

51. Julius Thomsen: Das Phänomen der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten.

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

Meine Untersuchungen über die Affinität zwischen Stickstoff und Sauerstoff haben wiederholt meine Aufmerksamkeit auf das von mir schon seit vielen Jahren (cf. Pogg. Ann. 92) beobachtete Phänomen zurückgeführt, dass in vielen Fällen die Wärmeentwicklung der chemischen Prozesse als einfache Multipla gemeinschaftlicher Constanten hervortritt. Obgleich ich im Laufe meiner Untersuchungen oft dasselbe Phänomen beobachtete, schien es mir doch stets zu gewagt, ein solches Gesetz auszusprechen, so lange ich es nicht mit unzweideutigen Beispielen belegen konnte. Denn ein Gesetz der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten wird, wenn es sich als begründet zeigt, von sehr grosser Bedeutung für die Entwicklung der Affinitätslehre oder der dynamischen Chemie werden können, während ein Irrthum in dieser Beziehung leicht eine falsche Richtung der Untersuchungen hervorrufen könnte.

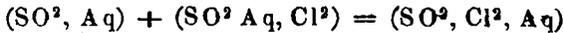
Wenn ich für eine solche experimentielle Darlegung des Gesetzes die älteren thermochemischen Untersuchungen hätte benutzen können, wäre das zu benutzende Material schon ziemlich gross. Leider kann ich nach den vielen Irrthümern, die ich nach und nach in den älteren thermochemischen Bestimmungen nachgewiesen habe, diesen theilweise nur eine geringe Sicherheit beilegen, so dass ich fast nur auf meine eigenen Untersuchungen beschränkt bin; doch lassen sich einige ältere, von verschiedenen Beobachtern annähernd übereinstimmend gefundene Zahlenwerthe benutzen. Mit diesem Material werde ich nun das Phänomen der Wärmeentwicklung nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten durch mehrere Beispiele verschiedener Art darlegen.

1. Die Bildung der Oxyde des Schwefels aus ihren Bestandtheilen.

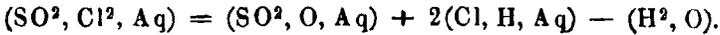
Schon vor mehreren Jahren habe ich die Wärmeentwicklung bei der Reaction des Chlors auf wässrige schweflige Säure bestimmt; sie beträgt für jedes Molekül Chlor 73906°. Ferner habe ich die durch Absorption der schwefligen Säure in Wasser entwickelte Wärme gemessen und für jedes Molekül schweflige Säure 7698° gefunden. Werden die von mir vor Kurzem (diese Ber. IV, 941) mitgetheilten Resultate meiner Untersuchung über die Affinität des Wasserstoffs zum Chlor und Sauerstoff hinzugefügt, dann haben wir (für O = 16)

$$\begin{aligned}
 (\text{SO}^2 \text{ A q, Cl}^2) &= 73906^\circ \\
 (\text{SO}^2, \text{ A q}) &= 7698 \\
 (\text{H, Cl, A q}) &= 39315 \\
 (\text{H}^2, \text{ O}) &= 68376.
 \end{aligned}$$

Aus diesen Grössen lässt sich die Wärmemenge berechnen, welche die Bildung der in Wasser gelösten Schwefelsäure aus schwefliger Säure, Sauerstoff und Wasser begleitet. Es ist nämlich:



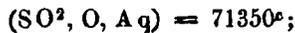
und ferner



Nach den oben mitgetheilten Zahlen wird dann

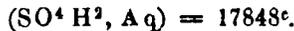
$$7698^\circ + 73906^\circ = (\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) + 78630^\circ - 68376^\circ$$

und man findet für die gesuchte Reaction



d. h. wenn gasförmige schweflige Säure, Sauerstoff und eine grosse Wassermenge auf einander reagiren und eine äusserst verdünnte Lösung von Schwefelsäure bilden, dann ist die den Process begleitende Wärmeentwicklung 71350° für jedes Molekül der schwefligen Säure.

In diesen Ber. III, 496 habe ich die Wärmeentwicklung bei der Lösung des Monohydrats der Schwefelsäure in Wasser bestimmt; die Versuche wurden bis 1600 Moleküle Wasser gegen 1 Molekül Schwefelsäure fortgesetzt, und die Wärmeentwicklung ist dann



Dass diese Zahl als ein Viertel der eben genannten zu betrachten sein wird, ist wohl zweifellos; denn es ist

$$(\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) = 71350^\circ = 4 \cdot 17837^\circ.$$

Um die Bildung der Schwefelsäure bis auf die Elemente zurückführen zu können, musste man die der Bildung der schwefligen Säure aus Schwefel und Sauerstoff kennen. Ich habe diese Grösse noch nicht bestimmt, weil sie einer später anzustellenden Reihe von Versuchen angehört; aber die Grösse ist schon nach älteren Versuchen wenigstens approximativ bekannt. Es fand Andrews, dass 1 Gramm Schwefel bei der Verbrennung 2307° entwickelt; Favre und Silbermann fanden später 2221° , und bekanntlich ist diese Zahl nicht mit dem Quecksilbercalorimeter bestimmt. Werden diese Zahlen mit der Atomzahl des Schwefels 32 multiplicirt, dann resultirt

$$(\text{S}, \text{O}^2) = \begin{cases} 73824^\circ & \text{Andrews} \\ 71072^\circ & \text{Favre und Silbermann.} \end{cases}$$

Dass diese Zahlen, besonders die letzte derselben mit den oben genannten Zahlen in genauem Zusammenhang stehen, ist nicht zu übersehen. Für die Affinität der wichtigsten Oxyde des Schwefels resultirt demnach

(S, O ²)	= 71072° = 4.17768° Favre u. Silbermann
(SO ² , O, Aq)	= 71350 = 4.17837 Thomsen
(SO ⁴ H ² , Aq)	= 17848 = 1.17848 Thomsen
(SO ² , O, H ² O)	= 53502 = 3.17834 Thomsen
(S, O ³ , H ² O)	= 124574 = 7.17796
(S, O ³ , Aq)	= 142422 = 8.17803

Es unterliegt nach diesen Daten wohl keinem Zweifel, dass die Grösse der in den besprochenen Processen befriedigten Affinitäten als Multipla einer gemeinschaftlichen Constante zu betrachten ist, nur dass die Constante etwa 17810° beträgt.

2. Die Bildung der Oxyde des Stickstoffs.

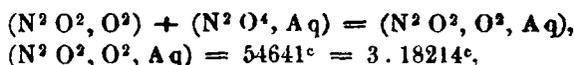
Die Bildung der salpetrigen Säure, der Untersalpetersäure und der Salpetersäure aus dem Stickoxyd wurde folgendermaassen durchgeführt. Trockenem Stickoxyd und ebenfalls trockener Sauerstoff in angemessenem Verhältniss wurden in ein im Calorimeter sich befindendes Platingefäss geleitet, wo die Gase sich vereinigten, während die durch die Vereinigung entwickelte Wärme von dem das Gefäss umgebenden Wasser aufgenommen und gemessen wurde. Von dem ersten Calorimeter traten die gemischten und verbundenen Gase in ein zweites Calorimeter ein, wo sie durch Wasser gelöst und zersetzt wurden, und die diese Zersetzung begleitende Wärmeentwicklung gemessen wurde. Die Lösung der zersetzten Untersalpetersäure in Wasser wurde alsdann in einem dritten Versuche durch Chlor zu Salpetersäure oxydirt, und die dadurch entwickelte Wärme gemessen. In meinen regelmässig fortlaufenden Abhandlungen in den „Annalen der Physik und Chemie“ werde ich das ganze hierher gehörige Detail geben, beschränke mich aber hier zur Mittheilung der Hauptresultate.

Die Resultate meiner Untersuchung über die drei besprochenen Prozesse sind folgende:

(N ² O ² , O ²)	= 39136°
(N ² O ⁴ , Aq)	= 15505
(N ² O ⁴ Aq, Cl ²)	= 28554.

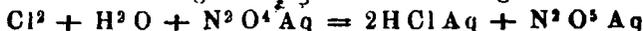
d. h. wenn Stickoxyd sich mit trockenem Sauerstoff zu Untersalpetersäure verbindet und diese Verbindung im gasförmigen Zustande erhalten wird, dann ist die Wärmeentwicklung für je 2 Moleküle oder 60 Gramm Stickoxyd 39136°; wird die gebildete Untersalpetersäure in Wasser geleitet, dann ist die Wärmeentwicklung 15505°, und wird endlich diese Lösung durch Chlor oxydirt, dann ist die Wärmeentwicklung 28554°

In diesen Zahlen ist die oben gefundene Constante nicht unmittelbar zu erkennen. Addiren wir aber die beiden ersten Zahlen, dann erhalten wir, indem

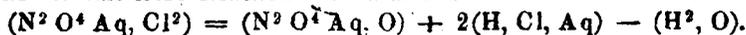


oder etwa das Dreifache der Constante. Da nun die Untersalpetersäure sich in einem anomalen Zustande befindet und der Dissociation unterworfen ist, liegt es nahe anzunehmen, dass die theilweise Zerlegung des Moleküls der Untersalpetersäure die Reaction $(N^2 O^2, O^2)$ um etwa 2700° erhöht, so dass die beobachtete Wärmeentwicklung nicht als ein Multiplum von 18200° hervortritt. Wenn aber die Untersalpetersäure in Wasser geleitet wird, wobei eine Zersetzung eintritt, die den anomalen Zustand wieder verschwinden macht, wird die Reaction um eben dieselbe Grösse vermindert, so dass die Summe der beiden Reactionen einen normalen Werth oder ein Multiplum von etwa 18200° giebt.

Die Reaction bei der Oxydation der gelösten Untersalpetersäure durch Chlor ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:



und die calorische Reaction wird demnach



Setzen wir in diese Formel die von mir bestimmten Zahlenwerthe hinein, dann wird

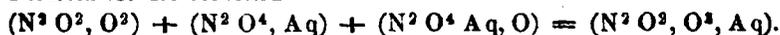
$$28554^\circ = (N^2 O^4 Aq, O) + 78630^\circ - 68376^\circ,$$

woraus dann resultirt

$$(N^2 O^4 Aq, O) = 18300^\circ,$$

d. h. die Oxydation der in Wasser gelösten Untersalpetersäure durch Sauerstoff zu Salpetersäure giebt eine Wärmeentwicklung, die eben die oft besprochene Constante ist.

Aus diesen Grössen resultirt nun ferner die Grösse der Wärmeentwicklung bei der Oxydation des Stickoxyds zu Salpetersäure; denn wird Stickoxyd durch Sauerstoff zu Untersalpetersäure oxydirt, diese in Wasser geleitet, und dann die gebildete Lösung durch Sauerstoff ferner oxydirt, dann resultirt Salpetersäure. In Formeln ist die Reaction



Setzen wir in diese Formeln die jetzt bekannten Werthe, dann erhalten wir

$$39136^\circ + 15505^\circ + 18300^\circ = (N^2 O^2, O^2, Aq)$$

oder durch Addition

$$(N^2 O^2, O^2, Aq) = 72941^\circ = 4 \cdot 18235^\circ.$$

d. h. die Oxydation des Stickoxyds zu Salpetersäure als wässrige Lösung giebt eine Wärmeentwicklung, welche das Vierfache der Constante ist.

Wie man es aus dem eben Entwickelten erkennen wird, ist die für die Bildung der Salpetersäure gefundene Zahl bestimmt, ohne dass es nothwendig war, irgend eine Hypothese zu machen über die Art

der Zersetzung, welche die Untersalpetersäure erleidet, wenn sie in einer grossen Wassermenge gelöst wird, denn in den Formeln figurirt stets der Ausdruck $N^2 O^4 Aq$ für die entstandene Lösung. Es lässt sich nun beweisen, dass die Zersetzung der Untersalpetersäure durch einen grossen Ueberschuss von Wasser nicht Stickoxyd und Salpetersäure, wie oft angenommen wird, sondern salpetrige Säure und Salpetersäure giebt.

Wäre die Zersetzung die erstgenannte, dann müsste sie folgendermaassen vor sich gehen



und dieser Zersetzung würde dann folgende calorische Reaction entsprechen, nämlich

$$3(N^2 O^4, Aq) = 2(N^2 O^4, O, Aq) - (N^2 O^2, O^2).$$

Nun ist ferner

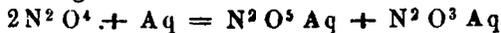
$$(N^2 O^4, O, Aq) = (N^2 O^4, Aq) + (N^2 O^4 Aq, O)$$

und diese Gleichung mit der vorhergehenden combinirt, giebt folgende Endgleichung

$$(N^2 O^2, O^2) + (N^2 O^4, Aq) = 2(N^2 O^4 Aq, O).$$

Da aber nach den oben mitgetheilten directen Bestimmungen die Summe der beiden ersten Grössen 54641^c ausmacht, während die rechte Seite der Gleichung nur 36600^c enthält, ist die gedachte Relation unmöglich.

Man muss deshalb annehmen, dass die Untersalpetersäure sich unter diesen Umständen in salpetrige Säure und Salpetersäure nach folgender Gleichung umsetzt:



und es lässt sich dann die der Bildung der salpetrigen Säure entsprechende Wärmeentwicklung berechnen nach der Formel

$$2(N^2 O^4, Aq) = (N^2 O^2, O^3, Aq) + (N^2 O^2, O, Aq) - 2(N^2 O^2, O^2).$$

Setzen wir in diese Formel die jetzt bekannten Werthe, dann wird

$$2 \cdot 15505^c = 72941^c + (N^2 O^2, O, Aq) - 2 \cdot 39136^c,$$

woraus dann resultirt

$$(N^2 O^2, O, Aq) = 36341^c = 2 \cdot 18170^c,$$

d. h. die bei der Oxydation des Stickoxyds zu salpetriger Säure befriedigte Affinität entspricht ebenfalls einem Multiplum der oftgenannten Constante; sie ist das Doppelte derselben.

Es würde mir sehr interessant sein, die Affinität im Stickoxyd selbst kennen zu lernen, aber bis jetzt ist es mir nicht gelungen, diese Zahl mit Genauigkeit zu bestimmen, weil die Zersetzung von Stickoxyd in allen von mir bis jetzt untersuchten Reactionen nicht hinlänglich constant verläuft, um für calorimetrische Zwecke benutzt werden zu können. Berthelot hat versucht, diese Grösse aus der Verbrennungswärme des Schiesspulvers zu berechnen; das erreichte

Resultat ist aber ganz unzuverlässlich, theils weil die Berechnung sich auf viele ungenaue Bestimmungen stützt, und theils weil die gesuchte Grösse als Differenz zwischen sehr grossen Zahlen hervortritt, während die Grösse selbst wahrscheinlich nur einige Procente dieser Zahlen beträgt.

Die Affinität im Stickstoffoxydul ist früher von Favre und Silbermann zu -17448° bestimmt worden. Als ich die Verbrennungswärme von Wasserstoff und Kohlenoxyd im Sauerstoff bestimmt hatte, versuchte ich auch die Verbrennungswärme dieser Körper im Stickstoffoxydul unter Benutzung eben desselben Apparates zu bestimmen. Es wurde einerseits Kohlenoxyd im Stickstoffoxydul und andererseits Stickstoffoxydul im Wasserstoff verbrannt. Es bilden sich bei diesen Verbrennungen immer etwas rothe Dämpfe, selbst wenn man, wie im letzten Versuche, das Stickstoffoxydul in einer Atmosphäre von Wasserstoff verbrennt. Die Resultate können deshalb nicht die volle Genauigkeit der übrigen Bestimmungen erreichen. Ich fand nach der ersten Methode für jedes Molekül Stickstoffoxydul -18626° und nach der zweiten Methode -18007° , oder im Mittel

$$(N^2, O) = -18316^\circ.$$

Die Affinität ist hier bekanntlich negativ, aber der numerische Werth ist die oft erwähnte Constante.

Stellen wir jetzt die hier erreichten Resultate zusammen, dann erhalten wir folgenden interessanten Ueberblick:

$(N^2 O^2, O^2)$	=	39136 ^c	}	abnormale Reactionen (siehe oben)
$(N^2 O^4, Aq)$	=	15505		
(N^2, O)	=	$-18316 = -1.18316^c$		
$(N^2 O^4 Aq, O)$	=	$+18300 = +1.18300$		
$(N^2 O^2, O, Aq)$	=	$36341 = 2.18170$		
$(N^2 O^2, O^2, Aq)$	=	$54641 = 3.18214$		
$(N^2 O^2, O^3, Aq)$	=	$72941 = 4.18235$		

Das Mittel des gemeinschaftlichen Factors ist demnach hier 18260° , während wir für die Oxyde des Schwefels 17820° gefunden haben; die Differenz beträgt etwa 2 Procent. Die drei letzten Zahlen zeigen, dass die Wärmeentwicklung mit der Sauerstoffmenge steigt, um 18300° für jedes Atom Sauerstoff.

3. Die Bildung der Oxyde des Mangans.

Wegen der vielen Oxyde, welche das Mangan bildet, würde eine vollständige thermochemische Untersuchung dieses Metalls ein sehr hohes Interesse darbieten. Leider ist eine solche Untersuchung mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft, und es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, die Untersuchung vollständig durchzuführen. Soweit bin ich aber gekommen, dass ich sicher bin, dass diese Untersuchung zu einer fast gleich grossen Constante führen wird, und dass

auch hier die Wärmeentwicklung sich für jedes Atom Sauerstoff um den Werth der Constante ändert, aber in entgegengesetztem Sinne als bei den Stickstoffoxyden. Denn während bei den Stickstoffoxyden die Wärmemenge oder die Affinität mit jedem Atom Sauerstoff um die Grösse der Constante wächst, ist beim Mangan die Wärmemenge für jedes hinzukommende Atom Sauerstoff um die Constante kleiner.

Nach der von mir benutzten Schreibart (diese Ber. IV, 586) bezeichnet die Formel $\overline{\text{Mn}}$ das Hydrat des Manganoxyduls, indem jeder Horizontalstrich ein Partikel Hydroxyl bezeichnet; es ist demnach $\overline{\text{Mn}}$ gleich MnO^2H^2 oder $\text{MnO} \cdot \text{H}^2\text{O}$. Bezeichnen wir nun mit α die calorische Constante, die etwa 18000° beträgt, dann wird das Verhältniss sich beim Mangan folgendermaassen herausstellen:

$$(2\overline{\text{Mn}}, \text{O}^2) = 2\alpha$$

$$(2\overline{\text{Mn}}, \text{O}^4, \text{Aq}) = 0$$

$$(2\overline{\text{Mn}}, \text{O}^5, \text{Aq}) = -\alpha,$$

so dass demnach die Oxydation des Manganoxydulhydrats zu Manganhyperoxydhydrat von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, wogegen die Bildung der Mangansäure ohne Wärmeentwicklung geschieht, und die Bildung der Uebermangansäure von einer Wärmeabsorption begleitet ist.

Wenn ich meine Untersuchung über das Mangan geschlossen haben werde, komme ich auf dieses Verhalten wieder zurück.

4. Die Bildung der Sulfate aus ihren Bestandtheilen.

Ueber die Oxydation der Metalle liegen mehrere ältere Bestimmungen vor. Obgleich diese wohl nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen können, werde ich sie doch benutzen, weil die Resultate verschiedener Forscher einigermaassen gut übereinstimmen. Wenn ich später meine Untersuchungen auf dieses Feld ausgedehnt habe, werde ich wieder hierauf zurückkommen.

Für die Oxydation des Kupfers haben wir

$$\begin{aligned} (\text{Cu}, \text{O}) &= 38304^\circ \text{ Andrews} \\ &\quad 36528 \text{ Dulong} \\ &\quad \hline &37416^\circ = 2.18708^\circ. \end{aligned}$$

Nach meinen Bestimmungen ist die Neutralisationswärme des Kupferoxyds (l. c.)

$$(\text{CuO}, \text{SO}^3 \text{Aq}) = 18800^\circ \text{ Thomsen}$$

und es folgt dann

$$(\text{Cu}, \text{O}, \text{SO}^3 \text{Aq}) = 56216^\circ = 3.18705^\circ.$$

Die Bildung von Eisensulfat aus Kupfersulfat und Eisen giebt folgende Wärmeentwicklung

$$\begin{aligned}
 (\text{Mg, O, H}^2\text{O}) &= 149700^\circ \text{ Thomsen} \\
 (\bar{\text{Mg, SO}}^3\text{Aq}) &= \underline{31220} \text{ Thomsen} \\
 (\text{Mg, O, SO}}^3\text{Aq}) &= 180920^\circ = 10.18092^\circ.
 \end{aligned}$$

Das Resultat des letzten Abschnittes ist demnach Folgendes: Wenn ein Metall, Sauerstoff und Schwefelsäure in stark verdünnter Lösung so auf einander reagiren, dass eine wässrige Lösung eines Sulfats entsteht, dann ist die Wärmeentwicklung, d. h. die Grösse der befriedigten Affinitäten, durch folgende Zahlen auszudrücken:

$$\begin{aligned}
 (\text{Cu, O, SO}}^3\text{Aq}) &= 56216^\circ = 3.18705^\circ \\
 *(\text{Pb, O, SO}}^3\text{Aq}) &= 75550 = 4.18888 \\
 (\text{Fe, O, SO}}^3\text{Aq}) &= 93861 = 5.18772 \\
 (\text{Cd, O, SO}}^3\text{Aq}) &= 54282 = 3.18094 \\
 (\text{Zn, O, SO}}^3\text{Aq}) &= 108460 = 6.18077 \\
 (\text{Mg, O, SO}}^3\text{Aq}) &= 180920 = 10.18092
 \end{aligned}$$

Das Gesetz der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten ist hier so deutlich ausgesprochen, dass es wohl keinen Zweifel zurücklässt. Kleine Correctionen in diesen Zahlen werden wohl später eingeführt werden, weil mehrere dieser auf ältere Beobachtungen fussen, aber wesentliche Aenderungen werden sicher nicht auftreten. Interessant ist es übrigens zu bemerken, dass während Kupfer, Blei und Eisen dieselbe Constante, im Mittel 18790° , zeigen, die Constante für die Gruppe Cadmium, Zink und Magnesium ebenfalls gleich gross, aber kleiner, im Mittel 18090° ist. Dass die Metalle sich auf diese Art in zwei Gruppen trennen, kann nicht befremden und mag zumal ein fernerer Beweis dafür sein, dass die drei letztgenannten Metalle eine bestimmte chemische Gruppe bilden. Uebrigens ist die Abweichung in der Grösse der Constanten nur 4 Procent, und es ist bekannt, dass alle unsere physikalisch-chemischen sogenannten Constanten einer Variation unterliegen, die aber oft die hier besprochene Differenz weit übersteigt, wie wir es z. B. in dem Dulong-Petit'schen Gesetze über die Constanz der Molekularwärme finden, wo die Abweichungen selbst über 10 Procent in der Reihe der Metalle betragen.

Wollte man die Bildung der Sulphate bis auf die Elemente selbst zurückführen, und nicht SO^3Aq als den einen Bestandtheil der Formeln beibehalten, dann müsste man zu den genannten Zahlen den Werth (siehe oben)

$$(\text{S, O}^3, \text{Aq}) = 142422^\circ = 8.17803^\circ$$

hinzufügen. Alsdann resultirt:

(Cu, S, O ⁴ , Aq)	= 198638°	= 11. 18058°
*(Pb, S, O ⁴ , Aq)	= 217951	= 12. 18163
(Fe, S, O ⁴ , Aq)	= 236283	= 13. 18176
(Cd, S, O ⁴ , Aq)	= 196704	= 11. 17882
(Zn, S, O ⁴ , Aq)	= 250882	= 14. 17920
(Mg, S, O ⁴ , Aq)	= 323342	= 18. 17963.

Obgleich in dieser Zusammenstellung die Grösse der Constante nur um etwa $\frac{1}{2}$ Procent variiert, lege ich doch ein grösseres Gewicht auf die Reaction (R, O, SO³ Aq), weil für diese das Wärmephänomen selbst kleiner ist und das Phänomen der Multiplen desshalb schärfer hervortritt, indem die Coëfficienten kleiner werden.

5. Rückblick und Schlussbemerkungen.

In Vorhergehendem habe ich durch einige Beispiele den Satz begründen wollen, dass die Grösse der Affinität oder die Wärmeentwicklung der chemischen Prozesse als Multipla gemeinschaftlicher Constanten auftritt. Ob überhaupt mehr als eine solche Constante existirt, lässt sich nicht *a priori* beantworten, aber dass die in dem Entwickelten gefundenen Constanten als identisch zu betrachten sind, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Es ist ferner einleuchtend, dass die Grösse der Constante sich von selbst darbietet; es bedarf nur eines Blicks auf die Zahlen, und es zeigt sich, dass die kleinsten der untersuchten Affinitäten eben die gesuchte Constante ist, indem alle übrigen Multipla derselben werden. Als die kleinsten Werthe haben wir

(N ² O ⁴ Aq, O)	= 18300°
(SO ⁴ H ² , Aq)	= 17848
(N ² , O)	= — 18316

und die um 18000° herum liegende Zahl ist ja eben die oft besprochene Constante; d. h. wenn Stickstoffoxydul sich in Stickstoff und Sauerstoff zersetzt, wenn wässrige Untersalpetersäure sich mit Sauerstoff zu Salpetersäure verbindet und wenn Schwefelsäurehydrat auf eine grosse Wassermenge reagirt, dann ist in allen drei Fällen die Wärmeentwicklung annähernd gleich gross, und bei den übrigen hier besprochenen Processen tritt eine Wärmeentwicklung hervor, die ein Multiplum der eben genannten Grösse ausmacht.

Man darf aber nicht hieraus schliessen, dass jede chemische Wärmeentwicklung ein Multiplum der genannten Constante sein wird. Es ist wahrscheinlich nothwendig, dass die Körper vor und nach dem Prozesse sich in einem vergleichbaren Zustande befinden; aber welche Bedingungen erfüllt sein müssen, lässt sich kaum *a priori* bestimmen. Es ist aber auch möglich, dass mehrere Constanten gleichzeitig einen Einfluss ausüben, aber über solche Fälle wird erst die Zukunft Aufschluss geben können.

Für theoretische Speculationen über die Art der Molekularkräfte scheinen die hier besprochenen Phänomene ein weites Feld zu öffnen; denn bestätigt es sich in grösserer Ausdehnung, was ich nicht bezweifle, dass die Wärmeentwicklung der chemischen Prozesse oder die Arbeitsmenge, welche denselben entspricht, oder was dasselbe ist, dass die Grösse der befriedigten Affinitäten, wenn verschiedene Körper analoge Verbindungen bilden, wie ich es im Abschnitt über die Sulfate nachgewiesen habe, sich als *Multipla* gemeinschaftlicher Constanten herausstellt, dann scheint dieses auf einen Zustand der Atome und Moleküle zu deuten, bezüglich dessen man bis jetzt ohne Kenntniss gewesen ist; und wenn es sich in grösserer Ausdehnung gewährt, was ich bei den Stickstoff- und Manganverbindungen nachgewiesen habe, dass die Grösse der befriedigten Affinitäten sich für jedes Sauerstoffatom um eine Constante ändert, und zwar nach der Art des Radicals in positiver oder negativer Richtung, dann liegt in diesem Phänomen eine Andeutung bezüglich der Art der Molekularkräfte, die an die electrochemische Theorie erinnert.

Wie dem auch sei, es unterliegt keinem Zweifel, dass das hier angedeutete Phänomen der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten einen hohen Grad von Beachtung verdient; denn ich zweifle nicht daran, dass auf Grundlage dieses Phänomens sich später eine auf den Molekularzustand der Körper begründete Dynamik der chemischen Erscheinungen entwickeln wird. Bedenken wir, welchen Einfluss auf die Entwicklung der Chemie die im Anfange dieses Jahrhunderts von Dalton und Wollaston nachgewiesenen Multiplen in der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe und der oxalsauren Salze ausgeübt haben, indem sie zur allgemeinen Begründung der Atomtheorie Anlass gegeben haben, wird man wohl nicht läugnen können, dass durch eine Verallgemeinerung des oben besprochenen Phänomens ein neues und weites Feld für die Entwicklung der Chemie sich eröffnen würde.

Dass dieses Phänomen mir schon seit vielen Jahren bekannt gewesen ist, geht aus meinen früher veröffentlichten Arbeiten hervor. Im Jahre 1854 (Pogg. Ann. Vol. 92, S. 44) schrieb ich gelegentlich meiner Entwicklung eines Grundgesetzes der Affinitätserscheinungen Folgendes:

„Es verdient beachtet zu werden, dass die Werthe von (R, O, S Aq) „als *Multipla* einer und derselben Grösse auftreten; es ist nämlich

für Zn . . . (R, O, S Aq)	=	6.1145 ^c
- Fe	-	= 5.1129
- Pb	-	= 4.1129
- Cu	-	= 3.1120
- Ag	-	= 1.1126.

„Die nämliche Grösse tritt als Grundzahl hervor in den thermodynamen Aequivalenten der Metalle, worauf ich später einmal zurückkommen werde.“

Nun sind hier die Zahlen für $O = 1$ bestimmt; für $O = 16$ wird aber die Constante im Mittel $16.1130^\circ = 18080^\circ$, eben dieselbe Grösse, die wir hier oft besprochen haben. Die Mehrzahl meiner Zeitgenossen, die sich mit thermochemischen Problemen beschäftigt haben, scheinen mit meinen in den Jahren 1853—54 in Poggen-dorff's Annalen Bd. 88, 90, 91 und 92 publicirten Arbeiten unbekannt zu sein, und es erklärt sich dadurch, theils dass mehrere dort von mir entwickelte Sätze in den späteren Arbeiten von HH. Sainte Claire Deville, Berthelot und Anderen als neue Sätze aufgestellt worden sind, theils dass das Phänomen der Multiplen in den Wärmeerscheinungen der chemischen Prozesse bis jetzt ohne Beachtung geblieben ist. Hoffentlich wird dieses sich in der Zukunft ändern.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Februar 1872.

52. Julius Thomsen: Die völlige Ungültigkeit der von Berthelot in den Abhandlungen: *Sur la chaleur de formation des azotates, sur la chaleur de formation des composés oxygénés de l'azote*, u. s. w. berechneten Zahlenwerthe.

Hr. Berthelot, dem die Ehre gebührt, der erste von den französischen Chemikern zu sein, der sich vom Gebrauche des Quecksilbercalorimeters hat emancipiren können und sich der von mir seit vielen Jahren benutzten calorimetrischen Methode angeschlossen hat, ist leider, theilweise durch Benutzung einiger älteren, mit dem Quecksilbercalorimeter gemachten, ungenauen Bestimmungen, in eine Reihe von Irrthümern gerathen, wodurch die wissenschaftlichen Zeitschriften mit einer Unzahl von unrichtigen und völlig unbrauchbaren Zahlenwerthen belästigt worden sind.

Hr. Berthelot hat sich die Aufgabe gestellt die Wärmephänomene bei der Bildung der Salpetersäure aus ihren Bestandtheilen zu bestimmen, um die erreichten Resultate auf die Bildung der Nitrate und nitrirten Körper u. s. w. anzuwenden. Anstatt aber Versuche über diese Wärmeerscheinungen anzustellen, benutzt Er einige ältere von Favre und Silbermann mit dem Quecksilbercalorimeter gemachte Bestimmungen, ohne darauf zu achten, dass eben diese Bestimmungen, abgesehen von der Anwendung des Quecksilbercalorimeters, wegen der Natur der Prozesse selbst nur ein sehr geringes Zutrauen verdienen können; und ferner, wo die experimentale Bestimmung fehlt, bestimmt Hr. Berthelot den Werth durch eine Hypothese anstatt durch einen directen Versuch.