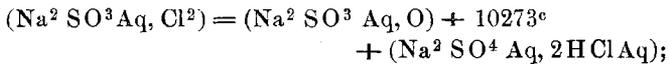


vollständig, und es bildet sich immer neben der Schwefelsäure auch Unterschwefelsäure, wodurch das Resultat zu klein wird. Zweitens können oft die durch die Reduction und Oxydation entstandenen Körper auf einander wirken und Nebenwirkungen hervorbringen, die auf das Resultat einen merklichen Einfluss haben können. Wenn z. B. Chlor auf eine Lösung von schwefligsaurem Natron wirkt, dann wird freilich die Säure in Schwefelsäure vollständig umgeändert, aber die Wärmeentwicklung entspricht nicht der Bildung von schwefelsaurem Natron und Chlorwasserstoffsäure; die letzte Säure reagirt nämlich auf das schwefelsaure Salz, und durch diese Reaction findet nach meinen publicirten Versuchen eine bedeutende Wärmeentwicklung statt. Die vollständige Reaction wird demnach



wollte man das letzte Glied, welches — 3494° beträgt, vernachlässigen, so würde ein bedeutender Fehler in der Bestimmung der Reaction ($\text{Na}^2 \text{SO}^3 \text{Aq}, \text{O}$) entstehen.

In meinen schon publicirten zahlreichen Bestimmungen wird man für sehr viele Fälle die für solche Correctionen nöthigen Zahlenwerthe finden. Fordert die Berechnung einer Reaction Kenntniss anderer Reactionen, als die von mir veröffentlichten oder derjenigen, welche sich daraus berechnen lassen, so müssen selbstverständlich specielle Versuche angestellt werden.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, März 1873.

80. Julius Thomsen: Ueber die gemeinschaftliche Affinitätsconstante.

(Eingegangen am 15. März.)

In diesen Berichten V, 170 habe ich das von mir schon vor 20 Jahren (Pogg. Ann. XCII, 44) nachgewiesene Phänomen der Affinität als Multiple einer gemeinschaftlichen Constante näher erörtert und eine grosse Anzahl von chemischen Processen besprochen, deren Wärmetönungen Multipla einer gemeinschaftlichen Grösse sind, welche um 18000° herum liegt.

Aus der genannten Mittheilung werde ich zur Vergleichung zwei Reihen solcher Prozesse hier recapituliren, nämlich:

$$\left. \begin{aligned} (\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}, \text{Aq}) &= 2. 18170^\circ \\ (\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}^2, \text{Aq}) &= 3. 18214 \\ (\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}^3, \text{Aq}) &= 4. 18235 \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} (\text{Cu}, \text{O}, \text{SO}^3 \text{ Aq}) &= 3.18705 \\ (\text{Pb}, \text{O}, \text{SO}^3 \text{ Aq}) &= 4.18888 \\ (\text{Fe}, \text{O}, \text{SO}^3 \text{ Aq}) &= 5.18772 \\ (\text{Cd}, \text{O}, \text{SO}^3 \text{ Aq}) &= 3.18094 \\ (\text{Zn}, \text{O}, \text{SO}^3 \text{ Aq}) &= 6.18077 \\ (\text{Mg}, \text{O}, \text{SO}^3 \text{ Aq}) &= 10.18092 \end{aligned} \right\}$$

Es ist in diesen beiden Reihen der Charakter der chemischen Reaction ein ganz analoger für die Glieder jeder Reihe; in der ersten bilden sich aus Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser die Säuren des Stickstoffs, in der zweiten aus Metall, Sauerstoff und Schwefelsäure die Sulfate der Metalle. Meine Abhandlung über die Oxydations- und Reductionsmittel, von welcher ich oben einen kurzen Auszug gegeben habe, enthielt viele Resultate, welche als Beispiele zur Bestätigung der erst von mir mit Sicherheit dargelegten Thatsache dienen, dass die Wärmetönung chemischer Reactionen, wenn diese einen gemeinschaftlichen Charakter besitzen, als Multiple einer gemeinschaftlichen Constante hervortritt.

Ich habe schon in meiner citirten Abhandlung (Pogg. Ann. XCII) entwickelt, dass ich die stark verdünnte wässerige Lösung als einen Zustand der Körper betrachte, in welchem sie in physisch-chemischer Beziehung ebenso vergleichbar sind wie im gasförmigen Zustande, und ich werde mich vorläufig auf die Vergleichung chemischer Processe in solchen wässerigen Lösungen beschränken.

Wenn man nach den in meiner Abhandlung über die Oxydations- und Reductionsmittel aufgeführten Tabellen diejenige Wärmeentwicklung berechnet, welche resultiren würde, wenn ein in Wasser gelöstes Molecül Brom, Chlor oder Hydroxyl durch Aufnahme von einem Molecül Wasserstoff in Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff oder Wasser übergeführt würde, dann erhält man folgendes Resultat:

$$\begin{aligned} (\text{Br}^2 \text{ Aq}, \text{H}^2) &= 55654^c = 3.18551^c \\ (\text{Cl}^2 \text{ Aq}, \text{H}^2) &= 73764 = 4.18441 \\ (\text{H}^2 \text{O}^2 \text{ Aq}, \text{H}^2) &= 91675 = 5.18335 \end{aligned}$$

Es ist hier die Reaction eine ganz analoge, denn die drei charakteristischen monovalenten Radicale, Brom, Chlor und Hydroxyl werden in gleicher Weise in ihre Wasserstoffverbindung übergeführt; die Wärmeentwicklung verhält sich wie 3 : 4 : 5, und zwar ist der gemeinschaftliche Factor derselbe, wie wir ihn oben gefunden haben. Es ist dieses um so mehr zu beachten, als hier Wasserstoff hinzutritt, während oben Sauerstoff in die Verbindung eintritt.

Eine ähnliche Gruppe von Processen bietet die Reaction von Chlor auf Lösungen von Eisenchlorür, Zinnchlorür und schwefliger Säure; hierzu gehört auch die Reaction von Chlor auf in Wasser suspendirtes Quecksilberchlorür und Kupferchlorür. Aus den in meiner citirten

Abhandlung mitgetheilten Bestimmungen folgt entweder direct oder indirect, dass

$$(Hg^2 Cl^2, Aq, Cl^2) = 37075^\circ = 2.18537^\circ$$

$$(2FeCl^2 Aq, Cl^2) = 54810 = 3.18270$$

$$(SnCl^2 Aq, Cl^2) = 73875 = 4.18469$$

$$(SO^2 Aq, Cl^2) = 73907 = 4.18477$$

Vielleicht bedarf es einer Correction für die Bildungswärme des Quecksilberchlorids aus dem Chlorür, indem dieses aus dem ungelösten in den gelösten Zustand übergeführt wird; es fehlen aber bis jetzt die nöthigen Daten zu dieser Correction. In dieser Gruppe ist es nun Chlor, welches der Rolle des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in den vorhergehenden Gruppen entspricht; die gemeinschaftliche Constante bleibt aber dennoch dieselbe.

Ein ähnliches einfaches Verhältniss in der Wärmeentwicklung zeigen die folgenden drei Reactionen.

$$(2FeSO^4 Aq, O, SO^3 Aq) = 36800^\circ = 2.18400^\circ$$

$$(2CrO^3 Aq, 3SO^3 Aq) = 36884 = 2.18442$$

$$(Mn^2 O^7 Aq, 2SO^3 Aq) = 72647 = 4.18162$$

In der ersten dieser Reactionen wird schwefelsaures Eisenoxyd durch Sauerstoff und Schwefelsäure in Eisenoxydsalz umgeändert; diese Reaction entspricht ganz der Umwandlung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid mittelst Chlor, und die Wärmeentwickelungen verhalten sich wie 2 : 3. In den beiden anderen Processen wird einerseits Chromsäure, andererseits Uebermangansäure durch Schwefelsäure in die normalen Sulfate des Chrom und Mangan unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzt. Die Wärmeentwickelungen verhalten sich wie 2 : 4, und der gemeinschaftliche Factor ist ebenderselbe wie vorher.

Schliesslich werde ich noch die bekannte und höchst interessante Reaction des Wasserstoffsuperoxyds auf die Uebermangansäure besprechen. Wenn diese beiden Körper unter Mitwirkung einer freien Säure, z. B. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, auf einander reagiren, dann entwickeln sich für jedes Molekül Uebermangansäure 5 Moleküle Sauerstoff, indem die Körper sich gegenseitig unter Bildung von Wasser und Mangansulfat oder Manganchlorür zersetzen. Die Wärmetönung dieser Reaction ändert sich selbstverständlich etwas nach der angewandten Säure, ob Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure; sie beträgt für diese beiden Fälle

$$(Mn^2 O^7 Aq, 5H^2 O^2 Aq, 2SO^3 Aq) = 189237^\circ = 10.18924^\circ$$

$$(Mn^2 O^7 Aq, 5H^2 O^2 Aq, 2Cl^2 H^2 Aq) = 182177 = 10.18218$$

Es entwickeln sich 10 Atome oder 5 Moleküle Sauerstoff, und die Wärmeentwicklung beträgt das 10fache des Werthes der oft besprochenen Constante.

Das Mittel des gemeinschaftlichen Factors der Wärmetönungen der hier besprochenen 12 Reactionen beträgt 18427° , während das Mittel

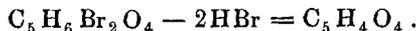
der oben aus meiner früheren Abhandlung citirten 9 Reactionen 18361° beträgt; man darf demnach wohl annehmen, dass die Constante in allen diesen Fällen als dieselbe zu betrachten sein wird, um so mehr, als von einer vollständigen Gleichheit ebensowenig hier wie für die übrigen physisch-chemischen Constanten die Rede sein kann. —

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Winter 1873.

81. Franz Meilly: Ueber Aconsäure.

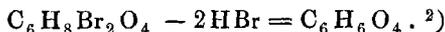
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Aconsäure wurde zuerst von Kekulé aus der Bibrombrenzweinsäure durch Entziehung zweier Moleküle HBr gemäss der Gleichung: ¹⁾

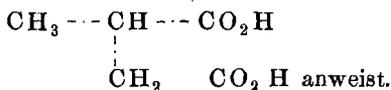


dargestellt.

Das nächst höhere Homologe, die Muconsäure $C_6 H_6 O_4$, ist neuerdings von Limpricht und Delbrück untersucht worden. Diese wird aus der Bibromadipinsäure gleichfalls durch Abspaltung zweier Moleküle HBr erhalten:



Die Homologie beider Säuren ist indessen, trotz der gleichen Entstehungsweise keine ganz vollkommene. Da nämlich durch Re-substitution die Bibrombrenzweinsäure in Brenzweinsäure, die Bibromadipinsäure in Adipinsäure übergeht: so muss der Aconsäure die Kohlenstoffgruppierung der Brenzweinsäure, der Mukonsäure die der Adipinsäure zukommen. Die Adipinsäure besitzt nun gemäss der Synthese aus β -Jodpropionsäure eine fortlaufende Kohlenstoffkette, während die Entstehung der Brenzweinsäure aus Propylencyanid dieser die Formel:



Die Aconsäure selbst ist von Kekulé nicht analysirt worden — nur das Natron- und Barytsalz wurden von ihm untersucht. Die Zusammensetzung der freien Säure stimmt nach meinen Analysen mit der von Kekulé abgeleiteten Formel $C_5 H_4 O_4$ überein; sie ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in flächenreichen, wohlausgebildeten Krystallen ohne Krystallwasser, deren Messung Herr Prof. P. Groth unternommen hat; auch in Alkohol und Aether

¹⁾ Kekulé, Ann. d. Chemie u. Ph. Supplementband I, 347.

²⁾ Limpricht, Berichte d. chem. Gesellsch. IV, 805.