

solsulfosäure gebildet. Dasselbe Verhalten wurde bei der Orthobrommetasulfotoluols., der Metabromparamidoorthosulfotoluols. und der Metabromparakresolorthosulfos. beobachtet. Diese Reaction, welche einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig zu sein scheint, wird jetzt zur Darstellung der Kresolsulfos. von bestimmter Constitution benutzt.

Ueber Nitrodiazverbindungen. Viele, vielleicht alle Amidosulfosäuren zeigen ein interessantes Verhalten gegen rauchende Salpetersäure. Sie lösen sich in der stark abgekühlten Säure ohne Gasentwicklung, und aus der Lösung setzen sich bei freiwilligem Verdunsten oder auch auf Zusatz von Wasser Nitrodiazverbindungen ab. Ihr Verhalten ist das der Diazverbindungen: sie verpuffen beim Erhitzen und zersetzen sich beim Erwärmen mit Wasser oder Weingeist unter Stickgasentwicklung. Dargestellt und untersucht sind schon die Nitrodiazverbindungen der Orthoamidoparasulfotoluols., der Paramidoorthosulfotoluols., der Paramidometasulfotoluols. und der Metabromparamidoorthosulfotoluols.

Greifswald, 30. März 1874.

135. Julius Thomsen: Ueber die Multiplen in den chemischen Wärmetönungen.

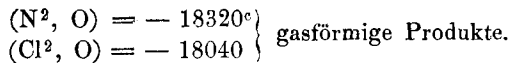
(Eingegangen am 1. April.)

Mehrmals habe ich das Phänomen besprochen, dass die Wärmetönungen bei vielen chemischen Reactionen sich als Multiplen gemeinschaftlicher Constanten herausstellen (cfr. Berichte V, 170, VI, 239); ich werde jetzt dieses Phänomen in so ausgedehnter Art darlegen, wie es das vorhandene Material gestattet. Die meisten Zahlen sind die Resultate meiner eigenen Untersuchungen; wo Resultate anderer Forscher benutzt werden, werde ich es besonders andeuten.

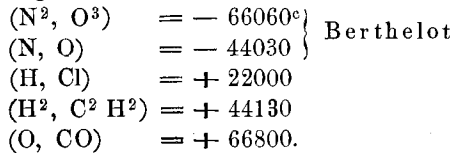
Zum Verständniss der Formeln will ich nur daran erinnern, dass sowohl die Componenten, als die Produkte in dem Aggregatzustande angenommen werden, welcher ihr normaler bei der gewöhnlichen Temperatur ist, wenn nicht ausdrücklich Anderes angegeben wird, und dass die Produkte der Reaction aus den Formeln sich selbst herausstellen. Nur wo ein Zweifel über die Natur des Produktes entstehen kann, wird dasselbe speciell besprochen. Ich werde die verwandten Phänomene in Gruppen zusammenstellen.

A. Gasförmige Moleküle aus gasförmigen Bestandtheilen gebildet.

1) Stickstoffoxydul und unterchlorige Säure entsprechen beide derselben Formel und bilden sich beide unter Wärmeabsorption, deren Grösse die folgende ist:

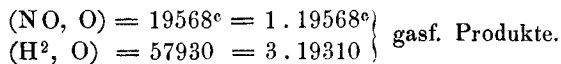


2) Die folgende Tafel enthält eine Zusammenstellung der Bildungswärme des Chlorwasserstoffs, des Stickoxyds und der salpetrigen Säure aus ihren Elementen, diejenige der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und des Aethylens aus Acetylen; alle Produkte sind gasförmig:



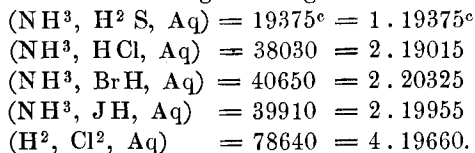
Es stellen sich diese Grössen als Multiplen von etwa 22000° heraus.

3) Die Bildung von Untersalpetersäure und von Wasserdampf durch Oxydation von Stickoxyd und Wasserstoff giebt folgende Werthe:

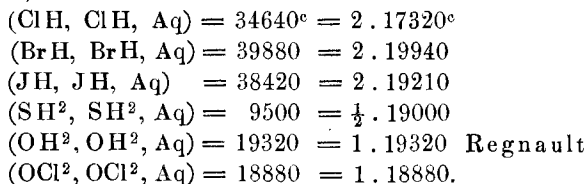


B. Gasförmige Moleküle reagiren auf einander, indem sie sich in Wasser lösen.

4) Die einfachste Form dieser Reaction ist diejenige, dass zwei Moleküle gasförmiger Körper sich mit einander verbinden, indem die Verbindung in Wasser gelöst wird. Es gehört hierher die Reaction der Wasserstoffsäuren auf Ammoniak und des Chlors auf Wasserstoff. Die Wärmetönungen betragen:



Sind die beiden Moleküle gleich, so findet keine Reaction statt, und die Wärmetönung wird demnach nur die, welche der Lösung des Gases in Wasser entspricht; aber auch in diesem Falle treten Analogien hervor, z. B.:



Die nächstletzte Grösse ist die latente Wärme des Wasserdampfes.

5) Eine andere Gruppe enthält Oxydationsphänomene gasförmiger Körper unter Mitwirkung von Wasser, z. B.:

$$\begin{aligned}
 (\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) &= 71330^\circ = 4.17833^\circ \\
 (\text{CO}, \text{O}, \text{Aq}) &= 72690 = 4.18172 \\
 (\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}^3, \text{Aq}) &= 72940 = 4.18235 \\
 (\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}^2, \text{Aq}) &= 54640 = 3.18218 \\
 (\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}, \text{Aq}) &= 36340 = 2.18170.
 \end{aligned}$$

Aus gasförmiger schwefliger Säure, Kohlenoxyd oder Stickoxyd bildet sich durch Oxydation eine wässrige Lösung von Schwefelsäure, Kohlensäure, Salpetersäure und salpetriger Säure.

6) Die Wärmetönungen bei der Absorption der gasförmigen Oxyde des Schwefels und des Stickstoffs durch Wasser zeigen ebenfalls Uebereinstimmungen:

$$\begin{aligned}
 (\text{S}^2 \text{O}^4, \text{Aq}) &= 15400^\circ \\
 (\text{N}^2 \text{O}^4, \text{Aq}) &= 15500 \\
 (\text{N}^2 \text{O}^3, \text{Aq}) &= 14260 \\
 (\text{N}^2 \text{O}^5, \text{Aq}) &= 2.14900 \} \text{ Berthelot.} \\
 \text{Da feruer } (\text{N}^2 \text{O}^6 \text{H}^2, \text{Aq}) &= 15000, \\
 \text{so wird } (\text{N}^2 \text{O}^5, \text{H}^2 \text{O}) &= 14800.
 \end{aligned}$$

Die nächstletzte Grösse ist die Wärmeentwicklung beim Mischen des Salpetersäurehydrats mit Wasser (Berichte VI, 701) und die letzte diejenige, welche die Condensation von gasförmigem Salpetersäureanhydrid durch 1 Mol. Wasser begleitet.

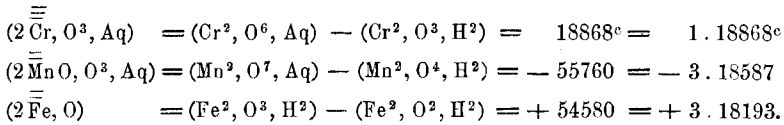
C. Oxydation wässriger Lösungen.

7) Wird eine wässrige Lösung von salpetriger Säure durch freien Sauerstoff oxydirt, dann ist die Wärmetönung die Differenz zwischen der die Bildung wässriger Lösungen der Salpetersäure und der salpetrigen Säure aus ihren Elementen begleitenden Wärmetönungen. Es ist nun für diesen und analoge Prozesse:

$$\begin{aligned}
 (\text{N}^2 \text{O}^3 \text{Aq}, \text{O}^2) &= (\text{N}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) - (\text{N}^2, \text{O}^3, \text{Aq}) = 36400^\circ = 2.18200^\circ \\
 (\text{N}^2 \text{O}^4 \text{Aq}, \text{O}) &= (\text{N}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) - (\text{N}^2, \text{O}^4, \text{Aq}) = 18300 = 1.18300 \\
 (\text{Cl}^2 \text{H}^2 \text{Aq}, \text{O}^2) &= (\text{Cl}^2, \text{O}^2, \text{H}^2 \text{Aq}) - (\text{Cl}^2, \text{H}^2, \text{Aq}) = -18860 = -1.18860 \\
 (\text{S}^2 \text{O}^5 \text{Aq}, \text{O}) &= (\text{S}^2, \text{O}^6, \text{Aq}) - (\text{S}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) = 73710 = 4.18427 \\
 (\text{P} \text{O}^3 \text{H}^3 \text{Aq}, \text{O}) &= (\text{P}, \text{O}^4 \text{H}^3 \text{Aq}) - (\text{P}, \text{O}^3, \text{H}^3 \text{Aq}) = 73700 = 4.18425.
 \end{aligned}$$

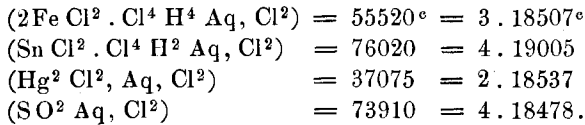
Die Wärmetönungen bei der Bildung von wässrigen Lösungen der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, der unterchlorigen Säure und der Chlorwasserstoffsäure, der Schwefelsäure und der Dithionsäure, der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure, wenn diese Körper aus ihren Elementen gebildet werden, zeigen Differenzen, die Multiplen von etwa 18400° sind.

An diese Reactionen schliessen sich gewissermassen die Oxydationen einiger festen Oxyde, wie Chromoxydhydrat zu Chromsäure, Manganhyperoxyd zu Uebermangansäure und Eisenoxydulhydrat zu Eisenoxydhydrat; es ist nämlich:

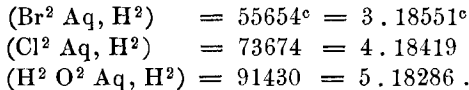


D. Chlor oder Wasserstoff reagiren auf wässrige Lösungen.

8) Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass die Wärmetönungen bei der Reaction von Chlor auf chlorwasserstoffhaltige Lösungen von Eisenchlorür und von Zinnchlorür, wie auch auf wässrige schweflige Säure, oder auf Quecksilberchlorür und Wasser Multiplen einer gemeinschaftlichen Constanten sind. In der That ist:



9) Ebenso erfolgen bei der Reaction von Wasserstoff auf wässrige Lösungen von Chlor, Brom oder Hydroxyl Wärmetönungen, die Multiplen derselben Constanten sind, nämlich:



Es treten demnach auch in diesen analogen Reactionen die Phänomene der Multiplen hervor.

E. Substitutionsphänomene.

Moleküle, deren allgemeine Formel dieselbe ist, wie z. B. $\text{N}^2 \text{O}^5$ und $\text{J}^2 \text{O}^5$, $\text{NO}^3 \text{H}$ und $\text{JO}^3 \text{H}$, $\text{H}^2 \text{S}$ und $\text{H}^2 \text{O}$, CS^2 und CO^2 , können durch Substitution aus einander entstehen oder entstanden gedacht werden. Die Wärmetönung, welche einer solchen Substitution entsprechen würde, ist gleich der Differenz zwischen der Bildungswärme solcher zweier Moleküle. Denkt man sich z. B. in dem krystallisirten Salpetersäureanhydrid $\text{N}^2 \text{O}^5$ die 2 Atome Stickstoff durch 2 Atome Jod substituirt, dann würde eine solche Substitution von einer Wärmetönung begleitet werden, die der Differenz zwischen der Bildungswärme des Jodsäureanhydrids und derjenigen des Salpetersäureanhydrids gleich ist, d. h. $(\text{J}^2, \text{O}^5) - (\text{N}^2, \text{O}^5)$. Wir wollen nun verschiedene Fälle derartiger Reactionen untersuchen, und es wird sich zeigen, dass die Differenzen Multiplen constanter Grössen werden.

10) Jod und Stickstoff. Ich werde hier 3 Phänomene betrachten, nämlich die supponirte Substitution des Stickstoffs der Salpetersäure durch Jod

- a) im krystallisirten Anhydrid,
- b) im Hydrat,
- c) in der wässerigen Lösung.

Es ist nun, wenn nach meinen Untersuchungen $(H^2, O) = 68360^\circ$ und $(NO^3 H, Aq) = 7500^\circ$ gesetzt wird:

	Berthelot.	Thomsen.
für das kryst.		
Anhydrid . . .	$(N^2, O^5) = -32120^\circ$	$(J^2, O^5) = 44960^\circ$
für das Hydrat .	$(N, O^3, H) = +18980$	$(J, O^3, H) = 57880$
für die wässerige		
Lösung	$(N^2, O^5, Aq) = -15400$	$(J^2, O^5, Aq) = 43060,$

und es resultirt daraus:

kryst. Anhydrid .	$(J^2, O^5) - (N^2, O^5)$	$= 77080^\circ = 4.19270^\circ$
Hydrat	$(J, O^3, H) - (N, O^3, H)$	$= 38900 = 2.19450$
wässerige Lösung	$(J^2, O^5, Aq) - (N^2, O^5, Aq)$	$= 58460 = 3.19487.$

Für jedes Atom Stickstoff, welches durch Jod entweder im Anhydrid oder im Hydrat ersetzt wird, beträgt die Wärmetönung 2.19300° . Werden aber in der wässerigen Lösung der Salpetersäure 2 Atome Stickstoff durch Jod ersetzt, so beträgt die Wärmetönung das Dreifache der Constanten. Der Unterschied rührt daher, dass die Wärmetönung beim Lösen des Hydrats der Salpetersäure grösser ist, als diejenige der Jodsäure, nämlich nach meinen Untersuchungen:

$(J^2 O^6 H^2, Aq) = -4340^\circ$ und $(N^2 O^6 H^2, Aq) = +15000^\circ$,
woraus dann:

$$(J^2 O^6 H^2, Aq) - (N^2 O^6 H^2, Aq) = -19340^\circ,$$

d. h. gleich der Constanten selbst.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die Bildungswärmen der Hydrate an und für sich schon die Constante enthalten, denn:

$$(J, O^3, H) = 57880^\circ = 3.19293^\circ$$

$$(N, O^3, H) = 18980 = 1.18980.$$

Da ferner die Neutralisationswärme der Salpetersäure und der Jodsäure gleich gross ist, so wird auch die Substitution von 2 Atomen Stickstoff durch 2 Atome Jod in der wässrigen Lösung eines salpetersauren Salzes, z. B. des Kaliumnitrats, wodurch dieses in Kaliumjodat übergeführt wird, von einer Wärmeentwicklung begleitet sein, die das Dreifache der Constanten ist; in der That ist:

$$(J^2, O^6, K^2, Aq) - (N^2, O^6, K^2, Aq) = 58540^\circ = 3.19513^\circ.$$

11) Schwefel und Stickstoff. Vergleichen wir die Bildungswärme der schwefligen Säure mit derjenigen der Untersalpetersäure, sowohl für die Körper im gasförmigen, als auch im condensirten Zustande und in der wässrigen Lösung, so erhalten wir ganz ähnliche Resultate. Es ist nämlich:

gasförmiges Pro-

dukt (S, O²) = 71070° F. (N, O²) = - 24630° B.

Condensations-

wärme 1. SO² = 6200 Th. 1. NO² = + 4330 B.

Absorptions-

wärme. . . . (SO², Aq) = 7700 Th. (NO², Aq) = 7750 Th.

flüssiges Produkt (S, O²) = 77270 (N, O²) = - 20300

wässrige Lösung (S, O², Aq) = 78770 (N, O², Aq) = - 16880 .

Es bezeichnet F: Favre, B: Berthelot und Th: Thomsen. Bezüglich des Werthes (N, O²) und der übrigen in dieser Abhandlung besprochenen Werthe der Stickstoffoxyde siehe meine vorhergehende Abhandlung in diesem Jahrg. der Berichte. Man erhält dann:

die gasförmigen Säuren (S, O²) — (N, O²) = 95700 = 5 . 19140°

- condensirten - (S, O²) — (N, O²) = 97570 = 5 . 19514

- wässrigen Lösungen (S, O², Aq) — (N, O², Aq) = 95650 = 5 . 19130.

Eine Substitution von Schwefel an die Stelle des Stickstoffs in der Untersalpetersäure, Atom für Atom, zeigt demnach eine Wärmetönung, die das 5fache der Constanten ist, man mag die gasförmigen, die condensirten oder die in Wasser gelösten Körper vergleichen.

12) Sauerstoff und Wasserstoff. Die Wärmetönung bei der Substitution des Wasserstoffs durch Sauerstoff lässt sich sowohl aus den Stickstoffverbindungen, als aus den Kohlenstoffverbindungen ableiten. Wird in der gasförmigen salpetrigen Säure N²O³ oder in einer wässrigen Lösung derselben der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht Ammoniak N²H⁶ oder eine wässrige Lösung desselben. Werden ferner in einer wässrigen Lösung von Salpetersäure zwei Atome Sauerstoff durch vier Atome Wasserstoff ersetzt, dann entsteht eine Lösung von Ammoniumhydrat; denn NO².OHAq giebt NH⁴.OHAq. Diesen Substitutionen entsprechen folgende Wärmetönungen:

Gase (N², H⁶) — (N², O³) = 119480° = 6. 19913°

wässrige Lösun- } (N², H⁶, Aq) — (N², O³, Aq) = 122100 = 6. 20350

gen } (N, H³, O, Aq) — (N, O³, H, Aq) = 77030 = 4. 19258,

d. h. wird in den Stickstoffverbindungen der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, dann ist die Wärmetönung für jedes verdrängte Sauerstoffatom das 2fache der Constanten.

In den Kohlenstoffverbindungen ist es aber anders; denn während der Stickstoff zum Wasserstoff grössere Affinität hat, als zum Sauerstoff, ist das Umgekehrte der Fall mit dem Kohlenstoff. Vergleichen wir die Bildungswärme der Kohlensäure und des Sumpfgases, oder der Kohlensäure und des Essigsäuredampfes, dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} (C, O^2) - (C, H^4) &= 73200^\circ = 4.18300^\circ \\ (C^2, O^4) - (C^2, H^4, O^2) &= 79690 = 4.19926, \end{aligned}$$

d. h. durch Substitution von Wasserstoff durch Sauerstoff in diesen Kohlenstoffverbindungen wird die Wärmetönung für jedes eintretende Sauerstoffatom das 2fache der Constanten.

Auch darf es nicht mit Stillschweigen übergangen werden, dass, während die Substitution von O durch H² einer Wärmetönung von $\pm 2.19650^\circ$

als Mittel entspricht, die Bildungswärme des Wasserdampfes selbst ist:

$$\text{Dampf } (H^2, O) = 3.19310^\circ,$$

und sie ist demnach das 3fache derselben Constanten.

13) Chlor und Wasserstoff. Die unterchlorige Säure und das Wasser entsprechen derselben Formel, und wir können den letzten Körper als durch Substitution aus dem ersteren entstanden denken, d. h. H²O aus Cl²O und HOHAq aus HOClAq. Nach meinen Bestimmungen (diese Berichte VI, S. 1534) ist nun:

gasförmige

$$\text{Produkte} \dots (H^2, O) - (Cl^2, O) = 75970^\circ = 4.18993^\circ$$

wässrige Lö-

$$\text{ösungen} \dots (H, O, H, Aq) - (H, O, Cl, Aq) = 38480 = 2.19240.$$

Die Substitution von Chlor durch Wasserstoff zeigt demnach sowohl für den gasförmigen, als den gelösten Zustand der Verbindungen eine Wärmetönung für jedes Atom Wasserstoff, die das 2fache der Constanten beträgt. Erinnern wir gleichzeitig, dass die Bildung der wässrigen Chlorwasserstoffsäure von einer Wärmetönung begleitet ist, die

$$(Cl, H, Aq) = 39320 = 2.19660^\circ$$

beträgt, d. h. das 2fache der Constanten, oder derselbe Werth, welcher aus der Substitution resultirt.

14) Stickstoff und Wasserstoff. Ich werde hier die Substitution von Stickstoff durch Wasserstoff in den Stickstoffoxyden besprechen. Wird in dem geschmolzenen Salpetersäureanhydrid N²O⁵ jedes Stickstoffatom durch 5 Atomen Wasserstoff ersetzt, so entstehen 5 Mol. Wasser; da nun

$$\text{für flüssige Produkte} \begin{cases} (N^2, O^5) = -40360^\circ \text{ Berthelot,} \\ (H^2, O) = +68360 \text{ Thomsen,} \end{cases}$$

so entspricht der Substitution von 10 Atomen Wasserstoff anstatt 2 Atomen Stickstoff:

$$(H^{10}, O^5) - (N^2, O^5) = 20.19108^\circ.$$

Wird im flüssigen Salpetersäureanhydrid nur 1 Atom Stickstoff durch 5 Atome Wasserstoff ersetzt, so entsteht NO³H+2H²O. Es ist:

$$\begin{aligned}(\text{N}, \text{O}^3, \text{H}) &= 18980^\circ \text{ Berthelot} \\ (\text{NO}^3\text{H}, 2\text{H}^2\text{O}) &= 4840 \text{ Thomsen,}\end{aligned}$$

und es resultirt demnach für die Substitution von 5 Atomen Wasserstoff anstatt 1 Atom Stickstoff in dem flüssigen Anhydrid:

$$(\text{N}, \text{O}^5, \text{H}^5) - (\text{N}^2, \text{O}^5) = 10.20090^\circ.$$

Wird in dem Salpetersäurehydrate die Hälfte des Stickstoffs durch Wasserstoff ersetzt, dann resultirt $\text{NO}^3\text{H} + 3\text{H}^2\text{O}$, und es wird die Wärmetönung:

$$(\text{N}, \text{O}^6, \text{H}^7) - (\text{N}^2, \text{O}^6, \text{H}^2) = 10.19183^\circ.$$

Vergleichen wir ferner die Bildungswärme der gasförmigen salpetrigen Säure mit derjenigen des Wasserdampfes:

$$\begin{array}{l} \text{gasförmige } \left\{ \begin{array}{l} (\text{N}^2, \text{O}^3) = - 66060^\circ \text{ Berthelot} \\ \text{Produkte } \left\{ \begin{array}{l} (\text{H}^2, \text{O}) = 57930 \text{ Thomsen.} \end{array} \right. \end{array} \right.\end{array}$$

Durch Substitution von 6 Atomen Wasserstoff an Stelle der 2 Stickstoffatome der salpetrigen Säure resultirt:

$$(\text{H}^6, \text{O}^3) - (\text{N}^2, \text{O}^3) = 12.19986^\circ.$$

Werden endlich im Stickstoffoxydul die 2 Atome Stickstoff durch 2 Atome Wasserstoff ersetzt, dann bildet sich Wasserdampf, und der Reaction entspricht eine Wärmetönung:

$$(\text{H}^2, \text{O}) - (\text{N}^2, \text{O}) = 4.19061^\circ.$$

In allen diesen Reactionen, wo Stickstoff durch Wasserstoff substituirt wird, entspricht jedem eintretenden Wasserstoffatom eine Wärmeentwicklung, welche das 2-fache der Constanten ist, es mag das Stickstoffatom durch 1, 3 oder 5 Atome Wasserstoff substituirt werden.

Wir können auch die Bildungswärme der drei Körper Salpetersäureanhydrid, Ammoniak und Wasserdampf in folgender Art zusammenstellen:

$$\begin{array}{r} \text{Differenz.} \\ \left. \begin{array}{l} (\text{N}^2, \text{O}^3) = - 66060^\circ \\ (\text{N}^2, \text{H}^6) = + 53420 \\ \text{Dampf...}(\text{O}^3, \text{H}^6) = 173790 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 119480 = 6.19913^\circ \\ 120370 = 6.20061, \end{array}\end{array}$$

und es stellt sich dann folgendes Resultat heraus:

Wenn in dem doppelten Ammoniakmolekül die 2 Stickstoffatome oder die 6 Wasserstoffatome durch 3 Atome Sauerstoff substituirt werden, indem die gebildeten Verbindungen den Gaszustand behalten, dann ist die Wärmetönung in beiden Fällen das 6-fache der Constanten, aber im ersten Falle positiv und im zweiten Falle negativ.

15. Metallsubstitutionen. In diesen Berichten V, 178 habe ich gezeigt, dass die Wärmeentwicklung bei der Bildung wässriger Lösungen von Sulfaten, indem Metall, Sauerstoff und verdünnte Schwefelsäure auf einander reagiren, nach den vorliegenden, zum Theil älteren Bestimmungen die folgende ist:

(Cu, O, SO ³ Aq) =	56220° =	3.18740°
* (Pb, O, SO ³ Aq) =	75550 =	4.18887
(Fe, O, SO ³ Aq) =	93860 =	5.18772
(Cd, O, SO ³ Aq) =	54280 =	3.18093
(Zn, O, SO ³ Aq) =	108460 =	6.18077
(Mg, O, SO ³ Aq) =	180920 =	10.18092.

Der Stern * bezeichnet, dass das Bleisulfat als wässrige Lösung gedacht ist. Aus diesen Zahlen geht nun hervor, dass, wenn ein Metall ein anderes aus der Verbindung herausdrängt, die Wärmetönung ebenfalls als Multiplum derselben Constanten sich herausstellen muss. Werden die verschiedenen Metalle z. B. durch Magnesium aus ihren Lösungen niedergeschlagen, dann ist die Wärmetönung für

Mg und Zn	72460° =	4.18115°
- - Fe	87060 =	5.17412
- - Pb	105370 =	6.17562
- - Cu	124700 =	7.17814
- - Cd	126640 =	7.18090,

und diese letzten Werthe gelten nicht allein für die Lösungen der Sulfate, sondern mit höchst geringen Aenderungen für alle andern löslichen Salze. Die Substitution von Metall durch Metall in analogen Verbindungen giebt demnach Wärmetönungen, die ebenfalls Multipla der Constanten sind.

F. Schlussbemerkungen.

Ich habe nun durch zahlreiche Beispiele aus den verschiedenen Theilen der Thermochemie dargelegt, dass analoge chemische Prozesse von Wärmetönungen begleitet sind, die entweder selbst Multiplen gemeinschaftlicher Constanten sind, oder deren Differenzen sich als solche Multiplen herausstellen. Man darf nicht erwarten, dass alle chemischen Wärmetönungen sich als Multiplen herausstellen; denn bei der Verbindung der Körper ändert sich oft der physische Zustand derselben, welche Aenderung das Resultat beeinflusst; nur wenn die Aenderungen sich gegenseitig compensiren, kann man bei solchen Processen die totale Wärmetönung als ein Multiplum der Constanten erwarten. Bei den Substitutionsprocessen wird aber diese Compensation oder Ausgleichung der verschiedenen Einflüsse im vollen Maasse stattfinden und das Resultat grösstentheils nur von den einander substituierenden Körpern selbst abhängig sein; deshalb zeigen aber die Differenzen zwischen den Bildungswärmen analog zusammengesetzter Körper die Multiplen der Constanten; denn diese Differenzen entsprechen eben der Wärmetönung des Substitutionsprocesses. Freilich könnte man oft die directe Verbindung zweier Körper der Molekulartheorie gemäss als eine Substitutionserscheinung betrachten, und in der That zeigt sich auch öfters, dass die Verbindungswärme zweier Körper in

genauem Zusammenhange mit derjenigen Wärmetönung steht, welche ihrer gegenseitigen Substitution entspricht; es wäre aber doch wohl zu gewagt, schon jetzt, auf Grundlage des noch stets ziemlich beschränkten Materials, das Phänomen in seiner vollen Allgemeinheit zu betrachten.

Ich habe deshalb auch in der vorliegenden Mittheilung mich ganz und gar an die nüchternen Zahlenwerthe gehalten, habe sie fast ohne Commentar gegeben und es dem aufmerksamen Leser überlassen, selbst zu urtheilen, ob das in diesen zahlreichen Beispielen besprochene Phänomen der Multiplen in der chemischen Wärmetönung mehr als eine zufällige Uebereinstimmung oder eine Illusion sei. Ich selbst bin davon überzeugt, dass aus diesen Zahlen ein neues Gesetz herausleuchtet, das bei fortgesetzter Untersuchung und Vergrößerung des Materials von sehr grosser Bedeutung für die Entwicklung der Thermochemie werden kann. Schon vor 20 Jahren habe ich das Phänomen der Multiplen für die hier sub 15 besprochenen Prozesse nachgewiesen; die späteren Untersuchungen haben das Material bedeutend ausgedehnt und verbessert, und jede neue Untersuchung auf dem Gebiete der Thermochemie vermehrt die Zahl der Beispiele. So sehen wir denn auch hier die von Hrn. Berthelot vor Kurzem publicirten Resultate bezüglich der Bildungswärme der Stickstoffoxyde als Beispiele zur Bestätigung des Phänomens der Multiplen mit aufgeführt, während der französische Gelehrte selbst seine Resultate als dem Phänomen ganz widersprechend betrachtet hat. Da nur eine geringe Anzahl von Forschern sich mit experimentellen thermochemischen Untersuchungen beschäftigt, wächst das Material nur langsam; um desto grössere Bedeutung hat aber jedes aus neuen Untersuchungen entlehnte Beispiel für die Bestätigung der Multiplen in der chemischen Wärmetönung.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1874.

136. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.

(Eingegangen am 3. April.)

a) Ueber Jodnitrophenole.

Im Anschluss an die aus diesem Laboratorium hervorgegangenen Untersuchungen über das gebromte Phenol aus Bromsalicylsäure hat Hr. Busch das aus Chlorsalicylsäure bildbare Chlorphenol, das aus Jodsalicylsäure bildbare Jodphenol und das aus einer Nitrosalicylsäure entstehende Nitrophenol dargestellt und besonders die von diesen Verbindungen sich ableitenden Mononitroverbindungen untersucht. Wir