

129. Coupier: Ueber die neue Methode zur Darstellung des Fuchsin, nach Brüning.

(Eingegangen am 1. April.)

Hr. Brüning hat vor Kurzem in diesen Berichten (V, S. 25) der Gesellschaft mitgetheilt, dass es ihm gelungen sei, bei der Darstellung des Fuchsin eine Methode auszubilden, welche im Wesentlichen auf Einwirkung des Nitrobenzols (Toluols), auf Anilin-(Toluidin) beruht, und gestattet, die Anwendung von Arsensäure gänzlich zu vermeiden. Da Hr. Brüning diese Methode eine neue nennt, und auch mit keiner Silbe desjenigen erwähnt, der der eigentliche Entdecker dieser Methode ist, so glaube ich Folgendes in Erinnerung bringen zu müssen. Den 5. April 1866 habe ich ein Verfahren patentirt, das die Vortheile der von Hrn. Brüning erwähnten Methode besitzt, und auch im Wesentlichen auf Einwirkung der nitrirten auf die amidirten Kohlenwasserstoffe beruht. Dass es dabei nicht bloss beim Patent geblieben ist, beweist ein Bericht von Schützenberger an die *Société industrielle* von Mühlhausen (Siehe *Bulletins de la société industrielle* 1868 p. 25), in Folge dessen diese Gesellschaft im Jahr 1868 durch eine Ehrenmedaille den Werth meines Verfahrens anerkannt hat. Hr. Brüning wird um so weniger die Richtigkeit meiner Angaben bezweifeln, da er unmöglich vergessen haben kann, dass im Jahr 1869 die Besitzer der Firma „Meister Lucius und Brüning“ persönlich mich in Poissy mit ihrem Besuch beehrten, um mir mein Verfahren abzukaufen. — Diese Unterhandlungen sind jedoch erfolglos geblieben.

130. Julius Thomsen: Eine Prioritätsfrage bezüglich einiger Grundsätze der Thermochemie.

(Eingegangen am 2. April.)

In den letzten 6—7 Jahren hat Hr. Berthelot, so oft seine literarischen Arbeiten dazu Gelegenheit darboten, sich als Urheber verschiedener Grundsätze der Thermochemie erklärt. Obgleich ich die wichtigsten dieser Sätze schon in den Jahren 1853—54, also 14 Jahre bevor Hr. Berthelot, in geregelter und systematischer Weise entwickelt und publicirt hatte, habe ich doch bis jetzt die unberechtigten Forderungen des Hrn. Berthelot mit Stillschweigen angehört, indem ich stets hoffte, es würde doch Hr. B. mit der Zeit sich mit der älteren Literatur über diesen Gegenstand bekannt machen und seinen Irrthum einsehen. Da aber Hr. B. in seiner letzten Mittheilung (Bull. soc. chim. de Paris 1873, 4) noch immer in derselben Weise fortfährt, sei es mir erlaubt hier einen wörtlichen Abdruck

einiger Paragraphen meiner in den Jahren 1853 und 54 in Poggen-dorff's Annalen publicirten Abhandlungen „Die Grundzüge eines thermochemischen Systems“ zu geben, zumal da eben diese Annalen vielen Chemikern weniger zugänglich sind. Es steht dort:

V. Ueber die Affinität mit besonderer Rücksicht auf die chemischen Zersetzungen.

§ 32.

„Mit dem Ausdrücke „Affinität“ bezeichnet man die Kraft, welche die Bestandtheile einer Verbindung zusammenhält.

Soll eine Verbindung zersetzt werden, es sei entweder direct, durch den Einfluss der Wärme, der Elektricität, des Lichtes u. s. w., oder durch einen hinzugefügten Körper, so muss die Affinität überwunden werden; es ist ein Kraftaufwand nöthig, dessen Grösse von der Stärke der Affinität abhängig ist.

Denken wir uns einerseits eine Verbindung zersetzt in ihre Bestandtheile, anderseits diese Bestandtheile wieder zur ursprünglichen Verbindung vereinigt, so haben wir zwei entgegengesetzte Processe, deren Anfang und Ende umgekehrt gleich sind. Es ist also einleuchtend, dass die Grösse der Kraft, welche erforderlich ist um eine bestimmte Verbindung zu zersetzen, der gleich sein muss, welche entwickelt wird, wenn die fragliche Verbindung sich wieder aus ihren getrennten Bestandtheilen bildet (cfr. § 4).

Die Grösse der Kraft, welche sich bei der Bildung einer Verbindung entwickelte, können wir aber nach einem absoluten Maasse bestimmen; sie ist gleich der Wärmemenge, welche sich bei der Bildung der Verbindung entwickelt (cfr. § 1).

Um also eine Verbindung zu zersetzen, um die Affinität zu überwinden, ist eine Kraft nothwendig, deren Grösse durch die Wärmetönung gemessen werden kann, die bei der Bildung der Verbindung aus ihren fraglichen Bestandtheilen hervortritt.

§ 33.

Die Affinität zweier Körper zeigt sich durch das Vermögen, sich mit einander unmittelbar verbinden zu können; findet die Vereinigung statt, dann entwickelt sich eine der Affinität der Körper entsprechende Wärmemenge.

Wenn dagegen keine Affinität oder vielmehr eine Abneigung zwischen den Körpern besteht, ist eine Verbindung direct nicht darzustellen. Es ist dazu eine Kraft erforderlich, deren Grösse der Abneigung der Elemente entspricht. Sind aber einmal solche Verbindungen auf Umwegen (siehe unten) dargestellt, so sind sie leicht und direct zersetzbar; sie ähneln dem Kegel, der auf seiner Spitze steht, und der durch den geringsten Stoss aus seiner Stellung fällt. Die

Zersetzung geschieht unter Entwicklung einer Kraft, deren Grösse der gleich ist, welche bei der Bildung der Verbindung latent wird (cfr. § 6).

§ 34.

Wenn eine Verbindung durch einen andern Körper, einfach oder zusammengesetzt, zersetzt wird, so dass sich dadurch neue Verbindungen bilden, oder vorher gebundene Körper aus ihren Verbindungen ausgeschieden und durch andere vertreten werden, dann geschieht dieses aus dem Grunde, weil sich dadurch stärkere Affinitäten befriedigen; denn in der Chemie gilt das Recht des Stärkeren, die stärkeren Affinitäten werden sich stets geltend machen.

Um aber die schwächeren Affinitäten zu überwinden ist ein geringerer Kraftaufwand erforderlich als die Grösse der Kraft, welche sich durch Befriedigung der stärkeren Affinitäten entwickelt; es muss also bei eintretender Zersetzung eine Entwicklung von Kraft stattfinden.

Da aber die chemische Kraft, indem sie sich entwickelt, unter gewöhnlichen Umständen sich als eine Wärmeentwicklung zeigt, so folgt, dass jede chemische Zersetzung dieser Art von einer Wärmeentwicklung begleitet sein wird.

Fassen wir aber diesen Satz mit dem vorhergehenden zusammen, so erhalten wir folgenden allgemeinen Schluss:

Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet.

Es ist in der Chemie wie in der Mechanik nur dann erst eine Bewegung eines Systems von Körpern möglich, wenn die Summe sämtlicher statischen Momente mit Rücksicht auf die fragliche Bewegungsrichtung positiv ist.“

Soweit meine vor 20 Jahren gedruckte Abhandlung. Vergleichen wir hiermit den Satz des Hrn. Berthelot (*Bull. soc. chim.* 1873, 4):

„*Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.*“

oder *Ann. chim. phys.* 1869 (4) 18, 103:

„*Toute réaction chimique, capable de donner lieu à un dégagement notable de chaleur, se produit nécessairement et d'une manière directe, pourvu qu'elle satisfasse aux conditions suivantes, dont la première seule est fondamentale:*

1° *La réaction est comprise dans la catégorie de celles qui obtiennent leur limite dans un temps très-court, etc.*“

oder auch *Compt. rendus* 71, 303:

„*J'ai formulé en 1867 un principe général de thermochimie qui per-*

met de prévoir les réactions d'après le signe des quantités de chaleur mises en jeu, dans les conditions mêmes des expériences."

ferner *Ann. chim. phys.* (4) 18, 107:

„J'ai réuni un grand nombre de faits, les uns nouveaux les autres déjà connus, et j'ai rassemblé une multitude de chiffres, à l'appui du théorème général de thermo-chimie qui vient d'être formulé. Je les publierai, dès que j'aurai trouvé le loisir nécessaire pour exposer les résultats en détail."

Aber auch dieser Detail findet sich schon in meiner oben citirten Abhandlung geordnet und benutzt, um das Theorem von verschiedenen Seiten zu beleuchten.

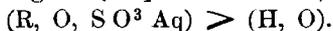
Im § 36 untersuchte ich das Verhältniss zwischen den Metallen und dem Wasser; beantwortete aus den damals bekannten thermochemischen Bestimmungen mit meinen eigenen verbunden die Frage, welche Metalle den Wasserdampf, und welche das flüssige Wasser zersetzen müssten, und zeigte, dass Theorie und Erfahrung mit einander übereinstimmen.

Im § 37 untersuchte ich das Verhältniss der Metalle zur Chlorwasserstoffsäure; zeigte wie die Erfahrung mit der Theorie in Uebereinstimmung ist. Denn wenn die Bedingung (Aequivalentformeln)



indem R das Aequivalent des Metalls bezeichnet, erfüllt ist, dann ist die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung möglich. Für das Blei tritt diese erst ein, wenn die Säure stärker concentrirt ist, ganz in Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Ich zeigte auch, dass ganz in Uebereinstimmung mit den Zahlenwerthen Chlor und flüssiges Wasser sich unter Sauerstoffentwicklung zersetzen, während Chlorwasserstoffgas und Sauerstoff sich in Chlor und Wasserdampf umsetzen müssten.

Im § 38 besprach ich die metallischen Niederschläge, welche das eine Metall in der Lösung des anderen hervorbringt. Im § 39 war das Verhältniss der Metalle zur Schwefelsäure Gegenstand der Untersuchung. Die Bedingung der Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung ist (Aequivalentformeln)



Die Zahlen führten zu dem unerwarteten Resultate, dass das Blei sich unter Entwicklung von Wasserstoff in Sulfat durch die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure umändern müsse. Diese Reaction war damals ganz unbekannt. Ich machte den Versuch, der die Theorie vollständig bestätigte; es zeigte sich, dass pulverförmiges Blei mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, Wasserstoff entwickelt, dass aber, wenn die Concentration der Säure durch Verflüssigung des Wassers steigt, sich die Reaction allmählig ändert, in-

dem erst Schwefelwasserstoff, dann Schwefel und zuletzt schweflige Säure als Produkt der Zersetzung auftreten. Diese Beobachtung scheint den Chemikern bis jetzt fast ganz unbekannt geblieben zu sein; sie war das Resultat der Berechnung.

Im § 40 besprach ich die Wirkung der concentrirten Säure im Vergleich mit derjenigen der verdünnten, und im § 41 das Verhalten der Metalle zur Salpetersäure.

Im § 42 prüfte ich die Theorie in ganz anderer Art, indem ich aus verschiedenen Processen, in welchen eine fragliche Verbindung theils gebildet, theils zersetzt wird, die Gränzen bestimmte, zwischen welchen die Wärmeentwicklung bei der Bildung einer bestimmten Verbindung liegen müsste, und gab dadurch ein Mittel an die Hand, um annähernd die Wärmeentwicklung für Prozesse zu bestimmen, die entweder unbekannt sind oder schwierig zu bestimmen sind.

In den folgenden Paragraphen behandelte ich die Reduction der Sulfate, die Bildung der Chlorsäure und der Salpetersäure, die directe Zersetzung u. s. w.

Es wird demnach wohl jedem unbefangenen Leser evident sein, dass ich schon vor 20 Jahren nicht allein die bekannten Hauptsätze der Thermochemie entwickelt habe, sondern sie auch mit sehr zahlreichen Beispielen und Anwendungen geprüft und ihren Werth constatirt habe.

Man wird wohl auch durch aufmerksames Durchlesen der besprochenen Abhandlungen finden, dass was Hr. Berthelot etwa 14 Jahre später über denselben Gegenstand geschrieben hat, durchaus nichts Wesentliches hinzufügt, während Er im Gegentheil, wegen Mangel an Kritik in Benützung der älteren Beobachtungen, eine grosse Anzahl Irrthümer in die Annalen hat einfließen lassen, wie ich es öfters in diesen Berichten besprochen habe.

Ich werde auch hier darauf aufmerksam machen, dass die Methode der partiellen Zersetzung, welche Hr. Berthelot in seiner Untersuchung über das gegenseitige Verhalten der Säuren und Basen in wässriger Lösung, die eine Fortsetzung meiner Arbeit „Ueber die Berthelot'sche Affinitätstheorie“ (Pogg. Ann. 138, 65) bildet, benützt, von mir erst entwickelt worden ist, l. c. p. 86; sie ist, wie ich gezeigt habe, eine einfache Anwendung der von mir vor 20 Jahren (Pogg. Ann. 88, 355 § 7) entwickelten Grundprincipien der Wärmeentwicklung, und in meiner Abhandlung über die Affinitätstheorie habe ich sie für zahlreiche Untersuchungen benutzt.

Wenn Hr. Berthelot, der sich in den letzten Jahren mit Eifer der Thermochemie zugewandt hat, über das Alter der Hauptsätze dieser Wissenschaft im Unklaren ist, kann es nicht befremden, wenn Andere, die sich nur sporadisch mit thermochemischen Untersuchun-

gen beschäftigen, sich dann und wann ungerechter Weise eine vermeintliche Priorität zuschreiben. Selbst im „*Dictionnaire de Chimie*“ p. A. Würtz“ findet man im Artikel „*Chaleur*“ z. B. p. 824 dieselben Irrthümer, indem man da theils Hrn. H. Deville als Urheber der Fundamentalgesetze nennt — *C'est l'idée qu'exprimait en 1860 H. Deville etc.* — d. h. 7 Jahre später als ich; theils Hr. Berthelot als denjenigen bezeichnet, der die Anwendungen der Theorien gezeigt hat — *Elle a servi à Favre et Silbermann, et surtout à Berthelot, à évaluer des quantités de chaleur qu'il serait impossible de déterminer autrement.*

Man wird sich vielleicht wundern, dass ich in den seit 1854, d. h. seit der Publication meiner vier citirten Abhandlungen, verflossenen Jahren nicht recht oft die von mir entwickelten Grundsätze der Thermochemie in besonderen Mittheilungen besprochen habe. Die Ursache ist aber ganz einfach die folgende. In den verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaft werden oft scheinbar sehr einfache Gesetze entdeckt; eine genaue Prüfung derselben durch die Erfahrung führt dann aber bald zu Anomalien, deren Ursachen theils in fehlerhaften Beobachtungen, theils in Unvollständigkeit der Gesetze zu suchen sind. So ist es mir in diesem Falle gegangen. Die einfachen Grundsätze der Thermochemie entsprachen in so zahlreichen Fällen den directen Beobachtungen, dass ich stets fest davon überzeugt gewesen bin, dass sie der Wahrheit sehr nahe liegen müssten. Ein fortgesetztes Studium der Phänomene zeigte aber viele Anomalien, und bald wurde es durch meine eigenen Untersuchungen deutlich, dass die älteren Untersuchungen theilweise zu ungenau waren, um eine wahre Stütze der Theorie sein zu können. Anstatt mich nun in werthlose Speculationen über die Ursache der Anomalien zu vertiefen, wählte ich den beschwerlicheren, aber bedeutend sichereren Weg, durch eine umfassende experimentale Arbeit ein ganz neues und zuverlässliches Material zu sammeln. Gegen 3000 thermochemische Versuche habe ich seit jener Zeit angestellt, und deren Resultate theilweise publicirt.

Wie nutzlos es ist, sich in Speculationen auf Grundlage ungenauer Beobachtungen einzulassen, zeigen die Abhandlungen des Hrn. Berthelot über die Ameisensäure und die Oxyde des Stickstoffs; man verliert seine Zeit und gelangt nur zu Irrthümern (siehe diese Berichte V. 508 u. 957).

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1873.