

- 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 schwefeliger 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-

säure eine einbasische Säure ist, und dass die rationelle Formel dieser Säure



ist. Dieses durch den direkten Versuch gewonnene Resultat erklärt vollständig das Verhalten dieser Säure, hat aber zugleich eine bedeutend grössere Tragweite, indem dadurch auch die rationelle Formel des Wassers als



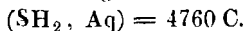
festgestellt wird, und demnach die Existenz des Radikals Hydroxyl, eine der Grundlagen der neueren theoretischen Chemie, als bewiesen zu betrachten ist.

Aus den eben mitgetheilten Resultaten meiner Arbeit über die Neutralisation geht als allgemein gültiges Gesetz für sämtliche Säuren hervor, dass, wenn ein Molekül Natronhydrat mit der Säure in steigender Menge behandelt wird, steigt die entwickelte Wärmemenge 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. Ist die Grösse des Moleküls der Säure auf anderem Wege festgestellt, dann giebt diese Art der Untersuchung ganz bestimmt die Basicität der Säure.

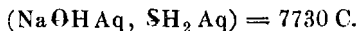
Wird nun Natronhydrat mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, dann steigt die Wärme-Entwicklung proportional der Menge des absorbirten Schwefelwasserstoffes, bis dessen Menge ein Molekül gegen ein Molekül Natronhydrat beträgt, und es resultirt dann



Von dieser Wärmemenge stammt ein Theil von der Verdichtung des Schwefelwasserstoffgases her, welche Grösse ich direkt durch Absorption von Schwefelwasserstoffgas in Wasser bestimmt habe; es ist

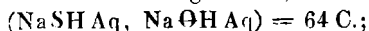


Die Neutralisationswärme des Schwefelwasserstoffs in wässriger Lösung ist demnach die Differenz dieser beiden Grössen, oder



Wenn die Menge des Schwefelwasserstoffs ein Molekül gegen ein Molekül Natronhydrat überschreitet, oder was dasselbe ist, wenn Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium geleitet wird, dann ist die Wärme-Entwicklung proportional der absorbirten Menge des Gases und entspricht durchaus derjenigen, welche die Absorption des Gases in Wasser begleitet; es übt demnach das zweite Molekül Schwefelwasserstoff keine Wirkung auf das Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium.

Wird ferner eine Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium mit einer äquivalenten Menge Natronhydrat versetzt, dann tritt eine kaum fühlbare Wärme-Entwicklung hervor; ich habe gefunden



diese beiden Körper reagiren demnach nicht auf einander.

In Hunderten von Wärme-Einheiten ausgedrückt erhalten wir demnach

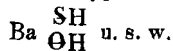
$\alpha$	( $\alpha$ Na OH Aq. SH <sub>2</sub> Aq)	(Na OH Aq, $\alpha$ SH <sub>2</sub> Aq)
$\frac{1}{2}$	39	39
1	77	77
2	78	77

oder in Worten: die Sättigung findet Statt, wenn ein Molekül Schwefelwasserstoff auf ein Molekül Natronhydrat wirkt, wodurch vollständig der einbasische Charakter der Schwefelwasserstoffsäure in wässriger Lösung bewiesen ist.

Auf ganz ähnliche Art verhält sich die Barytlösung und die Ammoniaklösung gegen Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung. Wird ein Molekül Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung mit Barytwasser oder Ammoniakwasser behandelt, dann steigt die Wärme-Entwicklung der Menge der Basis proportional bis diese  $\frac{1}{2}$  Molekül Barythydrat (ein Aequivalent) oder ein Molekül Ammoniak beträgt, und die Formeln der normalen Salze der Schwefelwasserstoffsäure entsprechen demnach vollständig denjenigen der Chlorwasserstoffsäure, z. B.

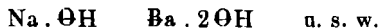


In wässriger Lösung lässt sich das zweite Atom Wasserstoff der Schwefelwasserstoffsäure nicht durch Metall ersetzen, und Verbindungen wie Na<sub>2</sub>S, BaS u. s. w. existiren demnach nicht in wässriger Lösung; sie sind entweder als Mischungen von Hydraten mit Sulphhydraten oder, bezüglich der zweiatomigen Metalle, als basische Salze oder Doppelsalze von der Formel



zu betrachten.

Aus der Formel der Schwefelwasserstoffsalze folgt nun ganz einfach und natürlich die Formel der löslichen basischen Hydrate



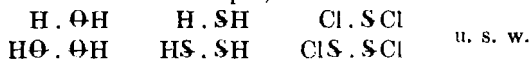
ganz in Uebereinstimmung mit den Ansichten der neueren Chemie, und das Wasser ist als eine einbasische Säure zu betrachten.

Ich lege ein besonderes Gewicht auf diese Bestimmung der Basicität des Wassers; denn man wird sie schwerlich direkt bestimmen können. Die Analogie des Wassers mit dem Schwefelwasserstoff ist

\*) Das in Wasser lösliche Magnium-Sulphhydrat lässt sich sehr leicht durch Doppelersetzung von äquivalenten Lösungen, von schwefelsaurer Magnesia und Baryumsulphhydrat darstellen.

aber so vollständig, dass man vom Verhalten dieses Körpers sicher auf dasjenige des Wassers schliessen kann.

Aus der Formel des Wassers und Schwefelwasserstoffs folgen ganz einfach die Formeln vieler Körper, z. B.



Dagegen darf man nicht unbedingt die Formeln der Säurehydrate und der in Wasser unlöslichen basischen Hydrate als analog denjenigen der löslichen alkalischen Hydrate betrachten. Aus dem eben mitgetheilten Resultate meiner Untersuchung über die Neutralisation der Säuren lassen sich Schlüsse in dieser Beziehung machen, wie ich später zeigen werde.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Februar 1870.

### 58. V. Merz und W. Weith: Ueber Entstehungsverhältnisse der Monosulfosäuren des Naphtalins.

(Eingegangen am 2. März.)

Naphtalin und Schwefelsäure geben, wie bekannt, 2 isomere als „ $\alpha$  und  $\beta$  Verbindung“ unterschiedene Monosulfosäuren. Die  $\beta$  Säure soll, wenigstens nach vorliegenden Angaben, stets untergeordnet entstehen.

Veranlasst durch eine Untersuchung, wobei grössere Mengen auch der  $\beta$  Verbindung erwünscht waren, haben wir nach einer ergiebigeren Darstellungsmethode dieser Säure gesucht. Als resp. Anhaltepunkt konnte die verschiedene Beständigkeit der isomeren Säuren und ihrer Salze nicht übersehen werden. Verkohlen ja doch die meisten Salze der  $\alpha$  Sulfosäure nur wenig über  $200^{\circ}$ , die Säure selbst zerfällt theilweise schon beim Bromiren in Naphtalin (resp. gebromte Naphtaline) und Schwefelsäure, wenn man sie in salzsaurer Lösung auf  $200^{\circ}$  erhitzt — während die  $\beta$  Säure unter all den Umständen nahezu intact bleibt oder glatte Reactionen liefert. Hieraus lässt sich schliessen, dass die  $\beta$  Verbindung vorzüglich bei hoher Temperatur entstehen wird, also da, wo sie noch fast keine, die  $\alpha$  Verbindung eine schon bedeutende Zersetzungstendenz zeigt. Der Versuch brachte die Bestätigung.

Wir haben Naphtalin und Schwefelsäure — Verhältniss 10:9 — vorerst drei Stunden auf  $100^{\circ}$ , dann die eine Hälfte noch vier Stunden auf  $160-170^{\circ}$  erhitzt. Was an Naphtalin unverändert war, wurde durch Eingiessen in heisses Wasser u. s. w. abgeschieden, worauf man die Sulfosäuren nach bekannter Methode als Bleisalze trennte. Hierbei lieferte die stark erhitzte Parthie (Naphtalin abgezogen) 75 und 25 pCt.  $\beta$  Blei-Salz und Mutterlaugenrückstände, die andere Hälfte 20 und 80 pCt  $\beta$  Verbindung und Rückstände resp.  $\alpha$  Salz. An