

Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XXVIII. Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze.

Die vorliegende Abhandlung schliesst sich meinen Untersuchungen über die Lösungswärme der Haloidverbindungen und der Salze (dieses Journ. [2] 16, 323 und 17, 165) an und bildet gewissermaassen eine Fortsetzung derselben. Es ist der Zweck dieser Arbeit, durch die thermische Analyse der wasserhaltigen Verbindungen zu einer genaueren Kenntniss der Natur derselben zu gelangen; besonders habe ich mich bemüht, die Wärmetönung, welche der Bindung der einzelnen Wassermoleküle des Salzes entspricht, zu messen. Ich gebe hier erst die experimentellen Grundlagen und werde dann am Schlusse die gewonnenen Resultate zusammenstellen und discutiren.

A. Experimenteller Theil.

Die Art der Untersuchung ist diejenige gewesen, dass ich die Lösungswärme der fraglichen Salze bestimmte, und zwar sowohl diejenige der wasserfreien, als der wasserhaltigen Verbindung mit grösserem oder geringerem Wassergehalte. Wenn

- L_0 die Lösungswärme der wasserfreien Verbindung,
- L_m diejenige der Verbindung mit dem Maximum an Wassergehalt, d. h. mit m Mol. Wasser, und
- L_n diejenige der nur n Mol. Wasser enthaltenden Verbindung

2 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

bezeichnet, dann ist $L_0 - L_m$ die Wärmetönung bei der Aufnahme sämtlicher m Wassermoleküle, dagegen $L_0 - L_n$ diejenige bei der Aufnahme der ersten n Mol. Wasser.

Wenn nun

$$\frac{L_0 - L_m}{m} = \frac{L_0 - L_n}{n},$$

d. h. wenn die mittlere Wärmetönung, mit welcher sämtliche Wassermoleküle des Salzes aufgenommen werden, gleich derjenigen mittleren Wärmetönung ist, mit welcher die ersten n Moleküle gebunden werden, dann kann man gewöhnlich daraus schliessen, dass sämtliche Wassermoleküle mit gleich grosser Wärmetönung gebunden werden. Eigenthümliche Verhältnisse können freilich mitunter in dieser Art zu einem Irrthum führen, wie ich es unten zeigen werde, und ist es deshalb sicherer, mehrere Beobachtungen für verschiedene Wassergehalte durchzuführen. Ist aber obige Gleichung nicht befriedigt, so kann man sicher auf eine ungleiche Bindung der einzelnen Wassermoleküle schliessen. Gewöhnlich wird man dann finden, dass die ersten Wassermoleküle mit grösserer Wärmetönung gebunden werden, als die folgenden, aber man trifft doch auch Beispiele, wo dieses wenigstens anscheinend nicht der Fall ist, und wo einige Wassermoleküle mit geringerer Wärmetönung, als die darauf folgenden, gebunden werden. Aeltere Versuche über diesen Gegenstand sind wohl in geringer Anzahl vorhanden; theils sind sie aber weniger genau durchgeführt, theils unvollständig, und ich werde sie deshalb hier nicht näher besprechen, nur einzelne Werthe werde ich unten näher berühren.

Die Entwässerung der fraglichen Salze geschah in einem grösseren Trockenapparat, dessen Temperatur genau regulirt werden konnte. Um den Wassergehalt des Salzes so nahe wie möglich einer ganzen Anzahl von Molekülen zu nähern, wurde ein bestimmtes Gewicht des Salzes abgewogen, und das Entwässern desselben unterbrochen, wenn der Gewichtsverlust sich dem gewünschten näherte. Der Wassergehalt wurde alsdann durch die Analyse festgestellt.

Die Wassermenge des Calorimeters, welche zur Lösung der Salze verwendet wurde, wählte ich so, dass die Lösungen desselben Salzes stets dieselbe Concentration erhielten, und zwar so, dass die Wassermenge der entstandenen Lösungen gewöhnlich 400 Moleküle für je zwei Aequivalente Metall, z. B. für Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 und SrN_2O_6 , und demnach 800 Mol. für $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; nur in einzelnen Fällen war eine Abweichung nothwendig. Die Wassermenge des Salzes wurde in der Art berücksichtigt, dass so viele Moleküle Wasser weniger zur Lösung benutzt wurden, als das Salz selbst enthielt; z. B. während 400 Mol. Wasser zur Lösung von Na_2SO_4 verwendet wurden, betrug die Wassermenge nur 390 Mol. für $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, weil das Salz schon 10 Mol. enthielt. Gewöhnlich wurde $\frac{1}{12}$ Mol. des Salzes abgewogen; die Wassermenge der Lösung betrug demnach 600 Gramme. Da 400 Mol. Wasser 7200 Grm. entsprechen, so wird ein Fehler von $0,01^\circ$ in der Ablesung des Thermometers 72° entsprechen, und eine Unsicherheit an den beiden letzten Ziffern der Zahlen, welche die Wärmetönung angeben, ist demnach wahrscheinlich. Die Temperatur des Wassers und diejenige der zu lösenden Salze war etwa 18° .

In den unten folgenden Tafeln, welche das Detail der Versuche enthalten, bezeichnet wie vorher

- m die Molecularformel des fraglichen Körpers,
- s das gelöste Gewicht des Körpers, als Bruchtheil eines Moleküls,
- a die Wassermenge der entstandenen Lösung,
- p den Wasserwerth des Calorimeters (gewöhnlich 6 Grm.),
- t_1 und t_2 die Temperaturen vor und nach der Lösung,
- r das Resultat auf's Molekül berechnet, und zwar nach der Formel

$$r = \frac{1}{s} (a + p) (t_2 - t_1).$$

Ich werde nun die untersuchten Salze einzeln durchgehen.

4 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

1. Pyrophosphorsaures Natron, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Das pyrophosphorsaure Salz krystallisirt bekanntlich mit 10 Mol. Wasser, und es liegen keine Beobachtungen vor, zufolge dessen man eine verschiedene Bindung der einzelnen Wassermoleküle annehmen könnte. Nach meinen Versuchen No. 1201—1204 ist die Lösungswärme des wasserfreien und 10-fach gewässerten Salzes bekannt, sie ist nämlich

$$\begin{array}{ll} \text{für } \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 & + 11850^\circ \\ \text{,, } \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} & - 11670^\circ. \end{array}$$

Die mittlere Wärmetönung der Bindung der Wassermoleküle ist demnach:

$$\frac{L_0 - L_{10}}{10} = \frac{11850^\circ + 11670^\circ}{10} = 2352^\circ.$$

Zur Entscheidung der Frage, ob alle Wassermoleküle des Salzes unter gleich grosser Wärmetönung gebunden werden, ist es nothwendig, die Lösungswärme einiger entwässerten Salze zu messen.

Das pyrophosphorsaure Natron verwittert nur sehr schwach an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei 50° verliert es nur langsam Wasser, bei etwa 100° geht aber die ganze Wassermenge sehr schnell fort.

Die Wassermenge der untersuchten Salze betrug 1,480, 5,074 und 5,962 Moleküle, und die Lösungswärme derselben wurde durch die folgenden Versuche bestimmt.

No.	m	s	a + p	t_1	t_2	r
1261	} $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,480\text{H}_2\text{O}$	$1/15$	606	18,210	19,110	8272°
1262				18,015	18,920	8226
1263	} $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5,074\text{H}_2\text{O}$	$1/24$	606	18,650	18,640	— 145
1264				18,640	18,633	— 102
1265	} $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5,962\text{H}_2\text{O}$	$1/15$	606	18,000	17,765	— 2187
1266				18,170	17,940	— 2091

Wenn wir die Resultate dieser Versuche mit den besprochenen Werthen für die Lösungswärme des wasser-

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 5

freien und des 10-fach gewässerten Salzes verbinden, erhalten wir folgende mittlere Wärmetönung für die Bindung der Wassermoleküle.

n	Lösungswärme des Salzes $\text{Na}_4 \text{P}_2 \text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Mittlere Wärmetönung bei der Aufnahme der n Wassermoleküle
0	11850°	—
1,480	8249	$3601 : 1,480 = 2433^\circ$
5,074	— 123	$11973 : 5,074 = 2360$
5,962	— 2139	$13989 : 5,962 = 2346$
10,000	—11670	$23520 : 10,000 = 2352$

Die mittlere Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle ist demnach fast genau dieselbe. Freilich fällt die Wärmetönung für das 1. Wassermolekül etwas höher als für die übrigen; da aber die Differenz nur 80° beträgt, so darf man wohl annehmen, dass diese geringe Abweichung aus Beobachtungsfehlern entspringt, und dass die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle gleich gross ist und durchschnittlich 2352° beträgt.

2. Phosphorsaures Natron, $\text{Na}_2 \text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$.

Aus meinen Versuchen, No. 1205—1210, ist die Lösungswärme sowohl des wasserfreien, als des wasserhaltigen Salzes bekannt, nämlich

$$\begin{array}{ll} \text{für } \text{Na}_2 \text{HPO}_4 & + 5640^\circ \\ \text{„ } \text{Na}_2 \text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} & - 22830. \end{array}$$

Die 12 Mol. Wasser werden demnach mit einer Wärmetönung von 28470° aufgenommen und die mittlere Wärmetönung für 1 Mol. Wasser beträgt 2372°, sehr nahe derselbe Werth, wie für das pyrophosphorsaure Natron. Untersuchen wir aber die Sache etwas näher, so tritt ein wesentlicher Unterschied hervor.

Das phosphorsaure Natron bildet bekanntlich ein Salz mit 7 Mol. Wasser. Dieses Salz krystallisirt aus der Lösung bei höherer Temperatur, und am leichtesten erhält

6 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

man dasselbe nach meinen Untersuchungen beim Abkühlen des im Krystallwasser geschmolzenen Salzes $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, und Trennung der in sehr reichlicher Menge gebildeten Krystalle durch Absaugen der Mutterlauge in einem erwärmten Trichter. Es ist schwierig, den Wassergehalt genau auf 7 Mol. zu erhalten, weil leicht eine geringe Menge der Mutterlauge krystallisirt und den Wassergehalt erhöht. Das von mir benutzte Salz zeigte einen Wassergehalt von 7,55 Molekülen.

Ferner beobachtete ich, dass sowohl dieses Salz, als das 10 Mol. enthaltende schnell über Kalk verwittern, bis der Rest nur etwa 2 Mol. Wasser enthält. Dieses Salz scheint sich auch zu bilden, wenn das geschmolzene Salz mit 10 Mol. siedend entwässert wird; alsdann scheidet sich ein krystallinisches Salz aus, dessen Wassermenge jedenfalls unter 3 Mol. beträgt. Es war demnach nothwendig, auch dieses Salz zu untersuchen. Das von mir benutzte Salz zeigte bei der Analyse 2,02 Mol. Wasser. Mit der Zeit geht auch der grösste Theil dieses Wassers fort, wenn das Salz über Kalk verweilte, aber doch enthielt das Salz nach mehreren Wochen noch etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Auch habe ich ein Salz, durch schwaches Verwittern in der Luft erhalten, welches 9,98 Mol. Wasser enthielt, der thermischen Analyse unterworfen. Die Versuche sind die folgenden:

No.	m	s	a + p	t_1	t_2	r
1267	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 9,98\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	18,945	16,440	— 18216°
1268				20,130	17,610	— 18325
1269	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7,55\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	19,755	17,975	— 12944
1270				19,660	17,900	— 12798
1271	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2,02\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	17,685	17,620	— 473
1272				17,745	17,690	— 399

Für diese drei Salze haben wir demnach folgende Werthe:

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 7

Wassermenge.	Lösungswärme.
9,98 Mol.	— 18270°
7,55 „	— 12870
2,02 „	— 436.

Da ich oben für das Salz mit 12 Mol. Wasser — 22830° gefunden habe, so erhalten wir als mittlere Hydratwärme für 1 Mol. Wasser:

$$\frac{L_{2,02} - L_{12}}{9,98} = \frac{-436^\circ + 22830^\circ}{9,98} = 2244^\circ$$

$$\frac{L_{7,55} - L_{12}}{4,45} = \frac{-12870^\circ + 22830^\circ}{4,45} = 2238^\circ$$

$$\frac{L_{9,98} - L_{12}}{2,02} = \frac{-18270^\circ + 22830^\circ}{2,02} = 2257^\circ$$

Da diese drei Werthe als gleich gross zu betrachten sind, so folgt denn, dass die 10 Moleküle (vom 3. bis zum 12.) des Krystallwassers gleichen Werth haben, und dass die Wärmetönung bei der Bindung jedes Moleküls 2244° beträgt. Man hätte erwarten können, dass ein Unterschied zwischen der ersten und der letzten Hälfte dieser 10 Moleküle, weil ein Salz mit 7 Mol. Wasser bekannt ist, sich herausstellen würde, aber die Versuche reden unzweideutig gegen diese Annahme. Dagegen werden die beiden ersten Moleküle Wasser, welche das wasserfreie Salz aufnimmt, mit grösserer Wärmetönung gebunden.

Das oben untersuchte Salz enthielt 2,02 Mol. Wasser und zeigte eine Lösungswärme von — 436°; wird zu dieser Grösse

$$0,02 \cdot 2244^\circ = 45^\circ$$

hinzuaddirt, so folgt die Lösungswärme des Salzes mit 2 Mol. Wasser als — 391°. Da nun das wasserfreie Salz eine Lösungswärme von + 5640° besitzt, findet die Bindung der beiden ersten Wassermoleküle unter einer Wärmeentwicklung von 6031° statt, oder durchschnittlich für jedes Molekül 3015°. Die beiden ersten Wassermoleküle werden demnach durchschnittlich unter einer 771° grösseren Wärmetönung gebunden, als jedes der folgenden 10 Moleküle.

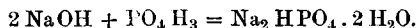
Die thermische Analyse hat demnach folgende Resultate gegeben:

8 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Salz.	Lösungswärme.	Hydratwärme.
Na_2HPO_4	+ 5640°	} 6030° = 2.3015°
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	— 390	
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	— 22830	
		} 22440 = 10.2244.

Das Salz mit 7 Mol. Wasser liegt in der Mitte zwischen den beiden letzten sowohl bezüglich seiner Wassermenge, als seiner Lösungswärme; die 5 Mol. Wasser sind demnach in derselben Art gebunden, wie die 5 letzten, welche das Salz aufnehmen kann.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass das Salz $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dessen Wassermoleküle stärker gebunden sind, eben dasjenige Salz ist, welches resultirt, wenn die Säure und die Basis sich ohne Austretung von Wasser verbinden, denn



Vielleicht liegt hierin die Erklärung der stärkeren Bindung der ersten 2 Mol. Wasser.

3. Schwefelsaures Natron, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Beim Erhitzen einer bei 30° gesättigten Lösung des 10-fach gewässerten Salzes scheidet sich bekanntlich ein Salz aus der Lösung, welches lange als wasserfrei angesehen worden ist; ich erinnere mich aber irgendwo gelesen zu haben, dass das Salz 1 Mol. Wasser enthalten sollte, und ich habe diese Angabe völlig bestätigt gefunden. Das Salz resultirt sowohl beim Erhitzen der bei 30° concentrirten Lösung, als auch bei der Concentration der Mutterlauge, welche nach Abtrennung der Krystalle entsteht. Das Salz lässt sich leicht von der Mutterlauge auf dem Sauge-trichter trennen und zeigt bei der Analyse etwa 1,1 Mol. Wasser. Durch die Existenz des Salzes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erklärt sich auch das von Hrn. Coppet (Compt. rend. 79, 167) beobachtete Phänomen, dass wasserfreies Salz mit Wasser zusammengebracht eine Temperaturerhöhung hervorbringt, die gar den Siedepunkt des Wassers übersteigen kann, denn es bildet sich in diesem Falle das einfach gewässerte Salz. Das Salz verliert bei schwachem Erwärmen leicht sein Wasser, und das wasserfreie Salz bleibt als

lockere Masse zurück. Ich habe nun sowohl dieses, als verschiedene in trockner Luft mehr oder weniger verwiterte Salze der thermischen Analyse unterworfen. Die Lösungswärme derselben ist durch folgende Versuche bestimmt.

No.	m	s	a + p	t ₁	t ₂	r
1273 } 1274 }	Na ₂ SO ₄ . 0,83 H ₂ O	1/12	606	{ 18,585 18,545	{ 18,380 18,350	— 1490° — 1418
1275 } 1276 }	Na ₂ SO ₄ . 1,10 H ₂ O	1/12	606	{ 18,585 18,085	{ 18,295 17,800	— 2109 — 2072
1277 } 1278 }	Na ₂ SO ₄ . 1,73 H ₂ O	1/12	606	{ 18,500 18,400	{ 18,055 17,955	— 3236 — 3236
1279 } 1280 }	Na ₂ SO ₄ . 2,35 H ₂ O	1/12	606	{ 18,870 18,865	{ 18,270 18,265	— 4363 — 4363
1281 } 1282 }	Na ₂ SO ₄ . 5,34 H ₂ O	1/12	606	{ 18,300 18,805	{ 16,920 17,430	— 10036 — 10000

Nach meinen Versuchen No. 1114—1125 ist die Lösungswärme des geschmolzenen wasserfreien Salzes + 460°, diejenige des 10-fach gewässerten — 18760°. Bezeichnen wir nun mit n die Anzahl der Wassermoleküle des Salzes und mit Ln die Lösungswärme desselben, dann liegen jetzt folgende Werthe zur Betrachtung vor.

n	0	0,83	1,10	1,73	2,35	5,34	10
Ln	+ 460°	— 1454°	— 2090°	— 3236°	— 4363°	— 10020°	— 18760°

Berechnen wir nun die Werthe der mittleren Wärmetönung

$$\frac{Ln - L_{10}}{10 - n} = h,$$

d. h. die Wärmetönung für ein Molekül Wasser beim Uebergang des n-fach gewässerten in's 10-fach gewässerte Salz, dann erhalten wir folgende Werthe für h:

n	0	0,83	1,10	1,73	2,35	5,34
h	1922°	1887°	1873°	1877°	1882°	1875°

10 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Die Werthe von h zeigen deutlich, dass die 9 letzten Wassermoleküle mit gleich grosser Wärmetönung gebunden werden, dass dagegen die Aufnahme des ersten Moleküls von einer stärkeren Wärmetönung begleitet ist. Dadurch ist auch die Existenz des einfach gewässerten Salzes exact dargethan, es ist aber auch das einzige Salz zwischen dem wasserfreien und dem 10-fach gewässerten Salz, welches durch die thermische Analyse nachgewiesen wird.

Für das Salz mit 1,10 Mol. Wasser war die Lösungswärme -2090° ; da dieselbe sich für jedes Molekül mit 1873° ändert, so wird demnach die Lösungswärme für das einfach gewässerte Salz $-2090 + 0,10 \cdot 1873 = 1903^\circ$ oder abgerundet 1900° .

Die thermischen Constanten für das schwefelsaure Natron sind demnach:

$$\begin{array}{rcl} \text{Na}_2\text{SO}_4 & + & 460^\circ \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} & - & 1900 \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} & - & 18760 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2360^\circ = 1 \cdot 2360^\circ \\ 16860 = 9 \cdot 1873 \end{array}$$

Das erste Wassermolekül wird mit einer Wärmetönung von 2360° aufgenommen, während jedes der folgenden nur 1873° giebt. Das erste Wassermolekül wird demnach vom schwefelsauren Natron genau mit derselben Wärmetönung gebunden, wie jedes der 10 Moleküle des phosphorsauren Natrons.

Eben so wenig wie beim $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, als beim $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ verräth die thermische Analyse die Existenz von Hydraten, die zwischen dem Minimum und dem Maximum an Wassergehalt liegen.

4. Kohlensaures Natron, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$.

In der vorhergehenden Abhandlung habe ich meine Messung der Lösungswärme des wasserfreien, des 1-fach und des 10-fach gewässerten Salzes mitgetheilt (Versuch No. 1195—1200). Die Lösungswärme beträgt bezugsweise $+5636$, $+2254$ und -16160° (Versuch No. 1195—1200). Das erste Molekül Wasser wird demnach mit 3382° gebunden, die übrigen 9 Mol. durchschnittlich mit 2046° .

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 11

Eine nähere Untersuchung zeigte aber, dass diese 9 Mol. Wasser in verschiedener Art gebunden sind, und zur Bestimmung derselben wurde die folgende Reihe von Untersuchungen durchgeführt.

No.	m	s	a + p	t ₁	t ₂	r
1283	Na ₂ CO ₃ + 2,007 H ₂ O	1/12	606	18,015	18,020	+ 36°
1284				18,000	18,000	0
1285				17,880	17,880	0
1286	Na ₂ CO ₃ + 2,234 H ₂ O	1/12	606	18,400	18,340	— 436
1287				18,300	18,240	— 436
1288	Na ₂ CO ₃ + 2,280 H ₂ O	1/12	606	17,502	17,420	— 596
1289				18,622	18,542	— 582
1290	Na ₂ CO ₃ + 2,965 H ₂ O	1/12	606	18,060	17,785	— 2000
1291				17,860	17,590	— 1963
1292	Na ₂ CO ₃ + 4,062 H ₂ O	1/12	606	18,310	17,710	— 4363
1293				18,700	18,100	— 4363
1294	Na ₂ CO ₃ + 4,430 H ₂ O	1/12	606	18,600	17,900	— 5090
1295				18,565	17,872	— 5040
1296	Na ₂ CO ₃ + 4,889 H ₂ O	1/12	606	18,800	17,925	— 6363
1297				19,300	18,420	— 6400
1298	Na ₂ CO ₃ + 5,397 H ₂ O	1/12	606	18,770	17,730	— 7563
1299				18,645	17,625	— 7417
1300	Na ₂ CO ₃ + 5,956 H ₂ O	1/12	606	19,115	17,975	— 8290
1301				18,952	17,811	— 8297
1302	Na ₂ CO ₃ + 6,955 H ₂ O	1/12	606	18,400	16,935	—10653
1303				18,960	17,490	—10690
1304	Na ₂ CO ₃ + 8,048 H ₂ O	1/12	606	19,675	17,920	—12762
1305				19,400	17,655	—12689
1306	Na ₂ CO ₃ + 8,745 H ₂ O	1/12	606	18,750	16,830	—13962
1307				18,775	16,862	—13912

Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tafel zusammengestellt, indem die erste Spalte die Wassermoleküle (n) des Salzes angiebt, die zweite die Lösungswärme des entsprechenden Salzes, Na₂ CO₃ . n H₂O.

12 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

n	Lösungs- wärme.	Mittlere Wärmetönung bei der Bindung des Wassers pro 1 Mol. H ₂ O.	
		Intervall.	Wärmetönung.
0	+ 5636°	—	—
1	+ 2254	—	—
2,007	+ 12	von 0 bis 1 Mol. H ₂ O	3382°
2,234	— 436	„ 1 „ 2,007 „	2234
2,280	— 589	„ 2,007—4,062 „	2129
2,965	— 1980	„ 4,062—5,956 „	2076
4,062	— 4363	„ 5,956—8,048 „	2118
4,430	— 5065	„ 8,048—10,000 „	1764
4,889	— 6380	—	—
5,397	— 7490	—	—
5,956	— 8294	0—1	3382
6,955	—10670	1—2	2234
8,048	—12725	2—8	2109
8,745	—13937	8—10	1764
10,000	—16160	—	—

Wenn man die Zahlen der ersten Tafel graphisch zusammenstellt, beobachtet man leicht, dass die Werthe für 2,007, 4,062, 5,956 und 8,048 Mol. Wasser sehr nahe in einer geraden Linie liegen; es stimmt dieses mit den Zahlen der zweiten Tafel überein, welche die mittlere Wärmetönung bei der Aufnahme der Wassermoleküle enthält, denn sie ist fast constant von 2,007 bis 8,048. Berechnet man nach der Methode der kleinsten Quadrate den wahrscheinlichsten mittleren Werth, so erhält man 2109° für 1 Mol. Wasser. Von 8 bis zu 10 Mol. Wasser ist die Wärmetönung weit geringer, sie beträgt pro Molekül nur 1764°.

Berechnet man die Lösungswärme der untersuchten Salze unter der Voraussetzung, dass die Wassermoleküle vom 2. bis zum 8. Mol. mit einer Wärmeentwicklung von 2109°, vom 8. bis zum 10. Mol. dagegen mit 1764° aufgenommen werden, so erhält man die folgenden Resultate:

n	Lösungswärme.			
	Berechnet.	Gefunden.	Differenz.	
2,007	+ 5°	+ 12°	+ 7°	
2,234	— 473	— 436	+ 37	
2,280	— 570	— 589	— 19	
2,965	— 2014	— 1980	+ 34	
4,062	— 4328	— 4363	— 35	
4,430	— 5105	— 5065	+ 40	
4,889	— 6073	— 6380		— 307°
5,397	— 7144	— 7490		— 346
5,956	— 8321	— 8294	+ 27	
6,955	— 10429	— 10670		— 241
8,048	— 12735	— 12725	+ 10	
8,745	— 13938	— 13937	+ 1	
10,000	— 16162	— 16160	+ 2	

Die kleinen Differenzen zwischen den berechneten und den durch den Versuch gefundenen Werthen liegen ganz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler; nur für zwei Salze, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, ist die gefundene Lösungswärme bedeutend stärker negativ als nach der Berechnung, mit anderen Worten, es wird das Wasser in diesen beiden Salzen mit etwas grösserer Wärmeentwicklung gebunden, als in den benachbarten 4, 6 und 8 Mol. enthaltenden, und bildet demnach wohl bestimmte Hydrate.

Auf eine ganze Anzahl von Wassermolekülen berechnet erhält man folgende Werthe für die Lösungswärme der Salze mit verschiedenem Wassergehalt, und für die Wärmetönung bei der successiven Aufnahme der Wassermoleküle.

n	Lösungswärme des Salzes $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	+ 5636°	—
1	+ 2254	3382°
2	+ 20	2234
3	— 2089	2109
4	— 4198	2109

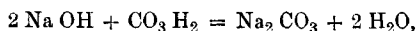
} 5616°
 }
 } 4218

14 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

n	Lösungswärme des Salzes $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
5	— 6634°	2436°
6	— 8416	1782
7	— 10765	2349
8	— 12634	1869
9	— 14398	1764
10	— 16160	1764

Diese Zahlen sprechen deutlich für die Existenz wasserhaltiger Salze mit 1, 2, 5, 7 und 10 Mol. Wasser. Das Salz mit 1 Mol. Wasser bildet sich leicht beim Verwittern der anderen Salze in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Das Salz mit 2 Mol. Wasser scheidet sich aus dem geschmolzenen, 10-fach gewässerten Salze in der Siedhitze und lässt sich leicht von der Mutterlauge mittelst des Aspirators auf einem erwärmten Trichter trennen; dasselbe Salz bildet sich auch durch Concentration der abfiltrirten Mutterlauge. Ich habe das Salz mehrmals dargestellt und analysirt, es enthielt stets 2 Mol. Wasser. Die Angabe, dass sich das Salz mit 1 Mol. Wasser durch Concentration des geschmolzenen, 10-fach gewässerten Salzes ausscheidet, ist demnach nicht richtig, es enthält 2 Mol. Wasser. Die Salze mit 5, 7 und 10 Mol. Wasser bilden sich unter Umständen; das ebenfalls bekannte Hydrat mit 6 Mol. Wasser scheint dagegen nicht durch die thermische Analyse nachgewiesen, dagegen möchte ein Salz mit 8 Mol. Wasser nach den obigen Zahlen wahrscheinlich sein.

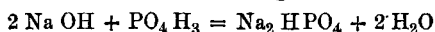
Es verdient wohl einer Erörterung, dass das Salz mit 2 Mol. Wasser, dessen Bildung leicht und constant verläuft, gerade die Zusammensetzung hat, welche der Summe der Componenten entspricht, nämlich Natronhydrat und Kohlensäurehydrat,



ebenso wie das phosphorsaure Natron mit 2 Mol. Wasser,

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 15

welches sich ebenfalls durch Concentration des geschmolzenen Salzes bildet, der Gleichung



entspricht, und dass beide Salze leicht das eine Wassermolekül verlieren und einfach gewässerte Salze bilden.

5. Kohlensaures Kali, $\text{K}_2 \text{ CO}_3 + \frac{3}{2} \text{ H}_2\text{O}$.

Das krystallisirte kohlensaure Kali verliert leicht 1 Mol. Wasser und bildet ein Salz, $\text{K}_2 \text{ CO}_3 + \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$, welches erst bei höherer Temperatur wasserfrei wird. Die Lösungswärme dieser drei Salze habe ich schon vorher mitgetheilt (Versuch No. 1189—1194); sie ist

für $\text{K}_2 \text{ CO}_3$	+ 6490°
„ $\text{K}_2 \text{ CO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$	+ 4280
„ $\text{K}_2 \text{ CO}_3 + \frac{3}{2} \text{ H}_2\text{O}$	— 380.

Die $\frac{3}{2}$ Mol. Wasser werden vom wasserfreien mit einer Wärmeentwicklung von 6870° gebunden, das erste halbe Molekül dagegen mit 2210°, und es scheint demnach, dass die ganze Wassermenge unter gleich grosser Wärmetönung pro Molekül aufgenommen werde, obgleich das letzte halbe Molekül stärker zurückgehalten wird. Die mittlere Wärmetönung beträgt 4580° pro Mol. Wasser; sie ist demnach bedeutend grösser als diejenige, mit welcher die ersten Wassermoleküle vom wasserfreien kohlensauren Natron aufgenommen worden, und es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass unter günstigen Umständen wasserreichere Verbindungen sich bilden können.

6. Schwefelsaures Cadmiumoxyd, $\text{Cd SO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{ H}_2\text{O}$.

Meine Versuche No. 1060—1062 über die Lösungswärme des Cadmiumsulfats gaben folgende Werthe:

Salz.	Lösungswärme.
Cd SO_4	+ 10740°
$\text{Cd SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	+ 6050
$\text{Cd SO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{ H}_2\text{O}$	+ 2660.

16 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Wassermoleküls beträgt demnach 4690° , während sie für die nächsten $\frac{5}{3}$ Mol. nur 3390° ist, d. h. für 1 Mol. durchschnittlich 2034° , oder bedeutend kleiner als für das erste Wassermolekül. Ob die letzten $\frac{5}{3}$ Moleküle mit gleicher Kraft verbunden sind, mag bisweilen unentschieden sein; vorläufig können wir die Hydratationswärme des Cadmiumsulfats durch die Formel

$$(\text{Cd SO}_4, \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}) = 8080^\circ = 4690^\circ + \frac{5}{3} \cdot 2034^\circ$$

ausdrücken. Bemerkenswerth ist es, dass die Lösungswärme des Salzes mit dem Maximum an Wassergehalt positiv ist.

7. Schwefelsaure Magnesia, $\text{Mg SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

In meiner Abhandlung über die Lösungswärme der Salze habe ich diejenige des wasserfreien, des einfach und des 7-fach gewässerten Salzes mitgetheilt. Sie ist nämlich nach Versuch No. 1130—1131 für

Mg SO_4	20280°
$\text{Mg SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	13300
$\text{Mg SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	— 3800.

Wollte man nun annehmen, dass die 6 letzten Wassermoleküle in gleicher Art gebunden seien, so würde die Wärmetönung für die Bindung eines Moleküls Wasser demnach 2850° betragen. Eine nähere Untersuchung zeigt aber, dass die Phänomene bei diesem Salze weit verwickelterer Art sind, und es wurde nothwendig, die Lösungswärme sämmtlicher 7 Hydrate zu messen.

Um den Wassergehalt der entwässerten Salze so nahe wie möglich als 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Moleküle zu erhalten, wurden abgewogene Quantitäten des 7-fach gewässerten Salzes im Trockenapparat, dessen Temperatur genau regulirt werden konnte, entwässert, bis der Gewichtsverlust des Salzes und Wassers sehr nahe den berechneten gleich wurde. Alsdann wurde das Salz der Analyse unterworfen zur genauen Bestimmung des Wassergehalts. Um jede

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 17

Möglichkeit einer Verwechslung zu vermeiden, wurde die Wassermenge jeden Salzes durch zwei Analysen bestimmt und sämtliche 7 Hydrate, so wie auch das wasserfreie Salz wurden zwei Mal dargestellt, und für jede Reihe von Salzen die Lösungswärme derselben durch doppelte Versuche gemessen. Die Lösungswärme jedes dieser Salze ist demnach das Resultat von 4 Wasserbestimmungen und 4 calorimetrischen Messungen. Die neuen thermischen Messungen sind in der folgenden Tafel enthalten.

No.	m	s	a + p	t ₁	t ₂	r
1308	Mg SO ₄	1/12	606	15,540	18,345	20361°
1309				15,750	18,530	20217
1310	Mg SO ₄ . 1,043 H ₂ O	1/12	606	16,710	18,535	13272
1311				17,575	19,375	13090
1312	Mg SO ₄ . 1,976 H ₂ O	1/12	606	16,660	18,175	11017
1313				16,720	18,230	10981
1314	Mg SO ₄ . 2,297 H ₂ O	1/12	606	16,455	17,845	10108
1315				16,452	17,840	10093
1316	Mg SO ₄ . 2,906 H ₂ O	1/12	606	16,400	17,445	7600
1317				16,410	17,460	7636
1318	Mg SO ₄ . 3,062 H ₂ O	1/12	606	17,415	18,450	7526
1319				17,425	18,455	7490
1320	Mg SO ₄ . 3,991 H ₂ O	1/12	606	17,428	18,026	4349
1321				17,425	18,020	4327
1322	Mg SO ₄ . 4,022 H ₂ O	1/12	606	18,635	19,200	4109
1323				18,527	19,095	4131
1324	Mg SO ₄ . 5,056 H ₂ O	1/12	606	17,950	18,210	1891
1325				17,980	18,240	1891
1326	Mg SO ₄ . 5,065 H ₂ O	1/12	606	17,975	18,230	1854
1327				17,855	18,112	1868
1328	Mg SO ₄ . 5,928 H ₂ O	1/12	606	18,445	18,445	0
1329				18,400	18,400	0
1330	Mg SO ₄ . 5,983 H ₂ O	1/12	606	17,675	17,665	— 73
1331				17,612	17,605	— 50
1332	Mg SO ₄ . 6,047 H ₂ O	1/12	606	18,350	18,320	— 218
1333				18,280	18,250	— 218
1334	Mg SO ₄ . 6,999 H ₂ O	1/12	606	18,325	17,800	—3817
1335				18,100	17,580	—3780

Hieran schliessen sich nun die Versuche No. 1126—1131, welche die Messungen für das wasserfreie, das einfach und

18 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

das 7-fach gewässerte Salz dupliren. Durch Interpolation lässt sich nun die Lösungswärme der Salze mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 7 Mol. Wasser berechnen. Die folgende Tafel enthält die in dieser Art gefundenen Werthe, so wie auch die resultirenden mittleren Werthe.

Resultate d. Versuche.		Ergänzung auf eine ganze Anzahl Wassermolek.	Lösungswärme des Salzes $\text{Mg SO}_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$.		
Anzahl der Wasser- moleküle im Salze.	Lösungs- wärme.		n	jede Ver- suchsreihe.	Mittel- werth.
0	20270°	—	0	20270°	20280°
0	20290	—		20290	
1,043	13180	+ 98°	1	13278	13300
1,102	13082	+ 231		13313	
1,976	11000	— 54	2	10946	11050
2,297	10100	+ 1060		11160	
2,906	7618	— 335	3	7283	7450
3,062	7408	+ 199		7607	
3,991	4338	— 29	4	4309	4240
4,022	4120	+ 49		4169	
5,056	1891	+ 119	5	2010	2010
5,065	1861	+ 139		2000	
5,928	0	— 152	6	— 152	— 100
5,983	— 61	— 36		— 97	
6,047	— 218	+ 174		— 44	
6,999	—3798	—	7	—3798	—3800
7,025	—3800	—		—3800	

Wenn wir nun die in der letzten Spalte erhaltenen Werthe, welche die Lösungswärme des wasserfreien Magnesiumsulfats und der 7 Hydrate desselben angeben, in graphischer Art darstellen, so erhalten wir ein höchst eigenthümliches Bild. Die Linie, welche die Beobachtungen verbindet, wird nämlich eine 4-fach gebrochene, zickzackförmige Linie. Bekanntlich ist das erste Wassermolekül des Salzes bedeutend stärker gebunden, als die übrigen, aber für die 6 nächsten Moleküle sollte man keine grössere Verschiedenheit in der Bindung erwarten. Eine nähere Betrachtung der Linie, welche die Lösungswärme der verschiedenen Hydrate darstellt, zeigt, dass diejenige der

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 19

1-, 3-, 5- und 7-fach gewässerten Salze sehr nahe in einer geraden Linie liegen, während die Werthe für die 2-, 4- und 6-fach gewässerten Salze abwechselnd über und unter die Linie fallen. Wenn alle Werthe in einer geraden Linie liegen, so deutet dieses an, dass die Lösungswärme für jedes Wassermolekül des Salzes sich um ein Gleiches ändert. Da aber hier die gerade Linie nur jedes zweite Salz aufnimmt, so zeigt dieses, dass die Lösungswärme beim Magnesiumsulfat sich regelmässig für jede 2 Mol. Krystallwasser ändert (7, 5, 3, 1). Die Abweichungen der 2-, 4- und 6-fach gewässerten Salze von der geraden Linie sind so bedeutend, dass sie weit über die äusseren Grenzen der Beobachtungsfehler hinausgehen.

Berechnet man aus der für die 1-, 3-, 5- und 7-fach gewässerten Salze gefundenen Lösungswärme mittelst der Methode der kleinsten Quadrate die Werthe, welche der geraden Linie entsprechen würden, dann erhält man:

	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.	Mittlere Differenz.
Mg SO ₄ . 1 H ₂ O	13300°	13251°	+ 49	} ± 78
Mg SO ₄ . 3 H ₂ O	7450	7577	— 127	
Mg SO ₄ . 5 H ₂ O	2010	1903	+ 107	
Mg SO ₄ . 7 H ₂ O	— 3800	— 3771	— 29	
Mg SO ₄ . 2 H ₂ O	11050	10413	+ 637	} ± 657
Mg SO ₄ . 4 H ₂ O	4240	4740	— 500	
Mg SO ₄ . 6 H ₂ O	— 100	— 934	+ 834	

d. h. die Lösungswärme der 2-, 4- und 6-fach gewässerten Salze gehorcht anderen Gesetzen als diejenige der 1-, 3-, 5- und 7-fach gewässerten Salze; für die letztgenannten ist die Aenderung der Lösungswärme annähernd proportional mit der Aenderung im Wassergehalt.

Die folgende Tafel enthält nur die Lösungswärme, so wie sie aus den Versuchen folgt, und die daraus berechnete Wärmetönung bei der successiven Bindung der Wassermoleküle.

20 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

n	Lösungswärme d. Salzes $\text{Mg SO}_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$.	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n ten Wassermoleküls.
0	20280°	—
1	13300 1)	6980°
2	11050	2250
3	7450	3600
4	4240	3210
5	2010	2230
6	— 100	2110
7	— 3800	3700

Das 1. Wassermolekül wird demnach mit einer Wärmetönung von 6980°, das 2., 5. und 6. Mol. durchschnittlich nur mit 2200°, das 3., 4. und 7. Mol. dagegen durchschnittlich mit 3500°.

Dass diese Verschiedenheit in der Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle auf eine verschiedene molekulare Ordnung, je nachdem die Wassermenge des Salzes sich ändert, beruht, unterliegt wohl keinem Zweifel. Das erste Molekül wird mit 6980° gebunden; die Wärmetönung ist demnach etwa das Doppelte derjenigen, welche bei den anderen Molekülen beobachtet wird; bekanntlich ist auch das erste Wassermolekül bedeutend stärker gebunden als die übrigen, und es lässt sich nur durch starkes Erhitzen vom Salze trennen. Ein Unterschied in der Bindung der übrigen 6 Mol. Wasser ist wohl aber nicht vorher beobachtet worden.

Erstens ist es auffallend, dass die Aenderung in der Wärmetönung bei der Aufnahme dieser 6 Moleküle nicht regelmässig ist. Aus der Tafel ergibt sich, dass

das 2. und 3. Molekül zusammen	5850°
„ 4. „ 5. „ „	5450
„ 6. „ 7. „ „	5810

1) Favre giebt (Compt. rend. 1872) für die Lösungswärme dieses Hydrats den Werth 10990°, welche Zahl einen bedeutenden Irrthum enthält; denn er entspricht der Lösungswärme des 2-fach gewässerten Salzes.

geben, und man könnte daraus vielleicht den Schluss ziehen:

- 1) dass die Salze mit 1, 3, 5 und 7 Mol. Wasser eine ähnliche Constitution besitzen, und
- 2) dass das Wasser als Doppelmolekül auftritt.

Ferner zeigt die Tafel, dass die Wärmetönung für

					Differenz.
das 1. und 2. Molekül zusammen	9250°				} 2460°
„ 3. „ 4. „ „ „	6790				
„ 5. „ 6. „ „ „	4340				} 2450

In dieser Art betrachtet, sieht man die Wärmetönung sich regelmässig ändern, und zwar ist die Differenz von 2 zu 2 Mol. dieselbe. Auch dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Wassermoleküle paarweise auftreten, und

- 3) dass die Salze mit 2, 4 und 6 Mol. Wasser in ihrer Constitution sich nähern,

was auch aus der etwa gleich grossen Wärmetönung des 3. und 4. Mol. (3600 und 3210°) und des 5. und 6. Mol. (2230 und 2110°) hervorzugehen scheint.

Die kleine Wärmetönung des 2. Mol. und die hohe Wärmetönung des 7. Mol. möchten wohl in der molecularen Aenderung, welche bei Ueberführung des Salzes mit einer ungleichen Anzahl Wassermoleküle in's Salz mit einer geraden Anzahl und umgekehrt stattfindet, zu suchen sein.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Wärmetönung bei der Bindung des 3. und 4. Wassermoleküls gleich gross ist, ebenso wie für das 5. und 6., und dass die zwischen dem 3. und 4. Mol. gefundene Differenz aus einer Unvollkommenheit in der Untersuchung stammt. Unter dieser Voraussetzung sind die wahrscheinlichsten Werthe die folgenden:

22 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

n	Lösungswärme des Salzes Mg SO ₄ · n H ₂ O.			Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wasser- moleküls.
	Berechnung.	Versuch.	Differenz.	
0	20280°	20280°	0	—
1	13300	13300	0	6980°
2	11000	11050	+ 50	2300
3	7600	7450	—150	3400
4	4200	4240	+ 40	3400
5	2030	2010	— 20	2170
6	— 140	— 100	+ 40	2170
7	—3800	—3800	0	3660

Die Wärmetönung für die Aufnahme sämtlicher 7 Moleküle Wasser beträgt 24080°, die mittlere Wärmetönung pro 1 Mol. Wasser 3440°.

8. Schwefelsaures Zinkoxyd, Zn O₄ + 7 H₂O.

Die Untersuchung über die Lösungswärme der Hydrate des schwefelsauren Zinkoxyds habe ich ganz in derselben Art durchgeführt, wie die oben besprochene. In meiner Abhandlung XXVII habe ich die Versuche über das wasserfreie, das 1-fach und 7-fach gewässerte Salz mitgeteilt (Versuch No. 1132—1137). Es folgen nun hier die Versuche über die anderen Hydrate, so wie auch eine Wiederholung der Versuche mit dem wasserfreien und 7-fach gewässerten Salze.

No.	m	s	a+p	t ₁	t ₂	r
1336	Zn SO ₄	1/12	606	17,255	19,800	18507°
1337				17,375	19,905	18398
1338	Zn SO ₄ · 1,995 H ₂ O	1/12	606	17,450	18,510	7708
1339				17,475	18,525	7636
1340	Zn SO ₄ · 2,420 H ₂ O	1/12	606	15,963	16,875	6632
1341				16,010	16,915	6581
1342	Zn SO ₄ · 3,022 H ₂ O	1/12	606	18,145	18,860	5200
1343				18,110	18,830	5236
1344	Zn SO ₄ · 4,040 H ₂ O	1/12	606	18,725	19,200	3455
1345				18,715	19,182	3396

No.	m	s	a+p	t ₁	t ₂	r
1346	} Zn SO ₄ · 5,061 H ₂ O	1/12	606	18,940	19,100	1164°
1347				18,900	19,062	1177
1348	} Zn SO ₄ · 5,970 H ₂ O	1/12	606	18,952	18,838	— 829
1349				18,875	18,775	— 727
1350	} Zn SO ₄ · 7,020 H ₂ O	1/12	606	18,240	17,650	—4290
1351				18,233	17,645	—4276

Eine graphische Darstellung dieser Resultate und der von mir schon vorher mitgetheilten zeigt, dass die Lösungswärme keine continuirliche Function des Krystallwassers ist, und dass sie ebenso wie beim Magnesiumsulfat eine gebrochene Linie bildet. Ferner geht aus der graphischen Darstellung deutlich hervor, dass die Aufnahme des 2. und des 3. Wassermoleküls von derselben Wärmetönung begleitet ist, und ebenfalls die des 5. und 6. Moleküls. Die Wärmetönung bei der successiven Aufnahme der sieben Wassermoleküle lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$22694^{\circ} = 8484^{\circ} + 2 \cdot 2346^{\circ} + 1745^{\circ} + 2 \cdot 2178^{\circ} + 3417^{\circ}.$$

Die hiernach berechneten Werthe, mit den beobachteten verglichen, sind in der folgenden Tafel enthalten.

n	Lösungswärme des n-fach gewässerten Salzes.		
	Berechn.	Versuch.	Differenz.
0	18434° {	18452°	+ 18°
		18416	— 18
1,134	9636	9636	0
1,995	7616	7672	+ 56
2,420	6619	6610	— 9
3,022	5220	5218	— 2
4,040	3426	3426	0
5,061	1202	1170	— 32
5,970	— 778	— 778	0
7,000	—4260	4240	+ 20
		—4280	— 20

24 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen.

Auf eine ganze Anzahl von Wassermolekülen wird demnach das Resultat:

n	Lösungswärme d. Salzes $\text{Zn SO}_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	18484°	—
1	9950	8484°
2	7604	2346
3	5258	2346
4	3513	1745
5	1335	2178
6	— 843	2178
7	— 4260	3417

Eine Vergleichung dieser Werthe mit denjenigen, welche ich aber für das schwefelsaure Magnesia gefunden habe, zeigt, dass das erste Molekül Wasser unter starker Wärmetönung aufgenommen wird, welche für das Zinksalz bedeutend grösser als für das Magnesiumsalz ist, nämlich 8484 gegen 6980° (der von Favre für das Magnesiumsalz gefundene Werth, 9310°, beruht, wie ich schon oben gezeigt habe, auf einen Fehler in der Beobachtung). Die nächstgrösste Wärmetönung haben wir für beide Salze in der Aufnahme des letzten, des 7. Wassermoleküls, beziehungsweise 3417 und 3700°. Ferner zeigen beide Salze für mehrere Wassermoleküle eine gleich grosse Wärmetönung; bei dem Magnesium gilt dieses für das 3. und 4. und für das 5. und 6., für das Zinksalz für das 2. und 3. und für das 5. und 6. Molekül. Auch die Grösse der Wärmetönung zeigt eine Uebereinstimmung, sie ist z. B. für beide Salze gleich gross bei der Aufnahme des 5. und 6. Moleküls, beziehungsweise 2178 und 2170°. Ich komme unten auf dieses Verhalten zurück.

9. Schwefelsaures Kupferoxyd, $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$.

Schon vorher habe ich die Lösungswärme des wasserfreien, des 1-fach und des 5-fach gewässerten Salzes mitgetheilt (Versuch No. 1148—1156), und ich theile hier nur die Versuche über die zwischenliegenden Hydrate mit.

No.	m	s	a+p	t ₁	t ₂	r
1352	Cu SO ₄ · 2,227 H ₂ O	1/12	606	17,550	18,300	5454°
1353				17,608	18,350	5396
1354	Cu SO ₄ · 3,315 H ₂ O	1/12	606	17,828	18,120	2123
1355				17,808	18,100	2123
1356	Cu SO ₄ · 4,167 H ₂ O	1/12	606	17,572	17,585	94
1357				17,890	17,895	36

Werden diese mit den oben besprochenen, schon früher mitgetheilten graphisch zusammengestellt, so zeigt sich ein ganz ähnliches Phänomen wie beim Zinksulfat, nur dass dieses 7 Mol. Wasser aufnimmt. Das 1. Molekül Wasser wird mit der grössten Wärmeentbindung aufgenommen, das 2. und 3. mit gleich grosser, das 4. mit bedeutend geringerer, während das letzte Wassermolekül mit der nächstgrössten Wärmeentbindung aufgenommen wird.

Die Aufnahme der 5 Mol. Wasser giebt beim Kupfersulfat 18550° und zwar ist diese für die 5 Mol. Wasser folgendermaassen vertheilt:

$$18550^{\circ} = 6460^{\circ} + 2 \cdot 3250^{\circ} + 2180^{\circ} + 3410^{\circ}.$$

Nach dieser Formel wird nämlich die Lösungswärme für die untersuchten Hydrate die folgende:

n	Lösungswärme des n-fach gewässerten Salzes.		
	Berechn.	Versuch.	Differenz.
0	15800°	15800°	0
1,030	9243	9229	— 14
2,227	5353	5425	+ 72
3,315	2153	2123	— 30
4,167	92	65	— 27
5,000	— 2750	— 2750	0

Die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, und wir erhalten demnach folgende Werthe für eine ganze Anzahl Wassermoleküle.

n	Lösungswärme d. Salzes $\text{Cu SO}_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	15800°	—
1	9340	6460°
2	6090	3250
3	2840	3250
4	660	2180
5	— 2750	3410

Bemerkenswerth ist es, dass wir auch bei diesem Salze dieselbe Wärmetönung für die Aufnahme einzelner Wassermoleküle wiederfinden, wie wir sie bei den vorhergehenden Salzen beobachtet haben; z. B. diejenige des 4. und 5. Mol. ist genau dieselbe wie diejenige des 6. und 7. Mol. beim Zinksulfat.

10. Schwefelsaures Manganoxydul, $\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Auch für das Mangansulfat habe ich die Lösungswärme des wasserfreien, des 1-fach und des 5-fach gewässerten Salzes früher mitgetheilt (Versuch No. 1140 bis 1147). Die Untersuchung wird durch folgende Versuche supplirt.

No.	m	s	a+p	t ₂	t ₂	r
1358	} $\text{Mn SO}_4 \cdot 1,960 \text{ H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	17,945	18,805	6254°
1359				17,926	18,800	6356
1360	} $\text{Mn SO}_4 \cdot 2,998 \text{ H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	17,937	18,513	4188
1361				17,935	18,502	4123
1362	} $\text{Mn SO}_4 \cdot 3,912 \text{ H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	18,055	18,400	2509
1363				18,040	18,370	2400

In ähnlicher Art, wie vorher besprochen, findet man, dass die Wärmetönung bei der Aufnahme der 5 Wassermoleküle durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$13750^\circ = 5990^\circ + 1600^\circ + 2 \cdot 1980^\circ + 2200^\circ.$$

Wir haben hier ganz dasselbe Phänomen, welches wir beim Magnesiumsulfat beobachteten: das 1. Mol. Wasser

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 27

giebt die grösste, das 2. die kleinste Wärmetönung, das 3. und 4. Molekül geben eine gleich grosse und das letzte Molekül die nächstgrösste Wärmetönung.

Die Uebereinstimmung der Formel mit den Versuchen geht aus folgender Tafel hervor:

n	Lösungswärme des n-fach gewässerten Salzes.		
	Berechn.	Versuch.	Differenz.
0	13790°	13790°	0
1,050	7720	7726	+ 6
1,960	6264	6305	+ 41
2,998	4224	4156	— 68
3,912	2414	2454	+ 40
5,000	40	40	0

Auf eine ganze Anzahl Wassermoleküle berechnet finden wir dann folgende Werthe:

n	Lösungswärme d. Salzes $\text{Mn SO}_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	13790°	—
1	7800	5990°
2	6200	1600
3	4220	1980
4	2240	1980
5	40	2200

Von den untersuchten Sulfaten der Magnesiareihe zeigt nach diesen Daten das Mangansulfat die geringste Affinität zum Wasser.

11. Schwefelsaures Magnesia-Kali, $\text{Mg SO}_4 + \text{K}_2 \text{ SO}_4 + 6 \text{ H}_2\text{O}$.

Die eigenthümlichen Resultate, welche meine Untersuchung über die Sulfate der Magnesiumreihe gegeben haben, machten es wünschenswerth, die Untersuchung auf die Doppelsalze auszudehnen.

28 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Obgleich das fragliche Salz leicht krystallisirt, ist die Reindarstellung desselben doch mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Salzes in concentrirten Lösungen, indem sich Kaliumsulfat ausscheidet, ist es schwierig, das Salz von constanter Zusammensetzung zu erhalten; am geeignetsten zeigte sich die Darstellung durch Trublrung einer nicht zu concentrirten Lösung des vorher aus reinen Lösungen krystallisirten Salzes.

In der folgenden Tafel habe ich die directen Resultate meiner Untersuchung über die Lösungswärme des Salzes zusammengestellt. Die Wassermenge ist hier 600 Mol. Wasser pro Mol. Salz, und jeder Versuch ist mit $\frac{1}{18}$ Mol. Salz ausgeführt.

No.	m	s	a + p	t ₁	t ₂	r
1364	Mg K ₂ (SO ₄) ₂	$\frac{1}{18}$	606	17,976	18,950	10624°
1365				17,555	18,525	10580
1366	Mg K ₂ (SO ₄) ₂ · 0,734 H ₂ O	$\frac{1}{18}$	606	17,565	18,210	7036
1367				17,510	18,150	6981
1368	Mg K ₂ (SO ₄) ₂ · 1,098 H ₂ O	$\frac{1}{18}$	606	17,840	18,355	5627
1369				17,855	18,365	5563
1370	Mg K ₂ (SO ₄) ₂ · 2,057 H ₂ O	$\frac{1}{18}$	606	18,612	18,680	741
1371				18,608	18,665	622
1372	Mg K ₂ (SO ₄) ₂ · 3,046 H ₂ O	$\frac{1}{18}$	606	19,155	18,965	— 2073
1373				18,640	18,430	— 2291
1374	Mg K ₂ (SO ₄) ₂ · 4,019 H ₂ O	$\frac{1}{18}$	606	19,200	18,722	— 5213
1375				19,150	18,672	— 5213
1376	Mg K ₂ (SO ₄) ₂ · 4,632 H ₂ O	$\frac{1}{18}$	606	19,550	18,920	— 6872
1377				19,485	18,845	— 6981
1378	Mg K ₂ (SO ₄) ₂ · 5,760 H ₂ O	$\frac{1}{18}$	606	19,880	18,985	— 9762
1379				19,810	18,925	— 9654
1380	Mg K ₂ (SO ₄) ₂ · 6,200 H ₂ O	$\frac{1}{18}$	606	17,900	16,980	— 10035
1381				18,573	17,655	— 10013

In der folgenden Tafel habe ich nun die Lösungswärme für den untersuchten Wassergehalt, sowie auch diejenige, welche durch Interpolation für eine ganze Anzahl Wassermoleküle erhalten werden, angegeben; ferner

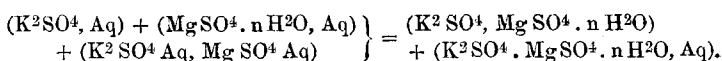
Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 29

die Wärmetönung, mit welcher die einzelnen Wassermoleküle gebunden werden.

m	Lösungswärme d. Salzes $\text{Mg K}_2 (\text{SO}_4)_2 + m \text{H}_2\text{O}$	n	Lösungswärme d. Salzes $\text{Mg K}_2 (\text{SO}_4)_2 + n \text{H}_2\text{O}$	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermolek.
0	10600°	0	10600°	—
0,734	7009	1	6122	4478°
1,098	5595	2	741	5381
2,057	682	3	— 2038	2779
3,046	— 2182	4	— 5160	3122
4,019	— 5213	5	— 7954	2794
4,632	— 6926	6	— 10024	2070
5,760	— 9708			
6,200	— 10024			

Der erste Blick auf diese Zahlen zeigt, dass die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle eine grosse Unregelmässigkeit zeigt; ferner dass das Doppelsalz sich dadurch ganz vom Magnesiumsulfat entfernt, dass bei diesem die Wärmetönung des 1. Mol. sehr gross, diejenige des 2. Mol. sehr gering, während bei dem Doppelsalze sowohl das 1., als das 2. Mol. Wasser mit grosser Wärmeentwicklung aufgenommen werden.

Denken wir uns die Lösung des n-fach gewässerten Doppelsalzes erstens in der Art gebildet, dass Kaliumsulfat und n-fach gewässertes Magnesiumsulfat gleichzeitig in Wasser gelöst werden, zweitens in der Art, dass Kaliumsulfat und n-fach gewässertes Magnesiumsulfat sich erst mit einander verbinden und dann das n-fach gewässerte Doppelsalz in Wasser gelöst wird, so erhalten wir zwei Processe, deren Anfang und Ende dieselben sind, und es wird demnach auch die Wärmetönung dieselbe sein. In Formeln lässt es sich folgendermaassen ausdrücken:



Die beiden ersten Glieder der linken Seite der Gleichung enthalten die Lösungswärme des Kaliumsulfats und des n-fach gewässerten Magnesiumsulfats. Das dritte Glied

30 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

ist die Wärmetönung bei der Reaction wässriger Lösungen von Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat; diese Reaction ist von so geringer Wärmetönung begleitet, dass sie kaum zu messen ist und deshalb ganz vernachlässigt werden kann. Das zweite Glied der rechten Seite ist ebenfalls bekannt; es ist die Lösungswärme des n-fach gewässerten Kalium-Magnesiumsulfats. Es lässt sich demnach aus den bekannten Daten das erste Glied der rechten Seite der Gleichung berechnen; es ist die Wärmetönung bei der Verbindung des n-fach gewässerten Magnesiumsulfats mit Kaliumsulfat zum n-fach gewässerten Doppelsalz. Erinnt man sich nun, dass die Lösungswärme des Kaliumsulfats nach meinen Untersuchungen -6380° beträgt, so findet man folgende Werthe für die gesuchte Reaction:

n	($K^2 SO^4, Mg SO^4 . n H^2 O$)
0	3300°
1	798
2	3929
3	3108
4	3020
5	3584
6	3544

Die Bedeutung dieser Zahlen ist folgende: Wenn wasserfreies Kaliumsulfat sich mit wasserfreiem Magnesiumsulfat verbindet, so beträgt die Wärmetönung 3300° , verbindet es sich dagegen mit 6-fach gewässertem Magnesiumsulfat, so ist die Wärmetönung 3544° u. s. w.

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt nun, dass wenn Kaliumsulfat sich mit 2-, 3-, 4-, 5- und 6-fach gewässertem Magnesiumsulfat verbindet, so ist die der Reaction entsprechende Wärmetönung nicht sehr verschieden, durchschnittlich 3437° , während sie 3300° für die Vereinigung der beiden wasserfreien Salze beträgt. Nur das einfach gewässerte Salz bildet eine Ausnahme; die Wärmetönung bei der hypothetischen Reaction dieses Salzes auf's schwefelsaure Kali beträgt nur 798° .

Bevor wir die Erklärung dieser Uebereinstimmung

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 31
versuchen, wollen wir erst das Verhalten der verwandten
Doppelsalze näher untersuchen.

12. Schwefelsaures Zinkoxyd-Kali,
 $K_2SO_4 \cdot ZnSO_4 + 6H_2O$.

Das schwefelsaure Zinkoxydkali habe ich ganz in der-
selben Art untersucht, wie das entsprechende Magnesium-
salz. Das Detail der Untersuchung ist in der folgenden
Tafel zusammengestellt.

No.	m	s	a+p	t ₁	t ₂	r
1382	} $Zn K_2 (SO_4)_2$	$\frac{1}{18}$	606	17,625	18,350	7909°
1383				17,620	18,345	7909
1384	} $Zn K_2 (SO_4)_2 \cdot 1,033 H_2O$	$\frac{1}{13}$	606	18,175	18,530	3872
1385				18,213	18,580	4002
1386	} $Zn K_2 (SO_4)_2 \cdot 1,980 H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	17,320	17,370	545
1387				17,145	17,190	490
1388	} $Zn K_2 (SO_4)_2 \cdot 3,062 H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	18,135	17,880	— 2781
1389				18,135	17,880	— 2781
1390	} $Zn K_2 (SO_4)_2 \cdot 4,185 H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	18,245	17,710	— 5835
1391				18,180	17,655	— 5727
1392	} $Zn K_2 (SO_4)_2 \cdot 4,951 H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	18,245	17,420	— 8999
1393				18,280	17,460	— 8944
1394	} $Zn K_2 (SO_4)_2 \cdot 6,054 H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	18,272	17,180	— 11911
1395				19,115	18,025	— 11900

Durch Interpolation wird die Lösungswärme des Ka-
liumzinksulfats für eine ganze Anzahl Wassermoleküle
gefunden; das Resultat enthält die folgende Tafel.

m	Lösungswärme d. Salzes $Zn K_2 (SO_4)_2 \cdot m H_2O$	n	Lösungswärme d. Salzes $Zn K_2 (SO_4)_2 \cdot n H_2O$	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermolek.
0	7909°	0	7909°	—
1,033	3936	1	4055	3854°
1,980	518	2	446	3609
3,062	— 2781	3	— 2634	3080
4,185	— 5781	4	— 5010	2376
4,951	— 8972	5	— 9176	4166
6,054	— 11900	6	— 11900	2724

32 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

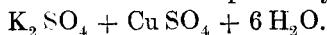
Ein Blick auf die Zahlen der letzten Spalte lässt ein ähnliches Phänomen erkennen, wie dasjenige, welches das entsprechende Magnesiumsalz zeigte, nämlich dass eine grosse Unregelmässigkeit in der Wärmetönung der einzelnen Wassermoleküle stattfindet, und dass nicht das erste Wassermolekül, wie beim Zinksulfat beobachtet, sondern die beiden ersten Wassermoleküle eine grosse Wärmetönung zeigen.

In derselben Art, wie beim Magnesiumsalz, lässt sich die Wärmetönung berechnen, welche der Vereinigung des Kaliumsulfats mit dem n -fach gewässerten Zinksulfat entsprechen würde. Man findet dann:

n	$(K^2 SO_4, Zn SO_4 \cdot n H_2O)$
0	4145°
1	— 485
2	+ 778
3	1512
4	2143
5	4131
6	4677

Die Wärmetönung bei der Vereinigung des Kaliumsulfats mit dem wasserfreien Zinksulfat beträgt demnach 4145°; eine ähnliche Wärmetönung wird beobachtet, wenn Kaliumsulfat sich mit 5- und 6-fach gewässertem Zinksulfat verbindet, sie beträgt durchschnittlich 4404°. Für die anderen Hydrate des Zinksulfats ist die Wärmetönung bedeutend geringer, sie wird sogar negativ (— 485°) für das einfach gewässerte Salz. Ich werde unten auf dieses Phänomen zurückkommen.

13. Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali,



Dieses Doppelsalz wird am leichtesten in der Art dargestellt, dass man warme und concentrirte Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumnitrat zu gleichen Molekülen mit einander vermischt und unter stetem Umrühren der Flüssigkeit durch Abkühlung die Krystallisation hervorbringt.

Die kleinen, schön ausgebildeten Krystalle werden

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 33

von der Flüssigkeit getrennt auf dem Saugefilter behandelt, mit einer concentrirten Lösung desselben Salzes ausgewaschen und dann getrocknet. Es bildet alsdann ein feines Krystallpulver mit der bekannten Krystallform des Doppelsalzes und enthält 6 Mol. Wasser. Das Salz im partiell entwässerten und im wasserfreien Zustande wurde wie vorher beschrieben dargestellt, analysirt und der thermischen Untersuchung unterworfen. Die Versuche sind die folgenden.

No.	m	s	a+p	t ₁	t ₂	r
1396	K ₂ Cu (SO ₄) ₂	1/18	606	17,237	18,105	9467°
1397				17,300	18,155	9326
1398	K ₂ Cu (SO ₄) ₂ . 1,090 H ₂ O	1/18	606	17,645	17,975	3599
1399				17,605	17,940	3653
1400	K ₂ Cu (SO ₄) ₂ . 2,163 H ₂ O	1/18	606	17,515	17,855	— 1745
1401				17,552	17,400	— 1658
1402	K ₂ Cu (SO ₄) ₂ . 3,160 H ₂ O	1/18	606	18,262	17,830	— 4712
1403				18,800	18,360	— 4799
1404	K ₂ Cu (SO ₄) ₂ . 4,169 H ₂ O	1/18	606	17,828	17,120	— 7723
1405				17,480	16,775	— 7690
1406	K ₂ Cu (SO ₄) ₂ . 5,056 H ₂ O	1/18	606	17,260	16,280	—10689
1407				18,025	17,055	—10581
1408	K ₂ Cu (SO ₄) ₂ . 6,170 H ₂ O	1/18	606	18,062	16,820	—13548
1409				17,933	16,687	—13591

Die directen Resultate, sowie die für eine ganze Anzahl Wassermoleküle durch Interpolation berechneten, und die daraus folgende Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

m	Lösungswärme d. Salzes K ₂ Cu (SO ₄) ₂ . m H ₂ O.	n	Lösungswärme d. Salzes K ₂ Cu (SO ₄) ₂ . n H ₂ O.	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermolek.
0	9396°	0	9396°	—
1,090	3626	1	4102	5294°
2,163	— 1701	2	— 1210	5312
3,160	— 4756	3	— 4295	3085
4,169	— 7707	4	— 7197	2902
5,056	— 10635	5	— 10460	3263
6,170	— 13570	6	— 13570	3110

34 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Das Kalium-Kupfersulfat krystallisirt sehr leicht; es ist etwas weniger löslich als das Magnesium- und das Zinksalz und wird weniger leicht durch Wasser zersetzt; es kann deshalb sehr leicht völlig rein dargestellt werden, während dasselbe einige Schwierigkeiten bei den anderen Salzen darbietet, indem bei diesen leicht ein kleiner Ueberschuss des einen Sulfats sich in's Doppelsalz einmischt.

Die Resultate, welche das Kalium-Kupfersalz gegeben hat, verdienen deshalb besondere Beachtung, weil sie die allgemeinen Phänomene dieser Doppelsalze in weit reinerer Form zeigen; auch ist die Affinität zum Wasser in diesem Salze grösser als in den beiden anderen; die 6 Mol. Wasser werden vom wasserfreien Kupfer-Kaliumsulfat mit einer Wärmeentwicklung von 22966° aufgenommen, während sie bei dem entsprechenden Magnesium- und Zinksalz nur 20624° und 19809° beträgt.

Schon beim Magnesium- und dem Zinksalz beobachteten wir, dass die beiden ersten Wassermoleküle mit annähernd gleich grosser Wärmetönung aufgenommen und mit grösserer Wärmetönung als die nächsten 4 Wassermoleküle. Beim Kalium-Kupfersulfat tritt dieses Phänomen nun ganz bestimmt hervor; die Wärmetönung der beiden ersten Moleküle Wasser beträgt 5294 und 5312° , durchschnittlich 5303° , und diejenige der 4 nächsten Wassermoleküle 3085 , 2902 , 3263 und 3110° , durchschnittlich 3090° . Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Wärmetönung der beiden ersten, wie auch diejenige der 4 letzten Wassermoleküle gleich gross ist; die Annäherung ist so gross, wie die Versuche es überhaupt gestatten.

Für die beiden anderen Doppelsalze ist die Uebereinstimmung nicht so gross, was aus der grösseren Zersetzbarkeit des Salzes beim Entwässern entspringen kann; für Zinksalz ist die mittlere Wärmetönung der beiden ersten Wassermoleküle 3731° , diejenige der 4 letzteren 3091 ; für das Magnesiumsalz bezugsweise 4930 und 2691° . Zu beobachten ist, dass die Wärmetönung der 4 letzten Wasser-

moleküle beim Zinksalz genau dieselbe ist wie beim Kupfersalz, nämlich 4.3091° gegen 4.3090° .

Wenn wir die Lösungswärme des Kupfer-Kaliumsalzes mit derjenigen des Kaliumsulfates und des Kupfersulfates vergleichen, wie wir es oben für die entsprechenden Zink- und Magnesiumsalze gethan haben, so stellt sich folgendes Resultat heraus:

n	(Cu SO ⁴ . n H ₂ O, K ² SO ⁴)
0	+ 24°
1	— 1162
2	+ 910
3	+ 735
4	+ 1415
5	+ 1360

Aus diesen Zahlen lernt man, dass die Constitution der wasserhaltigen Kupfersulfate und der Kalium-Kupfersulfate verschieden ist, ebenso wie wir es für die entsprechenden Zink- und Magnesiumsalze beobachtet haben; ferner, dass wasserfreies Kupfersulfat und Kaliumsulfat sich ohne Wärmetönung mit einander verbinden; denn der Werth 24° ist verschwindend klein; beim Magnesium- und dem Zinksalze fanden wir 3300 und 4145° .

Wird das wasserhaltige Kalium-Kupfersulfat bei einer Temperatur von etwa 200° entwässert, so bildet es ein zartes, hellblaues, schwach in's Grünliche spielendes Pulver. Für diesen Zustand des Salzes wurde die Lösungswärme durch die besprochenen Versuche gemessen. Sie beträgt genau die Summe derjenigen des wasserfreien Kupfersulfates und des Kaliumsulfates. Dass sie kein Gemisch dieser beiden Salze ist, geht aus der blauen Farbe der Verbindung hervor; denn ein Gemisch beider Salze müsste eine weisse Farbe zeigen. Erwärmt man das wasserfreie Doppelsalz vorsichtig, so schmilzt es ohne Gewichtsverlust und bildet eine dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten eine dunkelgrüne, stark krystallinische Masse bildet, indem sie sich gleichzeitig stark ausdehnt, so dass die geschmolzene Masse die erstarrte obere Rinde durchbricht. Wenn die Abkühlung der krystallisirten Masse auf etwa 50°

herabgegangen ist, so zerfallen die Krystalle, und nach vollständiger Abkühlung ist die Masse zu einem feinen, völlig unkrystallinischen Pulver zerfallen, welches, wie das directe entwässerte Salz, eine hellblaue, schwach grünliche Farbe hat. Unter dem Mikroskope betrachtet, zeigt das Pulver sich homogen, durchsichtig, aus unkrystallisirten Splittern gebildet, ganz wie geborstenes, schwach gefärbtes Glas. Das Salz kann demnach nicht in seine Bestandtheile zerfallen sein; dass aber eine bedeutende moleculare Aenderung in der Constitution stattgefunden hat, ist zweifellos. Eine Messung der Lösungswärme des nicht zerfallenen Salzes möchte über die Natur dieser Aenderung Aufschluss geben, und ich werde möglicher Weise später eine solche versuchen, obgleich sie mit vielen Schwierigkeiten verbunden sein wird.

14. Schwefelsaures Manganoxydul-Kali,
 $\text{K}_2 \text{SO}_4 \cdot \text{Mn SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}.$

Die Angabe Marignac's, dass das Kalium-Mangan-sulfat nur 4 Mol. Wasser enthält, habe ich völlig bestätigt gefunden; es ist mir nicht geglückt, ein Salz mit höherem Wassergehalt darzustellen. Die Lösungswärme dieses Salzes und der entwässerten Salze wurde wie diejenige der vorhergehenden untersucht; die Resultate sind in der folgenden Tafel enthalten:

No.	m	s	a + p	t ₁	t ₂	r
1410	$\text{K}_2 \text{Mn} (\text{SO}_4)_2$	$\frac{1}{18}$	606	17,865	18,450	6381°
1411				18,860	18,445	6381
1412	$\text{K}_2 \text{Mn} (\text{SO}_4)_2 \cdot 0,995 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{18}$	606	17,737	17,900	1778
1413				17,740	17,905	1799
1414	$\text{K}_2 \text{Mn} (\text{SO}_4)_2 \cdot 2,051 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{18}$	606	17,410	17,135	— 3000
1415				17,555	17,280	— 3000
1416	$\text{K}_2 \text{Mn} (\text{SO}_4)_2 \cdot 2,908 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{18}$	606	17,610	17,200	— 4472
1417				17,405	17,000	— 4418
1418	$\text{K}_2 \text{Mn} (\text{SO}_4)_2 \cdot 4,155 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{18}$	606	17,710	17,125	— 6381
1419				17,645	17,050	— 6489

Die directen Resultate der Versuche, so wie auch die Lösungswärme des Salzes mit einer ganzen Anzahl Wassermoleküle sind aus jenen durch Interpolation berechnet, und die daraus folgende Wärmetönung der einzelnen Wassermoleküle ist in der folgenden Tafel enthalten:

m	Lösungswärme d. Salzes $K_2 Mn (SO_4)_2 \cdot m H_2O$.	n	Lösungswärme d. Salzes $K_2 Mn (SO_4)_2 \cdot n H_2O$.	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermolek.
0	6381°	0	6381°	—
0,995	1789	1	1766	4615°
2,051	— 3000	2	— 2914	4680
2,908	— 4445	3	— 4601	1687
4,155	— 6435	4	— 6435	1834

Die letzte Spalte zeigt, dass das Kalium-Mangansulfat sich ganz wie das Kalium-Kupfersulfat verhält; die beiden ersten Wassermoleküle geben eine grosse und zwar gleich grosse Wärmetönung, durchschnittlich 4647°; die beiden nächsten dagegen eine bedeutend geringere, aber doch gleich grosse Wärmetönung, durchschnittlich 1760°. Bei den 4 Doppelsulfaten beobachten wir demnach überall das Auftreten einer paaren Zahl von Wassermolekülen.

Eine Vergleichung der Lösungswärme des Kalium-Mangansulfats mit derjenigen der einzelnen Sulfate zeigt, dass bei der Vereinigung des wasserfreien Mangansulfats mit Kaliumsulfat eine Wärmetönung von 989° stattfinden würde; d. h.

$$(K^2 SO_4, Mn SO_4) = 989^\circ;$$

die Affinität dieser beiden Salze ist demnach grösser als diejenige des Kupfersulfats, kleiner als die des Zink- und Magnesiumsulfats zum Kaliumsulfat.

Die 4 untersuchten Doppelsulfate sind demnach in ihrer Constitution dadurch wesentlich verschieden von den entsprechenden Sulfaten des Magnesiums, Zinks, Kupfers und Mangans, dass bei jenen die 2 ersten Moleküle Wasser stark gebunden sind und eine grössere Wärmetönung zeigen als die übrigen, während in den einzelnen Sulfaten nur das erste Wassermolekül stark gebunden ist. Bei den

38 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Doppelsulfaten ist die Existenz von Hydraten mit 2, 4 und 6 Mol. Wasser in Bindungswärme der Wassermoleküle ausgedrückt.

15. Chlornatrium-Platinchlorid, $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Das 6-fach gewässerte Chlornatrium-Platinchlorid verliert leicht sein Krystallwasser, doch bemerkt man bald, dass die letzten Wassermoleküle schwieriger als die ersten sich entfernen lassen. Es stimmt dieses Verhalten mit den Resultaten der thermischen Analyse der verschiedenen Hydrate, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, überein.

No.	m	s	a + p	t ₁	t ₂	r
1420	$\text{Na}^2\text{PtCl}_6 + 1,048\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{20}$	606	17,700	18,030	+ 4000°
1421	$\text{Na}^2\text{PtCl}_6 + 1,179\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	17,140	17,610	+ 3418
1422	$\text{Na}^2\text{PtCl}_6 + 2,089\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	18,200	18,140	— 436
1423	$\text{Na}^2\text{PtCl}_6 + 2,106\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{20}$	606	18,120	18,100	— 242
1424				18,300	18,285	— 182
1425	$\text{Na}^2\text{PtCl}_6 + 2,385\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	17,823	17,680	— 1050
1426	$\text{Na}^2\text{PtCl}_6 + 3,169\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	18,160	17,740	— 3052
1427	$\text{Na}^2\text{PtCl}_6 + 3,907\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{20}$	606	18,123	17,725	— 4824
1428				18,350	17,960	— 4727
1429	$\text{Na}^2\text{PtCl}_6 + 4,062\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	17,822	17,070	— 5468
1430	$\text{Na}^2\text{PtCl}_6 + 4,206\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	18,327	17,535	— 5759

Die Lösungswärme des wasserfreien und des 6-fach gewässerten Salzes beträgt nach meinen Versuchen No. 894—897, bezugsweise 8540 und — 10630°. Aus den Versuchen No. 1422—1424 und 1427—1429 findet man als Mittelwerth für

$\text{Na}^2\text{PtCl}_6 + 2,0975\text{H}_2\text{O}$ die Lösungswärme — 324°

$\text{Na}^2\text{PtCl}_6 + 3,9845\text{H}_2\text{O}$ „ „ — 5117

und daraus folgt, dass die Wärmetönung bei der Aufnahme des 3. und 4. Wassermoleküls 5080° beträgt. Eine graphische Darstellung der Resultate zeigt ferner, dass die Wärmetönung für das 1. und 2., für das 3. und 4., für das 5. und 6. Wassermolekül gleich gross ist, und man

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 39

findet dann leicht, dass die Wärmetönung bei der Bindung der 6 Wassermoleküle durch die Formel

$$19170^{\circ} = 2.4320^{\circ} + 2.2540^{\circ} + 2.2725^{\circ}$$

ausgedrückt werden kann. Die Uebereinstimmung der berechneten und der gefundenen Werthe geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

n	Lösungswärme des Salzes $\text{Na}^2 \text{Pt Cl}^6 + n \text{H}_2\text{O}$		
	Versuch.	Berechn.	Differenz.
1,048	4000°	4013°	— 13°
1,179	3418	3447	— 29
2,097	— 324	— 348	+ 24
2,385	— 1050	— 1065	+ 15
3,169	— 3052	— 3069	+ 17
3,984	— 5117	— 5141	+ 24
4,206	— 5759	— 5741	— 18

Auf eine ganze Anzahl Wassermoleküle berechnet wird demnach die Lösungs- und die Hydratationswärme:

n	Lösungswärme d. Salzes $\text{Na}^2 \text{Pt Cl}^6 + n \text{H}_2\text{O}$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	8540°	—
1	4220	4320°
2	— 100	4320
3	— 2640	2540
4	— 5180	2540
5	— 7905	2725
6	— 10630	2725

Das Salz schliesst sich bezüglich der Bindung der Wassermoleküle ganz dem ebenfalls 6 Mol. Wasser enthaltenden Kalium-Kupfersulfat an; hier wie dort starke Bindung der beiden ersten Moleküle und paarweises Auftreten der Wassermoleküle.

16. Chlorstrontium, $\text{Sr Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Das Chlorstrontium eignet sich besonders für Untersuchungen der vorliegenden Art; denn der Wassergehalt lässt sich leicht mit Sicherheit ermitteln, die entwässerten Salze sind nicht stark hygroskopisch, jedenfalls bedeutend geringer als Calcium- und Magnesiumchlorid, und die Hydrate lösen sich leicht in Wasser. Die Versuche wurden in gewöhnlicher Weise angestellt, jeder Versuch mit $\frac{1}{12}$ Mol. Salz. Die Untersuchung gab folgende Resultate:

No.	m	s	a + p	t ₁	t ₂	r
1431 } 1432 }	$\text{Sr Cl}_2 \cdot 1,007 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	16,955	17,755	5818°
				16,940	17,750	5890
1433 } 1434 }	$\text{Sr Cl}_2 \cdot 1,916 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	17,795	18,120	2363
				17,855	18,175	2327
1435 } 1436 }	$\text{Sr Cl}_2 \cdot 1,994 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	18,320	18,610	2109
				18,332	18,620	2094
1437 } 1438 }	$\text{Sr Cl}_2 \cdot 2,977 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	18,155	18,105	— 364
				18,170	18,120	— 364
1439 } 1440 }	$\text{Sr Cl}_2 \cdot 3,092 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	16,305	16,230	— 545
				17,460	17,375	— 618
1441 } 1442 }	$\text{Sr Cl}_2 \cdot 4,164 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	18,525	18,080	— 3236
				18,790	18,350	— 3200
1443 } 1444 }	$\text{Sr Cl}_2 \cdot 5,011 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	18,125	17,412	— 5185
				19,300	18,585	— 5199

Hieran schliessen sich meine schon früher mitgetheilten Versuche über die Lösungswärme des wasserfreien und des 6-fach gewässerten Salzes (Versuch No. 952—956). Sämmtliche Resultate, diejenigen für eine ganze Anzahl Wassermoleküle berechneten und die daraus folgende Wärmetönung bei der Bindung der einzelnen Wassermoleküle sind in der folgenden Tafel enthalten:

m	Lösungswärme d. Salzes $\text{Sr Cl}_2 \cdot m \text{ H}_2\text{O}$.	n	Lösungswärme d. Salzes $\text{Sr Cl}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$.	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermolek.
0	11140°	0	11140°	—
1,007	5854	1	5880	5260°
1,916	2350	2	2077	3803
1,994	2100	3	— 387	2464
2,977	— 364	4	— 2836	2449
3,092	— 580	5	— 5164	2328
4,164	— 3218	6	— 7500	2336
5,011	— 5190			
6,000	— 7500			

Die Wärmetönung, mit welcher die 6 Moleküle Wasser gebunden werden, ist demnach ungleich gross, am grössten für das erste, kleiner für das zweite und etwa gleich gross für die 4 letzten Moleküle, doch scheint es, als ob die 4 letzten Moleküle sich als 2 und 2 gruppieren. Die Wärmetönung der 6 Moleküle Wasser lässt sich durch folgende Formel darstellen:

$$18640^\circ = 5260^\circ + 3800^\circ + 2 \cdot 2460^\circ + 2 \cdot 2330^\circ.$$

Die beiden ersten Moleküle geben zusammen 9060°, die 4 letzten 9780°.

Da die Wärmetönung des 2. Wassermoleküls ziemlich genau in der Mitte zwischen derjenigen des 1. und des 3. Moleküls liegt, und es demnach möglich wäre, dass die erste Hälfte des zweiten Wassermoleküls mit der Wärmetönung $\frac{1}{2} \cdot 5260^\circ$ und die zweite Hälfte mit $\frac{1}{2} \cdot 2460^\circ$ aufgenommen werde, oder, mit anderen Worten, dass ein Salz mit $\frac{3}{2}$ Mol. Wasser existire, so untersuchte ich die Lösungswärme eines Salzes mit etwa diesem Wassergehalt, nämlich mit $1,475 \text{ H}_2\text{O}$; das Resultat war folgendes:

No.	m	s	a+p	t ₁	t ₂	r
1445	} $\text{Sr Cl}_2 + 1,475 \text{ H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	18,200	18,747	+ 3977°
1446				17,895	18,445	+ 4000

Die Lösungswärme dieses Salzes ist demnach 3989°. Wäre die Wärmetönung bei der Aufnahme der ersten

42 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Hälfte des zweiten Wassermoleküls $\frac{1}{2} \cdot 5260^\circ$, so müsste die Lösungswärme 3382° betragen; ist sie dagegen $\frac{1}{2} \cdot 3803^\circ$, so wird die Lösungswärme 4074° , welche mit dem gefundenen Werthe 3989° sehr nahe übereinstimmt, während der erste Werth sich um 607° entfernen würde. Es folgt daraus, dass keine Verbindung mit $\frac{3}{2}$ Mol. Wasser existirt, und dass die Wärmetönung bei der Aufnahme des 2. Wassermoleküls den oben gefundenen Werth habe. Die grössere Wärmetönung der beiden ersten Wassermoleküle stimmt mit der von mir früher (Pogg. Ann. Jubelbd. S. 135) ausgesprochenen und näher begründeten Meinung, dass das normale chlorwasserstoffsäure Salz $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist, indem die Chlorwasserstoffsäure als ein Anhydrid der Säure $\text{HO} \cdot \text{ClH}_2$ zu betrachten ist.

17. Chlorcalcium, $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Das Chlorcalcium ist bedeutend schwieriger zu untersuchen als das Chlorstrontium; es lässt sich schwieriger entwässern, die partiell entwässerten Salze sind sehr hygroskopisch und die Wasserbestimmung kann nicht mit derselben Schärfe, wie beim Chlorstrontium durchgeführt werden. Aus meinen früher mitgetheilten Versuchen No. 942—949 ist die Lösungswärme des wasserfreien und des 6-fach gewässerten Salzes bekannt; sie beträgt bezugsweise 17410° und -4340° . Die Versuche mit partiell entwässerten Salzen sind in der folgenden Tafel enthalten:

No.	m	s	a + p	t_1	t_2	r
1447	} $\text{CaCl}_2 \cdot 1,67 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	16,460	17,950	10836°
1448				16,755	18,235	10763
1449	} $\text{CaCl}_2 \cdot 1,98 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	16,755	18,140	10072
1450				16,925	18,300	10000
1451	} $\text{CaCl}_2 \cdot 2,75 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	18,655	19,610	6945
1452				18,550	19,500	6908
1453	} $\text{CaCl}_2 \cdot 3,49 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	18,110	18,627	3759
1454				18,075	18,590	3745
1455	} $\text{CaCl}_2 \cdot 3,76 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	16,810	17,220	2982
1456				16,833	17,240	2960

Eine graphische Darstellung der Resultate zeigt, dass die Wärmetönung bei der Aufnahme der 4 ersten Wassermoleküle annähernd proportional mit der Wassermenge ist, dass aber das 5. und 6. Wassermolekül mit geringerer Wärmetönung aufgenommen werden. Es lässt sich wenigstens annähernd die Wärmetönung bei der Aufnahme der 6 Wassermoleküle folgendermaassen ausdrücken:

$$21750^{\circ} = 4 \cdot 3850^{\circ} + 2 \cdot 3175^{\circ}.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werthe der Lösungswerthe mit den durch den Versuch gefundenen verglichen, zeigen folgende Differenzen:

n	Lösungswärme des Salzes $\text{Ca Cl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.		
	Versuch.	Berechn.	Differenz.
1,67	10800°	10979°	— 179°
1,98	10036	9785	+ 251
2,75	6927	6820	+ 107
3,49	3752	3970	— 218
3,76	2970	2900	+ 70

Die Differenzen sind freilich ziemlich gross, aber doch wohl nicht höher, als zu erwarten, wegen der Schwierigkeit, welche dieses Salz der Untersuchung entgegstellt.

18. Chlorbarium, $\text{Ba Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Das Chlorbarium krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, und es ist demnach nur die Frage zu beantworten, ob beide Moleküle mit gleicher Wärmetönung aufgenommen werden. Das Salz wurde deshalb entwässert, bis es nur etwa 1 Mol. Wasser enthielt, und dann untersucht. Zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellte Salze gaben folgende Resultate:

No.	m	s	a + p	t ₁	t ₂	r
1457	$\text{Ba Cl}_2 + 1,002 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	18,360	18,220	— 1018°
1458				18,330	18,180	— 1091
1459	$\text{Ba Cl}_2 + 0,941 \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{12}$	606	19,010	18,875	— 982
1460				18,985	18,855	— 945

44 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen.

Nach meinen Versuchen No. 959—964 ist die Lösungswärme des wasserfreien und 2-fach gewässerten Salzes bekannt, bezugweise $+ 2070^\circ$ und $- 4930^\circ$. Aus den Versuchen No. 1452—1460 erhält man die Lösungswärme des Salzes mit 0,9715 Mol. Wasser gleich $- 1009^\circ$ und die Wärmetönung bei der Aufnahme

des 1. Mol. 3170°

„ 2. „ 3830 .

Für die beiden untersuchten Wasserverbindungen würde dann die berechnete Lösungswärme $- 1106^\circ$ und $- 913^\circ$ sein, während gefunden $- 1055^\circ$ und $- 960^\circ$; die Abweichungen betragen nur $+ 51$ und $- 47^\circ$. Es ist demnach festgestellt, dass die beiden Wassermoleküle des Chlorbariums mit ungleich grosser Wärmetönung gebunden werden, nämlich:

n	Lösungswärme d. Salzes $\text{Ba Cl}^2 + n \text{ H}_2\text{O}$.	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	$+ 2070^\circ$	—
1	$- 1100$	3170°
2	$- 4930$	3830

Wie beim Chlorstrontium sind auch beim Chlorbarium die beiden ersten Wassermoleküle mit ungleich grosser Wärmetönung gebunden:

	Chlorstrontium.	Chlorbarium.
1. Mol.	5260°	3170°
2. „	3800	3830

und zwar ist die Wärmetönung gleich gross für das zweite Wassermolekül, während das erste beim Chlorstrontium mit bedeutend stärkerer Wärmetönung, als beim Chlorbarium gebunden wird. Auffallend ist es, dass die für das letzte Salz gefundenen Constanten gleich denjenigen sind, welche wir oben für Chlorealcium fanden.

19. Bromstrontium, $\text{Sr Br}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$.

Die Untersuchung über dieses Salz ist ganz wie die vorhergehenden ausgeführt, nur fordert die grosse Zer-

fließlichkeit desselben eine besondere Vorsicht bei der Arbeit. Die Lösungswärme des wasserfreien und des 6-fach gewässerten Salzes ist nach meinen Versuchen No. 954—958 bezugswise 16110° und — 7200°; diejenige der übrigen Hydrate folgt aus nachstehenden Versuchen:

No.	m	s. m	a + p	t ₁	t ₂	r
1461	Sr Br ₂ + 1,13 H ₂ O	39,63	606	17,800	20,090	9420°
1462		29,45	606	17,728	19,440	9476
1463	Sr Br ₂ + 1,87 H ₂ O	26,95	606	17,350	18,405	6694
1464		19,63	606	17,745	18,510	6664
1465	Sr Br ₂ + 2,69 H ₂ O	28,64	606	17,512	18,140	3967
1466		27,17	606	17,490	18,085	3962
1467	Sr Br ₂ + 3,87 H ₂ O	27,95	606	18,840	18,900	417
1468		35,35	606	18,800	18,862	341
1469	Sr Br ₂ + 5,01 H ₂ O	31,74	606	17,540	17,040	— 3267
1470		30,88	606	18,150	17,670	— 3224

Die Spalte s. m enthält das Gewicht des gelösten Salzes in Grammen; die Spalte a + p den Wasserwerth des gefüllten Calorimeters. Die Berechnung der Wärmetönung pro Molekül geschieht dann nach der Formel

$$r = \frac{m}{m \cdot s} (a + p + q) (t_2 - t_1),$$

indem m das Moleculargewicht des Salzes und q das in der abgewogenen Quantität Salz enthaltene Wasser bezeichnet.

Eine nähere Betrachtung der directen Resultate führt zu folgenden Werthen für die Lösungswärme der Salze mit einer ganzen Anzahl Wassermoleküle.

n	Lösungswärme d. Salzes Sr Br ₂ . n H ₂ O.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	16110°	—
1	9960	6150°
2	6160	3800
3	3060	3100
4	— 40	3100
5	— 3200	3160
6	— 7200	4000

46 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Die Uebereinstimmung der nach diesen Grössen berechneten Lösungswärme mit der direct gefundenen geht aus der folgenden Tafel hervor:

n	Lösungswärme des Salzes Sr Br ₂ . n H ₂ O.		
	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
0	16110°	16110°	0
1,13	9448	9466	— 18°
1,87	6679	6654	+ 25
2,69	3965	4021	— 56
3,87	379	363	+ 16
5,01	— 3245	— 3240	— 5
6,00	— 7200	— 7200	0

Die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle erinnert an diejenige, welche wir beim Chlorstrontium bemerkt haben, nur dass die Wärmetönung im Ganzen beim Bromstrontium grösser ist. Das erste Molekül giebt 6150 gegen 5260° beim Chlorstrontium, das zweite genau denselben Werth wie bei diesem und beim Chlorbarium beobachtet, nämlich 3800°. Das dritte und vierte Mol. geben eine gleich grosse Wärmetönung, 3100°; dagegen trennt das Bromstrontium sich vom Chlorstrontium dadurch, dass bei diesen das fünfte und sechste Mol. gleiche Wärmetönung geben, während beim Bromstrontium das sechste eine grössere Wärmetönung als das fünfte giebt.

20. Chlormagnesium, Mg Cl₂ + 6 H₂O.

Das Chlormagnesium bietet der Untersuchung besondere Schwierigkeiten dar, weil es beim Entwässern leicht zersetzt wird, indem Chlorwasserstoff entweicht. Selbst bei einer Temperatur von nur 120° lässt sich die Entwässerung ohne Verlust an Chlorwasserstoff nur bis auf 3 Mol. fortsetzen. Die Versuche umfassen demnach nur das Intervall von 3 bis 6 Mol. Wasser, und hieran schliessen sich meine früheren Versuche, No. 663—668 und 1001—2, über die Lösungswärme des wasserfreien und des 6-fach gewässerten Salzes.

No.	m	s	a+p	t ₁	t ₂	r
1471	} Mg Cl ² + 3,05 H ₂ O	1/12	606	16,650	18,690	14835°
1472				16,670	18,720	14907
1473	} Mg Cl ² + 4,51 H ₂ O	1/12	606	17,330	18,485	8399
1474				16,200	17,845	8326
1475	Mg Cl ² + 4,61 H ₂ O	1/12	606	18,350	19,420	7781
1476	Mg Cl ² + 5,05 H ₂ O	1/12	606	16,752	17,602	6181

Eine graphische Untersuchung dieser Resultate zeigt, dass das 5. und 6. Wassermolekül mit fast gleicher Wärmetönung aufgenommen werden, durchschnittlich 3520°. Da die Lösungswärme des 6-fach gewässerten Salzes 2950° beträgt, so muss die Lösungswärme für die untersuchten Hydrate den folgenden Werth erhalten, wenn die Hydrationswärme 3520° beträgt.

n	Lösungswärme des Salzes Mg Cl ₂ + n H ₂ O.		
	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
4,51	8360°	8190°	+ 170°
4,61	7781	7838	— 57
5,05	6181	6291	— 110

Die Abweichungen sind freilich nicht geringe, aber bei der Schwierigkeit der Untersuchung ist wohl keine grössere Uebereinstimmung zu erwarten. Für eine ganze Anzahl Wassermoleküle würde man folgende Werthe erhalten:

n	Lösungswärme d. Salzes Mg Cl ₂ + n H ₂ O.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	35920°	—
3	15190	1. + 2. + 3. 20730°
4	9990	4. 5200
5	6470	5. 3520
6	2950	6. 3520

Während die Wärmetönung der beiden letzten Wassermoleküle nur 3520° beträgt, ist sie dagegen für das 4. schon

48 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

5200° und noch bedeutend höher für die ersten drei Moleküle. Die Aufnahme sämtlicher 6 Mol. ist von einer Wärmetönung von 32970° oder durchschnittlich für 1 Mol. Wasser 5495°; es ist dieses die grösste Wärmetönung, welche ich bis jetzt für solche Reactionen gefunden habe; der grösste Theil fällt auf die ersten Wassermoleküle, und die Wärmetönung bei der Aufnahme des 1. Wassermoleküls muss deshalb sehr bedeutend sein; approximativ habe ich 10000° gefunden, genau lässt sie sich wegen der Zersetzung des Salzes nicht messen.

B. Zusammensetzung und Discussion der Resultate.

In dem vorhergehenden Abschnitte habe ich die directen Resultate der experimentellen Untersuchung mitgetheilt, und werde jetzt versuchen, einige allgemeine Schlüsse aus den gewonnenen Resultaten zu ziehen.

Die experimentelle Untersuchung ist bedeutend umfangreicher geworden, als ich es anfangs erwartete; denn es zeigte sich bald, dass die Phänomene der Bindung des Hydrat- oder Krystallisationswassers der Salze weit verwickelterer Art sind, als man erwarten sollte.

Zur Lösung der Aufgabe, die Wärmetönung bei der Aufnahme der Wassermoleküle zu bestimmen, war es in der Mehrzahl von Fällen nothwendig, die Wärmetönung für jedes einzelne Wassermolekül zu bestimmen; denn es zeigte sich bald, dass unerwartete Unregelmässigkeiten in der Wärmetönung der einzelnen Wassermoleküle hervortraten, und selbst bei Salzen mit geringem Wassergehalt war die Wärmetönung der einzelnen Wassermoleküle weit von der mittleren Wärmetönung sämtlicher Moleküle entfernt.

Ich habe 40 wasserhaltige Salze untersucht; die mittlere Wärmetönung bei der Aufnahme des Wassers habe ich in der folgenden Tafel zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Formel des fraglichen Salzes, die zweite

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 49

die Anzahl Wassermoleküle, welche das krystallisirte Salz enthält, und die dritte Spalte die mittlere Wärmetönung für 1 Mol. Wasser. Wird diese Grösse mit der Anzahl von Wassermolekülen multiplicirt, so erhält man die ganze Wärmetönung bei der Aufnahme des Krystallisationswassers. Die Salze sind nach der Grösse der mittleren Wärmetönung geordnet; die Temperatur ist etwa 18°.

Salz.	Anzahl der Wassermolek.	Mittlere Wärmetönung b. d. Aufnahme eines Wassermoleküls.	Salz.	Anzahl der Wassermolek.	Mittlere Wärmetönung b. d. Aufnahme eines Wassermoleküls.
Mg Cl ₂	6	5495°	Pt Na ₂ Cl ₆	6	3195°
K ₂ CO ₃	$\frac{3}{2}$	4580	Na ₂ S ₂ O ₆	2	3140
Ba Br ₂	2	4555	Sr Cl ₂	6	3107
Ca Br ₂	6	4267	Pt Na ₂ Br ₆	6	3090
Sr Br ₂	6	3885	Au Cl ₃	2	3070
Cu K ₂ (SO ₄) ₂	6	3828	Cd SO ₄	$\frac{8}{3}$	3030
Fe Cl ₂	4	3788	Sn Cl ₂	2	2860
Cu SO ₄	5	3710	Ca N ₂ O ₆	4	2800
Ca Cl ₂	6	3628	Mn SO ₄	5	2750
Mn Cl ₂	4	3618	Li ₂ SO ₄	1	2640
Mg SO ₄	7	3583	Na J	2	2615
Co Cl ₂	6	3532	JO ₃ H	1	2550
Ba Cl ₂	2	3500	Na ₂ HPO ₄	12	2372
Cu Cl ₂	2	3455	Na ₃ P ₂ O ₇	10	2352
Mg K ₂ (SO ₄) ₂	6	3437	Na Br	2	2260
Ni Cl ₂	6	3388	Na ₂ CO ₃	10	2180
Zn K ₂ (SO ₄) ₂	6	3302	Na ₂ SO ₄	10	1922
Zn SO ₄	7	3242	Sr N ₂ O ₆	4	1920
C ₂ H ₂ O ₄	2	3210	Cd Br ₂	4	1932
Mn K ₂ (SO ₄) ₂	4	3204	Cd Cl ₂	2	1125

Die mittlere Wärmetönung ist demnach sehr verschieden gross; den höchsten Werth zeigt das Chlormagnesium, 5495°, den kleinsten das Chlorcadmium, 1125°. Mit Ausnahme der letzten Grösse ist die Wärmetönung stets grösser als die latente Wärme des Eises.

Von diesen Salzen habe ich 20 Stück näher untersucht, d. h. ausser der mittleren Wärmetönung auch die-

50 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

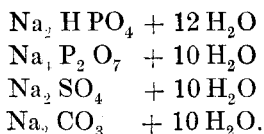
jenige der einzelnen Wassermoleküle gemessen; aber nur bei einem einzigen dieser Salze zeigte die Untersuchung, dass sämtliche Wassermoleküle denselben Werth haben, d. h. mit gleich grosser Wärmetönung gebunden werden.

Am einfachsten scheinen die Phänomene der Wasserbindung in den Salzen mit einer geraden Anzahl Wassermolekülen, verwickelter dagegen, wenn die Anzahl eine ungerade ist.

Ich werde nun die untersuchten Salze gruppenweise nach ihrem Wassergehalt näher betrachten.

1. Salze mit 10 oder 12 Molekülen Wasser.

Die Untersuchung umfasst vier Salze dieser Gruppe, nämlich:



Das pyrophosphorsaure Natron ist das einzige der untersuchten Salze, dessen Wassermoleküle alle mit derselben Wärmetönung gebunden werden; die Wärmetönung für jedes Molekül beträgt 2352°.

Das $\frac{2}{3}$ -orthophosphorsaure Natron, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, schliesst sich dem vorhergehenden Salze am nächsten an; die mittlere Wärmetönung der Wassermoleküle ist 2372°, also fast dieselbe wie für das pyrophosphorsaure Natron; aber die 12 Mol. Wasser sind nicht alle mit derselben Wärmetönung gebunden, indem die beiden ersten eine grössere Wärmetönung geben als die 10 letzten. Das Salz $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches durch directe Addition der Bestandtheile der Säuren und der Basis, H_2PO_4 und 2NaOH , entstehen kann, hält seine 2 Mol. Wasser mit stärkerer Wärmetönung gebunden als diejenige, mit welcher die ferneren Wassermoleküle aufgenommen werden. Dieses Salz scheint sich bei der Concentration des geschmolzenen 12-fach gewässerten Salzes auszuschcheiden.

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 51

Die Wärmetönung beträgt für diese 2 Mol. 6030° , durchschnittlich für jedes Molekül 3015° , während die 10 nächsten Moleküle nur eine Wärmetönung von 2244° pro Molekül zeigen. Beachtenswerth ist es, dass das 7-fach gewässerte Salz, welches bei Abkühlung des geschmolzenen 12-fach gewässerten Salzes krystallisirt, nicht durch eine besondere Wärmetönung angegeben wird. Es liegt bezüglich seiner Wassermenge und seiner Lösungswärme gerade in der Mitte zwischen dem 2-fach und dem 12-fach gewässerten Salze.

Das 10-fach gewässerte schwefelsaure Natron schliesst sich diesen beiden Salzen an, doch ist die Wärmetönung bei der Aufnahme des Wassers bedeutend geringer, durchschnittlich 1922° pro Molekül Wasser. Bei diesem Salze wird das 1. Molekül mit grösserer Wärmetönung gebunden als die folgenden 9 Moleküle; für das erste beträgt die Wärmetönung 2360° , für jedes der 9 folgenden 1873° . Das 1. Wassermolekül des schwefelsauren Natrons wird demnach mit derselben Wärmetönung gebunden, wie jedes der 10 Moleküle des pyrophosphorsauren Natrons. Das Salz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bildet sich beim Erhitzen einer bei 30° concentrirten Lösung des 10-fach gewässerten Salzes; es ist gewöhnlich als wasserfrei angenommen worden.

Das 10-fach gewässerte kohlensaure Natron bietet eine grössere Verschiedenheit in der Bindung der Wassermoleküle dar, und die Untersuchung wurde auf alle 10 Hydrate ausgedehnt. Die Wärmetönung beträgt

für das 1. Wassermolekül	3382°
„ „ 2. „	2234
„ „ 3. u. 4. „	2.2129
„ „ 5. u. 6. „	2.2076
„ „ 7. u. 8. „	2.2118
„ „ 9. u. 10. „	2.1764.

Das erste Wassermolekül wird mit starker Wärmetönung, 3382° , aufgenommen, das zweite mit bedeutend

52 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

geringerer, 2234°; dann kommen 6 Moleküle, vom 3. bis zum 8., welche mit derselben Wärmetönung aufgenommen werden, durchschnittlich 2109°, und endlich zeigen das 9. und 10. Molekül eine noch geringere Wärmetönung, nämlich 1764°.

Das einfach gewässerte Salz bildet sich beim Verwittern der anderen Salze an trockner Luft; das zweifach gewässerte Salz ist dasjenige Salz, welches sich beim Einsieden einer concentrirten Lösung oder des geschmolzenen 10-fach gewässerten Salzes ausscheidet; gewöhnlich wird es als einfach gewässertes angesehen, die Analyse giebt aber 2 Mol. Wasser. Ein Salz mit 8 Mol. Wasser ist nicht bekannt, wird aber wahrscheinlich sich darstellen lassen, denn vom 3. bis zum 8. Mol. ist die Bindungswärme der Wassermoleküle constant, während sie vom 9. an geringer wird.

Oben habe ich die Wärmetönung für je 2 Moleküle Wasser gegeben; für die einzelnen Wassermoleküle zwischen dem 3. und 8. wurden folgende Werthe gefunden (siehe A, 5):

3.	4.	5.	6.	7.	8. Molekül.
2109	2109	2436	1782	2349	1869
<u>4218</u>		<u>4218</u>		<u>4218</u>	

Die Summe der Wärmetönung ist für je 2 Mol. gleich gross, aber das 5. und 7. geben eine grössere, das 6. und 8. eine geringere Wärmetönung als die durchschnittliche. Die Ursache ist die Existenz der Salze mit 5 und 7 Mol. Wasser, welche Salze sich bilden, sobald der Wassergehalt diesen entspricht.

Die Hydratationswärme der 4 besprochenen Salze lässt sich demnach folgendermaassen zusammenstellen:

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten
Wassermoleküls.

n	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
1	2.3015°	10.2352°	2360°	3382°
2				2234
3				2109
4				2109
5				2436
6	10.2244		9.1873	1782
7				2349
8				1869
9				1764
10				1764
11	—	—	—	
12	—	—	—	
Sa.	28470°	23520°	19220°	21800°

Die Lösungswärme der wasserfreien Salze ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(\text{Na}^2 \text{HPO}_4, \text{Aq}) = 2.3015^\circ + 10.2244^\circ - 22830^\circ$$

$$(\text{Na}^4 \text{P}_2 \text{O}_7, \text{Aq}) = 10.2352 - 11670^\circ$$

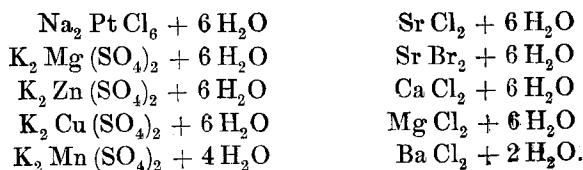
$$(\text{Na}^2 \text{SO}_4, \text{Aq}) = 2360 + 9.1873 - 18760^\circ$$

$$(\text{Na}^2 \text{CO}_3, \text{Aq}) = 3382 + 2234 + 6.2109 + 2.1764 - 16160^\circ.$$

Das letzte Glied der Gleichungen ist die Lösungswärme des gewässerten Salzes, und die Formeln enthalten demnach alle Daten zur Angabe der Lösungswärme und der Hydratationswärme sämtlicher Hydrate der Salze.

2. Salze mit 6, 4 und 2 Molekülen Wasser.

Die Untersuchung umfasst 10 Salze dieser Gruppe und zwar die folgenden:



54 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Die 5 ersten Salze, welche ein Alkalimetall enthalten, binden das Wasser in folgender Art: Die beiden ersten Moleküle werden mit starker Wärmetönung gebunden, und zwar ist die Wärmetönung für beide Moleküle gleich gross. Von den nächsten 4 Molekülen geben 2 und 2 gleich grosse Wärmetönung, aber geringer als die der beiden ersten.

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.

n	$\text{Na}_2 \text{Pt Cl}_6$	$\text{K}_2 \text{Mg} (\text{SO}_4)_2$	$\text{K}_2 \text{Zn} (\text{SO}_4)_2$	$\text{K}_2 \text{Cu} (\text{SO}_4)_2$	$\text{K}_2 \text{Mn} (\text{SO}_4)_2$
1	2. 4320°	2. 4930°	2. 3731°	2. 5303°	2. 4647°
2					
3	2. 2540	2. 2950	2. 2728	2. 2993	2. 1760
4					
5	2. 2725	2. 2430	2. 3445	2. 3184	—
6					
Sa.	19170°	20620°	19808°	22970°	12820°

Die Wärmetönung bei der Aufnahme der beiden ersten Moleküle ist demnach bedeutend grösser als diejenige, welche wir in der vorhergehenden Gruppe beobachteten, diejenige der übrigen Moleküle nähert sich dagegen diesen Werthen.

Die gleich grosse Wärmetönung zweier nach einander folgender Wassermoleküle zeigt, dass in diesen Salzen die Wassermoleküle paarweise auftreten, und dass der Bau der Moleküle diesen Salzen symmetrisch ist.

Es stimmt dieses auch mit der Erfahrung, dass wenigstens die Salze $\text{K}_2 \text{R} (\text{SO}_4)_2$ mit 2, 4 und 6 Molekülen Wasser auftreten. Beim Mangan bildet sich das 4-fach gewässerte Salz bei gewöhnlicher Temperatur; beim Magnesium, Zink und Kupfer ist das 6-fach gewässerte das normale Salz, während die Salze mit geringerer Wassermenge sich erst bei höherer Temperatur bilden.

Die Lösungswärme dieser 5 Salze ist in der folgenden Tafel enthalten.

n	Lösungswärme der Salze				
	$\text{Na}_2 \text{Pt Cl}_6$ + n H_2O	$\text{K}_2 \text{Mg (SO}_4)_2$ + n H_2O	$\text{K}_2 \text{Zn (SO}_4)_2$ + n H_2O	$\text{K}_2 \text{Cu (SO}_4)_2$ + n H_2O	$\text{K}_2 \text{Mn (SO}_4)_2$ + n H_2O
0	8540°	10600°	7910°	9400°	6380°
2	— 100	740	446	— 1210	— 2910
4	— 5180	— 5160	— 5010	— 7200	— 6440
6	—10630	—10024	—11900	—13570	—

Die Wärmetönung bei der Verbindung des wasserfreien Magnesium-, resp. Zink-, Kupfer- oder Mangansulfats mit wasserfreiem Kaliumsulfat lässt sich in bekannter Art aus diesen Werthen und der Lösungswärme der Sulfate berechnen; man findet folgende Werthe:

$$(\text{Mg SO}_4, \text{K}_2 \text{SO}_4) = 3300^\circ$$

$$(\text{Zn SO}_4, \text{K}_2 \text{SO}_4) = 4145 \cdot$$

$$(\text{Cu SO}_4, \text{K}_2 \text{SO}_4) = 24$$

$$(\text{Mn SO}_4, \text{K}_2 \text{SO}_4) = 990.$$

Merkwürdig ist es, dass das Kalium-Kupfersulfat, dessen Bestandtheile sich mit der schwächsten Wärmetönung verbinden, doch dasjenige Salz ist, welches das Wasser mit der grössten Wärmetönung bindet und auch die grösste Beständigkeit zeigt.

Die Salze der zweiten Gruppe, die Haloidverbindungen der alkalischen Erdmetalle, welche ebenfalls 6 und 2 Mol. Wasser enthalten, unterscheiden sich von den oben besprochenen dadurch, dass die beiden ersten Wassermoleküle nicht mit derselben Wärmetönung gebunden sind; d. h. die beiden ersten Wassermoleküle sind unsymmetrisch geordnet im Molekül zugegen. Der Unterschied in der Wärmetönung kann ziemlich bedeutend sein, z. B.:

	Ba Cl_2	Sr Cl_2	Sr Br_2
1. Molekül	3170°	5260°	6150°
2. „	3830	3800	3800

Während die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Moleküls bei diesen drei Salzen von 3170 bis 6150° variiert, ist die Wärmetönung für das zweite Wasser-

56 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

molekül constant, 3800° . Dadurch wird die Wärmetönung des 2. Moleküls grösser als diejenige des 1. beim Chlorbarium, aber geringer bei den beiden anderen Salzen. Es war mir auffallend, dass die beiden Wassermoleküle des Chlorbariums — und mehr als 2 Mol. werden bekanntlich nicht aufgenommen — nicht denselben Werth haben; durch meine Versuche ist es aber völlig bewiesen, dass ein bedeutender Unterschied existirt.

In einer besonderen Abhandlung: „Ueber die Constitution der Chlorwasserstoffsäure und der chlorwasserstoffsäuren Salze“ (Pogg. Ann. Jubelbd. S. 135) habe ich zu beweisen versucht, dass die wasserhaltigen chlorwasserstoffsäuren Salze sich als Salze einer Säure, $\text{ClH} + \text{H}_2\text{O}$ oder HO-ClH_2 , herausstellen. Das eigenthümliche Verhalten der ersten Wassermoleküle möchte auch eine Stütze für diese Hypothese sein.

Die letzten 4 Wassermoleküle dieser Haloidverbindungen gruppiren sich 2 und 2 mit gleicher Wärmetönung; nur das 5. und 6. Mol. des Strontiumbromids scheint eine Ausnahme zu bilden. In der folgenden Tafel ist die Hydratationswärme dieser Verbindungen zusammengestellt.

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.

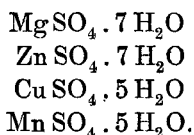
n	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1	5260°	6150°	} 4 . 3850°	3170°	} 20730°
2	3800	3800		3830	
3	} 2 . 2460	2 . 3100		—	} 5200
4			—		
5	} 2 . 2330	3160	} 2 . 3175	—	} 2 . 3520
6		4000		—	
Sa.	18640°	23310°	21450°	7000°	32970°

Bei dem Chlorstrontium ist demnach die Wärmetönung fast gleich gross für die 4 letzten Wassermoleküle; bei dem Bromstrontium scheint das 6. Mol. eine abweichende Wärmetönung zu geben; bei dem Chlorcalcium geben die

4 ersten Mol. annähernd dieselbe Wärmetönung und zwar diejenige, welche ich für die anderen Salze beim 2. Mol. beobachtet habe; beim Chlormagnesium geben die beiden letzten Moleküle gleich grosse Wärmetönung; wegen der Zersetzung beim Entwässern des Salzes konnte die Vertheilung der 20730° der ersten 3 Mol. Wasser auf die einzelnen Moleküle nicht genau gemessen werden.

3. Salze mit 7 und 5 Wassermolekülen.

Die bis jetzt besprochenen Salze haben eine gerade Anzahl Wassermoleküle, die folgenden dagegen eine ungerade. Es scheint, dass bei den letzten eine geringere Regelmässigkeit zugezogen ist. Die untersuchten Salze sind:



Die Untersuchung wurde mit aller Schärfe durchgeführt, um die grösstmögliche Sicherheit der Resultate zu erlangen. In der folgenden Tafel ist die Lösungswärme der einzelnen Hydrate zusammengestellt.

n	Lösungswärme der Salze			
	$\text{MgSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
0	20280°	18430°	15800°	13790°
1	13300	9950	9340	7800
2	11000	7600	6090	6200
3	7600	5260	2840	4220
4	4200	3510	660	2240
5	2030	1330	— 2750	40
6	— 140	— 840	—	—
7	— 3800	— 4260	—	—

Aus diesen Grössen berechnet man die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle. Die Werthe sind in der folgenden Tafel enthalten.

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten
Wassermoleküls.

n	Mg SO ₄	Mn SO ₄	Zn SO ₄	Cu SO ₄
1	6980°	5990°	8480°	6460°
2	2300	1600	} 2. 2346	2. 3250
3	} 2. 3400	} 2. 1980		
4			1745	2180
5	} 2. 2170	2200	} 2. 2178	3410
6		—		—
7	3660	—	3417	—
Sa.	24080°	13750°	22690°	18550°

Nach älteren Versuchen von Favre war es bekannt, dass das erste Wassermolekül eine starke Wärmetönung giebt; der absolute Werth ist aber für die 3 Salze zu hoch geschätzt, nämlich bezugsweise 9310, 5740, 9960 und 6830°; für das Magnesiumsalz, wo die Abweichung 2330° beträgt, liegt die Ursache in einer unrichtigen Bestimmung der Lösungswärme des einfach gewässerten Salzes (siehe oben).

Die in der Tafel enthaltenen Werthe lassen sich in Worten folgendermaassen ausdrücken:

a) Die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Wassermoleküls ist für die Sulfate der Magnesiareihe sehr bedeutend und grösser als diejenige der anderen Moleküle; am grössten ist sie für das Zinksulfat, 8480°.

b) Die Wärmetönung bei der Aufnahme des letzten, resp. 7. oder 5. Moleküls ist die nächstgrösste, welche bei dem fraglichen Salze beobachtet wird.

c) Die übrigen Wassermoleküle gruppiren sich 2 und 2 mit gleicher Wärmetönung, und es enthalten demnach die 7-fach gewässerten Salze 2 solche Paare, die 5-fach gewässerten dagegen nur 1 Paar.

d) Das Mangansalz schliesst sich am nächsten dem Magnesiumsalz, das Kupfersalz dagegen dem Zinksalz an, wenn man die Lage der paaren Wassermoleküle berücksichtigt. Der Unterschied zwischen dem Magnesium- und

dem Zinksalze scheint wesentlich nur bei dem 3. und 4. Wassermolekül hervorzutreten, denn das 2., 5., 6. und 7. Molekül giebt bei den Salzen die gleiche Wärmetönung.

e) Die Constitution der Sulfate der Magnesiumgruppe ist ganz von derjenigen der entsprechenden Doppelsulfate verschieden; es geht dieses schon daraus hervor, dass bei jenen nur das erste, bei diesen aber die beiden ersten Wassermoleküle eine grosse, und zwar gleich grosse Wärmetönung geben.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die absolute Wärmetönung der einzelnen Wassermoleküle bei verschiedenen Salzen oft dieselbe Grösse hat. In der oben stehenden Tafel tritt dieses deutlich hervor; man findet:

für Mg SO ₄	{	2. 3400° 3600	}	2300°	2. 2170°
„ Zn SO ₄		3417		2. 2346	2. 2178
„ Cu SO ₄	{	3400 2. 3250	}	„	2180
„ Mn SO ₄		„		„	2200
Durchschnittl.		3398°		2331°	2179°

Auch bei anderen Salzen trifft man dieselben Werthe; z. B. 3382° für das 1. Wassermolekül des kohlensauren Natrons; 2352° für sämtliche Moleküle des pyrophosphorsauren Natrons; 2330° für das 5. und 6. Mol. des Chlorstrontiums u. s. w.

4. Schwefelsaures Cadmiumoxyd und kohlen- saures Kali.

Die Wassermenge des ersten Salzes beträgt $\frac{8}{3}$; diejenige des letzteren $\frac{3}{2}$ Moleküle, oder richtiger: 3 Mol. des Cadmiumsulfats und 2 Mol. des Kaliumcarbonats verbinden sich bezugsweise mit 8 und 3 Mol. Wasser.

Für das Cadmiumsalz habe ich die Lösungswärme des wasserfreien Salzes und der Salze mit 1 und $\frac{8}{3}$ Mol. Wasser gemessen.

Lösungswärme.

Cd SO_4	+ 10740°
$\text{Cd SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6050
$\text{Cd SO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$	2660

Das erste Molekül Wasser wird demnach mit einer Wärmetönung von 4690° gebunden; die übrigen $\frac{5}{3}$ Mol. dagegen nur mit 2034° pro Molekül. Es schliesst sich das Cadmiumsulfat demnach anscheinend den oben besprochenen Sulfaten an, indem das erste Wassermolekül stärker gebunden ist als die übrigen. Möglicherweise ist die Sachlage aber eine andere; denn es ist nicht unwahrscheinlich, dass die 8 Moleküle des Cadmiumsulfats sich in anderer Art gruppieren, nämlich 2 und 2; die Sache verdient eine specielle Untersuchung.

Das kohlensaure Kali verhält sich anders; die 3 Mol. Wasser des Salzes $2 \text{K}_2 \text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ scheinen mit derselben Wärmetönung gebunden zu sein; denn die Lösungswärme ist:

Lösungswärme. Differenz.

für $2 \text{K}_2 \text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$	— 760°	} 9320°
„ $2 \text{K}_2 \text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 8560	
„ $2 \text{K}_2 \text{CO}_3$	+ 12980	} 4420

Die Wärmetönung des ersten Moleküls ist demnach 4420°, diejenige der beiden nächsten 2.4660°. Es ist merkwürdig, dass das Kalisalz keine grössere Wassermenge als $\frac{3}{2}$ Mol. zu binden vermag, da die Wärmetönung bei der Aufnahme des letzten Wassermoleküls doch auf eine grosse Affinität zum Wasser deutet.

Schliesslich werde ich die Wärmephänomene bei der Lösung der Salze in Wasser in Formeln zusammenstellen, aus welchen sowohl die Lösungswärme der wasserfreien, als gewässerten Salze, so wie auch die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle hervorgeht. Ein Beispiel wird die Art der Benutzung dieser Hydrationsformeln erklären; z. B.

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze. 61

$$(\text{Na}^2 \text{Pt Cl}^6, \text{Aq}) = 2.4320 + 2.2540 + 2.2725 - 10630^\circ.$$

Die Formel giebt die Lösungswärme des wasserfreien Natriumplatinchlorids, indem sie erstens die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle enthält; die 6 Mol. Wasser geben demnach 2 und 2 gleich grosse Wärmetönung, nämlich das 1. und 2. 4320°, das 3. und 4. 2540°, das 5. und 6. 2725°. Die totale Wärmetönung bei der Aufnahme der 6 Mol. Wasser ist demnach:

$$2.4320 + 2.2540 + 2.2725 = 19170^\circ.$$

Zweitens enthält die Formel die Lösungswärme des Salzes mit Maximum an Wassergehalt, hier 6 Moleküle; dieser Werth bildet das letzte Glied der Formel, d. h. — 10630°.

Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes ist die Summe sämtlicher Glieder der Formel, d. h.

$$19170 - 10630 = 8540^\circ.$$

Die Lösungswärme der theilweise entwässerten Salze ist demnach die Summe der entsprechenden Glieder, z. B.

$$(\text{Na}^2 \text{Pt Cl}^6.2 \text{H}^2\text{O}, \text{Aq}) = 2.2540 + 2.2725 - 10630^\circ$$

$$(\text{Na}^2 \text{Pt Cl}^6.4 \text{H}^2\text{O}, \text{Aq}) = 2.2725 - 10630.$$

In dieser Weise werden die vielen speciellen Werthe in einer kurzen Formel zusammengedrängt. Die folgende Tafel enthält nun die Wärmetönung derjenigen Salze, für welche ich die Bindungswärme der einzelnen Wassermoleküle gemessen habe.

Hydratationsformeln der näher untersuchten Salze.

$$(\text{Na}^4 \text{P}^2 \text{O}_7, \text{Aq}) = 10.2352 - 11670^\circ$$

$$(\text{Na}^2 \text{HPO}_4, \text{Aq}) = 2.3015 + 10.2244 - 22830^\circ$$

$$(\text{Na}^2 \text{SO}_4, \text{Aq}) = 1.2360 + 9.1873 - 18760^\circ$$

$$(\text{Na}^2 \text{CO}_3, \text{Aq}) = 1.3382 + 1.2234 + 6.2109 + 2.1764 - 16160^\circ$$

$$(\text{Mg SO}_4, \text{Aq}) = 1.6980 + 1.2250 + 2.3405 + 2.2170 + 1.3700 - 3800^\circ$$

$$(\text{Mn SO}_4, \text{Aq}) = 1.5990 + 1.1600 + 2.1980 + 1.2200 + 40^\circ$$

$$(\text{Zn SO}_4, \text{Aq}) = 1.8484 + 2.2346 + 1.1745 + 2.2178 + 1.3417 - 4260^\circ$$

62 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen.

(Cu SO ₄ , Aq)	= 1.6460 + 2.3250 + 1.2180 + 1.3410 — 2750°
(Cd SO ₄ , Aq)	= 1.4690 + $\frac{5}{3}$. 2034 + 2660°
(K ² Mg S ² O ₈ , Aq)	= 2.4930 + 2.2950 + 2.2430 — 10020°
(K ² Zn S ² O ₈ , Aq)	= 2.3731 + 2.2728 + 2.3445 — 11900°
(K ² Cu S ² O ₈ , Aq)	= 2.5303 + 2.2993 + 2.3186 — 13570°
(K ² Mn S ² O ₈ , Aq)	= 2.4647 + 2.1760 — 6435°
(Na ² Pt Cl ₆ , Aq)	= 2.4320 + 2.2540 + 2.2725 — 10630°
(Sr Cl ₂ , Aq)	= 1.5260 + 1.3800 + 2.2460 + 2.2330 — 7500°
(Sr Br ₂ , Aq)	= 1.6150 + 1.3800 + 3.3120 + 1.4000 — 7200°
(Ba Cl ₂ , Aq)	= 1.3170 + 1.3830 — 4930°
(Ca Cl ₂ , Aq)	= 4.3850 + 2.3175 — 4340°
(Mg Cl ₂ , Aq)	= 20730 ¹⁾ + 1.5200 + 2.3520 + 2950°
(K ² CO ₃ , Aq)	= $\frac{1}{2}$. 4420 + 1.4660 — 380°.

Ausser diesen Salzen habe ich etwa 20 andere wasserhaltige Salze untersucht, aber für diese nur die totale Hydratationswärme gemessen, nicht diejenige der einzelnen Wassermoleküle; die Resultate habe ich schon oben mitgeteilt.

Ein Blick auf die letzte Tafel zeigt, dass die Wassermoleküle sehr oft paarweise mit derselben Wärmetönung auftreten; es deutet dieses Verhalten darauf hin, dass diese Wassermoleküle symmetrisch im Molekül des Salzes gelagert werden, oder, und vielleicht wahrscheinlicher, dass das Molekulargewicht des Wassers doppelt so hoch ist, wie dasjenige des Wasserdampfes.

Letztere Annahme würde zu einer höheren Valenz des Sauerstoffs als 2 führen, und in der That lässt die Existenz vieler wasserhaltiger Salze sich nicht mit der normalen Valenz des Sauerstoffs und anderer Körper vereinigen.

Aehnliche Betrachtungen wie diejenigen, welche vor Jahren zur Verdoppelung des Atomgewichts des Sauerstoffs führten, nämlich die paare Anzahl der Sauerstoffatome in den Molekularformeln, werden wahrscheinlich auch zu einer Verdoppelung des Wassermoleküls führen, denn in der grossen Mehrzahl der wasserhaltigen Salze ist die Anzahl der Moleküle des Krystallisationswassers eine gerade, z. B. 2, 4, 6, 8, 10, 12, 18 und 24, während

1) Für die 3 ersten Wassermoleküle.

3, 5 und 7 Moleküle nur selten auftreten. Auch die hohe Condensationswärme des Wasserdampfes deutet auf eine Condensation der Moleküle des Wasserdampfes beim Uebergang zum flüssigen Zustande.

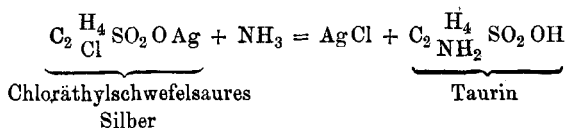
Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1878.

Ueber Methyltaurin und die Bildung von Methyltaurocyamin und Taurocyamin;

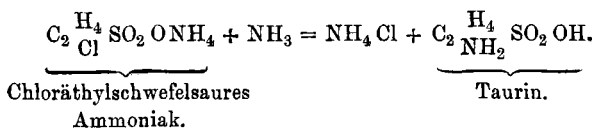
von

Dr. Eugen Dittrich.

Im Jahre 1862 hat Kolbe¹⁾ das Taurin künstlich erzeugt und dadurch dessen Constitution als Amidoäthylschwefelsäure unzweifelhaft festgestellt. Er ging bei der Darstellung von der Chloräthylschwefelsäure aus, deren Silber- resp. Ammoniaksalz er mit gesättigter wässriger Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang auf 100° erhitzte. Der Process verläuft hierbei nach folgenden Gleichungen:



und



Die Chloräthylschwefelsäure verhält sich also analog der Monochloressigsäure, welche, mit Ammoniak behandelt, Amidoessigsäure (Glycocoll) liefert.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 33.