

Ueber die Neutralisation;

von

Julius Thomsen.

In der folgenden Abhandlung werde ich, auf Grundlage meiner schon längstens publicirten Messungen der Neutralisationswärme der Säuren und Basen und einiger neueren Versuche, die Neutralisationsphänomene von einem allgemeineren Standpunkte aus betrachten, als es in den Specialabhandlungen zweckmässig war. In den verschiedenen Abschnitten werde ich besprechen:

- a. die Neutralisationswärme der Säuren;
- b. diejenige der löslichen anorganischen Basen;
- c. Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfhydrat und Platodiaminhydrat;
- d. Ammoniak und die fetten Amine;
- e. die aromatischen Amine, Anilin und Toluidin;
- f. die sauerstoffhaltigen Basen: Hydroxylamin, Triäthylstibinoxyd, Methylchinhydrat und Harnstoff;
- g. die wahre Neutralisationswärme und die Lösungswärme der Basen der Magnesiareihe;
- h. die wahre Neutralisationswärme und die Lösungswärme einiger schwer löslicher oder unlöslicher Salze.

Es ist der Zweck der Abhandlung darzulegen, wie einfach die Neutralisationsphänomene sich herausstellen, wenn man alle Körper, sowohl die reagirenden, als die resultirenden als wässrige Lösungen in die Untersuchung einführt. Ich werde in dieser Abhandlung nur die Neutralisationswärme der normalen Salze besprechen, werde aber später auf diejenige der partiellen Neutralisation zurückkommen.

a. Die Neutralisationswärme der Säuren.

Die Grösse der Wärmetönung der Neutralisation ist sowohl von der Art der Säure und der Basis, als von dem

physischen Zustände derselben und der entstehenden Verbindungen, wie auch von der Temperatur abhängig. Selbst wenn die verschiedenen Säuren alle als Lösungen, die für jedes Aequivalent Säure dieselbe Wassermenge enthalten, untersucht werden, wenn die zur Neutralisation benutzte Basis dieselbe ist, und wenn die entstandenen Verbindungen alle als wässrige Lösungen resultiren, ist dennoch die Neutralisationswärme bei derselben Temperatur sehr verschieden.

Wenn bei der Temperatur von etwa 18° zwei Aequivalente Natronhydrat in wässriger Lösung, die für jedes Molekül etwa 200 Mol. Wasser enthält, mit einer in Wasser gelösten Säure von derselben Concentration neutralisirt werden, dann beträgt die Wärmeentwicklung für je zwei Aequivalente der Säure von 32540° bis 5530° (vgl. meine längst veröffentlichten Untersuchungen in Pogg. Ann. Bd. 138, 139, 140 und 142, deren Resultate Bd. 143, 529 ff. resumirt sind). Die höchste Neutralisationswärme zeigt die in Wasser gelöste Fluorwasserstoffsäure, die kleinste die Cyanwasserstoffsäure.

Lassen wir die Cyanwasserstoffsäure, deren wässrige Lösung keine saure Reaction besitzt, ausser Acht, dann ist für die nächste Säure: die arsenige Säure, die Neutralisationswärme 13780° (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 935); aber auch diese Säure zeigt in wässriger Lösung kaum eine saure Reaction. Dagegen zeigt die Schwefelwasserstoffsäure, die unterchlorige Säure, die Borsäure, die Kohlensäure und die salpetrige Säure eine deutlich saure Reaction, und die ihnen entsprechende Neutralisationswärme beträgt für die Schwefelwasserstoffsäure 15500° , für die übrigen im Mittel 20000° . Grössere Werthe zeigen die Chromsäure, die Bernsteinsäure, die Weinsäure und die Citronensäure, deren Neutralisationswärme um 25000° herum fällt, aber die entschieden grösste Anzahl von Säuren zeigt eine Neutralisationswärme, die um 27000° herum liegt. Es gehören hierher die Wasserstoff- und die Sauerstoffsäuren des Chlor, Brom und Jod, die Salpetersäure, die Unterschwefelsäure, die Chlor-

platin- und die Chlorzinnsäuren, die Aetherschwefelsäuren, die Fluorsiliciumsäure, die Orthophosphor- und die Orthoarsensäure, die Ameisensäure, Essigsäure und viele andere; der höchste für diese Säuren beobachtete Werth ist 27500°.

Nur eine geringere Anzahl Säuren zeigt eine grössere Neutralisationswärme; dieses ist der Fall mit der Oxalsäure, der phosphorigen Säure, der Metaphosphorsäure, der schwefligen Säure, der unterphosphorigen Säure, der Selensäure, der Schwefelsäure und der Fluorwasserstoffsäure, welche eine Neutralisationswärme besitzen, die zwischen 28300 (Oxalsäure) und 32500° (Fluorwasserstoffsäure) liegt.

Es ist schwierig, eine einfache Ursache zur Erklärung dieser verschiedenen Neutralisationswärmen nachzuweisen. Zwar zeigen diejenigen Säuren, deren normale Salze eine alkalische Reaction haben, im Allgemeinen einen geringeren Werth als diejenigen, welche neutral reagirende Salze bilden, aber diese Regel ist nicht ohne Ausnahmen; denn es zeigen z. B. die phosphorige Säure und die Metaphosphorsäure eine bedeutend höhere Neutralisationswärme als die Chlorwasserstoffsäure und die Salpetersäure. Ferner könnte man, durch das Auftreten der vielen einbasischen Säuren in der 27000° als Neutralisationswärme entsprechenden Gruppe, auf einen Zusammenhang mit der Basicität der Säure schliessen; aber theils umfasst diese Gruppe auch die zweibasischen Wasserstoffsäuren, $\text{Pt Cl}_6 \text{H}_2$, $\text{Sn Cl}_6 \text{H}_2$, $\text{Si Cl}_6 \text{H}_2$, sowie auch die Ortho-Phosphor- und Arsensäure; theils zeigt sich bei anderen einbasischen Säuren, wie die unterphosphorige Säure und die Fluorwasserstoffsäure, eine um 3—5000° grössere Neutralisationswärme, während wir umgekehrt mehrbasische Säuren sowohl mit hoher als mit niederer Neutralisationswärme antreffen. Auch nicht gleichartige Constitution der Säuren scheint eine gleich grosse Neutralisationswärme zu bedingen; zwar sind die Werthe für Schwefelsäure und Selensäure, für Arsensäure und Phosphorsäure, für Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure u. s. w. gruppenweise annähernd gleich gross, aber es

zeigt sich ein grosser Unterschied zwischen der schwefligen und der selenigen Säure, zwischen der Oxalsäure und der Bernsteinsäure. Fügen wir noch hinzu, dass kein Zusammenhang zwischen der Grösse der Neutralisationswärme und der Avidität der Säuren, d. h. der Stärke, mit welcher sie sich gegenseitig aus ihren Salzen verdrängen, sich herausstellt, indem z. B. die Fluorwasserstoffsäure, welche die höchste Neutralisationswärme besitzt, eben so vollständig aus ihrer Verbindung mit Natron, wie die weit geringere Neutralisationswärme zeigende Weinsäure und Citronensäure durch eine äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden wird, so mag es wohl als entschieden zu betrachten sein, dass die Ursache der ungleichen Neutralisationswärme, welche verschiedene Säuren unter gleichen Umständen zeigen, schwer in befriedigender Art zu erklären ist.

b. Die Neutralisationswärme der löslichen anorganischen Basen.

Die Wärmetönung bei der Neutralisation der verschiedenen Basen mittelst derselben Säure lässt sich in verschiedener Art zusammenstellen. Vergleicht man z. B. diejenige Wärmetönung, welche die Anhydride der Basen bei der Neutralisation mit derselben Säure zeigen, so trifft man enorme Differenzen. Werden die Anhydride der Basen in verdünnter Salpetersäure gelöst, dann liegt die Wärmetönung für jede zwei Aequivalente Basis, z. B. K_2O , BaO , Ag_2O , zwischen 10880 bis weit über 55000° hinaus; die erste Zahl gilt für Silberoxyd, die letzte etwa für Baryt; genau kennen wir aber die höhere Grenze nicht; sie ist wahrscheinlich beim Kali zu suchen, wo die Neutralisationswärme 52500° plus der Wärmetönung bei der Reaction von 1 Mol. K_2O auf 1 Mol. H_2O betragen würde: die letzte Grösse ist nicht gemessen, ist aber jedenfalls sehr beträchtlich.

Man könnte ferner die Neutralisationswärme der Hydrate der Basen mit einander vergleichen; aber auch

dann treten sehr bedeutende Verschiedenheiten auf, und zwar von etwa 11000° für's Eisenoxydhydrat, bis zu 52500° für Kalihydrat. Ganz anders aber stellt sich das Phänomen, wenn man die Neutralisationswärme der wässrigen Lösungen der Basen untersucht. Zwar sind nicht viele Basen in Wasser löslich, aber die Anzahl derselben ist doch hinlänglich, um das Phänomen genau zu charakterisiren.

Lithion, Natron, Kali, Thalliumhydrat, Baryt, Strontian und Kalk zeigen alle in wässriger Lösung dieselbe Neutralisationswärme, ohne dass das höchst verschiedene Molekulargewicht von 14 für Lithium bis zu 408 für Thallium, oder die höchst verschiedene Bildungswärme der Basen selbst, von 56915° für (Tl, O, H) bis zu 104000° für (K, O, H) irgend einen Einfluss auf die Neutralisationswärme auszuüben scheint. Ich habe schon vor mehreren Jahren (Ber. Berl. chem. Ges. 4, 308) dieses Phänomen besprochen und verschiedene Folgerungen daraus gezogen.

Die besprochenen 7 Basen bilden sämmtlich Hydrate im wahren Sinne des Wortes, entsprechend den Formeln ROH und RO₂H₂. Die Stabilität dieser Verbindungen ist aber sehr verschieden; denn während das Thalliumhydrat sich sehr leicht in Anhydrid und Wasser spaltet, geht diese Zersetzung nur sehr schwierig vor sich bei den alkalischen Erden und ist wohl noch nicht bei den Alkalien beobachtet worden. Dieses verschiedene Verhalten stimmt sehr gut mit der ungleichen Wärmemenge überein, welche die Anhydride entwickeln, wenn sie unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser sich in Hydrate umwandeln, während Berthelot für Baryt, Strontian und Kalk beziehungsweise 17620, 17200 und 15100° fand, habe ich für Thalliumanhydrid 3230° gefunden.

Auch gegen Wasser zeigen diese Hydrate ein verschiedenes Verhalten; es lösen sich nach Berthelot Kali-, Natron-, Baryt-, Strontian- und Kalihydrat in Wasser mit Wärmeentwicklung, die für 2 Aequivalente beziehungsweise 24920, 19560, 10260, 9640 und 3000° beträgt, während ich

für 2 Aequivalente Thalliumhydrat — 6310° gefunden habe (Abhandl. XIX, dies Journ. [2] 12, 97). Während demnach die Lösungswärme für Thalliumhydrat negativ ist, wird sie für Kalkhydrat positiv und steigt ferner bis zum Kalihydrat, für welches die Lösungswärme zweier Aequivalente diejenige des Thalliumhydrats um 31230° übersteigt.

Der sehr bedeutende Unterschied im Verhalten der verschiedenen Basen wird demnach völlig durch das Auflösen derselben in Wasser ausgeglichen, indem sie alle nach der Lösung dieselbe Neutralisationswärme zeigen. Es ist für mich dieses Verhalten als ein sehr kräftiges Argument erschienen zur Begründung der von mir mehrmals ausgesprochenen Meinung, dass die verschiedenen Körper in wässriger Lösung sich in einem analogen Zustande befinden, und dass die einfachsten Relationen zwischen den Wärmetönungen sich bei den Reactionen der Körper in wässriger Lösung zeigen; ich betrachte den gelösten Zustand der Körper als einen Zustand, in welchem sie in thermochemischer Beziehung mit demselben Erfolge verglichen werden können, als es bezüglich anderer physikalischer Eigenschaften mit dem gasförmigen Zustande der Fall ist.

c. Neutralisationswärme der Ammoniumbasen u. s. w.

Während die Anzahl der in Wasser löslichen anorganischen Basen verhältnissmässig gering ist, treffen wir dagegen unter den organischen Basen eine grosse Anzahl, welche in Wasser löslich sind. Unter diesen Körpern giebt es nun viele, deren Constitution derjenigen der Alkalien oder alkalischen Erden analog ist. Es gehört hierher eine grosse Anzahl der Ammoniumbasen, und wahrscheinlich auch der ihnen analogen Phosphor- und Antimonbasen; ferner mehrere Platinbasen, das Triäthylsulfhydrat und wahrscheinlich mehrere der metallhaltigen Basen. Alle diese Basen haben mit dem Kalihydrat die Eigenschaft gemein, ein krystallinisches,

in Wasser leicht lösliches, stark alkalisch reagirendes Hydrat zu bilden, welches die Säure vollständig neutralisirt. Eine Untersuchung dieser Basen bezüglich ihrer Neutralisationswärme hat demnach ein besonderes Interesse; ich beschränkte mich aber wegen der etwas zeitraubenden Darstellung mehrerer dieser Körper vorläufig darauf, drei derselben zu untersuchen, welche sich leicht in grösserer Quantität rein darstellen liessen, nämlich Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfhydrat und Platodiaminhydrat. Diese drei Basen gehören ausserdem drei verschiedenen Gruppen an, indem die erste eine einwerthige Ammoniumbase, die zweite eine einwerthige Schwefelbase und die letzte eine zweiwerthige Platinbase ist. Meine Untersuchung hat das interessante Resultat gegeben, dass die drei genannten Basen in wässriger Lösung ganz dieselbe Neutralisationswärme besitzen wie die Alkalien und alkalischen Erden, wie aus der unten folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Neutralisationswärme der in Wasser löslichen Basen der Formel ROH und RO₂H₂, für 2 Aequivalente der wässrigen Lösung bei 18°.

| Name der Basis. | Schwefel- säure. | Chlor- wasser- stoffsäure. | Salpeter- säure. |
|------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|
| Lithionhydrat | 31290° | 27700° | — |
| Natronhydrat | 31380 | 27490 | 27360° |
| Kalihydrat | 31290 | 27500 | 27540 |
| Thalliumoxydulhydrat | 31130 | 27520 | 27380 |
| Barythydrat | — | 27780 | 28260 |
| Strontianhydrat. | 30710 | 27630 | — |
| Kalkhydrat | 31140 | 27900 | — |
| Tetramethylammoniumhydrat . | 31010 | 27500 | — |
| Triäthylsulfhydrat | 30700 | 27440 | — |
| Platodiaminhydrat. | 30840 | 27290 | — |

Die erhaltenen Werthe sind für den Fall gültig, dass sich kein Niederschlag bildet indem die sich bildenden Salze in Wasser gelöst verbleiben; deshalb kann der

Werth für Schwefelsäure und Baryt nicht angegeben werden.

Die Neutralisationswärme dieser 3 organischen Basen ist demnach derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden gleich, wenn sie für wässrige Lösungen untersucht angegeben. Es darf wohl auch als entschieden betrachtet werden, dass der chemische Process der Neutralisation bei allen diesen Basen der nämliche ist. Die resultirenden Lösungen reagiren ferner alle neutral, d. h. der verschiedene Charakter der Basen und Säuren hat sich in den Salzen ganz ausgeglichen.

d. Neutralisationswärme des Ammoniaks und der fetten Amine.

Eine andere grosse Gruppe von in Wasser löslichen Basen bilden Ammoniak und die substituirten Ammoniakke. Diese sind von den Hydroxylobasen dadurch verschieden, dass sie kein Hydrat bilden, und die wässrige Lösung enthält das Anhydrid als solches gelöst. Deshalb verhält auch das Ammoniak in wässriger Lösung sich ganz anders als die Alkalien, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Bei der Neutralisation der Alkalien in wässriger Lösung findet eine Ausdehnung der Flüssigkeit statt, während bei der Neutralisation der Ammoniaklösung eine Contraction beobachtet wird (Abhandlung IX, Pogg. Ann. 142, 377); selbstverständlich sind die ursprünglichen und die gebildeten Lösungen bei derselben Temperatur verglichen. Im ersten Falle findet keine Aenderung in der Anzahl der Moleküle statt, indem 1 Mol. KOH und 1 Mol. NO_3H nach der Neutralisation 1 Mol. KNO_3 und 1 Mol. H_2O bilden, während bei der Neutralisation der Ammoniaklösung die Anzahl der Moleküle um eins für jedes Mol. NH_3 verringert wird.

Die bei der Neutralisation der Alkalien entstandene Lösung bedarf eine grössere Wärmemenge als die beiden ursprünglichen zusammen für gleich starke Erwärmung,

während das Umgekehrte beim Ammoniak der Fall ist, indem bei diesem die Flüssigkeiten vor der Neutralisation eine grössere Wärmemenge zur Erwärmung als nach derselben verlangen (vergl. l. c.).

Die Neutralisationswärme ist ferner bei normaler Temperatur für Ammoniak bedeutend kleiner als für die Alkalien, nämlich um 3000° geringer; auch zeigt die Aenderung derselben mit der Temperatur ein verschiedenes Verhalten; bei den Alkalien nimmt die Neutralisationswärme mit der Temperatur ab, beim Ammoniak ist die Aenderung dagegen entweder positiv oder nur sehr klein (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1337). Der Unterschied ist so bedeutend, dass wenn die Aenderung auch bei höherer Temperatur denselben Werth hätte, die Neutralisationswärme für Natron und Ammoniak bei einer Temperatur der Lösungen von etwa 50° gleich gross werden würde.

Von den mit Ammoniak homologen Basen habe ich das Triäthylamin untersucht (Pogg. Ann. 143, 521) und für dasselbe ganz dieselbe Neutralisationswärme gefunden wie für Ammoniak, nämlich

| Basen. | Schwefelsäure. | Chlorwasserstoffsäure. |
|--------------------------|----------------|------------------------|
| Ammoniak | 28150° | 24540° |
| Triäthylamin | 28340 | 25040 |
| Kalihydrat | 31290 | 27500 |
| Tetramethylammonhydrat . | 31010 | 27500 |

Es schliesst sich demnach das Triäthylamin dem Ammoniak ganz an, entfernt sich aber weit von der quaternären Basis, dem Tetramethylammonhydrat, welches sich wie Kalihydrat verhält. Es erklärt sich dieser Unterschied der Ammoniak- und der Ammoniumbasen vielleicht dadurch, dass erstere nicht als Hydrat in der Lösung existiren; und dass die Hydratbildung von einer Wärmeabsorption begleitet sein würde, die für 2 Moleküle der Ammoniakbasis etwa 3000° betragen würde.

Da Ammoniak und Triäthylamin dieselbe Neutralisationswärme zeigen, so darf man wohl annehmen, dass auch die zwischenliegenden Basen, Aethylamin und Diäthylamin, sich ebenso verhalten, und vielleicht allgemein, dass die Amine der den fetten Alkoholen entsprechenden Radikale dieselbe Neutralisationswärme wie Ammoniak besitzen, und dass die Neutralisationswärme der diesen Radikalen correspondirenden quaternären Basen derjenigen der Alkalien entspricht.

e. Neutralisationswärme der aromatischen Amine.

Die Amine der aromatischen Radikale zeigen ein ganz anderes Verhalten als diejenigen der Radikale der fetten Alkohole. In der Regel sind sie schwer löslich in Wasser, und die Lösung reagirt kaum alkalisch, in welchen Beziehungen sie sich wesentlich von den oben besprochenen unterscheiden, die leicht löslich sind und stark alkalische Lösungen geben. Es war demnach zu erwarten, dass die aromatischen Amine auch eine von derjenigen des Ammoniaks verschiedene Neutralisationswärme zeigen, und in der That habe ich sie auch bedeutend geringer gefunden. Durch ein paar vorläufige Versuche, die nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen, fand ich, dass eine wässrige Lösung von Toluidin bei der Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure für je zwei Aequivalente der Basis 14400° entwickeln, und dass die Wärmetönung für Anilin unter denselben Umständen etwa 16000° beträgt.

Während die Neutralisationswärme des Ammoniaks und der dem Ammoniak homologen Basen für Chlorwasserstoffsäure im Mittel 24800° für zwei Aequivalente beträgt, ist sie für die aromatischen Amine nur etwa 15000° . Dieser Unterschied ist durch den verschiedenen Charakter der im Molekül des Ammoniaks für Wasserstoff substituirten Radikale, einerseits CH_3 , andererseits C_6H_5 bedingt. Bezeichnen wir den

Charakter des Wasserstoffs, wie auch denjenigen der Basen als positiv, dagegen denjenigen des Hydroxyls und der Säuren als negativ, dann sind CH_3 und die diesem Radikale Homologe als positive Radikale zu betrachten, und zwar als solche, die dem Wasserstoff sehr nahe stehen. Treten nun diese Radikale anstatt Wasserstoff in ein Molekül hinein, so wird der Charakter desselben nur wenig geändert. Deshalb behalten die Aethylamine den Charakter des Ammoniaks, und verhalten sich gegen die Säuren ganz wie dieser Körper; ebenso behält der Alkohol den Charakter des Wassers als neutraler Körper, der in wässriger Lösung kaum merklich auf Säuren und Basen reagirt.

Anders ist es aber mit dem Radikal C_6H_5 und seinen Homologen; sie besitzen einen negativen Charakter, obgleich derselbe nicht numerisch demjenigen der stärkeren Säureradikale gleich gestellt werden kann. Es zeigt sich dieses deutlich im Verhalten der durch Substitution solcher Radikale entstandenen Körper. Tritt C_6H_5 anstatt H im Molekül des Ammoniaks auf, so verliert dieses dadurch einen Theil seines positiven oder basischen Charakters, verliert seine alkalische Reaction und giebt eine bedeutend geringere Neutralisationswärme als das Ammoniak; der entstandene Körper gleicht gewissermaassen mehr den Amiden als den Aminen.

Findet die Substitution im Molekül des Wassers statt, so beobachtet man dieselbe Wirkung; anstatt eines neutralen Körpers, eines Alkohols, entsteht ein Phenol mit negativem oder saurem Charakter. Da aber das Radikal nicht den starken negativen Charakter der gewöhnlichen Säureradikale besitzt, so entsteht eine schwache Säure mit geringerer Neutralisationswärme. Berthelot fand für Carbolsäure und Natronhydrat in wässriger Lösung eine Neutralisationswärme von 14800° für 2 Aequivalente berechnet, während wir oben für die Mehrzahl der Säuren den Werth 27000° fanden. Der negative Charakter des Radikals C_6H_5 hat demnach die Wirkung einerseits bei der Substitution in's Molekül des Ammoniaks die Neutrali-

sationswärme desselben um 9000° zu vermindern, andererseits bei der Substitution in's Molekül des Wassers eine Neutralisationswärme von 14800° hervorzurufen; es ist dieses ein entschiedener Beweis für den negativen Charakter des Radikals C_6H_5 .

Da das Radikal C_6H_5 seinen Charakter nicht dadurch ändert, dass CH_3 für H substituiert wird, weil die beiden letzten Radikale gleichen Charakter und zwar von etwa gleichem numerischem Werthe besitzen, so muss auch der Charakter des Toluidins sich demjenigen des Anilins anschliessen, was oben durch die Neutralisationsversuche bestätigt ist. Ganz anders ist es aber, wenn der Wasserstoff durch ein negatives Radikal substituiert wird; denn alsdann steigt der negative Charakter des neuen Radikals. Berthelot fand z. B. die Neutralisationswärme der Pikrinsäure oder des Trinitrophenols und Natrons für 2 Aequivalente berechnet gleich 27600° , d. h. gleich der für die Mehrzahl der stärkeren Säuren normalen Neutralisationswärme, während die Carbonsäure nur 14800° zeigte.

Die homologen Reihen enthalten deshalb verwandte Körper, weil sie um die Grösse n. CH_2 differiren, und weil die Partikel CH_2 als neutral betrachtet werden muss; es ändert sich der Charakter des Körpers nur unmerklich, wenn dieses Glied in's Kohlenstoff enthaltende Molekül aufgenommen wird.

Der geringere basische Charakter der aromatischen Amine zeigt sich schon darin, dass sie aus ihren Verbindungen fast vollständig durch Ammoniak ausgetrieben werden, während andererseits Ammoniak aus seinen Verbindungen fast vollständig durch die noch stärkeren Hydroxylbasen, wie Kalihydrat, ausgeschieden wird.

f. Neutralisationswärme der sauerstoffhaltigen organischen Basen.

Das Hydroxylamin hat die einfachste Zusammensetzung der hierher gehörenden Körper. Es schliesst sich den aromatischen Aminen insofern an, als es aus Ammoniak

durch Substitution des negativen Radikals OH an Stelle des einen Wasserstoffatoms entstanden gedacht werden kann. Es war demnach zu erwarten, dass auch hier wie bei den aromatischen Aminen die Neutralisationswärme des Ammoniaks durch die Substitution dieses negativen Radikals vermindert werde; der Versuch hat diese Erwartung völlig bestätigt. Aus meinen Untersuchungen über das Hydroxylamin, die ich recht bald publiciren werde, geht hervor, dass die Neutralisationswärme des Hydroxylamins für Chlorwasserstoffsäure auf 2 Aequivalente nur 18500° beträgt, d. h. um 6300° geringer ist als diejenige des Ammoniaks, die deprimirende Wirkung der Substitution von OH an Stelle von H ist demnach ganz entschieden.

Das Hydroxylamin gleicht auch darin den aromatischen Aminen, dass es eine schwache Basis ist, welche die Säuren nicht vollständig zu neutralisiren vermag, und die aus ihren Verbindungen durch Ammoniak und vollständig durch Natronhydrat ausgeschieden wird.

Das Triäthylstibinoxid gehört ebenfalls zu den Basen, deren typische Neutralisationswärme durch das Auftreten von sauerstoffhaltigem Radikal in dem Molekül bedeutend vermindert wird; ich fand für 1 Mol. Schwefelsäure nur 3650° als Neutralisationswärme desselben (Pogg. Ann. 143, 521).

Die Pflanzenalkaloide gehören bekanntlich zur Ammoniakgruppe, und es ist sehr wahrscheinlich, dass die Neutralisationswärme derselben bedeutend niedriger ist, als diejenige des Ammoniaks, denn die Radikale, welche den Wasserstoff des Ammoniaks repräsentiren, sind sauerstoffhaltig und deshalb wahrscheinlich negativer als dieser. Ich habe keines derselben untersucht, weil die Untersuchung wegen der Schwerlöslichkeit derselben schwierig durchzuführen ist. Dagegen schien es mir von grösserem Interesse, die quaternären Hydroxylbasen derselben zu untersuchen, weil sie mit den Ammoniumbasen grosse Aehnlichkeit zeigen. Ich wählte dazu das Methylechinhydrat, welches sich leicht rein darstellen lässt.

Das Methylchininhydrat zeigt zwar eine stark alkalische Reaction, neutralisirt aber die Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig; es verhält sich in dieser Beziehung wie die Amine der aromatischen Radikale und wie das Hydroxylamin. Durch Neutralisation einer Lösung derselben fand ich eine Neutralisationswärme von etwa 20000° für 2 Aequivalente; eine absolute Messung dieser Grösse werde ich später machen. Die Neutralisationswärme des Methylchininhydrats ist demnach um etwa 7000° niedriger als diejenige der oben besprochenen Hydroxylbasen: Tetrametylammoniumhydrat, Triäthylsulfhydrat und Platodiaminhydrat, welche im Mittel 27400° zeigen, und die anorganischen Basen: Kalihydrat, Barythydrat, Thalliumhydrat u. s. w., welche ein Mittel von 27600° zeigen. Es erklärt sich dieses einfach dadurch, dass im Methylchininhydrat sauerstoffhaltige (negative) Radikale auftreten, welche die Neutralisationswärme, durch ihre Einwirkung auf den Charakter des Radikals, vermindern. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass auch die Neutralisationswärme des Chinins sich bedeutend geringer herausstellen würde, als diejenige des Ammoniaks.

Dass der Sauerstoffgehalt der Radikale den basischen Charakter der substituirten Ammoniake bedeutend abstumpft, ist eine alltägliche Erfahrung, in den besprochenen Versuchen wird aber diese Wirkung durch die Aenderung der normalen Neutralisationswärme gemessen.

Wenn schon die Substitution der verhältnissmässig nur schwach negativen Radikale C_6H_5 und OH im Molekül des Ammoniaks die Neutralisationswärme desselben bedeutend vermindert, so ist zu erwarten, dass die Substitution von wirklichen Säureradikalen im Molekül des Ammoniaks die Neutralisationswärme noch weiter hinabdrücken und demselben den Charakter einer Basis berauben werde. Wir beobachten dieses Verhalten bei den Amidinen, die zwar Verbindungen mit Säuren bilden, deren Verbindungen aber sehr schwach sind. Als Beispiel eines solchen Körpers habe ich den Harnstoff untersucht.

Der Harnstoff bildet bekanntlich bestimmte Salze, aber die Affinität desselben zu den Säuren ist sehr gering. Die Ursache ist die, dass im doppelten Ammoniak-Molekül das Säureradikal CO die Stelle zweier Wasserstoffatome vertritt, wodurch wohl die Eigenschaft des Ammoniaks, sich mit Säuren zu verbinden, bewahrt aber zugleich die Affinität zu denselben bedeutend vermindert wird. Die Neutralisationswärme des Harnstoffs ist so gering, dass eine wässrige Lösung derselben mit Säuren eine kaum fühlbare Wärmeentwicklung zeigt; ich fand nur 260° für 2 Mol.

g. Die Neutralisationswärme der Basen der
Magnesiareihe.

Die zur Magnesiareihe gehörenden Basen: Magnesia, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul (Cadmiumoxyd), Zinkoxyd und Kupferoxyd zeigen in ihrem chemischen Verhalten eine sehr grosse Uebereinstimmung. Die Zusammensetzung dieser Basen, die Isomorphie ihrer wichtigsten Salze, wie die der schwefelsauren Salze, der Doppelsalze mit Kali- und Ammonsulfat, der Chlorplatin-, Bromplatin- und Chlorzinnsalze nach der Formel $\text{PtCl}_6 \text{R} + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt Br}_6 \text{R} + 12\text{H}_2\text{O}$, der Spinelle $\text{RO} : \text{R}_2 \text{O}_3$ u. s. w., die Unlöslichkeit der Basen in Wasser, die Löslichkeit derselben in Ammoniaksalzen und viele andere Eigenschaften zeigen die genaueste Uebereinstimmung dieser 7 Basen in chemischer Beziehung; ob dieses auch für das Cadmiumoxyd der Fall ist, mag bis auf Weiteres zweifelhaft bleiben.

Die Neutralisationsphänomene dieser 7 Basen zeigen ebenfalls eine völlige Uebereinstimmung, wie aus meinen Untersuchungen über das Verhalten derselben gegen Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Unterschwefelsäure, Aetherschwefelsäure, Essigsäure und Chlorsäure hervorgeht (vgl. meine Abhandlung X in Pogg. Ann. 143, 377 ff.).

Zwar geben diese Basen bei der Neutralisation mit derselben Säure eine ungleich grosse Wärmeentwicklung,

aber die Differenzen zwischen der Wärmeentwicklung, welche dieselbe Basis mit verschiedenen Säuren giebt, sind für alle Glieder der Reihe so genau dieselben, dass es hinreichend ist, die Neutralisationswärme einer Säure zu kennen, um aus derselben diejenige der anderen Säuren zu berechnen.

Nach meinen citirten Versuchen beträgt die Neutralisationswärme für Schwefelsäure und der Hydrate der Magnesiareihe auf 1 Mol. Sulfat RSO_4 berechnet:

| | |
|--------|--------|
| für Mg | 31220° |
| „ Mn | 26480 |
| „ Ni | 26110 |
| „ Co | 24670 |
| „ Fe | 24920 |
| „ Cd | 23820 |
| „ Zn | 23410 |
| „ Cu | 18440 |

Ferner zeigte es sich, dass die Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure, der Salpetersäure, der Unterschwefelsäure und der Aetherschwefelsäure für dieselbe Basis so genau gleich gross ist, wie es der Versuch geben kann, und zwar um 3560° geringer als diejenige der Schwefelsäure; während die Neutralisationswärme der Essigsäure sich um 5500° geringer als diejenige der Schwefelsäure herausstellt.

Der Unterschied in der beobachteten scheinbaren Neutralisationswärme dieser Basen kann aus doppelter Quelle entspringen; erstens aus einer Verschiedenheit der wahren Neutralisationswärme, d. h. derjenigen, welche resultiren würde, wenn die Basen vor der Neutralisation als wässrige Lösungen existirten, zweitens aus einer Verschiedenheit in der Lösungswärme der Basen, d. h. derjenigen Wärmetönung, welche beim Lösen dieser Basen in Wasser resultiren würde.

Die grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften dieser Basen scheint zu Gunsten der Annahme zu reden, dass sämtliche Basen der Magnesiareihe eine gleich

grosse wahre Neutralisationswärme besitzen, und dass der Unterschied in der beobachteten, scheinbaren Neutralisationswärme aus einer verschiedenen Lösungswärme dieser Basen entspringt.

Es hat diese Annahme nichts Befremdendes, nachdem wir oben gesehen haben, dass die Alkalien und die alkalischen Erden, ungeachtet ihrer sehr verschiedenen Molekulargewichte und der ebenfalls sehr verschiedenen Oxydationswärme der ihnen entsprechenden Metalle, dennoch dieselbe Neutralisationswärme besitzen, wenn sie als wässrige Lösungen verglichen werden.

Für die Alkalien und alkalischen Erden spielt das sehr ungleiche Atomgewicht der Metalle, welches von 7 für Lithium bis 204 für Thallium variirt, durchaus keinen wahrnehmbaren Einfluss auf die Wärmetönung der Neutralisation der wässrigen Lösungen der entsprechenden Hydrate. Eben so wenig ist dieser Werth von der ungleichen Wärmetönung der Bildung der Hydrate aus Metall, Sauerstoff und Wasserstoff beeinflusst, und die von 208000° für $2(\text{Na}, \text{O}, \text{H})$ bis 113800° für $2(\text{Tl}, \text{O}, \text{H})$ variirt. Auch nicht die Lösungswärme der Hydrate hat irgend einen Einfluss, denn sie variirt von 24920° für Kalium- bis -6310° für Thalliumhydrat. Erinnt man sich ferner, dass ausser den einfachen Basen (Lithium-, Natrium-, Kalium-, Thallium-, Baryum-, Strontium- und Calciumhydrat) auch die mehr zusammengesetzten Basen, wie Tetramethylammonium-, Triäthylsulfon- und Platodiaminhydrat, die mit jenen eine ähnliche Constitution besitzen, in wässriger Lösung genau dieselbe Neutralisationswärme besitzen wie jene, so kann man wohl kaum daran zweifeln, dass es die gleiche Constitution der wässrigen Lösungen dieser Basen ist, welche die gleiche Neutralisationswärme begründet.

Da nun die Basen der Magnesiareihe in allen ihren Eigenschaften sich weit näher an einander schliessen, als es der Fall ist mit den Alkalien und den alkalischen Erden, oder auch mit Kali und Natron, so kann es wohl kaum als gewagt erscheinen, die Meinung zu hegen, dass die wahre Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe

gleich gross und die ungleiche Lösungswärme derselben die Ursache der Verschiedenheit ihrer scheinbaren Neutralisationswärme ist.

Unter dieser Annahme ist aber die Frage zu beantworten: Wie gross ist die wahre Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe, d. h. wenn die Basen als wässrige Lösungen existirten?

Zur Beantwortung dieser Frage ist das Verhalten der Magnesia von besonderer Bedeutung; denn während Magnesia selbstverständlich als Typus der übrigen Basen dienen kann, schliesst sie sich selbst den alkalischen Erden so nahe an, wie nur möglich, und wird oft als denselben angehörend betrachtet. Magnium, Calcium, Strontium und Baryum schliessen sich eben so genau an einander wie Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium; es sind z. B. die Atomzahlen der beiden Reihen

24 — 40 — 87,6 — 137

23 — 39 — 85,5 — 133.

Die Differenz zwischen den Gliedern beträgt 1, 3 und 5 mal 16 in jeder Gruppe. Ebenso wie das Natrium sich in einzelnen Richtungen etwas von den übrigen Gliedern der Alkalien trennt, z. B. in der Zusammensetzung und Krystallform gewisser Salze, so ist es auch der Fall mit dem Magnium. Das Calcium bildet in der That das Uebergangsglied zwischen dem Baryum und Strontium einerseits und dem Magnium andererseits, indem es sich als Aragonit und Kalkspath den beiden Gruppen anschliesst. Auch ändern sich die Eigenschaften dieser vier Basen in dem Sinne der Atomzahlen. Es ist das Barythydrat leichter als das Strontianhydrat, dieses leichter als das Kalkhydrat in Wasser löslich, während das Magnesiahydrat fast unlöslich ist. Ebenso ändert sich die Löslichkeit der Sulphydrate dieser 4 Basen; die Analogie ist aber hier noch grösser, indem auch das Magnesiumsulphydrat in Wasser löslich ist (vgl. meine Mittheilung: Ber. Berl. chem. Ges. 1870, S. 193).

Ebenso ändert sich die Lösungswärme dieser Basen

mit dem Molekulargewicht, sie beträgt für $\text{Ba O}_2\text{H}_2$ nach Berthelot 10260° , für $\text{Sr O}_2\text{H}_2$ 9640° , für $\text{Ca O}_2\text{H}_2$ 3000° , und würde demnach für $\text{Mg O}_2\text{H}_2$ wahrscheinlich Null oder schwach negativ sein. Dieses stimmt auch ganz mit der scheinbaren Neutralisationswärme des Magnesiumhydrats; diese ist nämlich nach meinen Untersuchungen (Pogg. Ann. 143, 529) für Schwefelsäure 31220° , für Chlorwasserstoffsäure 27690° , und demnach genau so gross wie die wahre Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden, d. h. die Wärmetönung bei der Neutralisation wässriger Lösungen derselben. Es ist wohl nach dem Entwickelten völlig berechtigt, anzunehmen, dass das Magnesiahydrat in wässriger Lösung dieselbe Neutralisationswärme zeigen würde, wie diejenige der alkalischen Erden. Nun ist aber, wie oben gezeigt, die scheinbare Neutralisationswärme des Magnesiahydrats, d. h. diejenige, welche durch den Versuch ermittelt wird, wenn Magnesiahydrat in den Säuren gelöst wird, gleich der Neutralisationswärme der alkalischen Erden und der Alkalien, und es resultirt demnach, dass die Lösungswärme des Magnesiahydrats gleich Null ist, oder wenigstens so klein, dass sie für den Versuch unmerkbar wird. Die Lösungswärme der 4 alkalischen Erden wird dann für Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium 10260 , 9640 , 3000° und 0 ; sie ändert sich in demselben Sinne wie die Affinität dieser Hydrate zum Wasser. Ganz dasselbe Phänomen beobachten wir in der Reihe der Alkalien, denn während die Lösungswärme des Hydrats für Kalium und Natrium 24920 und 19560° (Berthelot) beträgt, ist sie nach meinen Untersuchungen für's Thallium -6310° . — Es mag nun wohl hinlänglich begründet sein, dass die wahre Neutralisationswärme des Magnesiumhydrats gleich derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden ist, und dass die Lösungswärme des Magnesiahydrats gleich Null gesetzt werden kann.

Die grosse Aehnlichkeit der Basen der Magnesiareihe macht es nun im höchsten Grade wahrscheinlich dass sie alle dieselbe wahre Neutralisationswärme besitzen, und

dass der Unterschied in der scheinbaren Neutralisationswärme durch die ungleich grosse Lösungswärme der Basen verursacht ist. Da wir ferner nach dem oben Entwickelten dem Magnesiahidrat dieselbe wahre Neutralisationswärme wie diejenige der alkalischen Erden beilegen müssen, so kommen wir zu dem Schluss, dass die wahre Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe, d. h. die Wärmetönung bei der Neutralisation der wässrigen Lösungen derselben, dieselbe ist wie diejenige der Alkalien und der alkalischen Erden, und dass die Lösungswärme der Basen der Magnesiareihe den folgenden abgerundeten Werthen entspricht:

| | |
|---------|-------|
| für Mg | 0° |
| „ Mn — | 4800 |
| „ Ni — | 5100 |
| „ Co — | 6600 |
| „ Fe — | 6300 |
| „ (Cd — | 7400) |
| „ Zn — | 7800 |
| „ Cu — | 12800 |

Die Lösungswärme dieser Basen ist demnach negativ, wie ich sie auch für Thalliumoxydulhydrat durch den Versuch gefunden habe, nämlich $2(\text{TiOH}, \text{Aq}) = -6310^\circ$, während sie für die alkalischen Erden und die Alkalien positiv wird, nämlich für Ca, Sr und Ba bezugsweise 3000, 9640 und 10260° , und für äquivalente Mengen Natron- und Kalihydrat 19560 und 24920° (Bertholet).

Eine fernere Stütze für die oben besprochene Hypothese werden die jetzt zu besprechenden Phänomene enthalten.

b. Neutralisationswärme und Lösungswärme einiger unlöslicher oder schwer löslicher Salze.

Während die Neutralisationswärme des Baryt-, Strontian- und Kalkhydrats in wässriger Lösung für Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und andere, leicht lösliche Salze bildende Säuren gleich derjenigen der Alkalien ist,

tritt ein Unterschied bei der Neutralisation mit Schwefelsäure hervor. Die beobachtete Wärmetönung ist für Baryt in diesem Falle die Summe der Neutralisationswärme und der der Präcipitationswärme des Baryumsulfats. Während die Neutralisationswärme der Alkalien für Schwefelsäure im Mittel 81300° beträgt, ist die scheinbare Neutralisationswärme des Barythydrats 36900° oder um 5600 grösser. Dass dieser Werth der Präcipitationswärme des Baryumsulfats entspricht, und dass die Lösungswärme desselben demnach —5600° ist, unterliegt wohl keinem Zweifel; denn es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass die wahre Neutralisationswärme des Barythydrats für Schwefelsäure eine andere als diejenige der Alkalien sein sollte, wenn die Neutralisationswärme desselben für die übrigen Säuren derjenigen der Alkalien gleich ist (vgl. meine Untersuchungen, Pogg. Ann. 143, 373 ff., 386 ff.).

Meine Versuche über die der doppelten Zersetzung von Chlorbaryum und Sulfate der Magnesiareihe, l. c. 386, zeigen, dass die Wärmetönung dieses Processes von 5500° bis 5690° variirt, d. h. sie ist gleich der oben besprochenen Grösse 5600°, und der Grund ist einfach derjenige, dass bei der doppelten Zersetzung ohne Niederschlag keine Wärmetönung eintreten würde, wegen der Compensation der auftretenden 4 Neutralisationswärmemengen; die beobachtete Wärmetönung ist demnach durch die Ausscheidung des Baryumsulfats hervorgerufen und ist dessen Präcipitationswärme; es darf demnach wohl als entschieden betrachtet werden, dass die Lösungswärme des Baryumsulfats etwa —5600° beträgt.

Bei der Neutralisation in wässrigen Lösungen des Strontium- und Calciumhydrats mit Schwefelsäure wird die Wärmetönung ganz wenig geringer, als diejenige der Alkalien, ungeachtet dass sich auch in diesen Fällen ein Niederschlag bildet. Es geht daraus hervor, dass die Präcipitationswärme dieser beiden Sulfate entweder Null oder schwach negativ ist. In der That zeigt sich bei der Zersetzung wässriger Lösungen von Natriumsulfat mit Strontium- und Calciumchlorid eine negative Wärme-

tönung von 3 bis 400° (vgl. meine Versuche l. c. 376). Meine Versuche mit Chlorcalcium und Natronsulfat sind aber entscheidend in dieser Beziehung; es steht l. c. „die Flüssigkeit bleibt klar, und erst nach etwa 2 Minuten beginnt die Auscheidung des schwefelsauren Kalkes, ohne dass es möglich ist, irgend eine Aenderung der Temperatur wahrzunehmen, obgleich etwa $\frac{3}{4}$ der ganzen Menge des Sulfats herauskrystallisirt.“ Nach diesem directen Versuche ist man wohl völlig berechtigt, die Lösungswärme des Niederschlages $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ gleich Null zu setzen. Dass es sich mit dem Strontiansulfat in ähnlicher Art verhält, bedarf wohl keiner weiteren Erörterung; und es ist demnach auch die Lösungswärme des SrSO_4 gleich Null zu setzen. Die Lösungswärme des wasserfreien Kalksulfats ist selbstverständlich bedeutend grösser; Hess fand dafür + 2960°. Für die wasserfreien Sulfate der alkalischen Erden erhalten wir demnach folgende Lösungswärme:

| | | |
|--|---|----------|
| $(\text{BaSO}_4, \text{Aq}) = - 5580$ | } | Thomsen. |
| $(\text{SrSO}_4, \text{Aq}) = 0$ | | |
| $(\text{CaSO}_4, \text{Aq}) = + 2960$ | | Hess. |
| $(\text{MgSO}_4, \text{Aq}) = + 17300$ | | Graham. |

Die Sulfate verhalten sich ganz wie die entsprechenden Basen, denn in jeder Gruppe dieser Körper steigt die Lösungswärme unter gleichen Umständen mit der Löslichkeit der Verbindung. —

Ich habe oben gezeigt, dass das Thalliumoxydulhydrat in wässriger Lösung sich bezüglich seiner Neutralisationswärme ganz den Alkalien anschliesst, obgleich das Metall eine bedeutend geringere Oxydationswärme und das Hydrat eine bedeutend geringere Affinität zum Wasser zeigen, als die Alkalimetalle und ihre Hydrate. Nun aber bildet sich bei der Neutralisation von Thalliumoxydulhydrat mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ein Niederschlag, wenn die Lösungen nicht sehr verdünnt sind, während dieses nicht der Fall ist bei der Neutralisation der Alkalien. Es war demnach zu erwarten, dass sich in diesem

Fälle ein Unterschied in der scheinbaren Neutralisationswärme herausstellen würde.

In der That zeigen meine Untersuchungen über das Thallium (dies Journ. 12, 97), dass die scheinbare Neutralisationswärme für ein Molekül TlOH in wässriger Lösung für

| | |
|-----------------------|--------|
| Chlorwasserstoffsäure | 23860° |
| Bromwasserstoffsäure | 27510 |
| Jodwasserstoffsäure | 31610 |

beträgt, wenn die Verbindung sich vollständig aus der Lösung niederschlägt, während die Neutralisationswärme für 1 Mol. der Alkalien und der genannten Säuren nur 13750° beträgt. Es war demnach von besonderem Interesse, zu untersuchen, ob diese bedeutende Differenz allein aus der Präcipitationswärme der Haloidverbindungen entspringe.

Ich wandte deshalb meine Aufmerksamkeit auf das Thalliumchlorür, welches nicht schwerer löslich ist, als dass man durch besonders genau durchgeführte Versuche seine Lösungs- oder Präcipitationswärme bestimmen kann. Aus 10 sorgfältig durchgeführten Versuchen, deren Resultat durch andere 10 Versuche genau controlirt wurde (l. c. Versuch No. 755—776), erhielt ich für die Lösungswärme eines Moleküls Thalliumchlorür

$$(\text{TlCl}, \text{Aq}) = - 10100^\circ.$$

Die Präcipitationswärme des Thalliumchlorürs ist aber derselbe Werth mit entgegengesetztem Vorzeichen oder $+ 10100^\circ$, und um diesen Werth muss demnach die scheinbare Neutralisationswärme des Thalliumchlorürs bei völliger Präcipitation die wahre Neutralisationswärme überschreiten.

Nun ist aber

$$23860^\circ - 10100^\circ = 13760^\circ,$$

d. h. die wahre Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls und der Chlorwasserstoffsäure ist genau dieselbe wie diejenige der Alkalien (13750°), und die scheinbare Neutralisationswärme eben

um die Präcipitationswärme des Thalliumchlorürs (10100°) grösser als jene.

Nachdem ich dieses Resultat erreicht hatte, war es sehr wahrscheinlich, dass auch die wahre Neutralisationswärme des Thalliumoxydulhydrats für Brom- und Jodwasserstoffsäure derjenigen der Alkalien gleich sei, d. h. gleich 13750°, und dass auch die Präcipitationswärme des Thalliumbromürs und -jodürs gleich der Differenz der scheinbaren Neutralisationswärme und 13750° sei. Leider ist das Thalliumbromür, ebenso wie das Jodür so schwer löslich, dass sich die Präcipitationswärme nicht direct messen lässt. Ich musste deshalb auf anderem Wege die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme bestätigen, und ich wählte hierzu die Haloidverbindungen des Bleies.

Aus meinen Untersuchungen über das Blei (dies Journ. [2] 12, 85) geht hervor, dass die scheinbare Neutralisationswärme des Bleioxyds bei völliger Präcipitation der entstehenden Haloidverbindungen für jede 2 Aequivalente

| | |
|-----------------------|--------|
| Chlorwasserstoffsäure | 22190° |
| Bromwasserstoffsäure | 25750 |
| Jodwasserstoffsäure | 31990 |

beträgt. Hier ist nun ein ähnliches Wachsen der scheinbaren Neutralisationswärme wie bei Thalliumoxydul. Durch directe Versuche habe ich nun die Lösungswärme für Chlor- und Bromblei bestimmt und habe folgende Werthe gefunden (l. c. S. 89)

$$(\text{Pb Cl}_2, \text{Aq}) = - 6800^\circ$$

$$(\text{Pb Br}_2, \text{Aq}) = - 10040;$$

für Jodblei liess sich der Werth wegen der Schwerlöslichkeit desselben nicht bestimmen. Werden diese Werthe zu den obigen addirt, dann resultirt diejenige Wärmemenge, welche bei der Lösung von Bleioxyd in stark verdünnter Chlor- und Bromwasserstoffsäure entbunden wird, nämlich bezugsweise 15390° und 15710°. Die Wärmetönung wird dieselbe für Chlor- und Bromwasserstoffsäure und demnach auch die wahre Neutralisationswärme des Bleioxyds für diese beiden Säuren.

Es ist nun ausser allem Zweifel, dass die wahre Neutralisationswärme für Jodwasserstoffsäure dieselbe sein wird, wie für die beiden anderen Säuren, und die Lösungswärme des Bleijodids wird alsdann — (31990 — 15550°), d. h.

$$(\text{Pb J}^2, \text{Aq}) = - 16440^\circ.$$

Ferner haben diess Resultate eine Bedeutung bezüglich der entsprechenden Thalliumverbindungen. Denn nachdem es sich gezeigt hat, dass die Ursache der Differenz zwischen der scheinbaren Neutralisationswärme der drei Wasserstoffsäuren in der ungleich grossen Lösungswärme der Haloidverbindungen zu suchen ist, resultirt die Lösungswärme für Brom- und Jodthallium, oder

$$(\text{Tl Cl}, \text{Aq}) = - 10100^\circ$$

$$(\text{Tl Br}, \text{Aq}) = - 13750$$

$$(\text{Tl J}, \text{Aq}) = - 17850,$$

indem die wahre Neutralisationswärme als gleich gross für diese Säuren zu betrachten ist, und zwar gleich derjenigen der Neutralisation der Alkalien.

Es verdient besondere Aufmerksamkeit, dass die Haloidverbindungen des Thalliums und des Bleies dasselbe Phänomen zeigen, wie die Hydrate der alkalischen Erden und die Sulfate derselben, nämlich, dass die Lösungswärme in jeder Gruppe mit der Löslichkeit der Verbindung gleichzeitig wächst (d. h. negativ kleiner wird), denn es wäre wohl möglich, dass eben die starke Präcipitationswärme der Haloidverbindung eine wesentliche Ursache ihrer Schwerlöslichkeit sei. Man wird in dieser Annahme dadurch gestützt, dass ganz ähnliche Phänomene sich bei Quecksilber und Silber wiederfinden, und wollte man für das Silberoxyd die wahre Neutralisationswärme für Salpetersäure und die Wasserstoffsäuren gleich hoch setzen, so würde man für die Lösungswärme dieser Verbindungen folgende Werthe erhalten:

$$(\text{Ag Cl}, \text{Aq}) = - 15850^\circ$$

$$(\text{Ag Br}, \text{Aq}) = - 20110$$

$$(\text{Ag J}, \text{Aq}) = - 26420.$$

Werthe, die wohl mit der grossen Unlöslichkeit dieser Verbindungen im Einklang stehen möchten.

Ich werde dieses Phänomen hier nicht näher verfolgen, später komme in einer anderen Abhandlung darauf zurück; hier war es mir aber nur von Bedeutung darzulegen, dass die Unregelmässigkeiten, welche die scheinbare Neutralisationswärme zu enthalten schien, verschwinden, sobald man die Verbindung als wässrige Lösungen erhält; und ich glaube dargelegt zu haben, dass die Wärmephänomene der Neutralisation sich in höchst einfacher Art herausstellen, wenn die reagirenden und resultirenden Körper alle als wässrige Lösungen der Untersuchung unterworfen werden.

i. Rückblick.

In wenigen Worten lassen sich die Resultate folgender Art zusammenstellen.

Während die Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden grosse Verschiedenheit zeigt, wenn man diese Körper als Anhydride oder als Hydrate in Säuren löst, verschwinden alle Ungleichheiten, wenn man die Neutralisationswärme der wässrigen Lösungen derselben untersucht und wenn die resultirenden Verbindungen als Lösungen verbleiben. In diesem Falle ist die Wärmetönung bei der Neutralisation von 2 Aequivalenten Basis für Chlorwasserstoffsäure 27500° und für Schwefelsäure 31300° ; es sind diese Werthe die wahre Neutralisationswärme der besprochenen Basen.

Ganz dieselbe Neutralisationswärme zeigen die sich dem Kalihydrat anschliessenden zusammengesetzten Basen: Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfhydrat und Platodiaminhydrat.

Dagegen ist die Neutralisationswärme des Ammoniaks bedeutend geringer als diejenige der Alkalien, für Schwefelsäure 28150° und für Chlorwasserstoffsäure 24540° .

Die Neutralisationswärme des Ammoniaks ändert sich

nicht, wenn in's Molekül desselben anstatt H Alkoholradikale der Reihe, C_nH_{2n+1} , substituirt werden; für Triäthylamin ist die Neutralisationswärme bezugsweise 28340° und 25040° . Es zeigt dieses, dass diese Alkoholradikale denselben Charakter wie H besitzen, und dass demnach eine Differenz von $n \cdot CH_2$ den Charakter der Verbindungen nicht ändert.

Die aromatischen Amine zeigen dagegen eine bedeutend geringere Neutralisationswärme als Ammoniak; für 2 Mol. Anilin und Toluidin beträgt sie für Chlorwasserstoff nur $15-16000^\circ$. Die Ursache ist das Auftreten des negativen Radikals C_6H_5 , welches den basischen Charakter des Ammoniaks abstumpft.

Das Hydroxylamin zeigt ebenfalls die Wirkung der Substitution eines negativen Radikals, HO, an Stelle des Wasserstoffs im Ammoniak, denn die Neutralisationswärme des Hydroxylamins ist für Chlorwasserstoffsäure nur 18500° .

Die sauerstoffhaltigen organischen Basen zeigen ein ähnliches Phänomen, auch hier wird die Neutralisationswärme des Typus hinabgedrückt; es hat z. B. das Methylchininhydrat eine Neutralisationswärme von etwa 20000° für Chlorwasserstoffsäure, während dem Tetramethylammonhydrat 27500° entspricht. Weit grösser wird der Unterschied, wenn die sauerstoffhaltigen Radikale wahre Säureradikale sind, wie es in den Amiden der Fall ist; für den Harnstoff ist der basische Charakter fast ganz verschwunden; die Neutralisationswärme 130° pr. Molekül.

Die in Wasser löslichen Basen theilen sich demnach in zwei Gruppen:

- 1° die Gruppe der Hydrate, repräsentirt durch Kalihydrat,
- 2° diejenige der Anhydride, repräsentirt durch Ammoniak,

die typische Neutralisationswärme der ersten Gruppe ist für 1 Mol. normales Sulfat 31300° , diejenige der zweiten Gruppe 28200° bei etwa 18° .

Zur ersten Gruppe gehören die Alkalien incl. Thalliumhydrat, die alkalischen Erden, die Ammoniumbasen der fetten Alkoholradikale, das Triäthylsulfhydrat, das Platodiaminhydrat und wahrscheinlich viele andere, deren Radikal keine negativen Partikel enthält.

Zur zweiten Gruppe gehören Ammoniak und die substituirten Ammoniake der fetten Alkoholradikale und wahrscheinlich auch anderer Radikale, deren Charakter dem Wasserstoff analog ist.

Wenn sauerstoffhaltige oder andere negative Radikale in dem Molekül der Basis auftreten, wird die typische Neutralisationswärme dadurch vermindert. Dieses ist der Fall beim Methylchinhydrat und wahrscheinlich bei anderen quaternären sauerstoffhaltigen Basen; ebenfalls beim Hydroxylamin, beim Triäthylstibinoxyd, bei den aromatischen Aminen und den Amiden; bei den letztgenannten ist die typische Neutralisationswärme gleichzeitig mit dem basischen Charakter fast ganz verschwunden. —

Für die in Wasser unlöslichen Basen lässt sich nur die scheinbare Neutralisationswärme direct messen, sie ist die Summe der wahren Neutralisationswärme und der Lösungswärme der Base.

Die Analogien führen zu dem Schluss, dass für die Basen der Magnesiareihe, RO_2H_2 , indem R durch Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Zn und Cu vertreten ist, die wahre Neutralisationswärme gleich derjenigen der alkalischen Erden ist, und dass die Lösungswärme dieser Basen

| | |
|----------|---------|
| für Mg = | 0° |
| „ Mn = | — 4800 |
| „ Ni = | — 5100 |
| „ Co = | — 6600 |
| „ Fe = | — 6300 |
| „ Zn = | — 7800 |
| „ Cu = | — 12800 |

beträgt; d. h. durchgehend negativ, ebenso wie ich die Lösungswärme für 2 TlOH gleich — 6300° gefunden habe.

Während die wahre Neutralisationswärme der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure für die Alkalien, die alka-

lischen Erden, die Magnesiabasen, die Ammoniake u. s. w. für jede Gruppe sich gleich gross herausstellt, ist die scheinbare Neutralisationswärme höchst verschieden für diese 3 Säuren, wenn die Basis eine unlösliche Haloidverbindung bildet; sie wird dann am kleinsten für die Chlor-, am grössten für die Jodverbindungen; dieses ist z. B. der Fall bei der Neutralisation dieser Säuren durch PbO , Tl_2O , Ag_2O , Hg_2O , Cu_2O und Au_2O , Oxyde, die alle nur eine geringe Affinität für Wasser besitzen.

Meine Untersuchungen über die Lösungswärme der Blei- und Thalliumhaloidverbindungen zeigen, dass die Differenz in der scheinbaren Neutralisationswärme der drei Wasserstoffsäuren, wenigstens für diese beiden Metalle, aus der ungleich grossen Lösungswärme der Haloidverbindungen entspringt; gefunden wurde

$$(\text{Tl Cl, Aq}) = - 10100^\circ$$

$$(\text{Pb Cl}^2, \text{Aq}) = - 6800$$

$$(\text{Pb Br}^2, \text{Aq}) = - 10040.$$

Die scheinbare Neutralisationswärme ist nämlich die Differenz zwischen der wahren Neutralisationswärme und der Lösungswärme der entstandenen Verbindung; wird deshalb die gefundene Lösungswärme der scheinbaren Neutralisationswärme hinzuaddirt, dann resultirt die wahre Neutralisationswärme, d. h. diejenige, welche beobachtet werden würde, wenn die Lösungen so stark verdünnt wären, dass kein Niederschlag entsteht. In dieser Art findet man, dass die wahre Neutralisationswärme für Chlor- und Bromwasserstoffsäure und Bleioxyd gleich gross ist, und dass die wahre Neutralisationswärme des Thalliums auch für die Wasserstoffsäuren gleich derjenigen der Alkalien ist.

Eine Verfolgung dieser Gedanken führt demnach zur Bestimmung der Lösungswärme unlöslicher Verbindungen, wenigstens annähernd wird man dann erhalten z. B. für

270 Gerlich: Einwirkung von Benzoylchlorid

| | | |
|----------------|----------------------------|----------------|
| Tl Cl — 10100° | Pb Cl ² — 6800° | Ag Cl — 15850° |
| Tl Br — 13750 | Pb Br ² — 10040 | Ag Br — 20100 |
| Tl J — 17850 | Pb J ² — 18440 | Ag J — 26420 |

Eine ähnliche Untersuchung führte zur Bestimmung der Lösungswärme der unlöslichen Sulfate:

| | | |
|---|---------|-----------|
| Ba SO ₄ | — 5600° | |
| Sr SO ₄ | 0 | } approx. |
| Ca SO ₄ + 2 H ₂ O | 0 | |

indem die wahre Neutralisationswärme der alkalischen Erden derjenigen der Alkalien gleich sein muss.

Die Untersuchung führt zu dem Schluss, dass viele scheinbare Unregelmässigkeiten in der Wärmetönung, welche beobachtet werden, wenn die bei der Wechselwirkung der Säuren und Basen reagirenden und resultirenden Körper nicht alle löslich sind, verschwinden würden, wenn alle Körper sowohl vor als nach der Reaction als wässrige Lösungen auftreten könnten.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
Februar 1876.

Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyanamid und Natriumcyanid;

von

Gustav Gerlich.

Von den Derivaten des Cyanamids, jenes interessanten, von Cloëz und Cannizzaro¹⁾ 1851 durch Einwirkung von gasförmigem Chloreyan auf Ammoniak erhaltenen Körpern, sind bisher nur solche genauer bekannt geworden,

¹⁾ Compt. rend. 32, 62.