

und gibt eine neue Menge Brom, unter Beobachtung derselben Vorsichtsmassregeln zu. 60 g Oel und 150 g Brom gaben mir 142 g Bromwasserstoffsäure.

Löwen, October 1879.

517. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über die Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

(Eingegangen am 29. October.)

Schon vor 7 Jahren habe ich einige Resultate meiner Untersuchungen über die Wärmetönung bei der Bildung der Oxyde und Säuren des Stickstoffs mitgetheilt (diese Berichte V, 172). Ausser der Wärmetönung bei der Bildung des Stickstoffoxyduls aus seinen Elementen enthält die Mittheilung die Wärmetönungen bei der Bildung der übrigen Oxyde und Säuren durch Oxydation des Radikals NO. Um die Wärmetönung bei der Bildung dieser Körper aus den Elementen berechnen zu können, war noch die Bildungswärme der Verbindung NO zu messen. Zur Messung dieser Grösse war es nothwendig, besondere Apparate verfertigen zu lassen, und es schien mir demnach zweckmässig, die schon erreichten Resultate zu publiciren ohne diese letztgenannte Messung abzuwarten, um so mehr, weil kurz vorher viele Irrthümer sich in die Arbeiten anderer Forscher durch Benutzung älterer, ungenauer Messungen dieser Werthe eingeschlichen hatten. Als ich vor etwa 4 Jahren den noch fehlenden Werth gemessen, batte die Publication meiner langen Reihe von Abhandlungen über die Affinitätsphänomene begonnen, und um diese nicht zu unterbrechen, wurde die Publication meiner Arbeit über die Oxyde und Säuren des Stickstoffs von Jahr zu Jahr verschoben. Vor Kurzem habe ich nun meine Untersuchung über diesen Gegenstand in den Festschriften der Universität zu Kopenhagen publicirt, und aus dieser Abhandlung entlehn ich die unten folgenden Zahlenresultate. Die Abhandlung selbst, welche eine genaue Darlegung der ganzen Untersuchung enthält, wird bald als Abschnitt XXXII meiner thermochemischen Untersuchungen erscheinen.

Für die Bildungswärme des Stickstoffoxyds habe ich einen Werth gefunden, der bedeutend von demjenigen abweicht, welchen Hr. Berthelot gefunden hat; denn während dieser Forscher die Bildungswärme des Stickoxyds zu — 4330° angiebt, habe ich

$$(N, O) = - 36395^{\circ}$$

gefunden. Ich habe in der angegebenen Abhandlung genau entwickelt, dass die von Hrn. Berthelot zur Messung dieser Werthe benutzte Methode keine sicheren Resultate zu geben vermag, weil die zur Zersetzung des Ammoniumnitrits binzugeführte Wärmemenge das 2- bis 12fache der zu messenden Reactionswärme beträgt. In meinen

entsprechenden Versuchen war die zur Zersetzung des Ammoniumnitrits benutzte Wärmemenge nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der zu messenden Reactionswärme, und während Hr. Berthelot in seinen 4 Versuchen durchschnittlich nur 138 ccm Stickstoff entwickelte, habe ich bei jedem meiner 8 Versuche durchschnittlich 552 ccm Stickstoff entwickelt. Während Hr. Berthelot für die Zersetzung eines Moleküls Ammoniumnitrit in Stickstoff und Wasser eine Wärmeentwicklung von 80400° fand, gaben meine Versuche nur 71770°. Durch diese Abweichung in der Bildungswärme des Radikals NO entstehen bedeutende Differenzen zwischen den von Hrn. Berthelot angegebenen und den von mir gefundenen Werthen für die Wärmetönung bei der Bildung der Verbindungen aus den Elementen, während unsere Resultate bezüglich derjenigen Grössen, welche von der Bildungswärme des Stickoxyds unabhängig sind, gut übereinstimmen. Die folgende Tafel zeigt die Grösse der Differenzen zwischen meinen Zahlen und den von Hrn. Berthelot (Ann. chim. phys. [5] Vol. 6 p. 178) aus seinen Versuchen berechneten.

Reaction.	Berthelot.	Thomsen.
(N ₂ , O ₂)	— 86600°	— 72790°
(N ₂ , O ₄)	— 48660	— 33650
(N ₂ , O ₃ , Aq)	— 51800	— 36460
(N ₂ , O ₅ , Aq)	— 14800	+ 180

Die Differenzen betragen für 1 Mol. Stickstoff demnach 14000 bis 15000 Wärmeeinheiten.

Die durch meine Versuche erhaltenen Fundamentalwerthe sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(N ₂ , H ₄ , O ₂)	64950°	{ Bildung des Ammoniumnitrits aus seinen Elementen
(N ₂ O ₂ , O ₂)	39140	{ Oxydation des Stickoxyd zu gasförmiger Untersalpetersäure
(N ₂ O ₄ , Aq)	15510	{ Absorption der gasförmigen Untersalpetersäure durch Wasser
(N ₂ O ₄ Aq, O)	18820	{ Oxydation der wässrigen Lösung der Untersalpetersäure durch Sauerstoff
(N ₂ , O)	— 18320	{ Bildung des Stickstoffoxyduls aus seinen Elementen.

Aus diesen Werthen berechnet man leicht nach der bekannten Methode die Wärmetönungen bei der Bildung der 5 Oxydationsstufen des Stickstoffs aus den Elementen; sie sind in der folgenden Tafel enthalten.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(N ₂ , O)	— 18320°	{ Gasförmige Produkte.
(N ₂ , O ₂)	— 72790	
(N ₂ , O ₄)	— 33650	
(N ₂ , O ₃ , Aq)	— 36460	
(N ₂ , O ₄ , Aq)	— 18140	
(N ₂ , O ₅ , Aq)	+ 180	{ Wässrige Lösungen.

In den unten folgenden drei Tafeln habe ich die Wärmetönungen für verschiedene Reactionen zusammengestellt, welche die Bildung oder Zersetzung hieher gehörender Körper veranlassen, und zwar enthält die erste Tafel die Wärmetönung für Reactionen, in welchen Oxyde oder Säuren des Stickstoffs gebildet oder zersetzt werden; die zweite enthält die Wärmetönung bei der Bildung der wasserfreien, salpetersauren Salze aus ihren Elementen, während die dritte Tafel diejenigen Wärmetönungen enthält, welche der Bildung der salpetersauren Salze nach der Formel (R, O₂, N₂O₄, n H₂O) entsprechen; dieser Tafel habe ich die Lösungswärme der Salze hinzugefügt.

Tafel I. Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

	Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
Stickstoffoxydul	(N ₂ , O)	— 18320°	{ N ₂ O aus NO und N gebildet NO ₃ , NH ₄ aus N ₂ O und 2 H ₂ O gebildet
	(NO, N)	+ 18075	
	(N ₂ O, 2 H ₂ O)	— 30340	
Stickoxyd	(N, O)	— 36395	wässrige Lösung Bildung von N ₂ O ₃ Aq aus N ₂ O
	(N ₂ , O ₃ , Aq)	— 36460	
	(N ₂ O ₂ , O, Aq)	+ 36330	
Salpetrigesäure	(N, O ₂ , H, Aq)	+ 15950	Bildung von NO ₂ H Aq aus NO NO ₂ . NH ₄ aus N ₂ O und 2 H ₂ O
	(NO, O, H, Aq)	+ 52345	
	(NO ₂ , H, Aq)	+ 32775	
Untersalpetersäure	(N ₂ , 2 H ₂ O)	— 71770	Bildung von NO ₂ . NH ₄ aus N ₂ O und 2 H ₂ O
	(N, O ₂)	— 16825	
	(NO, O)	+ 19570	
Salpetersäure	(NO ₂ , Aq)	+ 7755	Lösungswärme Bildung von N ₂ O ₅ Aq aus N ₂ O
	(N ₂ , O ₅ , Aq)	+ 180	
	(N ₂ O, O ₄ , Aq)	+ 18500	
	(N ₂ O ₂ , O ₃ , Aq)	+ 72970	- - - - - N ₂ O ₂
	(N ₂ O ₄ , O, Aq)	+ 33830	
	(N, O ₃ , H)	+ 26690	
	(NO, O ₂ , H)	+ 63085	Bildung von NO ₃ H aus N NO
	(NO ₂ , O, H)	+ 43515	
	(NO ₃ H, Aq)	+ 7580	
	(N, O ₃ , H, Aq)	+ 34270	Lösungswärme Bildung von NO ₃ HAq aus N
	(NO ₂ , H, Aq)	+ 70665	
	(NO ₂ O, H, Aq)	+ 51095	
	(NO ₃ HAq, O)	+ 18320	- - - - - NO ₂ HAq

Tafel II. Wasserfreie salpetersaure Salze.

	Reaction.	Wärme- lösung.	Erklärungen.
Kalium	(K, N, O ₃)	104660°	
Natrium	(Na, N, O ₃)	96430	
Lithium	(Li, N, O ₃)	96800	
Thallium	(Tl, N, O ₃)	43330	
Silber	(Ag, N, O ₃)	13920	In diesen Reactionen werden die Salze aus ihren Elementen ge- bildet.
Barium	(Ba, N ₂ , O ₆)	196100	
Strontium	(Sr, N ₂ , O ₆)	190210	
Calcium	(Ca, N ₂ , O ₆)	173590	
Blei	(Pb, N ₂ , O ₆)	75360	

Tafel III. Wärmetönung bei der Bildung der salpetersauren Salze nach der Formel (R, O₂, N₂O₄) und Lösungswärme derselben.

	Reaction.	Wärme- tonung.	Lösungs- wärme.
Kalium	(K ₂ , O ₂ , N ₂ O ₄)	242960°	- 17040°
Natrium	(Na ₂ , O ₂ , N ₂ O ₄)	226500	- 10060
Lithium	(Li ₂ , O ₂ , N ₂ O ₄)	227240	+ 600
Thallium	(Tl ₂ , O ₂ , N ₂ O ₄)	120300	- 19940
Silber	(Ag ₂ , O ₂ , N ₂ O ₄)	61480	- 10880
Barium	(Ba, O ₂ , N ₂ O ₄)	229750	- 9400
Strontium	(Sr, O ₂ , N ₂ O ₄)	223860	- 4620
Calcium	(Ca, O ₂ , N ₂ O ₄)	207240	+ 3950
Blei	(Pb, O ₂ , N ₂ O ₄)	109510	- 7610
Strontium	(Sr, O ₂ , N ₂ O ₄ , 4H ₂ O)	231540	- 12300
Calcium	(Ca, O ₂ , N ₂ O ₄ , 4H ₂ O)	218440	- 7250
Cadmium	(Cd, O ₂ , N ₂ O ₄ , 4H ₂ O)	124870	- 5040
Magnesium	(Mg, O ₂ , N ₂ O ₄ , 6H ₂ O)	214530	- 4220
Zink	(Zn, O ₂ , N ₂ O ₄ , 6H ₂ O)	142180	- 5840
Nickel	(Ni, O ₂ , N ₂ O ₄ , 6H ₂ O)	124720	- 7470
Kobalt	(Co, O ₂ , N ₂ O ₄ , 6H ₂ O)	123330	- 4960
Kupfer	(Cu, O ₂ , N ₂ O ₄ , 6H ₂ O)	96950	- 10710

Die Lösungswärme gilt für das durch die Formel des Salzes gegebene Gewicht des Salzes z. B. K₂N₂O₆, PbN₂O₆ u. s. w.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, October 1879.

518. Raphael Meldola: Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole, welche nicht die Methylgruppe enthalten.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 27. October; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer kürzlich mitgetheilten, interessanten Notiz hat Hr. Otto N. Witt¹) die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Metatoluy-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Juni 1879.