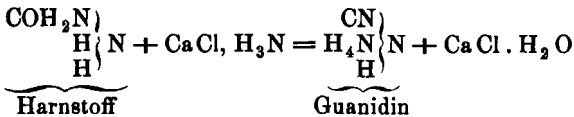


Da ich hier von in Angriff genommenen Versuchen rede, so möge noch die Bemerkung Platz finden, dass ich eine neue Synthese des Guanidins zu effectuiren erwarte, nämlich aus Harnstoff durch Erhitzen mit Chlorcalcium-Ammoniak:



Ich betrachte nämlich das Guanidin als ein Monoamin, und zwar als Ammoniak, worin 1 Atom Wasserstoff durch Cyan und ein zweites durch Ammonium vertreten ist.

56. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene und Basicität der Säuren.

(Eingegangen am 21. Februar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

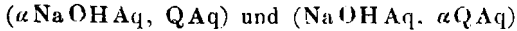
Auf den folgenden Seiten werde ich einige Hauptresultate einer durch mehrere Jahre hindurch fortgesetzten, sehr umfangreichen Arbeit zur Bestimmung der Wärme-Entwicklung bei der Neutralisation tabellarisch zusammenstellen. Die Untersuchung umfasst 30 Säuren von verschiedenen Gebieten der Chemie und hat gegen 1000 calorimetrische Versuche beansprucht.

Die Mehrzahl der älteren Untersuchungen sind theils zu ungenau, theils unvollständig; ferner sind sie nicht unter denselben physischen Umständen angestellt und lassen sich deshalb nicht ohne wesentliche Fehler combiniren. Bis auf einzelne Ausnahmen beschränken die älteren Untersuchungen sich auf die Bestimmung der Wärme-Entwicklung bei der Reaction von äquivalenten Mengen der Säure und Basis; aber eine solche Untersuchung giebt über die Natur der Säure keine Auskunft.

Die Versuche, deren Hauptresultate ich mittheilen werde, beziehen sich alle auf die Neutralisation der wässrigen Lösung der Säuren mittelst einer wässrigen Lösung von Natronhydrat, aber die Untersuchung ist nicht allein auf die Bestimmung der Neutralisationswärme beschränkt, sondern umfasst die Reactionen der Basis auf die Säuren in sehr verschiedenen quantitativen Verhältnissen; denn um den Charakter einer Säure festzustellen, sind wenigstens 3 Bestimmungen nothwendig, nämlich die Reaction bei äquivalenten Mengen und diejenigen bei Ueberschuss der Säuren und bei Ueberschuss von Basis.

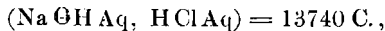
Die Concentration der Natronlösung ist für die Mehrzahl der

Bestimmungen $\text{NaOH} + 200\text{H}_2\text{O}$; die Lösungen der Säuren enthalten ebenfalls für jedes Aequivalent 200 Moleküle Wasser; z. B. $\text{NO}_3\text{H} + 200\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_4\text{H}_2 + 400\text{H}_2\text{O}$. Der Kürze wegen bezeichne ich das Molekül solcher Lösungen durch NO_3HAq und $\text{SO}_4\text{H}_2\text{Aq}$. Die Reaction der Säure auf die Basis wird durch die Formeln

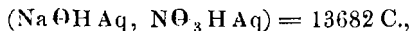


ausgedrückt, je nachdem es sich um die Reaction eines Moleküls der Säure (Q) auf α Moleküle Natronhydrat oder der Reaction von einem Molekül des Natronhydrats auf α Moleküle der Säure handelt. Mit Rücksicht auf eine stringente Bezeichnung der thermochemischen Reactionen verweise ich übrigens auf meine Mittheilung in Pogg. Ann. Bd. 88, p. 349.

Als Einheit der Atonizahlen gilt $\text{H} = 1$ Gramm, und das Resultat drückt die Anzahl Wärme-Einheiten (1 Gramm, 1°C .) aus, welche die durch die Formel bezeichneten Quantitäten bei der Reaction entwickeln, z. B.:



es entwickelt demnach ein Molekül in Wasser gelöstes Natronhydrat mit einem ebenfalls in Wasser gelöstes Molekül Chlorwasserstoffsäure 13740 Wärme-Einheiten. Da die beiden letzten Ziffern dieser fünfziffrigen Zahlen nicht mit Genauigkeit bestimmt werden können, ohne die Arbeit in ausserordentlichem Grade zu erschweren, und da die Zahlen sich immer mit der Concentration der Lösungen etwas ändern, ist es rathsam, wenn nicht ganz spezielle Anwendungen eine grössere Genauigkeit erfordern, die Resultate in Hunderten von Wärme-Einheiten auszudrücken, wie ich es auch schon in einer früheren Mittheilung gethan habe. Anstatt 13740 C. enthalten die folgenden Tafeln demnach 137 $\cdot\cdot$ indem die beiden Punkte Hundert-Calorien bezeichnen. Ebenfalls hat man für



welche Grösse ebenfalls in den Tafeln als 137 $\cdot\cdot$ bezeichnet wird. Die Genauigkeit dieser Zahlen beträgt wenigstens 1 pCt.; es ist demnach nur eine Unsicherheit in der letzten Ziffer möglich. Bei vielen Zahlen ist die Genauigkeit aber viel grösser, wie z. B. die eben angegebenen Zahlen, deren Ungenauigkeit höchstens 3 pro Mille beträgt. Eine kleine Differenz in den Zahlen für die Schwefelsäure von den in Pogg. Ann. Bd. 138 angeführten hat ihre Ursache in dem verschiedenen Verdünnungsgrade der Lösungen.

Ich stelle die Resultate in zwei Tafeln zusammen, von welchen die erste die Wärme-Entwicklung bei der Reaction von einem Molekül der Säure auf verschiedene Quantitäten der Basis enthält, die andere aber diejenige der Reaction eines Moleküls Natronhydrat auf verschiedene Quantitäten der Säure. Die Grösse der Moleküle ist die gewöhnlich angenommene, z. B. HCl , H^2S , $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{K}_2$.

Tafel I.

Diese Tafel enthält die durch die Reaction von 1 Molekül der Säure auf α Moleküle Natronhydrat in wässriger Lösung entwickelte Wärmemenge:



Q = 1 Molekül.		α oder die Anzahl der Moleküle Natronhydrate					
		1	1	2	3	4	6
Einbasische Säuren	Chlorwasserstoff	68,5	137	137	—	—	—
	Bromwasserstoff	68,5	137	137	—	—	—
	Jodwasserstoff	68	137	137	—	—	—
	Schwefelwasserstoff*) . .	39	77	78	—	—	—
	Fluorwasserstoff	80	163	163	—	—	—
	Cyanwasserstoff	14	28	27	—	—	—
	Salpetersäure	68	137	137	—	—	—
	Unterschweflige Säure	77	152	153	—	—	—
	Metaphosphorsäure	71	144	**)	—	—	—
	Ameisensäure	—	132	—	—	—	—
Zweibasische Säuren	Essigsäure	66	132	132	—	—	—
	Fluorsilicium - Wasser- stoffsäure	—	133	266	—	***)	—
	Schwefelsäure	71	146	310	—	310	—
	Selensäure	—	148	304	—	304	—
	Schweflige Säure	—	159	290	—	293	—
	Selenige Säure	—	148	270	—	275	—
	Unterschwefelsäure	—	—	271	—	—	—
	Chromsäure	—	131	247	—	252	—
	Phosphorige Säure	74	148	284	289	—	—
	Kohlensäure †)	—	110	202	—	206	—
	Borsäure	64	111	200	205	—	206
	Kieselsäure	32	43	52	—	54	—
	Zinnsäure	—	—	—	—	96	—
Oxalsäure	69	138	283	—	285	—	
Bernsteinsäure	—	124	242	—	244	—	
Weinsäure	—	124	253	258	—	—	
Dreibasische Säuren	Citronensäure	—	124	250	382	—	416
	Ortho-Phosphorsäure . . .	73	148	271	340	—	353
	Arsensäure	74	150	276	359	—	374
Vierbasische Säure	Para-Phosphorsäure . . .	—	144	286	—	527	545

*) Die Zahlen gelten für die Reaction der Schwefelwasserstoffsäure oder die Säure in wässriger Lösung ebenso wie die andern Säuren.

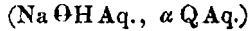
**) Diese Zahl entfernt sich nicht sehr von 144, aber lässt sich nicht genau bestimmen wegen der leichten Zersetzbarkeit der Metaphosphorsäure (siehe die Originalabhandlung in Pogg. Ann.)

***) Diese Zahl lässt sich nicht benutzen, weil die Säure durch den Ueber-
schuss des Alkalis zersetzt wird.

†) Die Zahlen gelten für Kohlensäurewasser (siehe die Originalab-
handlung).

Tafel II.

Diese Tafel enthält die durch die Reaction von 1 Molekül Natronhydrat auf α Moleküle Säurehydrat in wässriger Lösung entwickelte Wärmemenge:



Q = 1 Molekül Säurehydrat		α oder die Anzahl der Säuremoleküle					
		2	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$
Einbasische Säuren	Chlorwasserstoff	137	137	68,5	—	—	—
	Bromwasserstoff	137	137	68,5	—	—	—
	Jodwasserstoff	136	137	68,5	—	—	—
	Schwefelwasserstoff *) .	77	77	39	—	—	—
	Fluorwasserstoff	160	163	82	—	—	—
	Cyanwasserstoff	28	28	14	—	—	—
	Salpetersäure	136	137	68	—	—	—
	Unterschweflige Säure	154	152	76	—	—	—
	Metaphosphorsäure . . .	142	144	*)	—	—	—
	Ameisensäure	—	132	—	—	—	—
	Essigsäure	132	132	66	—	—	—
Zweibasische Säuren.	Fluorsilicium - Wasser- stoffsäure	—	133	133	***)	—	—
	Schwefelsäure	142	146	155	—	78	—
	Selensäure	—	148	152	—	76	—
	Schweflige Säure	—	159	145	—	73	—
	Selenige Säure	—	148	135	—	69	—
	Unterschwefelsäure . . .	—	—	135	—	—	—
	Chromsäure	—	131	124	—	63	—
	Phosphorige Säure	149	148	142	96	—	—
	Kohlensäure †)	—	110	101	—	51	—
	Borsäure	129	111	100	68	—	34
	Kieselsäure	65	43	26	—	13,5	—
	Zinnsäure	—	—	—	—	24	—
	Oxalsäure	138	138	141	—	71	—
Bernsteinsäure	—	124	121	—	61	—	
Weinsäure	—	124	127	86	—	—	
Dreibasische Säuren	Citronensäure	—	124	125	127	—	69
	Ortho - Phosphorsäure .	147	148	135	113	—	50
	Arsensäure	147	150	138	120	—	62
Vierbasische Säure	Para - Phosphorsäure . .	—	144	143	—	132	91

*) Gültig für die Säuren in wässriger Lösung.

**) Lässt sich nicht mit Genauigkeit bestimmen, siehe Tafel I.

***) Die Säure wird durch den Ueberschuss der Basis zersetzt.

†) Gültig für die Säure in wässriger Lösung.

Ich werde nun die in diesen Tafeln niedergelegten Resultate in der Kürze andeuten, indem ich später die Resultate bezüglich der einzelnen Säuregruppen näher discutiren werde. Aus der Tafel I geht als Hauptresultat hervor, dass

- 1) wenn ein Molekül einer Säure mit Natronhydrat versetzt wird, steigt die Wärme-Entwicklung annähernd proportional der Natronmenge, bis diese 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Molekül Natronhydrat beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist;
- 2) wird die Menge des Natrons über diese Grösse hinaus vermehrt, tritt keine bedeutende Aenderung in der Wärme-Entwicklung hervor.

Wesentliche Abweichungen von diesem Gesetze finden sich nur bezüglich der Kieselsäure und zum Theil auch bei der Borsäure, der Orthophosphorsäure und der Arsensäure.

Wie ich in meiner Abhandlung in Pogg. Ann., Bd. 139, deutlich dargelegt habe, zeigt die Kieselsäure kein bestimmtes Neutralisationsvermögen. Wird der Gang der Wärme-Entwicklung graphisch dargestellt, indem die Abscissen die Anzahl der Natronmoleküle und die Ordinaten die Wärme-Entwicklung bezeichnen, dann wird das Ganze der Wärme-Entwicklung durch eine hyperbolische Kurve ausgedrückt, während für die übrigen Säuren die Wärme-Entwicklung eine beim Neutralisationspunkte gebrochene Linie bildet.

Die Ursache der Abweichungen der Orthophosphorsäure und der Arsensäure ist die, dass die drei Wasserstoffatome dieser Säuremoleküle nicht denselben Werth haben; die Proportionalität geht bis zum zweiten Molekül Natronhydrat, aber das dritte giebt eine bedeutend geringere Wärme-Entwicklung. Bei der Citronensäure haben alle drei Wasserstoffatome denselben Werth, und die Proportionalität setzt sich deshalb bis zum dritten Molekül Natronhydrat fort.

Als ein unerwartetes, obgleich mit den neueren Ansichten der Chemie völlig übereinstimmendes Resultat verdient hervorgehoben zu werden, dass die Schwefelwasserstoffsäure eine einbasische Säure ist. Ich werde diese Säure in einer nächsten Mittheilung näher besprechen.

Ein besonderes Interesse bietet auch die fast vollständige Uebereinstimmung der Zahlen der Kohlensäure mit denjenigen der Borsäure. Ich werde die Sache später näher besprechen.

Die Zahlen der Tafel II enthalten natürlicherweise dieselben Hauptresultate wie die Tafel I, aber Manches geht aus dieser Tafel deutlicher hervor. Als allgemeines Resultat haben wir analog mit dem aus Tafel I abgeleiteten Gesetze, dass

- 1) wenn ein Molekül Natronhydrat in wässriger Lösung auf eine Säure reagirt, dann ist die Wärme-Entwicklung sehr nahe proportional der Säuremenge, bis diese 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Molekül beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist. Diesem Gesetze gehorchen alle Säuren ohne Ausnahme.
- 2) wenn die Säuremenge die zur Bildung des normalen Salzes nöthige Menge übersteigt, zeigt sich ein Unterschied zwischen den Säuren, indem die durch den Ueberschuss der Säure hervorgebrachte Wärmetönung entweder Null, positiv oder negativ ist.

Für die Wasserstoffsäuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, ist die Wärmetönung des Ueberschusses der Säure fast Null. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure, Selensäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und Fluorwasserstoffsäure erzeugt eine bemerkenswerthe Wärmeabsorption; dagegen tritt bei einem Ueberschuss von schwefliger Säure, seleniger Säure, phosphoriger Säure, Kohlensäure, Borsäure, Kieselsäure, Arsensäure und den übrigen Säuren des Phosphors eine ziemlich beträchtliche Wärme-Entwicklung hervor. Sehr beträchtlich ist die Wärme-Entwicklung für die Kieselsäure; für 3 Moleküle Kieselsäure ist die Wärme-Entwicklung fast das Dreifache der Neutralisationswärme.

Ebenfalls für die Ortho-Phosphorsäure und die Arsensäure ist die Wärme-Entwicklung des Ueberschusses der Säure ziemlich bedeutend; sie erreicht aber ein Maximum, wenn ein Molekül der Säure auf ein Molekül Natronhydrat reagirt, und das zweite Molekül dieser Säuren bringt eine Wärmeabsorption hervor.

Alle diese Phänomene stehen natürlicherweise in engem Zusammenhang mit der Constitution der Säuren und den gebildeten Verbindungen; ich werde später die Sache näher erörtern, verweise aber vorläufig auf die Zahlen der beiden Tafeln, welche die positiven Resultate enthalten.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Februar 1870.

57. Julius Thomsen: Ueber die Basicität und rationellen Formeln der Schwefelwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 28. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Aus den eben mitgetheilten Resultaten meiner thermochemischen Untersuchungen über die Neutralisationsverhältnisse und Basicität der Säuren geht bestimmt hervor, dass die Schwefelwasserstoff-