun die Lösungswärme des Anhydrids, des Hydrats, des Sulphats und Nitrats, und ebenfalls die Neutralisationswärme bekannt ist, berechnen sich leicht in bekannter Weise folgende Werthe:

Krystallisirte Körper	{	(TI^2, O)	= 42240°	Anhydrid.
		($\text{TI}, \text{O}, \text{H}$)	= 56915	Hydrat
		($\text{TI}, \text{O}, \text{NO}^2$)	= 60140	Nitrat
		($\text{TI}^2, \text{O}^2, \text{SO}^2$)	= 149900	Sulphat
Lösungen	{	($\text{TI}^2, \text{O}, \text{Aq}$)	= 39160	
		($\text{TI}, \text{O}, \text{H}, \text{Aq}$)	= 53760	
		($\text{TI}^2, \text{O}, \text{N}^2\text{O}^5\text{Aq}$)	= 66540	
		($\text{TI}^2, \text{O}, \text{SO}^3\text{Aq}$)	= 70290	

Ich werde unten diese Werthe näher besprechen; hier mache ich nur darauf aufmerksam, dass die Verbrennungswärme des Thalliums nur gering ist, nämlich 42240°, ebenso gross wie diejenige des Quecksilberoxyduls und Kupferoxyduls, welche dem Thalliumoxydul analog zusammengesetzt ist.

18. Die Bildungswärme des Thalliums sesquioxids wurde in folgender Art gemessen. Eine Lösung von Thalliumtribromid mit etwas überschüssiger Bromwasserstoffsäure wurde mit wässriger schwefliger Säure zu Bromür reducirt. Die Thalliumbromidlösung war dieselbe, welche oben zur Messung der Neutralisationswärme dieses Oxyds benutzt wurde, nämlich

Die Lösung der schwefligen Säure hatte die Concentration

Für jeden Versuch wurden 450 Grm. wässriger schwefliger Säure und 450,2 Grm. oder $\frac{1}{18}$ Mol. der Thalliumbromidlösung benutzt. Der Wasserwerth des Calorimeters war 8 Grm., und die Formel für die Berechnung ist, indem die schweflige Säure im oberen Behälter enthalten war,

$$R = 18 (441,8 (t_c - t_a) + 434 (t_c - t_b)).$$

Es war demnach ein Ueberschuss von schwefliger Säure vorhanden und die Reaction verlief sehr glatt; es bildet sich Schwefelsäure und schlägt sich Thalliumbromür nieder.

(TlBr³Aq, SO²Aq)

No.	T	t _a	t _b	t _c	R
783	19 ^o ,1	18 ^o ,920	17 ^o ,950	20 ^o ,800	37188 ^o
784	19,1	19,035	17,925	20,840	37116

Das Mittel der beiden Versuche ist 37150^o. Die Reaction lässt sich folgendermaassen zergliedern:

$$37150^{\circ} = \begin{cases} - (\text{Tl, Br}^3, \text{Aq}) + (\text{Tl, Br}) & = 68360^{\circ} \text{ Versuch No. 505 ff.} \\ - (\text{H}^2, \text{O}) & = 56760 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 490 \text{ ff.} \\ + 2(\text{H, Br, Aq}) & = 63630 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 526 \text{ ff.} \\ + (\text{SO}^2\text{Aq, O}) & \end{cases}$$

woraus dann resultirt

$$(\text{Tl, Br}^3, \text{Aq}) - (\text{Tl, Br}) = 14880^{\circ};$$

d. h. wenn Thalliumbromür in Wasser unter Mitwirkung von Brom gelöst wird, wodurch sich Thalliumtribromid bildet, so ist die Wärmetönung pr. Molekül 14880^o.

Da ich unter § 19 die Bildungswärme des Thalliumbromürs bestimmt habe, sie beträgt

$$(\text{Tl, Br}) = 41295^{\circ},$$

wird die Bildungswärme des wässrigen Thalliumbromids

$$(\text{Tl}, \text{Br}^3, \text{Aq}) = 56175^\circ.$$

Da nun ferner

und die letzte Grösse, d. h. die Neutralisationswärme des Thalliumbromids, oben § 16, gleich 2.30570° gefunden ist, wird

$$(\text{Tl}^2, \text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}) = 86010^\circ;$$

d. h. die Bildungswärme des Thalliums sesquioxhydrats beträgt pro Molekül 86010° , wenn es aus Metall, Sauerstoff und Wasser gebildet wird.

Die Oxydation von Thalliumoxydul zu Sesquioxyd ist demnach von starker Wärmeentwicklung begleitet, wie es aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

(Tl^2, O)	$= 42240^\circ$	} Bildungswärme des Oxydul-anhydrids, des Oxydulhydrats und des Sesquiox- hydrats.
$(\text{Tl}^2, \text{O}, \text{H}^2\text{O})$	$= 45470$	
$(\text{Tl}^2, \text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O})$	$= 86010$	
$(\text{Tl}^2\text{O}, \text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O})$	$= 43770$	} Oxydationswärme beim Uebergang des Oxyduls als Anhydrid, Hydrat oder wäs- rige Lösung zu Sesquioxhydrat.
$(\text{TlOH}, \text{O}, \text{H}^2\text{O})$	$= 20270$	
$(\text{TlOHAq}, \text{O})$	$= 23425$	

Das Oxydul oxydirt sich bekanntlich sehr leicht, und die Aufnahme der zwei Sauerstoffatome ist etwa von derselben Wärmeentwicklung begleitet, wie diejenige, welche der Bildung des Oxyduls entspricht.

d. Die Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodthalliums.

19. Schon oben habe ich die nöthigen Versuche mitgetheilt, welche zur Feststellung der Bildungswärme des Thalliumchlorürs nothwendig sind. Es wurde gefunden, dass die Wärmetönung bei der Neutralisation von 1 Mol. Thalliumoxydulhydrat durch Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung, wenn das gebildete Chlorür sich völlig aus der Lösung niederschlägt, 23860° beträgt, d. h.

$$(\text{TlOHAq}, \text{HClAq}) = 23860^\circ \text{ völlige Präcipitation.}$$

Nun ist aber

$(\text{TlOHAq}, \text{HClAq}) = (\text{Tl}, \text{Cl}) + (\text{H}^2, \text{O}) - (\text{Tl}, \text{O}, \text{H}, \text{Aq}) - (\text{H}, \text{Cl}, \text{Aq})$;
da alle übrigen Glieder dieser Gleichung bekannt sind,
findet man das unbekannte Glied

$$(\text{Tl}, \text{Cl}) = 48580^\circ.$$

Die Wärmetönung bei der Bildung des Thalliumbromürs und Jodürs wurde durch Zersetzung des Sulphats theils durch Brom- und Jodkalium, theils durch Brom- und Jodwasserstoffsäure bestimmt. Die Lösungen hatten folgende Concentration:

In den zwei ersten Versuchen wurde $\frac{1}{36}$, in den zwei letzten $\frac{1}{24}$ Mol. Thalliumsulphat und eine äquivalente Menge der Brom- oder Jodverbindung benutzt; dieser Bruchtheil ist in den Tafeln mit n bezeichnet. Die Wassermenge der beiden Behälter ist mit a und b bezeichnet; der Wasserwerth des Calorimeters betrug 8 Grm. Die Berechnung der Wärmetönung pro Mol. Thalliumsulphat geschieht nach der Formel

$$R = \frac{1}{n} (a(t_c - t_a) + (b + 8)(t_c - t_b)).$$

$(\text{Tl}^2\text{SO}^4\text{Aq}, 2\text{QAq})$

No.	Q	a	b	T	t_a	t_b	t_c	$\frac{1}{n}$	R
785	KJ	400	400	17 ^o ,9	18 ^o ,010	17 ^o ,515	18 ^o ,985	36	35576°
786	KBr	400	400	17,9	17,390	17,480,	18,390	36	27778
787	HBr	300	600	19,0	18,365	18,600	19,615	24	23808
788	HJ	300	600	19,0	19,090	18,527	20,200	24	32400

Aus diesen Resultaten berechnet man leicht in bekannter Art die Wärmetönung bei der Bildung des Bromürs und Jodürs; ich gebe die Berechnung unten in schematischer Form.

Reaction.	Y = Br		Y = J	
R	27778°	23808°	35576°	32400°
(Tl ³ , O, SO ³ Aq)	70290	70290	70290	70290
2(K, Y, Aq)	180460		150040	
2(H, Y, Aq)		56760		26340
	278528°	150858°	255906°	129030°
(K ² , O, SO ³ Aq)	195850		195850	
(H ² , O)		68360		68360
2(Tl, Y)	82678°	82498°	60056°	60670°

Die Bildungswärme von 2 Mol. TlBr ist demnach 82590°, diejenige von 2 Mol. TlJ 60360°, wenn wir die Mittelwerthe der beiden Bestimmungen nehmen.

Als Bildungswärme der Thalliumhaloide haben wir dann folgende Werthe:

$$(\text{Tl, Cl}) = 48580^\circ$$

$$(\text{Tl, Br}) = 41295$$

$$(\text{Tl, J}) = 30180$$

Aus diesen Zahlen leitet sich in bekannter Weise die Wärmetönung ab, welche bei der Reaction von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf eine Thalliumoxydullösung entsteht, wenn eine völlige Präcipitation des Haloids stattfindet, nämlich

$$(\text{TlOHAq, HClAq}) = 23860^\circ$$

$$(\text{TlOHAq, HBrAq}) = 27510$$

$$(\text{TlOHAq, HJAq}) = 31610$$

In gleicher Weise würde man für die Reaction der gasförmigen Wasserstoffsäuren auf wasserfreies Thalliumoxydul folgende Wärmetönungen finden:

$$(\text{Tl}_2\text{O, 2HCl}) = 79280^\circ$$

$$(\text{Tl}_2\text{O, 2HBr}) = 91820$$

$$(\text{Tl}_2\text{O, 2HJ}) = 98560$$

20. Wir fanden oben § 18 für die Bildungswärme des Thalliumtribromids in wässriger Lösung den Werth

$$(\text{Tl, Br}_3, \text{Aq}) = 56175^\circ.$$

Unter der Voraussetzung, dass die Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure gleich derjenigen der Chlor- und Jodwasserstoffsäure gesetzt werden kann, was sehr wahrscheinlich der Fall ist, würde die Bildungswärme der entsprechenden Chlor- und Jodverbindungen sich berechnen lassen, indem wir dann für alle 3 Säuren die Neutralisationswärme gleich 30570° setzen, siehe § 16. Man würde dann folgende Werthe finden:

$$(\text{Ti, Cl}^3, \text{Aq}) = 89000^\circ \text{ Berechnung}$$

$$(\text{Ti, Br}^3, \text{Aq}) = 58180 \text{ Versuch}$$

$$(\text{Ti, J}^3, \text{Aq}) = 10550 \text{ Berechnung}$$

Bekanntlich zersetzt sich das Thalliumtrijodid ebenso, wie Eisenjodid und Kupferjodid in wässriger Lösung, was aus den gefundenen Zahlen sich leicht erklärt; denn die Bildungswärme von einem Mol. TiCl ist um 19630° grösser als diejenige des Trijodids, und es trennt sich demnach 1 Mol. Jod aus dieser Verbindung unter starker Wärmeentwicklung ab. Beim Bromid und Chlorid kann nach den erhaltenen Zahlen diese Reaction nicht stattfinden.

e. Zusammenstellung der Resultate.

21. Die durch die vorliegende Untersuchung erreichten Zahlenwerthe habe ich unten tabellarisch zusammengestellt; ich werde sie hier mit einigen Worten begleiten.

Die Affinität des Thalliums zum Sauerstoff ist verhältnissmässig gering, etwa gleich derjenigen des Quecksilbers und des Kupfers in dem Oxydul. Wenn diese drei Metalle durch Aufnahme von Sauerstoff in Oxydul übergehen, beträgt die Wärmeentwicklung beziehungsweise 42240 , 42200 und 40810° , während das Blei, welches unter den anderen Metallen dem Thallium am nächsten steht, für die Bildung von PbO eine Wärmeentwicklung von 50300° zeigt.

Mit der Aufnahme des einen Atomes Sauerstoff ist die Affinität des Thalliums bei Weitem nicht befriedigt; das Oxydul nimmt begierig noch 2 Atome Sauerstoff auf,

und zwar unter einer Wärmeentwicklung, die etwa ebenso gross ist, wie bei der Bildung des Oxyduls.

Es folgt aus diesen Zahlen im Vergleich mit der Affinität der Bestandtheile des Wassers, 68360°, dass Thallium nicht das Wasser ohne fremde Hülfe zu zersetzen vermag; dagegen nimmt es mit Begierde den im Wasser gelösten Sauerstoff auf, wodurch die Oberfläche des Metalls sich im lufthaltigen Wasser rein metallisch erhält.

Unter dem Einfluss der verdünnten Schwefelsäure löst sich aber das Thallium mit Wasserstoffentwicklung, während ein solches Phänomen nicht beim Kupfer und Quecksilber beobachtet wird. Die Ursache dieses Unterschiedes ist die hohe Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls, die für wässrige Lösungen derjenigen der Alkalien gleich ist. Die Summe der beiden Wärmeentwicklungen, welche der Bildung des Oxyduls und der Neutralisation desselben entspricht, beträgt aber nur 70290° für die Bildung eines Moleküls in Wasser gelösten Thalliumsulphats, während die zur Sauerstoffabgabe nöthige Zersetzung des Wassers 68360° in Anspruch nimmt. Die Lösung des Thalliums in verdünnter Schwefelsäure ist demnach von einer sehr geringen Wärmeentwicklung begleitet und kann deshalb nur sehr langsam stattfinden.

Das wahre Lösungsmittel für Thallium ist die Salpetersäure; aber hier ist die Reaction eine andere; es zersetzt sich die Säure unter Sauerstoffabgabe, und diese Zersetzung nimmt eine weit geringere Arbeitsmenge in Anspruch als die Zersetzung des Wassers. Wenn das Zersetzungsprodukt NO ist, dann entspricht nach meinen Untersuchungen der ein Atom Sauerstoff liefernden Zersetzung nur 24300°, während eine äquivalente Zersetzung des Wassers 68360° verlangt. Die Reaction verläuft deshalb im ersten Falle mit einer weit grösseren Energie und mit einer Wärmeentwicklung, die etwa 66540 — 24300 = 42240° entspricht, während sie für die Lösung des Metalls in Schwefelsäure nur etwa 70290 — 68360 = 1930° beträgt.

22. Die Affinität des Thalliumoxyduls zum Wasser ist nur gering, denn 1 Mol. desselben entwickelt nur 3230° bei seiner Hydratbildung; auch löst sowohl das Anhydrid als das Hydrat sich in Wasser mit Wärmeabsorption, während die übrigen in Wasser löslichen Basen sich unter Wärmeentwicklung lösen. Da das Thalliumoxydul sich einerseits den Alkalien, andererseits den in Wasser unlöslichen Metalloxyden durch viele Eigenschaften anschliesst, so bildet die Lösungswärme des Thalliumoxyduls eine wichtige Thatsache zur Beurtheilung verschiedener Phänomene der letztgenannten Oxyde, wie ich es nächstens besprechen werde.

Das Nitrat, das Sulphat und das Chlorür des Thalliums lösen sich in Wasser mit bedeutender Wärmeabsorption, die weit grösser ist, als wir sie bei ähnlichen Salzen anderer Metalle, selbst Salzen des Kaliums, beobachten. Besonders hoch ist die Wärmeabsorption beim Lösen von Thalliumchlorür in Wasser, sie beträgt für 1 Aeq. — 10100°, um fast 6000° mehr als diejenige des Chlorkalium.

23. Die wässrige Lösung des Thalliumoxyduls verhält sich ganz der Lösung eines Alkalis analog; die Neutralisationswärme derselben ist für Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ganz gleich derjenigen der Kali-, Natron- und Lithionlösungen, ein Phänomen, das ebenfalls eine ganz besondere Aufmerksamkeit verdient, wie ich es in der folgenden Abhandlung besprechen werde.

Für die Chlorwasserstoffsäure gilt diese Uebereinstimmung nur, wenn das gebildete Thalliumchlorür sich nicht aus der Lösung abscheidet; ist dieses aber der Fall, so tritt selbstverständlich eine weit grössere Wärmetönung hervor, weil alsdann die bedeutende Lösungswärme desselben sich hinzuaddirt.

Die Thalliumsalze haben einerseits mit den Alkalisalzen, andererseits mit den Salzen des Bleies und Silbers

das Verhalten gemeinschaftlich, dass sowohl das Sulphat und Nitrat, wie das Chlorür wasserfrei sind.

Auch das Thalliumsesquioxyd zeigt sich als eine starke Basis, dessen Neutralisationswärme selbst derjenigen der Thonerde, welche von den Oxyden R_2O_3 die höchste Neutralisationswärme besitzt, überschreitet; aber sie ist doch geringer als diejenige der Oxyde des Lanthan, Cerium, Didym und Yttrium, insofern man diesen Basen die Formel R_2O_3 beilegen möchte (vgl. Ber. Berl. chem. Ges. 7, 32).

24. Zum Chlor, Brom und Jod zeigt das Thallium eine grosse Affinität. Die Wärmetönung bei der Bildung des wasserfreien Thalliumchlorürs ist für 1 Mol. Chlor 97160° , d. h. eben so hoch wie diejenige, welche die Bildung eines Moleküls wasserfreien Zinkchlorids begleitet oder 97210 (Abhandl. XVIII, dieses Journ. 11, 414). Dagegen zeigt die Bildungswärme dieser Chloride in wässriger Lösung einen bedeutenden Unterschied; es löst sich nämlich das Zinkchlorid in Wasser unter Wärmeentwicklung, die für 1 Mol. 15630° beträgt, eine äquivalente Menge oder 2 Mol. Thalliumchlorür, dagegen mit Wärmeabsorption, die -20200° beträgt. Während die Bildungswärme des Zinkchlorids in wässriger Lösung demnach 112840° beträgt, ist sie für eine äquivalente Menge Thalliumchlorür nur 76960° , und die Zersetzung der Thalliumlösung durch Zink findet demnach mit bedeutender Wärmeentwicklung statt.

25. Die unten folgenden Angaben der Wärmetönungen des Thalliums beziehen sich alle auf das Atom $Tl = 204$, und gelten für mittlere Temperatur, etwa 18° .

Wärmetönung bei der Bildung der Oxyde, der Haloidverbindungen, des Nitrats und des Sulphats des Thalliums.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Tl ² , O)	42240°	Metall und Sauerstoff.
(Tl ² , O, H ² O)	45470	Metall, Sauerstoff und Wasser.
(Tl ² , O ³ , 3H ² O)	86010	
(Tl, Cl)	48580	
(Tl, Br)	41295	Metall, Chlor, Brom und Jod.
(Tl, J)	30180	
(Tl, O, H)	56915	Metall, Sauerstoff u. Wasserst.
(Tl, O, NO ²)	60140	Metall, Sauerst. u. gasförmige Untersalpetersäure od. schweflige Säure.
(Tl ² , O ² , SO ²)	149900	
(Tl ² O, H ² O)	3230	Hydratbildung.

Wärmetönung bei der Bildung der Thalliumverbindungen in wässriger Lösung.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Tl, O, H, Aq)	53760°	Es bildet sich Oxydul als wässrige Lösung.
(Tl ² , O, Aq)	39160	
(Tl ² , O, N ² O ⁵ Aq)	66540	Die Salze werden aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Säure gebildet.
(Tl ² , O, SO ³ Aq)	70290	
(Tl, Cl, Aq)	38480	Es bildet sich eine Lösung der Haloidverbindung aus Metall, Chlor, Brom oder Jod und Wasser.
(Tl, Cl ³ , Aq)	89000	
(Tl, Br ³ , Aq)	56180	
(Tl, J ³ , Aq)	10550	

122 Thomsen: Thermochem. Untersuchungen: Thallium.

Wärmetönung bei der Oxydation von Thalliumoxydul zu Thalliumoxydhydrat.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
$(\text{Ti}^2\text{O}, \text{O}^2, 3\text{H}^2\text{O})$	43770°	Anhydrid } wird durch Sauerstoff und Wasser zu Oxydhydrat.
$(\text{TlOH}, \text{O}, \text{H}^2\text{O})$	20270	
$(\text{TlOHAq}, \text{O})$	23425	Oxydation der wässr. Lösung.

Neutralisationswärme der Oxyde des Thalliums.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
$(2\text{TlOHAq}, \text{H}^2\text{SO}^4\text{Aq})$	31130°	{ Wenn kein Chlorür sich niederschlägt.
$(\text{TlOHAq}, \text{HNO}^3\text{Aq})$	13690	
$(\text{TlOHAq}, \text{HClAq})$	13760	
$(\text{TlO}^3\text{H}^3, 3\text{HBrAq})$	30570	{ Derselbe Werth wird für Chlorwasserstoffs. gelten.

Wärmetönung bei der Reaction der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf Thalliumoxydul.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
$(\text{TlOHAq}, \text{HClAq})$	23860°	$(\text{Ti}^2\text{O}, 2\text{HJAq})$	60140°
$(\text{TlOHAq}, \text{HBrAq})$	27510	$(\text{Ti}^2\text{O}, 2\text{HCl})$	79280
$(\text{TlOHAq}, \text{HJAq})$	31610	$(\text{Ti}^2\text{O}, 2\text{HBr})$	91820
$(\text{Ti}^2\text{O}, 2\text{HClAq})$	44640	$(\text{Ti}^2\text{O}, 2\text{HJ})$	98560
$(\text{Ti}^2\text{O}, 2\text{HBrAq})$	51940		

Die gebildete Haloidverbindung ist in diesen Reactionen als aus der Flüssigkeit vollständig präcipitirt angenommen.

Lösungswärme der Thalliumverbindungen.

Reaction.	Wärme- tönung.
(Tl^2O , Aq)	— 3080°
(TlOH , Aq)	— 3155
(TlNO^3 , Aq)	— 9970
(Tl^2SO^4 , Aq)	— 8280
(TlCl , Aq)	— 10100

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1875.

Ueber die Veränderung der Eigenschaften der Fermente durch Salicylsäure und einige andere antiseptische Mittel;

von

Ed. Schaer.

Nachdem die Salicylsäure, Dank den werthvollen Untersuchungen und überraschenden Beobachtungen des Herrn Prof. Kolbe, schon angefangen hat, ihre eigenthümlichen Wirkungen innerhalb der praktischen Medicin zu entfalten, und auch in dieser Richtung bereits sehr bemerkenswerthe günstige Resultate vorliegen, ist wohl jede Erfahrung von einigem Interesse, welche die Kenntniss der Wirkungen dieser Verbindung, namentlich nach physiologisch-chemischer Seite hin, zu vervollständigen vermag.

In gleicher Weise wie die nahen Beziehungen der Salicylsäure zum Phenol (*acidum phenylicum* s. *carbolicum* der Medicin u. Pharmacie) zunächst zur Vermuthung antiseptischer Wirkungen derselben geführt hatten, veranlassten mich frühere Beobachtungen über den Einfluss der Carbonsäure auf verschiedene Fermentmaterien zu einigen vergleichenden Versuchen mit Salicylsäure. Bei einer Anzahl