

des quadratischen Quecksilbercyanids so nahe steht, dass man beide Körper als isomorph betrachten muss. Diese Isomorphie ist besonders deshalb von Interesse, weil man bisher noch keine solche zwischen Cyan- und analog zusammengesetzten Chlor-, Brom-, Jod-Verbindungen gefunden hat, ausser den Cyaniden, Chloriden etc. von Ka , Am und Rb , welche wegen ihrer regulären Krystallform für die Isomorphie keine Entscheidung darbieten. Vielmehr sind mehrere andere Cyanverbindungen von den analogen Chloriden als bestimmt verschiedenen krystallisirend erkannt worden. — Endlich ist noch eine Verbindung, zwischen $HgCy_2$ und $HgCl_2$ mitten inne stehend, bekannt, nämlich $HgClCy$, von welcher angegeben wird, dass sie quadratisch krystallisire (Liebig, Schweigg.-Journ. XLIX, 253).

Fasst man das über die Verbindungen des Quecksilbers mit 2 At. der Halogene, Cl, J, Br, Cy , soeben Gesagte zusammen, so kann man aussprechen, dass Beziehungen der Isomorphie zwischen allen stattfinden. Es bilden dieselben eine einzige isomorphe Gruppe, welche zugleich der Dimorphie unterliegt und entweder in quadratischen oder in rhombischen Formen krystallisiren kann. Von der Jodverbindung kennen wir bereits beide Formen, von denen die eine indess sehr unbeständig ist; von der Cyanverbindung ist nur die quadratische, von allen anderen bisher nur die rhombische Modification dargestellt. Von der quadratischen Form der Verbindung $HgCyCl$ können wir auf eine zweite ebenso krystallisirende Modification der Chlorids schliessen, ebenso wie wir nach der Krystallform des HgJ Bs die Dimorphie des Jodids vermuthen könnten, wenn die zweite rhombische Form desselben noch nicht bekannt wäre.

193. Ad. Baeyer: Bemerkungen zu der Abhandlung von Jul. Thomsen „über Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen“.

Hr. Jul. Thomsen hat Seite 482 dieser Berichte die von Hr. L. Hermann angestellten Versuche zur Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen einer Kritik unterworfen, die mehr herb als gerecht ist. Hr. Hermann hat diese Berechnungen vorläufig im Jahrg. 1868, S. 13 d. Ber. mitgetheilt, die ausführliche Arbeit aber erst im Februar 1869 in den Verhandlungen der Züricher naturforschenden Gesellschaft veröffentlicht, weil sich einer Publication in Poggendorffs Annalen Schwierigkeiten entgegengestellt hatten. Auszüge dieser Arbeit sind dann in verschiedene andere Journale übergegangen.

Hr. Thomsen richtet seine Angriffe hauptsächlich gegen den

angeblich von Hrn. Hermann aufgestellten Satz, dass die Verbrennungswärme eines Valenzenpaares unter allen Umständen constant wäre. Er sagt: „Hr. Hermann nimmt an, dass den einzelnen Valenzpaaren eine bestimmte Verbrennungswärme entspricht und kommt dann, weil stets in homologen Reihen ein constanter Unterschied in der Zusammensetzung, also auch in den Valenzpaaren besteht, zu dem Schluss, dass in homologen Reihen die Differenzen zwischen den Verbrennungswärmen der Molecüle der einzelnen Glieder den Differenzen in der Zusammensetzung proportional sind. Dieses ist aber ein Irrthum eine vollständige Proportionalität findet nicht statt, es zeigt dies sowohl der Versuch als die Theorie.“

Ich kann Hrn. Hermann gegen diesen Vorwurf nicht besser vertheidigen, als wenn ich ihn selbst sprechen lasse:

(Jahrg. 1869 d. Ber. d. Züricher naturforschenden Gesellschaft, S. 44.) „Wir betrachten die Haftwärme einer Verbindung als eine Summe von Haftwärmen der einzelnen sich sättigenden Valenzenpaare und nehmen zunächst an, dass jedem bestimmten Valenzenpaar, so oft es vorkommt, stets dieselbe Haftwärme zukommt S. 47. Berechnet man aus dieser Annahme die Verbrennungswärmen, so ergibt sich die folgende Tabelle II. . . . S. 49. Die Tabelle zeigt, dass für die meisten Substanzen die gefundenen und berechneten Werthe sehr nahe übereinstimmen einige Substanzen, wie Grubengas u. s. w., weichen jedoch so bedeutend ab, dass die oben aufgestellte einfachste Annahme nicht streng richtig sein kann. Es folgt hieraus, dass die Haftwärme eines Valenzenpaares nicht bloss von der Natur der beiden Valenzen abhängt, also nicht in allen Fällen gleich gross ist S. 50. Diesem höchst complicirten Sachverhalt kann man sich nun schrittweise nähern und stets das Resultat jeder Annäherung an der Berechnung der Verbrennungswärme prüfen.“

Hr. Hermann theilt hiernach die Ansicht der modernen Chemie, dass die Festigkeit, mit der ein Atom an dem andern haftet, nicht bloss von der Natur der beiden Atome, sondern auch von der Natur und der Stellung aller übrigen in dem Molecül enthaltenen abhängt, woraus folgt, dass im Allgemeinen die Verbrennungswärme eines Valenzenpaares in zwei verschiedenen Verbindungen nicht gleich ist und nur unter besonderen Umständen, wenn die verschiedenartigen Einflüsse eine gleiche Resultante ergeben, gleich sein kann. Der Weg, den Hr. Hermann eingeschlagen hat, um zu diesem Resultate zu kommen, hat offenbar das Missverständniss des Hrn. Thomsen herbeigeführt. Hr. Thomsen sagt nämlich S. 486: „In den von Hrn. Hermann berechneten Verbrennungswärmen der ersten Glieder der homologen Reihen haben wir den besten Beweis für die Unhaltbarkeit seiner Theorie Die Abweichungen sind hier so bedeutend, dass

von keiner Uebereinstimmung von Theorie und Erfahrung die Rede sein kann. Hr. Hermann ist deshalb genöthigt, der Theorie mehrere Correctionen einzuverleiben, aber hier befindet er sich ganz auf dem Gebiete der Willkür.“

Das, was Hr. Thomsen für die Hermann'sche Theorie hält, ist nichts weiter als eine erste Annäherung. Hr. Hermann zeigt grade an der getadelten Zusammenstellung, dass die Annahme von der Constanz der Festigkeit in der Bindung eines Valenzenpaares nicht genügt, und zieht daraus den Schluss, dass man die Einwirkung der andern Atome auf ein bestimmtes Valenzenpaar mit berücksichtigen muss. Und diese Berücksichtigung findet ihren Ausdruck in den Correctionen, die streng genommen für eine jede Verbindung anders ausfallen müssen und sich daher nicht anders als annähernd berechnen lassen können.

Mir scheint dies Verfahren durchaus sachgemäss, ob es aber an der Zeit ist, diese Störungsrechnungen wirklich auszuführen, ist eine ganz andere Frage, und da muss ich bei der geringen Anzahl von beobachteten Verbrennungswärmen bekennen, dass ich dies Unternehmen für verfrüht halte. Es bleibt jedenfalls Hrn. Hermann das Verdienst, das Problem der Berechnung der Verbrennungswärme in einer Weise dargestellt zu haben, welche allen Fortschritten der chemischen Theorien über Lagerung und Anziehung der Atome Rechnung trägt. Keiner seiner Vorgänger hat dies geleistet, und wenn Hr. Hermann zu keinen besseren Resultaten gelangen konnte, so ist das nicht seine Schuld, sondern die der physikalischen Chemiker, welche dies Capitel ihrer Wissenschaft zu sehr vernachlässigt haben.

194. Erwin v. Sommaruga: Ueber die Kresylpurpursäure.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.)

Die Versuche, nitrierte Verbindungen durch Cyankalium zu reduciren, die zuerst Hlasiwetz und fast gleichzeitig Baeyer mit der Pikrinsäure ausgeführt haben, wobei die isopurpursäuren oder pikrocyaninsäuren Salze erhalten wurden, sind noch nicht sehr verallgemeinert worden. Man kennt aus spätern Arbeiten nur noch die Umwandlung der Chrysaminsäure zu Chrysocyaninsäure durch Finkh (Ann. CXXXIV. 229) und die der Dinitrophenylsäure zu Metapurpursäure durch Pfaundler und Oppenheim (Bull. soc. chim. IV. 99). Die Formeln, die von Hlasiwetz und Baeyer für die nicht isolirbare Isopurpursäure aufgestellt sind, sind zudem nicht ganz dieselben. Hlasiwetz fand $C_8H_5N_5O_6$, Baeyer dagegen $C_8H_3N_5O_5$; sie differiren also um den Betrag von H_2O . Diese Differenz ist insofern