

I. Körper, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, können in zwei chemisch verschiedenen — alloisomeren — Formen existiren, und eine von diesen kann in zwei physikalischen Modificationen auftreten, die sich gegen polarisiertes Licht verschieden verhalten.

II. Körper, die zwei einfach ungesättigte, aneinander gebundene Kohlenstoffatome, die mit verschiedenartigen Gruppen verbunden sind, enthalten, können in zwei alloisomeren Modificationen existiren¹⁾.

Tufts College, Mass., U. S. A.

120. G. A. Hagemann: Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

(Eingegangen am 3. Februar; vorgetragen in der Sitzung vom 14. Februar von Hrn. P. Knudsen.)

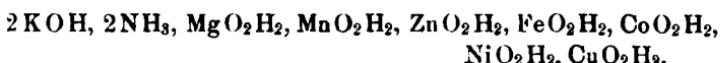
Das Berthollet'sche Problem: »wie theilen sich zwei Säuren in wässriger Lösung in eine Basis?« ist von Thomsen zum Gegenstand umfassender Untersuchungen gemacht worden. Dieselben veranlassten ihn zur Aufstellung des Begriffs der Avidität, die er als das Bestreben einer Säure nach Neutralisation definierte. Thomsen's thermochemische Begründung der Aviditätstheorie, welche enthalten ist in seinen »Thermochemischen Untersuchungen« I, hat später eine Bestätigung gefunden durch die von Ostwald ausgeführten volumchemischen Untersuchungen²⁾, welche, trotzdem sie auf einem wesentlich anderen Wege gefunden waren, sehr befriedigend, zum Theil sogar sehr genau mit Thomsen's Ergebnissen übereinstimmten. Die Frage schien hiermit erschöpfend beantwortet zu sein. Allerdings machte Berthelot gegen die Thomsen'sche Aviditätslehre einige und zwar sehr gewichtige Einwände geltend, vermochte aber nicht damit durchzudringen.

Fasst man indessen die Sache näher in's Auge, so fordern besonders die folgenden Thatsachen zum Nachdenken auf: Die Neutralisationswärme der Schwefelsäure mit einer ganzen Reihe von Basen ist constant und beträgt ungefähr 31000°, während die der Salpeter-

¹⁾ Die Frage, ob Alloisomerie möglich ist, wenn nur eines der ungesättigten Kohlenstoffatome ungleichartige Gruppen verbindet, ist noch nicht zu entscheiden, bedenkt man aber, dass die ungesättigte Bindung eine ungleiche Gruppe zu vertreten scheint, so liegt die Möglichkeit derselben sehr nahe.

²⁾ Pogg. Ann. Ergänzungsb. VIII. 154 und II, 429.

säure mit einem Theil derselben Basen nur 27000° ausmacht, und doch ist die Avidität der Salpetersäure im Verhältniss zur Schwefelsäure variabel, und zwar der Art, dass sie doppelt so gross ist, als die der Schwefelsäure gegen Natron, während sie nach und nach kleiner wird gegen die Basen:



Von obiger Ueberlegung ausgehend wagte der Verfasser in seiner vor kurzem erschienenen Abhandlung: »Studien über das Molekularvolumen einiger Körper« einen bescheidenen Einwand gegen die Aviditätsberechnungen. Ich machte darauf aufmerksam, dass Thomsen die Avidität als einen Bruch darstelle, aus welchem man nur das Wirkungsverhältniss der beiden Säuren, nicht aber den Unfang der Wirkung erschliessen könne; ich wies darauf hin, dass z. B. die Avidität der Salpetersäure gegen Schwefelsäure bei allen Basen mit derselben Neutralisationswärme mit Schwefelsäure und Salpetersäure, wie Natron, aus der Formel:

$$(\text{Na}_2\text{SO}_4\text{Aq}, \text{N}_2\text{O}_5\text{Aq}) = -3504^\circ;$$

$$-3504^\circ = -x \cdot 4144^\circ + (1-x) [\text{Na}_2\text{SO}_4\text{Aq}, \frac{x}{1-x} \text{SO}_3\text{Aq}]$$

entwickelt werde, wenn man statt Na_2 im letzten Gliede die Basis einsetze, gegen welche man die Avidität kennen lernen wolle. Die Reaction zwischen Schwefelsäure und dem neutralen Sulfat mit der entsprechenden Basis ist die einzige variable Grösse in der Formel, und diese Reaction wäre nach Thomsen physikalischer Natur. Aber wenn diese Erklärung richtig wäre, so stände man vor der unbegreiflichen Erscheinung, dass ein chemisches Verhältniss zwischen zwei Säuren lediglich abhängig sei von einem unerklärbaren physikalischen Verhältniss, und jede Berechtigung, die Avidität als einen chemischen Begriff einzuführen, müsste verschwinden. Jedenfalls dürfte man diesen Begriff nicht an die Säuren allein, sondern müsste ihn auch an die Basen knüpfen, da die Natur derselben im hohen Grade mitbestimmend wäre.

Ich begnügte mich damals damit, ein bescheidenes Misstrauen gegen die Richtigkeit von Thomsen's Berechnungen zu äussern; allmählich aber ist mein Zweifel gewachsen, und ich glaube nunmehr, durch eine Kritik jener Berechnungen ihre Unrichtigkeit nachweisen zu können.

Wie bereits angedeutet, findet eine sehr befriedigende, mitunter sogar schlagende Uebereinstimmung zwischen Thomsen's und Ostwald's Resultaten statt, ja, Ostwald hat sogar auf einem dritten, optischen Wege eine neue Stütze für dieselbe gebracht. Ostwald stützt sich aber in Bezug auf die Berechnungen ganz auf Thomsen.

Er stellt für das Aviditätsverhältniss zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure die Gleichung:

$$\text{Na S, N} = : x (\text{Na, N} + \text{Na, S}) + (1 - x) \text{Na S, } \frac{x}{1-x} \text{S}$$

auf, ohne die von Thomsen nie versäumte Vorsicht zu gebrauchen, durch ein Aq anzudeuten, dass die Reaction in wässriger Lösung vor sich geht. In diese Formel setzt Ostwald nun die bei den angedeuteten Reactionen gefundenen Volumänderungen — oder richtiger, die denselben proportionalen specificischen Gewichte — in wässrigen Lösungen, und gelangt dadurch zu genau demselben Resultat wie Thomsen, nämlich, dass die Salpetersäure eine doppelt so grosse Avidität besitze, wie die Schwefelsäure.

Ich glaube nun, durch die in meiner oben citirten Abhandlung niedergelegten volumcheinischen Untersuchungen nachgewiesen zu haben, dass die Vereinigung von z. B. Salpetersäure mit Natron in wässriger Lösung in der Art einer Doppelzersetzung vor sich geht, indem bei ihrem Zusammentreten Wasser in Freiheit gesetzt wird. Es folgt dies schon aus der von mir aufgestellten und begründeten Auffassung der wässrigen Lösungen als chemische Verbindungen mit Wasser (vergl. p. 14—21). Fassen wir nun die volumische Seite der Reaction in's Auge, so haben wir für den Ausdruck: $\text{Na}_2\text{O Aq}, \text{N}_2\text{O}_5 \text{Aq}$ einen viel complicirteren einzuführen. Es seien:

$C[\text{N}_2\text{O}_5, \text{Aq}]$ die Contraction, welche bei der Verbindung von wasserfreier Salpetersäure mit Wasser erzeugt wird,

$C[\text{Na}_2\text{O, Aq}]$ die Contraction, die bei der Verbindung von wasserfreiem Natron mit Wasser entsteht.

$C[\text{Na}_2\text{O, N}_2\text{O}_5]$ die Contraction, welche die beiden wasserfreien Basis- und Säuremoleküle bei ihrer Verbindung hervorrufen.

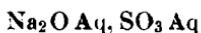
Folglich ergibt sich für die Reaction $\text{Na}_2\text{O Aq}, \text{N}_2\text{O}_5 \text{Aq}$ unter Anwendung des Satzes für die Doppelzersetzung der complicirtere Ausdruck:



Auf analoge Weise finden wir, dass die Volumänderung bei der Reaction $\text{Na}_2\text{O Aq}, \text{SO}_3 \text{Aq}$, wenn die Contractionen wie oben bezeichnet werden, aus den folgenden Volumänderungen zusammengesetzt sind:



Ohne Zweifel aber ist es unrichtig, als Maass der durch den obigen Ausdruck bezeichneten Reaction den voluminischen (oder thermischen) Ausdruck:



zu setzen. Es befindet sich daher derselbe in die Augen springende Fehler in Ostwald's wie in Thomsen's Berechnungen, nämlich, dass man dem Wasser keine mitwirkende chemische Rolle zugeschrieben hat.

In seinen »Therm. Unters.« I, 111 führt Thomsen aus, dass wenn drei Körper, A, B und A₁ auf einander reagiren, es gleichgültig sei, ob sie gleichzeitig oder nach einander auf einander wirken, nämlich:

$$(A, B, A_1) = (A, B) + (A B, A_1) = (A_1 B) + (A_1 B, A)$$

woraus folgt: (A₁ B, A) — (A B, A₁) = (A, B) — (A₁, B).

In dieser Formel setzt er aber:

$$B = Na_2 O \text{ Aq}$$

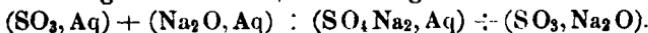
$$A = SO_3 \text{ Aq}$$

$$A_1 = N_2 O_5 \text{ Aq},$$

also nicht drei einzelne Körper, sondern die wässrigen Lösungen der selben. Er behauptet freilich, dass die wässrige Lösung von Na₂O oder SO₃ mechanischer (oder physikalischer) Natur sei; aber hier entsteht die Frage, mit welchem Recht er eine mechanische Mischung mit den daraus hervorgehenden Wärmetönungen in eine auf chemischem Wege abgeleitete Formel einführen kann. Besser und mit weit grösserer Berechtigung lassen sich die genannten wässrigen Lösungen in die Formeln einführen, wenn das Verhältniss zwischen dem Körper und dem Lösungsmittel als ein chemisches anerkannt wird; aber die Formeln müssen in diesem Falle ganz umgearbeitet werden. Die Umsetzungen gehen in der Form von Doppelzersetzung vor sich. Die Aviditätsformel ist falsch in ihrer Grundlage, und alle daraus abgeleiteten Aviditätszahlen sind unrichtig.

Es ist überhaupt zweifelhaft, ob das Berthollet'sche Problem richtig gestellt ist; denn ist die wässrige Lösung chemischer Natur, so kann ja nicht, wie angenommen, von einer einfachen Theilung der Basis die Rede sein, sondern das Wasser wird stets mitreagiren, und es wird das Problem der Bildung von Doppelsalzen in der Form saurer Salze auf Grundlage der (von mir nachgewiesenen) Restenergieen basischer Natur in den Neutralsalzen nicht aus der Berechnung fernzuhalten sein und für diese grosse Bedeutung erlangen. Ist nun auch die Aviditätsberechnung für das Berthollet'sche Problem ohne Werth, so sind doch die auf diesem Wege gefundenen Uebereinstimmungen zwischen den thermischen und volumischen Wirkungen von allergrösster Bedeutung für die Wissenschaft, wie sie auch einen unumstösslichen Beweis liefern für die Richtigkeit der Auffassung wässriger Lösungen als chemische Verbindungen und für die Theorie der Restenergieen.

Wie oben erwähnt, haben Thomsen und Ostwald bei ihren Berechnungen dieselbe Formel benutzt. Ihre Resultate stimmten überein. Es folgt hieraus, dass die thermische Formel mit genau denselben Fehlern behaftet sein muss, welche oben bei der volumischen nachgewiesen wurden. Die Wärmetönung bei der Reaction SO₃ Aq, Na₂O Aq, die gleich 31378° gefunden wurde, ist daher gleich:



Von diesen Grössen sind alle bekannt, bis auf das letzte Glied. Setzt man die Werthe ein, so ergiebt sich:

$$31378^{\circ} = 39165^{\circ} + 55500^{\circ} \div 460 : (\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}) \\ \text{oder: } (\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}) = 62831^{\circ}$$

und nicht, wie Thomsen, ohne Rücksicht zu nehmen auf die durch die Reaction stattfindende Doppelzersetzung gefunden, 125590° .

Ist diese Betrachtung und die daraus folgende Berechnung richtig, so stehen wir vor der Umrechnung eines grossen Theils des vorliegenden thermischen Materials. Es dürfte indessen wohl begründeter Zweifel dagegen erhoben werden können, dass die gefundene Zahl ganz und gar von allen Fehlern befreit sei. Wir wissen nämlich in Bezug auf das nächstletzte Glied in der Formel, $\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}, \text{Aq.}^1)$ dass dessen Wärmetönung eine Differenz ist, indem das Sulfat sich mit den ersten 10 Molekülen Wasser — und vielleicht mit mehr — unter Wärmeentwicklung verbindet, während eine grössere Wasserzufuhr Wärmeguschuss erfordert. Es findet diese Erscheinung ihre Erklärung in der grossen alkalischen Restenergie des neutralen Salzes; aber wir wissen nicht, ob die wärmeverbrauchenden Restenergien identisch sind mit denjenigen, welche in den wässrigen Lösungen von Na_2O sich durch Wärmeverbrauch äussern, oder ob nicht die Schwefelsäure an dieser Seite der Energie etwas geändert hat. Es kann gleichfalls in Frage kommen, ob das rechte Maass der durch die Reaction ausgeführten chemischen Arbeit durch die Summe der beiden Wärmetönungen, der positiven plus der negativen, und nicht etwa durch die Differenz derselben gegeben sei. Es werden unleugbar bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck viele chemische Verbindungen gebildet unter Wärmeverbrauch, und in solchen Fällen muss ja die negative Wärmetönung das Maass der chemischen Arbeit sein; mit aller Wahrscheinlichkeit haben wir daher auch bei der oben besprochenen Reaction sie dafür anzusehen. Die Volumcontractionen beweisen, dass eine chemische Arbeit vollzogen ist; es kann daher das Maass dieser Arbeit in negativer Wärme nicht ausser Acht gelassen werden. Jedenfalls liegen die gefundenen Abweichungen zwischen Thomsen's und Ostwald's Aviditätszahlen darin, dass die Reaction verschiedenartig gemessen wird. bei Thomsen als Differenz, bei Ostwald als Summe.

Bei der Thomsen'schen Aviditätsformel ist weiterhin der Umstand von grossem wissenschaftlichen Interesse, dass, wie bereits oben erwähnt, innerhalb derjenigen Basen, die in wässriger Lösung constante Neutralisationswärme gegen Schwefelsäure und Salpetersäure zeigen, die einzige variable Grösse die Reaction

$$(1-x)(\text{SO}_4\text{Na}_2\text{Aq.} - \frac{x}{1-x}\text{SO}_3\text{Aq.})$$

ist. Man fragt hier unwillkürlich, wie die Einwirkung von Schwefelsäure in wässriger Lösung auf das neutrale Sulfat der entsprechenden

Basis in wässriger Lösung bestimmen sein könne für das Aviditätsverhältniss zwischen Salpetersäure und Schwefelsäure. Die Reaction erhält hierdurch ein ganz besonderes Interesse, das dadurch nicht abgewiesen werden kann, dass man ihr die sie begleitende Wärmetönung als physikalische Erklärung beilegt. Die Erklärung muss, wie in »Studien« p. 19 ff. erwähnt wurde, in der bei der Reaction auftretenden Volumänderung zu suchen sein. Die Reaction zeigt die Bildung eines sauren Doppelsalzes auf Grundlage der im neutralen Sulfat noch existierenden alkalischen Restenergie. Es bestimmt also in Thomsen's Berechnung die Grösse der Restenergie das Aviditätsverhältniss zwischen der Salpetersäure und der Schwefelsäure, und dieser Umstand berechtigt vollauf die früher aufgeworfene Frage nach dem Wirkungsumfang des von Thomsen gefundenen Aviditätsbruchs.

Sollte noch irgend ein Zweifel an der Berechtigung der Annahme von Restenergien in neutralen Salzen auftreten können, so liefern einige von H. Trey in Riga gemachten Untersuchungen über den Einfluss einiger Neutralsalze auf die Katalyse des Methylacetats durch Salz- und Schwefelsäure eine wichtige Stütze derselben.

Trey findet, dass die Haloidsalze die katalytische (chemische) Wirkung der Salzsäure nach folgendem Verhältniss vergrössern:

KCl	NaCl	BaCl ₂	LiCl ₂	SrCl ₂	CaCl ₂	MgCl ₂
1.121	1.199	1.205	1.240	1.246	1.251	1.304

während die neutralen Sulfate die Wirkung nach folgendem Verhältniss vermindern:

0,5 H ₂ SO ₄ in 1 Liter	0,5 H ₂ SO ₄ + 0,5 MgSO ₄	0,5 H ₂ SO ₄ + 0,5 LiSO ₄	0,5 H ₂ SO ₄ + 0,5 Na ₂ SO ₄	0,5 H ₂ SO ₄ + 0,5 K ₂ SO ₄
1.00	0.787	0.620	0.1579	0.530

Da die Salzsäure eine einbasische Säure ist und sich thermisch wie Salpetersäure verhält, so darf man füglich die Restenergien der genannten Haloidsalze, welche durch das Bestreben charakterisiert sind, mit anderen, vermutlich basischen, Chlorverbindungen sich zu vereinigen, und jedenfalls auch Contraction in der wässrigen Lösung zeigen, ebenso wie diejenigen der Nitrate, für sauer ansehen. Man hat hier eine Erklärung der vermehrten Wirkung bei dem Hinzufügen der Haloidverbindung zur Salzsäure. Den Restenergien der neutralen Sulfate dagegen muss ein absolut alkalischer Charakter zugestanden werden, weshalb sie der Wirkung der Schwefelsäure entgegenstreben. Die Reihenfolge ist nicht ganz diejenige, welche für die Grösse der Restenergien gefunden wurde; allein hier können leicht andere Factoren, wie z. B. der thermische, positive oder negative Werth derselben Bedeutung erlangen. Trey theilt weiter mit, dass vermehrte Verdünnung die Wirkung herabsetzt, was sehr gut mit der dem Wasser beigelegten chemischen Wirkung übereinstimmt.

Nicht in die Aviditätsformel aufgenommen — weil die Wirkung zu gering ist — ist die Reaction (Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6$). Aber das Factum, dass zwei neutrale Salze mit derselben Basis in ihrer wässrigen Lösung eine chemische Wirkung auf einander auszuüben vermögen, ist von allergrösster Wichtigkeit. Ich habe durch mehrere Versuche nachgewiesen, dass bei Salzen mit verschiedener Restenergie, wie in unserem Falle — für Na_2SO_4 eine alkalische, für $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6$ eine saure — immer eine volumische Veränderung eintritt, während solche mit gleichartiger Restenergie in wässriger Lösung nicht auf einander reagiren.

Als Resultate der vorstehenden Entwicklung ergiebt sich:

1. Das Thomsen's und Ostwald's Aviditätsberechnungen falsch sind, weil keiner der beiden Forscher mit dem Wasser als einem in wässriger Lösung mitwirkenden Factor gerechnet hat.
2. Die Uebereinstimmung zwischen Thomsen's und Ostwald's Arbeiten beweisen:

a) dass die wässrigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen als chemische Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen anzusehen sind,

b) die Richtigkeit der Theorie der Restenergien in neutralen Salzen.

3. Alle nicht auf der unter 2 aufgestellten Grundlage berechneten thermischen Data sind falsch und können nicht als das Maass der vollzogenen chemischen Arbeit angesehen werden.

Kopenhagen, im Januar 1887.

121. J. W. Brühl: Ueber Hrn. Julius Thomsen's sogenannte Theorie der Bildungswärme organischer Körper.

(Eingegangen am 28. Febr.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In einer vor Kurzem in Liebig's Annalen erschienenen Abhandlung¹⁾ habe ich gelegentlich darauf aufmerksam gemacht, dass die von Hrn. J. Thomsen aus seiner thermochemischen Theorie geschöpften Argumente gegen die Kekulé'sche Benzolformel nicht stichhaltig seien, indem diese Theorie in zahlreichen Fällen zu Resultaten führt, die mit der chemischen Erfahrung in vollständigem Widerspruch stehen. Hr. Thomsen hält indessen mit grosser Beharrlichkeit an der Ansicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 235, 68.