

gelöstem Diamid fast rein erhalten. In Chloroform ist das Diamid nämlich weit löslicher als in Aether oder Essigäther, die Wirkung der salpetrigen Säure auf eine solche Lösung daher energischer. Unsere Analysen von dieser Azoverbindung passen gut auf Tetraazoanthrachinonnitrit $C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{array}{l} N_2 \cdot NO_2 \\ N_2 \cdot NO_2 \end{array} \right.$. Der noch heftiger explodirende, nur einmal erhaltene ähnliche Azokörper ist wahrscheinlich Tetraazoanthrachinonnitrat $C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{array}{l} N_2 \cdot NO_3 \\ N_2 \cdot NO_3 \end{array} \right.$ gewesen. Auch die stickstoffhaltigen Derivate sind bei den kohlenstoffreicheren aromatischen Stoffen weit mannichfaltiger als bei den kohlenstoffärmeren.

Frankfurt a. M., den 25. März 1871.

96. Julius Thomsen: Ueber die Neutralisationswärme der im Wasser löslichen anorganischen und organischen Basen.

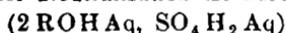
(Eingegangen am 27. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Aus einer grösseren Reihe von Untersuchungen über die Neutralisation der Basen werde ich hier einige Resultate mittheilen, welche ein grösseres Interesse dadurch darbieten, dass sie einen Beitrag zur Beurtheilung der Constitution der organischen Basen enthalten. Die Untersuchung bildet eine Fortsetzung meiner früheren Arbeiten über die Neutralisation, welche sich in Pogg. Ann. Bd. 138 S. 65, 201, 497, Bd. 139 S. 193 und Bd. 140 S. 88 und 497 befinden, und deren wichtigste Zahlenwerthe ich in diesen Berichten III., 187 tabellarisch zusammengestellt habe. Während die citirten Untersuchungen den Hauptzweck hatten, die Verschiedenheit des Charakters der Säuren nachzuweisen, und die Neutralisationsverhältnisse von mehr als dreissig Säuren zum Natriumhydrat enthielten, hat im Gegentheil die neuere Untersuchung zum Zweck, die Verschiedenheit der Basen nachzuweisen und enthält als Grundlage die Neutralisationsverhältnisse von über zwanzig Basen anorganischer Natur. Indem ich mir vorbehalte, über die Methode der Untersuchung in den leider immer langsam erscheinenden vollständigen Mittheilungen in den Annalen genau zu berichten, werde ich hier nur hervorheben, dass die Genauigkeit meiner Versuche jedenfalls ebenso gross ist, wie diejenige, mit welcher die Mehrheit der Atomzahlen sich bestimmen lassen. Von Zeit zu Zeit wiederhole ich stets einige meiner früheren Bestimmungen, um mich von der Unveränderlichkeit der Bestimmungen zu überzeugen, und die Uebereinstimmung der Zahlen bürgt dafür, dass die Genauigkeit meiner Zahlen fast nur von der Genauigkeit abhängig ist, mit welcher

die zu verwendenden Flüssigkeiten sich darstellen lassen. Vor zwei Jahren bestimmte ich die Wärme bei der Neutralisation der Schwefelsäure mittelst Kaliumhydrat zu 31024° , etwa anderthalb Jahre später gab dieselbe Bestimmung mit auf's Neue dargestellten Flüssigkeiten 31072° , oder die Abweichung von 2 pro Mille. Die Neutralisationswärme des Natriumhydrats bezogen auf Chlorwasserstoffsäure ergab sich vor 3 Jahren 13740° ; vor Kurzem habe ich die Bestimmung wiederholt und genau dieselbe Zahl erhalten. Ebenfalls ist die Neutralisationswärme des Bariumhydrats bezogen auf Schwefelsäure zwei Mal bestimmt worden mit einer Zwischenzeit von einem Jahre und mit verschiedenen Flüssigkeiten und die erhaltenen Werthe sind 36936 und 36846° , der Unterschied beträgt nur $2\frac{1}{2}$ pro Mille. Ich bin völlig von der Genauigkeit meiner Zahlen überzeugt, so dass man sie getrost anstatt der älteren, oft um 10—12 Procent abweichenden Resultate anderer Experimentatoren benutzen kann. Ich mache besonders deshalb auf den Grad der Genauigkeit meiner Versuche aufmerksam, weil ältere fehlerhafte Zahlen oft von denjenigen verteidigt werden, welche sie als Grundlage für fernere Untersuchungen benutzt haben.

Wie ich in meiner Untersuchung über die Neutralisation der Säuren die Neutralisationsverhältnisse bei derselben Basis, Natriumhydrat, mit einander verglichen habe, so bilden auch die Neutralisationsverhältnisse der verschiedenen Basen auf die Schwefelsäure bezogen die Grundlage der Untersuchung über die Basen. Aus diesem Abschnitte werde ich hier einige Resultate hervorheben, die in theoretischer Beziehung von Bedeutung zu sein scheinen.

Von den alkalischen Hydraten habe ich das Lithium-, Natrium-, Kalium- und Thalliumhydrat untersucht; die Untersuchung auch auf das Rubidium- und Caesiumhydrat auszudehnen, schien mir nach den gewonnenen Resultaten überflüssig. Lithium und Thallium sind nicht früher in dieser Beziehung untersucht worden, haben aber als Endglieder der ganzen Reihe ein bedeutendes Interesse. Die thermische Reaction der Neutralisation ist durch die Formel



ausgedrückt, indem R ein Atom dieser Metalle bedeutet. Ich habe nun gefunden:

R	(2 ROHAq, SO ₄ H ₂ Aq)
Li	31290 c.
Na	31040
K	31050
Tl	31140

Die Lösungen enthielten 400 Moleküle Wasser für jedes Säuremolekül, und ebenfalls 400 Moleküle Wasser für jedes doppelte Mo-

lekül des basischen Hydrats, so dass in der neutralisirten Flüssigkeit jedes Molekül Sulfat in 800 Molekülen Wasser sich bildet.

Die grosse Uebereinstimmung dieser Zahlen ist merkwürdig, wenn man bedenkt, dass die Atomzahl des Lithiums nur 7 beträgt, während diejenige des Thalliums 204, oder 29 Mal so gross ist, und doch geben sie als Hydrate in Wasser gelöst fast dieselbe Wärmetwickelung bei der Neutralisation mit der Schwefelsäure. Das Mittel aus diesen vier Zahlen ist 31130° und die grösste Abweichung, die sich beim Lithium befindet, beträgt nur 5 pro Mille. Ich werde später die sehr wahrscheinliche Ursache dieses Phänomens besprechen.

Eine andere Gruppe von basischen Hydraten bilden die alkalischen Erden Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumhydrat. Für die drei ersten habe ich die Neutralisationswärme direkt bestimmt durch Mischen wässriger Lösungen, welche für Strontium und Calcium wegen der Schwerlöslichkeit der Hydrate eine grössere Wassermenge enthielten, als die entsprechenden Lösungen der Alkalien. Für das Magnesium ist die Neutralisationswärme indirekt bestimmt durch Fällen der Lösung der schwefelsauren Magnesia, sowohl mittelst Kali- als mittelst Barytwasser, wodurch vollständig identische Werthe erhalten wurden. Für die Fällung des Barytwassers mit Schwefelsäure habe ich als Mittel 36890° gefunden; wird von dieser Grösse die latente Lösungswärme des Bariumsulfats, die ich nach der von mir beschriebenen Methode als 5600° gefunden habe, abgezogen, so resultirt 31290°, welche Grösse direkt mit den obigen Zahlen verglichen werden kann, weil die Neutralisationswärme ohne Bildung des Niederschlages dadurch ausgedrückt ist. Ebenso verhält es sich mit der Zahl für das Strontium. Die von mir gefundenen Zahlen sind die folgenden:

R	(RO, H, Aq, SO ₄ H ₂ Aq)
Ba	31290°
Sr	31100
Ca	31040
Mg	31130

Diese Zahlen sind nun in mehrerer Beziehung merkwürdig. Erstens sind sie unter sich fast gleich gross, denn die grösste Abweichung vom mittleren Werthe 31140° beträgt kaum 5 pro Mille und zeigt sich beim Barium; ferner sind diese Zahlen mit der oben mitgetheilten Neutralisationswärme der Alkalien völlig übereinstimmend, denn das Mittel dieser Grössen war 31130°; und endlich zeigt die Tafel, dass das Magnesiumhydrat sich völlig den genannten Hydraten anschliesst.

Freilich bedarf die Zahl des Magnesiums vielleicht einer Correction, weil das Magnesiumhydrat als ungelöst, die übrigen Hydrate aber als in Wasser gelöst in Rechnung gezogen sind; gelegentlich werde ich versuchen, die Grösse dieser Correction, d. h. die latente Lösungswärme des Magnesiumhydrats zu bestimmen; sie ist aber jedenfalls sehr gering, und wird wahrscheinlich die Zahl um ein Geringes vergrössern. Durch die gefundene Zahl reiht das Magnesiumhydrat sich ganz den alkalischen Erden an; freilich ist es unlöslich in Wasser, aber die Löslichkeit nimmt regelmässig ab vom Barium zum Magnesiumhydrat; ferner ist das Magnesiumsulphydrat, $Mg S_2 H_2$, löslich in Wasser, wie die entsprechenden Verbindungen der übrigen Glieder, und lässt sich, wie ich in diesen Berichten III. 192 mitgetheilt habe, durch Fällung von Magnesiumsulfat mittelst Bariumsulphydrat rein darstellen.

Aus den vorliegenden Zahlen lässt sich der Schluss ziehen, dass das Molekül der Schwefelsäure durch Neutralisation mit sämmtlichen Alkalien und alkalischen Erden, das Magnesiumhydrat inklusive, eine (fast) gleich grosse Wärmeentwicklung giebt, die im Mittel 31134° beträgt, so dass die einzelnen Werthe höchstens um 5 pro Mille von dieser Grösse abweichen.

Mit den übrigen anorganischen Basen giebt die Schwefelsäure eine geringere Neutralisationswärme; für die vorliegende Mittheilung haben nur diejenigen des Bleies und des Silbers Interesse, indem das Bleioxyd sich in vielen chemischen Beziehungen den alkalischen Erden, und das Silberoxyd sich den Alkalien anschliesst. Mit Rücksicht auf die Neutralisationswärme sind sie aber ganz von den genannten Basen verschieden; denn diejenige des Bleioxyds beträgt 18750° , diejenige des Silberoxyds 14040° , sie sind demnach beide weit entfernt von derjenigen der genannten Oxyde 31134° . Es deutet diese grosse Differenz darauf hin, dass der chemische Charakter des Processes der Neutralisation ein verschiedener ist, einerseits für die alkalischen Hydrate und andererseits für die Oxyde der sogenannten schweren Metalle. Nicht allen Säuren gegenüber folgen die erstgenannten acht Basen einander; denn wo der chemische Process für die verschiedenen Basen einen verschiedenen Charakter annimmt, hört die Gleichheit auf. Es trennt sich so das Thallium der Chlorwasserstoffsäure und der Schwefelwasserstoffsäure gegenüber von den Alkalien und schliesst sich ganz dem Silber an, so dass die Zahlen für diese beiden Metalle fast gleich gross werden. Gleichheit der Wärmeentwicklung scheint demnach in diesen Wirkungen einen gleichen Charakter des chemischen Processes zu verlangen.

Ammoniak ist in wässriger Lösung in vielen chemischen Reaktionen dem Kaliumhydrat ähnlich; um das analoge Verhalten zu erklären, hat man die Ammoniumtheorie gebildet. Wäre das Ammoniakwasser eine Lösung von Ammoniumhydrat, dann wäre es zu er-

warten, dass diese Lösung sich den Lösungen der anorganischen alkalischen Hydrate analog verhalte. Dieses ist aber bei Weitem nicht der Fall; es entfernt sich die Ammoniaklösung in fast allen Eigenschaften von den anorganischen alkalischen Hydraten.

1) Die Schwefelsäure entwickelt mit dem Ammoniak in wässriger Lösung eine Wärmemenge von 28150°, während sie mit den Alkalien und alkalischen Erden als Mittel 31134° giebt oder 11 Procent mehr, und man wird sich erinnern, dass die Differenzen der einzelnen Glieder dieser beiden Gruppen vom Mittelwerth höchstens $\frac{1}{4}$ Procent betragen.

2) Die Molekularwärme, d. h. das Produkt der specifischen Wärme mit dem Molekulargewicht der wässrigen Lösungen, die mehr als 30 Moleküle Wasser enthalten, ist für die Ammoniaklösung stets bedeutend grösser, für die Kali- und Natronlösung dagegen kleiner als die Wärmemenge, welche dem Gewichte des Wassers der Lösung entspricht. (Meine Mittheilung über die specifische Wärme wässriger Lösungen, Diese Berichte III. 716.)

3) Das Molekularvolumen der wässrigen Lösung des hypothetischen Ammoniumhydrats ist ebenfalls stets bedeutend grösser als dasjenige der Kali- und Natronlösung. (Meine jetzt erscheinende Abhandlung in Pogg. Ann.)

4) Bei der Neutralisation (mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure) findet eine Contraction der wässrigen Lösungen statt beim Ammoniak, dagegen findet eine Ausdehnung statt, wenn Natron- und Kalilösungen neut. alisirt werden (letztgenannte Abhandlung).

5) Bei der Neutralisation mit den genannten Säuren vermindert sich die Molekularwärme, wenn Ammoniak, dagegen findet eine Vermehrung der Molekularwärme statt, wenn Kali und Natron vorliegen (ibid.).

Es deuten alle diese Phänomene darauf hin, dass die Constitution der Ammoniaklösung durchaus verschieden von derjenigen der alkalischen Hydrate ist.

Es war mir daran gelegen zu untersuchen, wie die in Wasser löslichen organischen Basen sich bei der Neutralisation verhalten. Leider ist die Reindarstellung dieser Körper in grösserer Menge eine beschwerliche Arbeit, und ich entschloss mich deshalb vorläufig, das Gebiet der hierher gehörigen organischen Basen durch eine Untersuchung dreier charakteristischer Körper zu sondiren.

Tetramethylammoniumhydrat lässt sich bekanntlich leicht rein darstellen; es ist eine Basis, die sich in chemischer Beziehung den Alkalien ganz anschliesst. Eine Untersuchung dieser Basis musste entscheiden, ob das oben für die alkalischen Hydrate nachgewiesene Gesetz der gleich grossen Neutralisationswärme auch auf die soge-

nannten Ammoniumbasen anwendbar sei. Der Versuch hat die Vermuthung vollständig bestätigt: es giebt das Molekül der Schwefelsäure bei der Neutralisation mit Tetramethylammoniumhydrat eine Wärmeentwicklung von 31010° oder auf ein pro Mille genau dieselbe Zahl, welche ich oben für Kalium- und Natriumhydrat erhalten habe. Vom Mittel der für die acht untersuchten löslichen anorganischen Hydrate gefundenen Zahl weicht diese nur um 4 pro Mille ab.

Aethylamin gehört bekanntlich den Ammoniakbasen an und verhält sich zu den Ammoniumbasen, wie das Ammoniak zum Kaliumhydrat. Es war zu erwarten, dass es auch in thermischer Beziehung sich dem Ammoniak anschliessen würde, und der Versuch hat auch hier die Vermuthung völlig bestätigt. Das Molekül der Schwefelsäure giebt bei der Neutralisation mit Aethylamin 28350°, während Ammoniak 28150° giebt; es ist demnach nur ein Unterschied von 7 pro Mille.

Triäthylstibinoxyd, Ae_3SbO , schien mir als divalente Basis eine besondere Aufmerksamkeit zu verdienen. Bekanntlich bildet sie zwei Reihen Salze, von welchen das normale Sulfat die Zusammensetzung $Ae_3SbO \cdot SO_3$ besitzt. Ich erwartete hier ein den alkalischen Erden analoges Verhalten zu finden, wurde aber vollständig getäuscht. Es entsteht beim Vermischen der Lösungen dieser Base mit Schwefelsäure eine so geringe Wärmemenge, dass sie kaum 10 Procent der Neutralisationswärme der übrigen Basen beträgt. Die Wärmeentwicklung entspricht etwa derjenigen, welche man beim Vermischen zweier Salzlösungen, die ein Doppelsalz bilden können, zu beobachten pflegt. Ich dachte, es möchte sich das Verhalten der Base anders gegen die Wasserstoffsäuren herausstellen, und machte den Neutralisationsversuch mit Jodwasserstoffsäure, aber auch in diesem Falle war die Wärmeentwicklung sehr gering, noch geringer als bei dem Versuche mit Schwefelsäure; es ist dieses sehr bemerkenswerth, um so mehr, weil beim Zusatz von Jodwasserstoffsäure das Jodtriäthylstibin in reichlicher Menge auskrystallisirte. Das Triäthylstibinoxyd ist demnach ein Körper ganz anderer Art, als die genannten organischen Basen und darf streng genommen den organischen Basen nicht angereicht werden, denn ihm fehlt das Neutralisationsvermögen, und die Verbindungen, welche dieser Körper mit den Säurehydraten bildet, müssen vielleicht in die Gruppe der Doppelverbindungen, der Doppelsalze gestellt werden, wo auch wie hier die Glieder nur eine äusserst schwache Reaktion aufeinander ausüben.

Die hier errungenen Thatsachen scheinen mir ein so bedeutendes Interesse zu besitzen, dass es sich wohl lohnen wird, die Untersuchung auf eine grössere Anzahl von organischen Basen auszudehnen;

und ich werde es auch thun, wenn ich nach und nach die nöthigen Präparate in hinlänglicher Quantität dargestellt haben werde.

Wäre es zu frühzeitig, aus den vorliegenden Daten den Schluss zu ziehen, dass die Ammoniaklösung keine Lösung von Ammoniumhydrat sei, und dass ein gleiches mit den übrigen Ammoniakbasen der Fall sei; dass ferner nur die Ammoniumbasen und ihre Verbindungen als den anorganischen alkalischen Hydraten und deren Verbindungen analog zu betrachten seien, dass aber die Ammoniaksalze eine ganz andere Constitution besitzen, als diejenigen der Alkalien?

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1871.

97. Friedrich Mohr: Ueber die Wärmewirkungen des Wassers bei Lösungen.

(Vorgelegt in der Sitzung von Hrn. C. A. Knop.)

Die einfachste Form einer chemischen Verbindung ist die Auflösung eines Salzes in Wasser. Die Alltäglichkeit der Erscheinung hat das Bedürfniss einer Erklärung nicht hervortreten lassen. Die dabei vorkommenden Wärmewirkungen sind mit grosser Sorgfalt untersucht und aufgezeichnet, allein es ist noch kein Gesichtspunkt gefunden worden, der diese Erscheinung im Zusammenhang mit andern oder mit den Lehren der Mechanik darstellte. Wir besitzen über die Wärmeerscheinungen bei Lösung von Salzen und das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen, sehr schätzbare Arbeiten von Rüdorff^{*)}, von Marignac^{**}) und von Thomson, aber sie betreffen nur das Thatsächliche, und lassen uns keinen Blick in die Ursache thun. Ich unternehme es hier eine grosse Zahl dieser Erscheinungen auf die feststehenden Lehren der Mechanik zurückzuführen, unter Anwendung jener Sätze, die ich als eine mechanische Theorie der chemischen Affinität in meinem grösseren Werke aufgestellt habe.

Jede materielle Veränderung zweier Körper, die in Wechselwirkung kommen, ist eine chemische. Dies gilt so gut von der Verbrennung des Phosphors im Sauerstoffgas, als von der Auflösung des Kochsalzes in Wasser. Da keine Bewegung aus Nichts entstehen kann, also auch keine Wärme oder Kälte, so müssen die Verbindungsproducte, wenn bei der Verbindung Wärmeerscheinungen vorgekommen sind, in ihren Qualitäten die Folgen dieses Freiwerdens oder Verschwindens von Wärme zeigen. Diese Veränderungen zeigen sich nun in der Art, dass 1) wenn Wärme ausgetreten ist, das neue Product einen höheren Schmelzpunkt, Siedepunkt, geringere Flüchtigkeit besitzt als das Mittel der Componenten. 2) wenn Wärme eingetreten ist, d. h.

^{*)} Pogg. Ann. 114, 68; 116, 55; 122, 387 und 186, 276.

^{**}) Ann. Chem. Pharm. 155, 185.