

neuen Portion Wurzeln unternommen, allerdings ohne ein Resultat zu erhalten.

Heute sehen wir uns zu dieser Berichtigung durch die „Observations“ eines Hrn. A. H. Naquet veranlasst. — In dieser in einer Form, welche in der Wissenschaft wohl wenig üblich ist, veröffentlichten Bemerkung zieht Hr. Naquet eine Parallele zwischen den Eigenschaften des Nitronaphtalins und denen des sogenannten Bryonicins, welche wir schon lange selbst gezogen und durch Versuche bestätigt hatten.

Hiermit haben wir, abgesehen von dem Namen, welchen wir der Substanz beigelegt, und dem Ursprunge, den wir nach wiederholten Versicherungen in gutem Glauben angenommen hatten, nichts zu berichtigen.

Sämmtliche Eigenschaften, welche wir von dem Bryonicin und dessen Derivaten beschrieben hatten, sind wörtlich auf das Nitronaphtalin und dessen Derivate zu übertragen. Der von uns angegebene Schmelzpunkt ist richtig, und beziehen sich die von Laurent und Gerhardt gemachten Angaben — der Schmelzpunkt des Nitronaphtalin liege bei 43° C., und das Thermometer stiege im Erstarrungsmoment auf 53° — nur auf eine unreine Substanz, wie dies ja auch schon aus den Beobachtungen genannter Chemiker selbst hervorgeht.

Lüttich und Bonn, im November 1871.

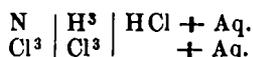
270. Julius Thomsen: Irrthümer in der Abhandlung: *Mesure de propriétés explosives du chlorure d'azote*, par MM. H. Sainte-Claire Deville et P. Hautefeuille.

(Eingegangen am 1. Decbr.)

In Compt. rendus 69, 150 haben die HH. Sainte-Claire Deville und Hautefeuille eine Untersuchung über die bei der Zersetzung des Chlorstickstoffs sich entwickelnde Wärmemenge mitgetheilt. Diese ist nach zwei Methoden bestimmt, einerseits durch Zersetzung des Salmiaks durch Chlorwasser, andererseits durch Zersetzung des Salmiaks durch unterchlorige Säure. Die nach den beiden Methoden bestimmten Zahlen, 37778 und 38477° (S. 157 unten steht durch einen Druckfehler 38777), stimmen unter sich sehr gut überein, und da die beiden Bestimmungen nach zwei calorimetrischen Methoden, die erste mit einem gewöhnlichen Calorimeter, die zweite mit dem Quecksilbercalorimeter nach Favre und Silbermann erhalten worden sind, könnte man geneigt sein, einerseits der Bestimmung einen gewissen Grad von Genauigkeit beizulegen, andererseits daraus den Schluss zu ziehen, dass die Angaben des Quecksilbercalorimeters genau sind, was ich stets bestritten habe.

Leider haben sich bei der Berechnung der Versuche verschiedene Irrthümer eingeschlichen, nach deren Beseitigung die Uebereinstimmung der heiden Resultate gänzlich verschwindet und eine Differenz von 30 Procent zwischen den beiden Resultaten sich herausstellt.

In dem ersten Versuche reagirt Chlorwasser auf Salmiak in wässriger Lösung; die Reaction lässt sich durch die Schema



ausdrücken, und die Wärmeentwicklung ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) + 3(\text{H}, \text{Cl}, \text{Aq}) - (\text{N}, \text{H}^3, \text{Aq}) - (\text{NH}^3 \text{Aq}, \text{HClAq}) - 6(\text{Cl}, \text{Aq}) = 10854^{\circ}$$

oder nach den von D. und H. angenommenen Werthen:

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) + 123786 - 31464 - 27766 - 15924 = 10854^{\circ},$$

woraus hervorgeht, dass

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) = -37778^{\circ}.$$

Die von D. und H. benutzten Zahlen sind aus den bekannten Bestimmungen von Favre und Silbermann entnommen, mit Ausnahme der Zahlen 15924 und 10854^c, welche das Resultat ihrer Untersuchung sind.

Die eine der benutzten Zahlen beruht aber auf einem Irrthum. Nach Favre und Silbermann ist nämlich (NH³ Aq, HClAq) nicht 27766 sondern 13536^c (nach meinen Bestimmungen 12270^c). Der Irrthum scheint daraus entsprungen zu sein, dass die Verfasser nicht die von Favre und Silbermann in den Tafeln, Ann. de chimie et de phys. III, 37, Seite 494, zusammengestellten Resultate benutzt haben, sondern aus einer auf der Seite 421 und 422 desselben Bandes angegebenen Zahl den gesuchten Werth berechnet haben. Es steht nämlich hier: „L'inspection du tableau montre qu'en unissant l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque à l'état de dissolution étendue, on obtient 519 unites de chaleur par gramme de sel ammoniac forme et demeurant en dissolution.“ Multiplicirt man die Zahl 519^c mit dem Molekül des Salmiaks 53,5, dann erhält man die von Deville und Hautefeuille benutzte Zahl 27766^c. Nun ist aber leider hier und auf der nächsten Seite der Annalen eine Verwechslung eingetreten, denn die Zahl 519 gilt nicht für 1 Gramm Salmiak, sondern für 1 Gramm Ammoniumoxyd, cfr. die Tafel Seite 419, wo für 1 Gr. Ammoniumoxyd 520,6 steht. Dass Seite 421 die Zahl 519 anstatt 520,6 steht, ist eine fernere Verwechslung in der Abhandlung von F. und S.; denn 520,6 multiplicirt mit 26, welches das Gewicht des Aequivalents oder des halben Moleküls des Ammoniumoxyds ist, giebt eben 13536 oder die in den Tafeln Seite 494 enthaltene Zahl.

Anstatt des von Deville und Hautefeuille benutzten Werthes

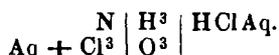
$(\text{NH}^3 \text{Aq}, \text{HClAq}) = 27766^\circ$, muss man demnach den Werth 13536 in die Rechnung einführen, und dadurch wird das Resultat

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) = -52008^\circ,$$

während die HH. Deville und Hautefeuille -37778° als Resultat erhalten.

Da die Verfasser die Zersetzung des Salmiaks durch Chlorwasser vollzogen haben, war es nothwendig die Wärmeentwicklung bei der Absorption durch Wasser zu bestimmen. Die Verfasser finden $(\text{Cl}, \text{Aq}) = 2654^\circ$. Ueber den Einfluss dieser Grösse aufs Resultat sind sie aber ganz im Unklaren. Es heisst Seite 154 in der Anmerkung: „Le résultat final sera d'ailleurs indépendant de cette valeur, qui figure dans les calculs comme correction additive et comme correction sousstrative.“ Dass dieses nicht der Fall ist, ergiebt sich aus der von mir oben aufgestellten, exacten Zersetzungsgleichung, wo $6(\text{Cl}, \text{Aq})$ mit dem nämlichen Vorzeichen figuriren und mit 15924° aufs Resultat influiren. Meine Formel ist aber nur ein exacter Ausdruck für die von den Verfassern in raisonnirender Form gemachte Berechnung, wo der Einfluss der einzelnen Grössen aufs Resultat sich durch den Text verbüllt. Hätten die Verfasser meine schon vor vielen Jahren (Pogg. Ann. 88, 349) in die Wissenschaft eingeführte, exacte Methode der Zergliederung der Wärmephänomene benutzt, wären sie nicht in diesen Irrthum gerathen.

Die zweite von den Verfassern ausgeführte Bestimmung der Zersetzungswärme des Chlorstickstoffs beruht auf der Zersetzung des Salmiaks durch unterchlorige Säure in wässriger Lösung. Indem ich hier mit den Verfassern die Aequivalentformeln benutzen werde, ist die Reaction:



Die thermische Reaktionsgleichung wird demnach, indem ich, mich ganz an die von den Verfassern benutzte Zergliederung anschliessend, die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf die unterchlorige Säure ausser Betracht lasse, folgende:

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) + 3(\text{H}, \text{O}) - \underbrace{(\text{N}, \text{H}^3)}_{+ 80658} - 3(\text{Cl}, \text{O}, \text{Aq}) - (\text{NH}^3, \text{HClAq}) = 40967^\circ - 23324^\circ$$

Die unter der Formel angegebenen Zahlen sind die von den Verfassern benutzten und von Favre und Silbermann angegebenen Werthe, und aus diesen resultirt dann

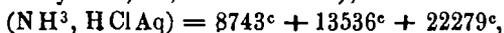
$$(\text{N}, \text{Cl}^3) = -38477^\circ.$$

Zergliedern wir aber die letzte dieser Reactionen, so erhalten wir

$$(\text{NH}^3, \text{HClAq}) = (\text{NH}^3, \text{Aq}) + (\text{NH}^3 \text{Aq}, \text{HClAq}),$$

nun ist aber nach Favre und Silbermann die erste der Reaction

der rechten Seite der Gleichung 8743° und die zweite 13536° (Ann. de Ch. et de Phys. III, 37, S. 413 u. 494); es wird demnach



während die Verfasser 23324° für diese Reaction benutzten. Dass hier wiederum ein Irrthum stattfindet, ist zweifellos, und wahrscheinlich ist auch hier die Verwechslung einiger Zahlen die Ursache.

Nach dieser zweiten Methode würden die HH. Deville und Hautfeuille durch richtig geführte Berechnung demnach

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) = -39522^\circ$$

gefunden haben, während die erste Methode, ebenfalls nach Beseitigung der Fehler,

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) = -52008^\circ$$

geben würde. Die letzte Zahl ist aber etwa 30 Procent grösser als die erste, so dass jede Uebereinstimmung verschwindet.

Die durch Benutzung fehlerhafter Zahlen zufälligerweise entstandene grosse Uebereinstimmung in den nach diesen zwei Methoden und mit verschiedenen Calorimetern erreichten Resultaten, mag für Manchen eine Beruhigung mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Quecksilbercalorimeter gewesen sein; nach dem aber, was ich hier entwickelt habe, wird wohl Niemand sich wundern, dass ich die von mir nachgewiesenen Nichtübereinstimmungen in den von denselben Beobachtern erhaltenen Resultaten als eine fernere Stütze betrachte für meine oft ausgesprochene Meinung, dass das Quecksilbercalorimeter für genaue calorimetrische Bestimmungen, wie es die Thermochemie fordert, unbrauchbar ist und dass die Resultate, welche mit diesem Calorimeter erreicht sind, nur ein sehr geringes Zutrauen verdienen.

Ich habe in dieser Mittheilung ganz die von Favre und Silbermann bestimmten Werthe benutzt, weil sie die Grundlage der Berechnungen der HH. Deville und Hautfeuille bilden. Man mag aber daraus nicht den Schluss ziehen, dass ich diese Zahlen als richtig erkenne; im Gegentheil werde ich in einer späteren Mittheilung meine Bestimmungen der Wärmetönung der hier benutzten Reactionen mittheilen, und es wird sich zeigen, dass auch in diesen Zahlen bedeutende Abweichungen stattfinden.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, November 1871.