

## Sitzung vom 11. December 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

---

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied

Hr. W. A. Pike aus London, Berlin;

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

E. Hagemann, Marburg,

Max Müller, Assistent, Braunschweig,

O. Stüber, Stuttgart.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

G. Hinrichs, The elements of chemistry and mineralogy.

---

## Mittheilungen.

### 276. Julius Thomsen: Die Affinität des Wasserstoffs zum Chlor, zum Sauerstoff und zum Stickstoff.

(Eingegangen am 10. December; verl. in der Sitzung von Hrn Wichelhaus.)

Aus einem später erscheinenden Abschnitte meiner thermo-chemischen Arbeiten werde ich hier einige Bestimmungen mittheilen, die ein allgemeines Interesse haben, indem sie Fundamentalgrößen betreffen, welche bei einer sehr großen Anzahl von Berechnungen über die Wärmephänomene der chemischen Prozesse als Grundlage dienen. Die bei der Bildung oder Zersetzung des Chlorwasserstoffs, des Wassers und des Ammoniaks stattfindende Wärmetönung, besonders die den beiden erstgenannten Prozessen entsprechende, ist für Berechnungen der auf nassem Wege stattfindenden Zersetzungen von großer Bedeutung, und die Genauigkeit der Resultate ist demnach von derjenigen abhängig, mit welcher eben diese Größen bestimmt worden sind.

Wie ich es in meiner später erscheinenden Abhandlung über diese und mit diesen verwandten Phänomene näher besprechen werde, habe ich mir bei der Bestimmung der hierher gehörenden Größen keine Mühe gespart, um diese Bestimmungen mit der zu erreichenden größten Genauigkeit zu erhalten; eben weil ich für diese Größen eine bedeutende Anwendung haben werde.

## 1.

Die Affinität des Wasserstoffs zum Chlor habe ich durch Verbrennung von Chlor in einer Atmosphäre von Wasserstoff bestimmt. Den Verbrennungsraum des Calorimeters bildet eine von Platin fertigte Kugel von einem halben Litre Inhalt, welche in dem etwa 2500 Gramm Wasser enthaltenen Calorimeter sich befand. Sowohl die eintretenden Gase, als der sich bildende Chlorwasserstoff, kommen nur mit Platin und Glas in Berührung. Die beiden Gase, Wasserstoff und Chlor, treten in vollkommen trockenem Zustande ins Calorimeter hinein. Der Wasserstoff wird in dem von mir in Pogg. Ann. Bd. 142, S. 337 beschriebenen und abgebildeten Apparate entwickelt und erfüllt alle Theile des Apparats vor Anfang der Verbrennung. Das Chlor strömt zum Calorimeter mit völlig constanter Geschwindigkeit während der ganzen Verbrennungszeit aus dem Gasbehälter, der mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist und dessen Construction ich in meiner später erscheinenden Abhandlung abbilden und erklären werde. Durch einen Inductionsfunken wird das Chlor bei seinem Eintreten ins Calorimeter entzündet und die Verbrennung erfolgt dann völlig regulair und ohne jede Schwierigkeit bis zum Ende des Versuches. Der gebildete Chlorwasserstoff wird in einem gewöhnlichen Absorptionsapparate durch Wasser absorbirt und seine Menge durch die Analyse bestimmt.

Eine besondere Umsicht fordert die Reindarstellung des Chlors, denn das Gas darf keine Spur von Sauerstoff oder Chloroxyden enthalten, welche die Verbrennungswärme bedeutend erhöhen würden. Der Reinigungsapparat des Chlors bestand aus einer Waschflasche mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, drei Waschflaschen mit Wasser und einer mit concentrirter Schwefelsäure, aus welcher das Chlor in den ebenfalls mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Gasbehälter eintritt, sobald die aus dem Apparate hervortretende Luft vollständig durch Natronlauge absorbirt wird, was erst sehr spät eintritt, oft erst, wenn etwa die Hälfte der ganzen Chlormenge durch den Apparat gestrichen ist.

Für die Berechnung sind die von Stas bestimmten Atomzahlen zu Grunde gelegt, indem  $O = 16$ ,  $H = 1,0025$ ,  $Cl = 35,457$ ,  $Na = 23,043$ ,  $Ag = 107,930$  und  $N = 14,044$  gesetzt wird. Das Resultat von vier Versuchen, in welchen 12—15 Gramm Chlorwasserstoff in jedem Versuche gebildet wurden, ist, dass der Bildung der Moleküle Chlorwasserstoff folgende Wärmeentwicklung entspricht:

$$\left. \begin{array}{l} 21975 \\ 22018 \\ 22003 \\ 22008 \end{array} \right\} \text{Mittel } 22001^c = (H, Cl).$$

Wenn für die Berechnung wie gewöhnlich  $Cl = 35,5$ ,  $Na = 23$ ,

$Ag = 108$ ,  $N = 14$  zu Grunde gelegt werden, dann resultirt die GröÙe  $22007^c$ , die mit der genannten als identisch zu betrachten ist.

Die Wärmeentwicklung bei der Absorption von Chlorwasserstoff durch Wasser habe ich in gewöhnlicher Art bestimmt; das Gewicht des Wassers beträgt etwa das 200fache desjenigen des Gases, so dass die gebildete Flüssigkeit etwa der Formel  $HCl + 400H^2O$  entspricht. Drei Versuche gaben folgende Resultate:

$$\left. \begin{array}{l} 17279 \\ 17351 \\ 17311 \end{array} \right\} \text{Mittel } 17314^c = (HCl, Aq).$$

Wird diese GröÙe zu der obengenannten addirt, dann resultirt die Bildungswärme der wässrigen Chlorwasserstoffsäure, oder

$$(H, Cl, Aq) = 39315^c.$$

Vergleichen wir nun die von mir bestimmten Zahlen mit den längst bekannten Zahlen von Favre und Silbermann und von Abria, so zeigen sich bedeutende Differenzen.

	Thomsen.	Favre u. Silbermann.		Abria.
		a	b	
(H, Cl)	22001 <sup>c</sup>	23783 <sup>c</sup>	23783 <sup>c</sup>	24010 <sup>c</sup>
(HCl, Aq)	17314	16411	17479	14310
(H, Cl, Aq)	39315	40194	41262	38560

Die mit a bezeichnete Spalte enthält die Zahlen, wie sie von Favre und Silbermann im Jahre 1853 mitgetheilt wurden; die Spalte b aber diejenigen, welche Favre 1868 für diese Prozesse annimmt, nachdem er die Zahl 17479<sup>c</sup> für die Absorptionswärme bestimmt hatte, welche Zahl mit der von mir bestimmten 17314<sup>c</sup> recht gut übereinstimmt. Dagegen fällt meine Bestimmung der Affinität des Chlors zum Wasserstoff im trocknen, luftförmigen Zustande bedeutend niedriger aus als die älteren Bestimmungen, nämlich 1782<sup>c</sup> weniger als die von Favre und Silbermann bestimmte Zahl, welche bis jetzt fast ausschliesslich benutzt worden ist. Dass hier ein Irrthum vorliegt, ist ausser allem Zweifel, und sehr wahrscheinlich ist die Ursache die, dass Favre und Silbermann mit unreinem Chlor, d. h. Sauerstoff enthaltendem, gearbeitet haben; indem die Forscher das Chlor über einer Lösung aufbewahrten: dass das Chlor, selbst im Dunklen das Wasser allmählich zersetzt, ist kaum zweifelhaft, wodurch es mit Sauerstoff oder wahrscheinlicher unterchloriger Säure vermischt wird. Wie die Versuche von Abria angestellt sind, ist nicht bekannt geworden; wahrscheinlich hat er ebenso wie Favre und Silbermann das Chlor über Wasser aufgefangen. Jedenfalls sind seine Versuche ungenau, denn er hat alle drei GröÙen

direkt bestimmt, und die Summe der beiden ersten Grössen ist, was auch der Fall sein soll, gleich der letzten Grösse, obgleich die zweite Grösse einen Fehler von 3000° hat.

Dieser Fehler in der älteren Bestimmung der Bildungswärme des Chlorwasserstoffs ist sehr zu bedauern, denn dadurch werden alle diejenigen Zahlen ungenau, welche mit Hülfe dieser Zahl berechnet worden sind.

## 2.

Die Affinität des Wasserstoffes zum Sauerstoff ist schon oft bestimmt worden; da ich aber diese Grösse für spätere Untersuchungen benutzen werde, habe ich sie selbst bestimmt. Der Apparat ist derselbe, welcher zur Bestimmung der Affinität des Wasserstoffs zum Chlor angewandt wurde. Es wurde der Sauerstoff in einer Atmosphäre von Wasserstoff durch den Inductionsfunken angezündet und verbrannt. Das gebildete Wasser wurde gewogen und betrug für jede Bestimmung 8 bis 9 Gramm. Das Resultat auf das Molekül berechnet, indem nach Stas  $O = 16$ ,  $H = 1,0025$  und  $H_2O = 18,005$  sind, ist

$$(H^2, O) = 68376^{\circ}.$$

Diese Zahl ist um 4 Tausendstel grösser als diejenige, welche ich gelegentlich meiner Untersuchungen über die spezifische Wärme wässriger Lösungen mit dem nur für comparative Bestimmungen eingerichteten Apparate bestimmte (Berichte III. 930) und wo das in jedem Versuche gebildete Wasser nur 0,7 Gramm betrug.

Die Abweichung der einzelnen Versuche betrug als Maximum  $\frac{1}{2}$  Procent vom Mittel, so dass dieses gewiss der Wahrheit sehr nahe entspricht.

Die älteren Bestimmungen sind folgende:

Dulong 69486

Hess 69584

Grassi 69332

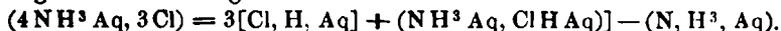
Andrews 67616

Favre u. Silbermann 68924.

Die von mir bestimmte Zahl liegt fast in der Mitte zwischen den beiden letzten Zahlen.

## 3.

Die Affinität des Wasserstoffs zum Stickstoff lässt sich nicht direct bestimmen, weil die beiden Körper sich nicht direct verbinden. Am geeignetsten für diese Bestimmung ist die schon von Favre-Silbermann angewandte Zersetzung der Ammoniaklösung durch Chlor. Die den Process begleitende Wärmetönung lässt sich folgendermassen zergliedern:



Nach meinen Untersuchungen ist die Wärmeentwicklung im Prozesse

$$(4\text{NH}^3 \text{ Aq}, 3 \text{ Cl}) = 119613^\circ$$

Nun ist nach meinen Untersuchungen

$$(\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) = 39315^\circ$$

$$(\text{NH}^3 \text{ Aq}, \text{ClH Aq}) = 12270^\circ \text{ (Berichte IV. 586)}$$

und es resultirt dann

$$(\text{N}, \text{H}^3, \text{Aq}) = 154755^\circ - 119613^\circ = 35142^\circ.$$

Da diese Zahl als Differenz zwischen sehr grossen Zahlen resultirt, ist es absolut nothwendig, dass eben diese Zahlen mit Genauigkeit bestimmt sind, damit die Differenz mit hinlänglicher Genauigkeit hervortreten kann.

Für die Absorptionswärme des Ammoniaks in Wasser habe ich gefunden

$$(\text{NH}^3, \text{Aq}) = 8435^\circ,$$

wonach dann hervorgeht

$$(\text{N}, \text{H}^3, \text{Aq}) - (\text{NH}^3, \text{Aq}) = (\text{N}, \text{H}^3) = 26707^\circ.$$

Die von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen sind mit dem Quecksilbercalorimeter ausgeführt und verdienen deshalb kein grosses Zutrauen. Für die Reaction des Chlors auf Ammoniak fanden diese Forscher (Ann. de chim. et de phys. XXXVII, 459)  $129720^\circ$ , eine Zahl, die um  $10107^\circ$  grösser ist als die meinige, was einen sehr bedeutenden Unterschied in dem Werthe von  $(\text{N}, \text{M}^3)$  hervorrufen würde, wenn nicht zufälligerweise die Fehler in den andern zur Berechnung dieser Grösse dienenden Zahlen sich theilweise compensirten.

Ich gebe unten eine tabellarische Vergleichung der Berechnung der Affinität im Ammoniak, theils nach meinen Zahlen, theils nach den Zahlen von Favre und Silbermann, und endlich nach denselben Zahlen mit Benutzung der von Favre berichtigten Absorptionswärme des Chlorwasserstoffs.

	Thomsen.	Favre und Silbermann.	Favre.
(H, Cl)	22001 <sup>c</sup>	23783 <sup>c</sup>	23783 <sup>c</sup>
(HCl, Aq)	17314	16411	17479
(NH <sup>3</sup> Aq, HCl Aq)	12270	13536	13536
(H, Cl, NH <sup>3</sup> Aq)	51585	53730	54798
3 (H, Cl, NH <sup>3</sup> Aq)	154755	161190	164394
(4NH <sup>3</sup> Aq, 3 Cl)	119613	129720	129720
(N, H <sup>3</sup> , Aq)	35142	31470	34674
(NH <sup>3</sup> , Aq)	8435	8743	8743
(N, H <sup>3</sup> )	26707	22727	25931

Während die Zahlen der 5. und 6. Linie sich um etwa 10000° von einander entfernen, compensiren sich die Fehler doch so, dass die Werthe von  $(N, H^3)$  nur um 3980 und 776° von einander verschieden werden.

Die beiden letzten Spalten zeigen deutlich, wie die Aenderung einer Zahl, z. B. die von Favre für die Absorptionswärme des Chlorwasserstoffs gemachte, auf andere Zahlen einen Einfluss üben können. Nimmt man die von Favre bestimmte Zahl 17479 als richtig an, dann darf man nicht  $(N, H^3, Aq) = 31470^\circ$ , sondern muss  $34674^\circ$  oder eine  $3204^\circ$  grössere Zahl für diese Reaction annehmen, weil eben  $(ClH, Aq)$  in die Berechnung von  $(N, H^3, Aq)$  eintritt. Auf die hierdurch entstehenden Fehler haben meine geehrten Zeitgenossen, welche sich mit thermo-chemischen Berechnungen beschäftigen, ihre Aufmerksamkeit nicht gerichtet.

HH. H. Sainte-Claire Deville und Hautefeuille sind in diesem Falle. Ausser den von mir in meiner letzten Mittheilung hervorgehobenen Irrthümern in der Abhandlung „*Mesure des propriétés explosives de chlorure d'azote*“, ist noch derjenige, dass sie gleichzeitig  $(HCl, Aq) = 17479^\circ$  und  $(N, H^3, Aq) = 31470$  setzen, während sie hier  $34674$  als mit der ersteren Grösse correspondirend setzen sollten. wodurch ein fernerer Fehler von  $3200^\circ$  in ihren Resultaten hervorgeht.

Hr. Berthelot ist in derselben Lage, indem er in den *Comptes rendus* für 1869, S. 626 für  $(ClH, Aq)$  die Zahl  $17430^\circ$ , während er in den *Ann. de chim. et de phys.* (IV.) Bd. 22, S. 89 für  $(N, H^3, Aq)$  die Zahl  $31500$  benutzt.

Durch solche Ungenauigkeiten kommen sehr viele unrichtige Resultate hervor, die mehr Schaden als Nutzen thun. Die Thermochemie ist noch nicht so durchgearbeitet, dass allgemeine Resultate sich mit Sicherheit aufstellen lassen, besonders durchaus nicht aus älteren ungenauen Beobachtungen. Was die Wissenschaft fordert, ist nicht die Verwerthung älterer zum grössten Theile ungenauer Resultate, sondern eine ausgedehnte und mit Genauigkeit durchgeführte, experimentale Untersuchung, deren Resultate als Grundlage dienen können für eine mathematische Behandlung der dynamischen Chemie.

Die von mir hier mitgetheilten Zahlen zeigen ein Phänomen, das ich nicht mit Stillschweigen verlassen darf, obgleich ich vorläufig kein besonderes Gewicht darauf lege. Ich habe oft in meinen fortlaufenden Abhandlungen in *Pogg. Annalen* darauf aufmerksam gemacht, dass die verschiedenen Werthe sich oft als Multipla gemeinschaftlicher Grössen zeigen, und zwar so deutlich, dass es der Beobachtung nicht entgehen kann, ohne dass ich deshalb die Existenz solcher Multipla als begründet angesehen habe, denn nur durch fortgesetzte genaue

Untersuchungen lässt sich über dieses Phänomen entscheiden. Wo ein solches Phänomen deutlich hervortritt, scheint es mir aber angemessen, darauf aufmerksam zu machen.

Die oben mitgetheilten Grössen mit Benutzung der von mir schon früher mitgetheilten latenten Lösungswärme des Chlorammoniums oder  $(\text{NH}^4\text{Cl}, \text{Aq}) = -3882^\circ$ , enthalten sämtliche thermische Constanten, welche bei der Bildung des Salmiaks zu berücksichtigen sind. Werden diese nach ihrer Grösse geordnet, dann zeigt sich Folgendes:

$$\begin{aligned} (\text{N}, \text{H}^3) &= 26707^\circ = 11 \cdot 2428^\circ \\ (\text{H}, \text{Cl}) &= 22001 = 9 \cdot 2445 \\ (\text{HCl}, \text{Aq}) &= 17314 = 7 \cdot 2473 \\ (\text{NH}^3 \text{Aq}, \text{HClAq}) &= 12270 = 5 \cdot 2454 \\ (\text{NH}^3, \text{Aq}) &= 8435 \\ - (\text{NH}^4\text{Cl}, \text{Aq}) &= 3882 \} = 5 \cdot 2463 \\ (\text{N}, \text{H}^4, \text{Cl}) &= 90609 = 37 \cdot 2449 \\ (\text{H}^2, \text{O}) &= 68376 = 28 \cdot 2442. \end{aligned}$$

Die Zukunft wird zeigen, ob diese scheinbare Abhängigkeit von einer gemeinschaftlichen Constante für mehr als eine Zufälligkeit zu betrachten sein wird.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, December 1871.

### 277. O. Jacobsen und A. Emmerling: Synthetische Untersuchungen über die Harnsäuregruppe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baeyer.)

Die gründlichen Untersuchungen, welchen die Harnsäurederivate zu verschiedenen Zeiten unterworfen wurden, lehrten uns dieselben als Glieder einer Gruppe auffassen, deren Zusammengehörigkeit nicht allein durch das Gemeinschaftliche ihres Ursprungs, sondern auch durch mannichfaltige Analogieen in ihren Bildungen und Umwandlungen vollkommen begründet war.

Waren die hierhergehörigen Körper nun auch nach den verschiedensten Richtungen hin untersucht, und konnte kein Zweifel mehr darüber herrschen, dass in den von der Harnsäuregruppe umfassten Reihen von Derivaten mit resp. 5, 4, 3 Atomen Kohlenstoff, Atomgruppen ähnlicher oder gleicher Bildung fungiren mussten, so war man doch bisher noch über die Art der Verbindung solcher angenommener Reste völlig im Unklaren, so dass jede tiefer gehende Formulirung der Willkür überlassen blieb.

Die neuen und reichen Hilfsmittel, welche die moderne Structurtheorie der Speculation darboten, mussten zu dem Versuche auffordern, unsere Kenntniss der Harnsäurederivate durch Aufsuchung des Wesentlichen und Eigenthümlichen ihrer Constitution zu erweitern