

„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.

In der ersten Abhandlung „*Sur la chaleur de formation des azotates*“ (Ann. ch. et phys. (4) 22, 65) sucht Hr. Berthelot die Wärmetönung bei der Bildung des Stickoxyds aus der von Bunsen und Schischkoff bestimmten Verbrennungswärme einer bestimmten Sorte von Schiesspulver zu berechnen.

Wäre nun die Verbrennung des Pulvers ein einfacher Prozess, und wäre ferner nicht allein die Verbrennungswärme des Pulvers, sondern auch die Bildungswärme seiner Bestandtheile und diejenige der Verbrennungsprodukte bis auf eine Ausnahme, *in casu* die des Stickoxyds, genau bekannt, dann wäre weiter nichts gegen die von Hrn. Berthelot angewandte Methode zu sagen, denn es liesse sich dann die unbekante Bildungswärme des fraglichen Körpers (des Stickoxyds) genau berechnen.

Nun ist aber die Verbrennung des Pulvers ein sehr complicirter Process, und die Bildungswärme der Bestandtheile und der Verbrennungsprodukte ist theilweise nur mit geringer Approximation bestimmt, so dass sämtliche Beobachtungsfehler auf die zu berechnende Grösse influiren, wodurch der erhaltene Werth für die Bildungswärme des Stickoxyds ganz trügerisch wird.

Bezeichnen wir mit y die Bildungswärme des Stickoxyds, oder in meinen Formeln und nach Atomzahlen ($O = 16$) $y = (N, O)$, dann resultirt nach Berthelot diese Grösse aus der folgenden Gleichung (l. c. p. 75.)

$$169000^{\circ} + 0,037 y = 61500^{\circ} + 102400^{\circ} + 0,781 y$$

oder was dasselbe wird

$$169000^{\circ} - 163900^{\circ} = 0,744 y.$$

Es soll hier y berechnet werden aus der Differenz zweier Zahlen, die nur um 3 Procent von einander differiren, und ein Fehler von nur 3 Procent in den alten Bestimmungen, worauf diese Zahlen fussen, würde den Werth von y entweder verdoppeln oder auf Null reduciren.

Es ist unbegreiflich, dass diese äusserst bedenkliche Schwäche der Methode Herrn Berthelot entgangen sein kann, und doch benutzt Er die so gefundene Grösse zur Berechnung einer sehr grossen Menge von Zahlenwerthen, die aber alle als völlig ungültig verworfen werden müssen, wenn der Werth von y falsch bestimmt worden ist, und dieses ist leider der Fall. Ich werde zeigen, dass in dieser Grösse, die Berthelot als 6900° annimmt, ein Fehler von etwa 16000° enthalten ist.

Ich werde nur eine der vielen von Berthelot benutzten älteren Werthe besprechen um zu zeigen, dass sein Resultat durchaus falsch ist. Die Bildungswärme des Salpeters berechnet Berthelot (l. c. p. 72) aus der v. Favre mit dem Quecksilbercalorimeter bestimmten Reaction ($O = 16$)

$$\frac{1}{2}(N^2 O^2, O^2, Aq) = 20700^\circ.$$

Dieser Reaction entspricht aber nach meinen vor kurzem mitgetheilten Untersuchungen über die Stickstoffoxyde

$$\frac{1}{2}(N^2 O^2, O^2, Aq) = 36470^\circ;$$

oder mit anderen Worten diese Grösse ist von Berthelot um 15770° zu gering angenommen. Nun ist es aber der Fall, obgleich es durch die sehr voluminöse und wenig überschauliche Methode des Verfassers etwas verhüllt wird, dass der Werth von (N, O) sich gerade um die halbe Grösse ändern muss als der Werth von $\frac{1}{2}(N^2 O^2, O^2, Aq)$ und zwar in entgegengesetzter Richtung. Es ist demnach

$$(N, O) = + 6900^\circ \text{ Berthelot.}$$

— 8870° corrigirt wegen eines Fehlers.

Während Hr. Berthelot den Werth um etwa 7000° positiv annimmt, führt die Berechnung nach Corrigiren des einen Fehlers auf etwa 9000° negativ.

Und diese Zahl bildet die Grundlage aller Zahlen, die diese und die späteren Abhandlungen über Nitrate und nitrirte Verbindungen enthalten!

Dies ist aber nur ein Fehler; wir kommen jetzt zu den übrigen ebenso grossartigen Irrthümern in der Abhandlung „*Sur la chaleur de formation des composés oxygénés de l'azote.*“ (l. c. p. 97). Es figurirt selbstverständlich hier wieder der eben genannte falsche Werth für (N, O); gehen wir aber weiter, dann kommen wir pg. 98 zur salpetrigen Säure. Als Grundlage für die Berechnungen über die Bildung dieser Säure dient die ebenfalls von Favre mit dem Quecksilbercalorimeter gemachte Bestimmung

$$\frac{1}{2}(N^2 O^2, O, Aq) = - 6600^\circ \text{ (Favre).}$$

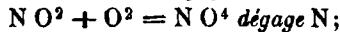
Nach meinen vor kurzem mitgetheilten Bestimmungen ist aber

$$\frac{1}{2}(N^2 O^2, O, Aq) = + 18170^\circ \text{ (Thomsen).}$$

Hier haben wir dann wieder einen Fehler, der gar 24770° pro Aequivalent der salpetrigen Säure beträgt. Dass alle die von Berthelot auf Grundlage der erstgenannten Zahl berechneten Werthe völlig ungültig sind, bedarf wohl keiner Worte zur Erläuterung.

Gehen wir nun weiter fort, treffen wir pg. 101 die Untersalpetersäure. Ueber die Bildung der Untersalpetersäure aus Stickoxyd und Sauerstoff lagen keine thermochemische Bestimmungen vor. Was wäre nun natürlicher und einer ernstern Untersuchung mehr angemessen gewesen, als dass Hr. Berthelot selbst durch den nicht sehr schwierigen Versuch die Bestimmung der Wärmeentwicklung bei der Bildung der Untersalpetersäure aus Stickoxyd und Sauerstoff hätte ausgeführt. Nein, Hr. Berthelot hilft sich aus der Verlegenheit auf eine bequeme Weise. „*On sait, en effet, que l'ignition d'un mélange gazeux ne commence à être visible que si la température atteint 500 à 600 de-*

grés. D'autre part la chaleur spécifique du gaz hypoazotique, $\text{NO}^4 = 4 \text{ vol.} = 46 \text{ Grm.}$, doit être inférieure ou tout ou plus égale à la somme de celle de ses éléments, soit 10, 4. Il résulte de ces deux indications que la chaleur dégagée dans la réaction ne doit pas atteindre 5000 Calories. Posons N pour la chaleur dégagée dans cette combinaison:



on aura

$$N > 0 \\ N < 5000$$

Hr. Berthelot nimmt deshalb den Werth 3000° als den wahrscheinlichen an. Nun ist aber nach meinen directen Bestimmungen der Werth 19568° und es demnach

$$(\text{NO}, \text{O}) = \begin{cases} 3000^\circ & \text{Berthelot, Berechnung.} \\ 19568 & \text{Thomsen, Versuch.} \end{cases}$$

Hier ist dann der dritte Hauptfehler, indem Berthelot für jedes Aequivalent 19568° zu wenig rechnet, und es ist wohl zu beachten, dass Hr. Berthelot sich hier nicht auf ältere ungenaue Versuche stützt, auch selbst keinen Versuch zur Messung der gesuchten Grösse anstellt, nein, Hr. Berthelot verlässt hier ganz die Methode der exacten Wissenschaften, indem er eine Hypothese an die Stelle des Versuches stellt.

Fassen wir nun die drei Kardinalfehler der Berthelot'schen Abhandlungen zusammen, indem wie vorher $\text{O} = 16$:

	Berthelot.	
(N, O)	+ 6900°	— 8870° corrigirt
$\frac{1}{2}(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}, \text{Aq})$	— 6600	+ 18170
(N, O)	+ 3000	+ 19568

} Thomsen

Mit solchen fehlerhaften Zahlen rechnet nun Hr. Berthelot weiter, indem Er sich mit Hypothesen hilft, wo die Versuche fehlen und gelangt pg. 106 zu einem Endresultat, welches die Bildungswärme der 5 Stickstoffoxyde im wasserfreien gasförmigen Zustande gedacht enthält. Diese Zahlen sind erstens ganz hypothetisch und zweitens von den vorstehenden enormen Fehlern so stark influirt, dass nicht einmal die Art der Affinität, ob positiv oder negativ correct ist.

Es schreibt dann pg. 106 Berthelot: „*Je ne dois pas dissimuler que ces chiffres réclament de nouvelles expériences avant d'être admis comme définitifs. Cependant, j'ai cru devoir les présenter, parce qu'ils possèdent une valeur approchée (!) et que les réactions qu'ils expriment jouent un rôle très-important dans les études de philosophie chimique.*“ Dass

die dann folgenden allgemeinen Betrachtungen ebenso falsch sind wie die Zahlen, auf welche sie sich stützen, bedarf wohl keiner Worte zur Erläuterung.

Lassen wir aber allen Schwindel von der Wissenschaft fern. Lasset uns ernst und genau arbeiten, besonders in einer so exacten Wissenschaft wie die Thermochemie, wo die Wahrheit nur aus den Zahlen entspringen kann. Es lässt sich nicht vermeiden, dass dann und wann ungenaue Zahlen in die Wissenschaft sich hineindrängen, wenn sie aber doch das Resultat des ernsthaften Arbeitens im Laboratorium sind, muss man die Irrthümer entschuldigen; ganz verwerflich ist es aber durch ein kritikloses Arbeiten am Schreibtisch die Wissenschaft mit falschen Zahlenwerthen zu überfüllen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1872.

53. L. Schinnerer und T. Morawski: Ueber die Einwirkung schmelzender Aetzalkalien auf Braunkohlen.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Da es einerseits bekannt ist, dass durch die Einwirkung von schmelzenden Alkalien auf Cellulose Oxalsäure entsteht und andererseits Millon gezeigt hat, dass durch die Einwirkung von schmelzendem Kali oder Natron auf Holzkohle Humussubstanzen gebildet werden, so schien es uns nicht uninteressant zu sein, die Produkte näher kennen zu lernen, welche durch den Einfluss derselben Agentien auf Braunkohle entstehen.

Zu diesem Behufe wurden zuerst grössere Quantitäten von Traunthaler Kohle (200 Grm.) mit Aetznatron (600 Grm.) so lange geschmolzen, bis die Wasserstoffentwicklung aufhörte, die braune Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, die filtrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Im Kolben blieb eine braune Masse zurück, aus der nur auf sehr grossen Umwegen Krystalle erhalten werden konnten. Wir suchten daher einen näheren, minder umständlichen Weg und fanden ihn in der Destillation der braunen Masse. Dabei erhielten wir ein weisses krystallisirtes Sublimat und ein gelbes Oel. Das krystallisirte Sublimat wurde nun auf seine Reactionen geprüft und zeigte hierbei mit Eisenchlorid und Sodalösung die charakteristische Reaction des Brenzcatechins.

Die Elementaranalyse dieses Produktes ergab folgende Zahlen, welche mit den für das Brenzcatechin berechneten sehr nahe übereinstimmen: