

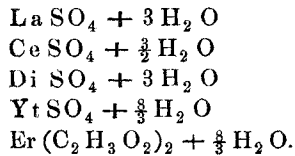
8. Julius Thomsen: Die Neutralisationswärme der Oxyde des Lanthans, Ceriums, Didyms, Yttriums und Erbiums.

(Eingegangen am 6. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das nöthige Material für diese Untersuchung verdanke ich Hrn. Dr. Cleve in Stockholm, der mir etwa 100 Grm. reines Sulfat jedes der vier erstgenannten Körper und eine etwas geringere Quantität Erbiumacetat zur Disposition gestellt hatte. Unter der Voraussetzung, dass

$$\text{La} = 90.2 \quad \text{Ce} = 92.0 \quad \text{Di} = 95 \quad \text{Yt} = 60.4 \quad \text{Er} = 114,$$

war die Zusammensetzung der benutzten Salze



Die Salze wurden in Wasser gelöst und die Wärmetönung bei der Lösung derselben gleichzeitig bestimmt. Bei dem Lanthansulfat wurde die Bestimmung nur ganz approximativ, weil das Salz sich äusserst langsam in Wasser löst; die übrigen Salze boten aber keine grosse Schwierigkeiten dar. Bei allen 5 Salzen ist die Lösung in Wasser von einer Wärmeentwicklung begleitet, deren Grösse ich unten mittheilen werde.

Die Lösungen wurden dann alle mit Barytwasser niedergeschlagen und die dadurch resultirenden Wärmetönungen bestimmt. Die Zersetzung ist in diesem Falle vollständig; denn in den Versuchen wurde ein kleiner Ueberschuss von Barytlösung benutzt, und nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit titrirt, und es zeigte sich, dass dieselbe den Ueberschuss an Baryt enthielt, jedenfalls bis auf 1 bis 2 Tausendtel genau. Da die Neutralisationswärme des Bariumsulfats nach meinen Untersuchungen bekannt ist, lässt sich aus der gefundenen Wärmetönung leicht die Neutralisationswärme der Salze berechnen.

Ein anderer Theil der Lösungen der Sulfate wurde mit einer äquivalenten Menge Chlorbarium niedergeschlagen. Es bildeten sich dadurch Chloride der besprochenen Körper, und aus der Wärmetönung dieser Versuche berechnet sich nun leicht die Neutralisationswärme derselben Oxyde auf Chlorwasserstoff bezogen.

Die direkten Resultate der Versuche sind nun in der folgenden Tafel enthalten. Die erste Zahlen-Spalte enthält Wärmetönung bei der Zersetzung mit Barythydrat, die zweite diejenige bei der Zersetzung mittelst Chlorbarium und die dritte die Lösungswärme der Salze.

Tafel I.

R	(R Aq, $\overline{\text{Ba}}$ Aq)	(R Aq, Ba Cl ² Aq)	Lösungswärme.
La SO ₄	9432 ^c	6672 ^c	(La SO ₄ . 3 H ² O, Aq) = + 1500 ^c approx.
Ce SO ₄	10872	7254	(Ce SO ₄ . $\frac{3}{2}$ H ² O, Aq) = + 5380
Di SO ₄	11178	7380	(Di SO ₄ . 3 H ² O, Aq) = + 2100
Yt SO ₄	11826	7614	(Yt SO ₄ . $\frac{8}{3}$ H ² O, Aq) = + 3560
Er (C ₂ H ₃ O ₂) ₂	8560	—	(Er C ₄ H ₆ O ₄ . $\frac{8}{3}$ H ² O, Aq) = + 450

Da nun meinen Untersuchungen zufolge die Neutralisationswärme des Baryts für Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure die folgende ist:

$$\begin{aligned}
 a \dots (\text{Ba Aq, SO}^3 \text{ Aq}) &= 36900^c \\
 b \dots (\text{Ba Aq, 2 Cl H Aq}) &= 27780 \\
 c \dots (\text{Ba Aq, 2 C}^2 \text{ H}^4 \text{ O}^2 \text{ Aq}) &= 26900
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} a \dots \\ b \dots \\ c \dots \end{aligned}} \right\} \text{Pogg. Ann. 143, S. 529.,}$$

so resultirt die Neutralisationswärme der besprochenen Basen folgenderweise. Bezeichnen wir die Werthe der 1sten Spalte mit α , diejenigen der zweiten mit β , dann ist die Neutralisationswärme der 4 ersten Basen für Schwefelsäure $\alpha - \alpha$, und diejenige des Erbiumhydrats für Essigsäure $c - \alpha$, ferner die Neutralisationswärmen der Basen für Chlorwasserstoffsäure gleich $b - \alpha + \beta$. In dieser Art sind die Werthe der folgenden Tafel berechnet.

Tafel II. Neutralisationswärme des Hydrats bei 18° C.

	Atomzahl	für Schwefelsäure	für Chlorwasserstoffsäure	Differenz
Lanthan	90,2	27470 ^c	25020 ^c	2450 ^c
Cerium	92	26030	24160	1870
Didym	95	25720	23980	1740
Yttrium	60,4	25070	23570	1500
Erbium	114	für Essigsäure 18340	—	—

Die Resultate gelten alle bei 18° C., bei welcher Temperatur die Versuche angestellt wurden.

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit der Neutralisationswärme der übrigen Basen, wie ich sie früher mitgetheilt habe (Pogg. Ann. 143, 529; diese Berichte IV, 586), zeigt, dass die Hydrate des Lanthans, Ceriums, Didyms und Yttriums bezüglich ihrer Neu-

tralisationswärme sich den kräftigsten Basen anschliessen. Man wird sich erinnern, dass für die Alkalien, die alkalischen Erden und Magnesia die Neutralisationswärme gleich gross ist; für die übrigen Basen nimmt sie der Reihe nach bis auf etwa die Hälfte ab. Zur Vergleichung werde ich hier einige dieser Werthe zusammenstellen.

	Neutralisationswärme		Differenz
	für Schwefelsäure	für Chlorwasserstoffsäure	
Alkalien u. alk. Erden	31300°	27600°	3700°
Manganoxydulhydrat	26480	22950	3530
Eisenoxydulhydrat	24920	21390	3530
Cadmiumoxydhydrat	23820	20290	3530
Berylliumoxydhydrat	16100	13640	2460

Die Neutralisationswärme der Sulfate der besprochenen Basen fällt demnach zwischen diejenigen der alkalischen Erden und des Eisenoxydulhydrats, während die Neutralisationswärme der chlorwasserstoffsäuren Salze hier gar zwischen den alkalischen Erden und dem Manganoxydul liegt, d. h. dass sie sich unmittelbar der stärksten Basen anschliessen.

In einer andern Beziehung zeigt sich aber ein grosser Unterschied. Die Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Sulfate und Chloride der Alkalien und alkalischen Erden beträgt 3800—3700°; die Differenz ist für sämtliche Glieder der Magnesiareihe gleich gross, etwa 3530°, wird aber bedeutend geringer für äquivalente Quantitäten der Sesquioxide und des Berylliumoxyds (siehe meine eben citirte Abhandlung). Nun ist die grösste Differenz, welche bei den fraglichen Oxyden beobachtet wird, 2450° oder sehr nahe gleich der Differenz beim Berylliumoxyd, dessen Neutralisationswärme aber bedeutend geringer ist.

Die Differenz in der Cerium-, Lanthan- und Didym-Gruppe nimmt ferner mit der steigenden Atomzahl ab und ist für Didym etwa nur $\frac{2}{3}$ derjenigen des Lanthans. Für das Yttriumoxyd beträgt die Differenz nur 1500°.

Eigenthümlich ist es, dass die Sulfate dieser Erden sich alle unter Wärmeentwicklung in Wasser lösen (siehe Tafel I), was an das Verhalten des dem Yttriumsulfat entsprechenden Cadmiumsulfats, welches sich ebenso wie auch das Berylliumsulfat (mit 4 H₂O) unter Wärmeentwicklung löst (siehe diese Berichte VI. 712), erinnert.

Es scheint mir demnach, dass die Oxyde des Lanthans, Ceriums Didyms und Yttriums sich bedeutend von den übrigen Oxyden in ihren hermischen Eigenschaften unterscheiden, und dass man sie als eine besondere Gruppe von Oxyden betrachten muss.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1874.