

nicht der wahre Aldehyd der Acrylsäure ist, oder: dass der einen von beiden Substanzen bestimmt jene von den normalen Fettsubstanzen abgeleitete Formel, wie sie Tollens zum Ausdrucke bringt, mangelt, oder endlich, dass überhaupt weder das Acrolein, noch die Acrylsäure, sei es den Aldehyden, sei es den Fettsäuren analog constituirt sind.“

Durch den blossen Geruch nämlich lässt sich nicht feststellen, ob bei trockener Destillation von acrylsaurem und ameisensaurem Kalke nicht am Ende doch ein, freilich vom Acrolein verschiedener, wirklicher, der Acrylsäure zugehöriger Aldehyd entsteht.

Wahrscheinlich ist diese Vermuthung nicht; aber der Versuch muss doch erst hier entscheiden.

So viel aber ist heute schon gewiss, dass die Tollens'schen Formeln zum mindesten für das Acrolein oder für die Acrylsäure, am vorsichtigsten aber für beide, zum Gebrauche nicht empfohlen werden können, da sie „thatsächlich Falsches ausdrücken“.

Wenn demnach Tollens<sup>1)</sup> den Ausspruch thut: „somit sind (nach Entdeckung der Methylgruppe im Cyanallyl durch Kekulé) die letzten Zweifel in Hinsicht der Allylfrage beseitigt“, so glaube ich der entgegengesetzten Anschauung Ausdruck verleihen zu müssen, wenn ich gestützt auf die vorliegenden Versuche meine Meinung dahin ausspreche, dass die Frage der Lagerungsformel des Allylalkohols, des Acroleins und der Acrylsäure noch lange nicht spruchreif ist, und dass es vor Allem noch an den nöthigen Studien über diese Körper fehlt.

Brünn, Juli 1873.

#### 411. Julius Thomsen: Einige Affinitätstafeln.

(Eingegangen am 20. December.)

In den folgenden Tafeln habe ich die wichtigsten der von mir erreichten Resultate bezüglich der gegenseitigen Affinität der Metalloide systematisch geordnet zusammengestellt. Einige neue Resultate habe ich hinzugefügt und einige ältere berichtigt. In ähnlicher Art habe ich schon früher meine Resultate bezüglich der Neutralisation (diese Ber. IV, 586) und der latenten Wärme (diese Ber. VI, 710) zusammengestellt. Man wird sich erinnern, dass die Reaction durch die Formel

$$Q = (A, B, C \dots)$$

ausgedrückt wird, indem A, B und C die bei der Reaction wirkenden

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, Heft 8, S. 519.

getrennten Körper bezeichnen. Die entstehenden Verbindungen sind gewöhnlich ohne nähere Erläuterung aus dieser Formel erkennbar.

	Reaction.	Wärme- tönung.	Anmerkungen.
<b>1. Wasserstoff.</b>			
Wasser.	(H <sup>2</sup> , O) . . . . .	68360 <sup>c</sup>	Régnault. Bunsen.
	Mol. Verdampfungswärme bei 100 <sup>o</sup> . . . . .	9660	
	Mol. Schmelzwärme . . .	1440	
Hydroxyl.	(H <sup>2</sup> , O <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	45290	
	(H <sup>2</sup> O, O) . . . . .	— 23070	
	(H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> Aq, O) . . . . .	91430	
<b>2. Chlor.</b>			
Unterchlorige Säure.	(Cl <sup>2</sup> , O) . . . . .	— 18040 <sup>c</sup>	Gasförmige Säure. Absorption des Gases durch Wasser.
	(Cl <sup>2</sup> O, Aq) . . . . .	+ 9440	
	(Cl <sup>2</sup> , O, Aq) . . . . .	— 8600	
	(Cl, O, H, Aq) . . . . .	+ 29880	
Chlorsäure.	(Cl O H Aq, K O H Aq) . .	+ 9980	
	(Cl <sup>2</sup> , O <sup>5</sup> , Aq) . . . . .	— 20480	
	(Cl, O <sup>3</sup> , H, Aq) . . . . .	+ 23940	
	(Cl O <sup>3</sup> H Aq, K O H Aq) . .	+ 13760	
	(Cl O <sup>3</sup> K, Aq) . . . . .	— 10040	
	(K Cl, O <sup>3</sup> ) . . . . .	— 9760	
Chlorwasser- stoff.	(H Cl Aq, O <sup>3</sup> ) . . . . .	— 15380	Gasförmige Säure Absorption derselben.
	(K Cl Aq, O <sup>3</sup> ) . . . . .	— 15370	
	(Cl, H) . . . . .	+ 22000	
	(Cl H, Aq) . . . . .	17320	
	(Cl, H, Aq) . . . . .	39320	
(Cl H Aq, K O H Aq) . . .	13750		
<b>3. Brom.</b>			
Bromsäure.	(Br <sup>2</sup> , O <sup>5</sup> , Aq) . . . . .	— 43520 <sup>c</sup>	
	(Br, O <sup>3</sup> , H, Aq) . . . . .	+ 12420	
	(Br O <sup>3</sup> H Aq, K O H Aq) . .	13750	
Bromwasser- stoff.	(Br <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	1080	Lösungswärme d. Broms.
	(Br H Aq, O <sup>3</sup> ) . . . . .	— 15960	
	(Br, H) . . . . .	+ 8440	Gasförmige Säure.
	(Br H, Aq) . . . . .	19940	
	(Br, H, Aq) . . . . .	23380	
	(Br H Aq, K O H Aq) . . .	13750	
<b>4. Jod.</b>			
Jodsäure.	(J <sup>2</sup> , O <sup>5</sup> ) . . . . .	44960 <sup>c</sup>	Anhydrid. Ditte.
	(J <sup>2</sup> O <sup>5</sup> , Aq) . . . . .	— 1900	
	(J <sup>2</sup> , O <sup>5</sup> , Aq) . . . . .	43060	Kryst. Hydrat.
	(J, O <sup>3</sup> , H) . . . . .	57880	
	(J O <sup>3</sup> H, Aq) . . . . .	— 2170	
	(J, O <sup>3</sup> , H, Aq) . . . . .	55710	
	(J H Aq, O <sup>3</sup> ) . . . . .	42540	
	(J O <sup>3</sup> H Aq, K O H Aq) . .	13810	

	Reaction.	Wärme- tönung.	Anmerkungen.
Ueberjod- säure.	(J, O <sup>6</sup> , H <sup>5</sup> ) . . . . .	185780 <sup>c</sup>	Kryst. Hydrat.
	(J O <sup>6</sup> H <sup>5</sup> , Aq) . . . . .	— 1380	
	(J, O <sup>6</sup> , H <sup>5</sup> , Aq) . . . . .	184400	
	(J, O <sup>4</sup> , H, Aq) . . . . .	47680	
	(J H Aq, O <sup>4</sup> ) . . . . .	34510	
	(J <sup>2</sup> , O <sup>7</sup> , Aq) . . . . .	27000	
	(J O <sup>6</sup> H <sup>5</sup> Aq, KOH Aq) . . . . .	5150	
	(J O <sup>6</sup> H <sup>5</sup> Aq, 2 KOH Aq) . . . . .	26590	} vide Berichte VI, 2.
Jodwasser- stoff.	(H, J) . . . . .	— 6040	
	(H J, Aq) . . . . .	19210	
	(H, J, Aq) . . . . .	13170	
	(H J Aq, KOH Aq) . . . . .	13680	
5. Schwefel.			
Schweflige Säure.	(S O <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	7700 <sup>c</sup>	Gasförmige Säure. Condensirte Säure. Favre u. Silbermann.
	(S O <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	1500	
	(S, O <sup>2</sup> ) . . . . .	71070	
	(S, O <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	78770	
	(S O <sup>2</sup> Aq, 2 NaOH Aq) . . . . .	28970	
	(S O <sup>2</sup> , O) . . . . .	32160	SO <sup>3</sup> wird flüssiges An- hydrid.
Schwefel- säure.	(S O <sup>2</sup> , O, Aq) . . . . .	71330	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> wird flüssiges Hydrat.
	(S O <sup>2</sup> Aq, O) . . . . .	63630	
	(S O <sup>2</sup> , O <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> ) . . . . .	121840	
	(S O <sup>3</sup> , H <sup>2</sup> O) . . . . .	21320	
	(S O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	17850	
	(S O <sup>3</sup> , Aq) . . . . .	39170	
	(S, O <sup>3</sup> ) . . . . .	103230	
	(S, O <sup>4</sup> , H <sup>2</sup> ) . . . . .	192910	} Unter d. Voraussetzung, dass (S, O <sup>2</sup> ) = 71070 <sup>c</sup> .
	(S, O <sup>4</sup> , H <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	210760	
	(S O <sup>2</sup> Aq, 2 NaOH Aq) . . . . .	31380	
Unterschwefel- säure.	(2 S O <sup>2</sup> , O, Aq) . . . . .	68950	Wenn S <sup>2</sup> O <sup>5</sup> Aq sich bildet.
	(2 S O <sup>2</sup> Aq, O) . . . . .	53550	
	(S O <sup>3</sup> Aq, S O <sup>2</sup> Aq) . . . . .	— 10080	
	(S <sup>2</sup> , O <sup>5</sup> , Aq) . . . . .	211090	
	(S <sup>2</sup> , O <sup>6</sup> , H <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	279450	} Wenn (S, O <sup>2</sup> ) = 71070 <sup>c</sup> .
	(S <sup>2</sup> O <sup>5</sup> Aq, 2 NaOH Aq) . . . . .	27070	
Unterschwefel- lige Säure.	(S O <sup>2</sup> , S, Aq) . . . . .	— 1570	} Wenn (S, O <sup>2</sup> ) = 71070 <sup>c</sup> .
	(S O <sup>2</sup> Aq, S) . . . . .	— 9270	
	(S <sup>2</sup> O <sup>2</sup> Aq, O <sup>4</sup> ) . . . . .	215300	
	(S <sup>2</sup> , O <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	69500	
	(S <sup>2</sup> , O <sup>3</sup> , H <sup>2</sup> Aq) . . . . .	137860	
Tetrathion- säure.	(2 S O <sup>2</sup> , O, S <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	62820	} Wenn (S, O <sup>2</sup> ) = 71070 <sup>c</sup> .
	(2 S O <sup>2</sup> Aq, O, S <sup>2</sup> ) . . . . .	47420	
	(S <sup>4</sup> , O <sup>5</sup> , Aq) . . . . .	204960	
	(S <sup>4</sup> , O <sup>6</sup> , H <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	273320	
Schwefel- wasserstoff.	(S, H <sup>2</sup> ) . . . . .	4510	} vide Pogg. Ann. 140, 522.
	(S H <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	4750	
	(S, H <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	9260	
	(S H <sup>2</sup> Aq, NaOH Aq) . . . . .	7740	

	Reaction.	Wärmetönung.	Anmerkungen.
<b>6. Selen.</b>			
Selenige Säure.	(Se, O <sup>2</sup> ) . . . . .	57710 <sup>c</sup>	Kryst. Anhydrid.
	(Se O <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	— 920	
	(Se, O <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	56790	
	(Se O <sup>2</sup> Aq, 2 Na O H Aq) . . . . .	27020	
Selensäure.	(Se, O <sup>3</sup> , Aq) . . . . .	77240	
	(Se O <sup>2</sup> , O, Aq) . . . . .	19530	
	(Se O <sup>2</sup> Aq, O) . . . . .	20450	
	(Se O <sup>3</sup> Aq, 2 Na O H Aq) . . . . .	30390	
<b>7. Tellur.</b>			
Tellurige Säure.	(Te, O <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> O) . . . . .	81190 <sup>c</sup>	
Tellursäure.	(Te O <sup>2</sup> Aq, O) . . . . .	25850	
	(Te, O <sup>3</sup> , Aq) . . . . .	107040	
<b>8. Stickstoff.</b>			
Ammoniak.	(N, H <sup>3</sup> ) . . . . .	26710 <sup>c</sup>	Ammoniakgas.
	(N H <sup>3</sup> , Aq) . . . . .	8440	
	(N, H <sup>3</sup> , Aq) . . . . .	35150	
	(N H <sup>3</sup> Aq, H Cl Aq) . . . . .	12270	
	(N H <sup>3</sup> Aq, H <sup>2</sup> S Aq) . . . . .	6190	
	(N, H <sup>4</sup> , Cl, Aq) . . . . .	86740	
	(N, H <sup>4</sup> , Br, Aq) . . . . .	75800	
	(N, H <sup>4</sup> , J, Aq) . . . . .	60580	
	(N, H <sup>5</sup> , S, Aq) . . . . .	50600	
	(N, H <sup>4</sup> , Cl) . . . . .	90620	
	(N, H <sup>4</sup> , Br) . . . . .	80180	
	(N, H <sup>4</sup> , J) . . . . .	64130	
	(N H <sup>3</sup> , H Cl) . . . . .	41910	
(N H <sup>3</sup> , H Br) . . . . .	45030		
(N H <sup>3</sup> , H J) . . . . .	43460		
Stickstoffoxydul.	(N <sup>2</sup> , O) . . . . .	— 18320	Kryst. Salze aus den gasförmigen Bestandtheilen gebildet.
Untersalpetersäure.	(N O, O) . . . . .	+ 19570	Gasförmiges Produkt.
	(N O <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	7750	
Salpetersäure.	(2 N O <sup>2</sup> Aq, O) . . . . .	18300	
	(N <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , O <sup>3</sup> , Aq) . . . . .	72940	
	(N O <sup>2</sup> , O, H, Aq) . . . . .	51080	
<b>9. Kohlenstoff.</b>			
Kohlenoxyd und Kohlensäure.	(C O, O) . . . . .	66810 <sup>c</sup>	Favre u. Silbermann für Holzkohle. Wenn (C, O <sup>2</sup> ) = 96960 <sup>c</sup> .
	(C O <sup>2</sup> , Aq) . . . . .	5880	
	(C O, O, Aq) . . . . .	72690	
	(C, O <sup>2</sup> ) . . . . .	96960	
	(C, O) . . . . .	30150	

	Reaction.	Wärmetönung.	Anmerkungen.
Sumpfgas, Aethylen und Acetylen.	(CH <sup>4</sup> , O <sup>4</sup> ) . . . . .	4. 52480°	} Wenn (C, O <sup>2</sup> ) = 96960°.
	(C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> , O <sup>6</sup> ) . . . . .	6. 55800	
	(C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> , O <sup>5</sup> ) . . . . .	5. 62110	
	(C, H <sup>4</sup> ) . . . . .	23760	
	(C <sup>2</sup> , H <sup>4</sup> ) . . . . .	— 4160	
	(C <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> ) . . . . .	— 48270	

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1873.

412. L. Pfaundler: Bemerkungen zu der Abhandlung von J. Thomsen: „Ueber den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung.“

(Eingegangen am 20. December.)

J. Thomsen hat kürzlich in diesen Berichten <sup>1)</sup> eine Gleichung abgeleitet, welche dazu dienen kann, die Wärmeentwicklung (Wärmetönung) beim Mischen zweier Flüssigkeiten bei der Temperatur T zu berechnen aus der bekannten Wärmeentwicklung bei der Temperatur t und den spec. Wärmen der Flüssigkeiten und ihres Gemisches zwischen diesen Temperaturen.

Diese Gleichung lautet:

$$R_T - R_t = (T - t) (q_a + q_b - q_c),$$

worin die Buchstaben folgende Bedeutung haben:

$R_T$  = Verbindungswärme bei T<sup>0</sup>,

$R_t$  = Verbindungswärme bei t<sup>0</sup>,

$q_a, q_b$  = Produkte aus den Flüssigkeitsgewichten und ihren specifischen Wärmen,

$q_c$  = Produkt aus dem Gewicht des Gemisches und seiner specifischen Wärme.

Ich erlaube mir nun, darauf hinzuweisen, dass ich vor drei Jahren ganz dieselbe Beziehung auf demselben Wege abgeleitet habe. Diese Publication findet sich in meiner Abhandlung: „Ueber die Dissociation der flüssigen Schwefelsäure und eine allgemeine Methode zur Ermittlung des Grades der Dissociation einer flüssigen Verbindung“ <sup>2)</sup>. Es heisst daselbst:

Die Grösse w (d. i. obiges  $R_t$ ) kann durch einen directen Mischversuch bei der Temperatur t bestimmt werden. Hingegen hat die genaue Bestimmung von w' (d. i. obiges  $R_T$ ) durch einen Misch-

<sup>1)</sup> VI, S. 1335.

<sup>2)</sup> Zeitschrift Chemie 1870, 67.