

Die Menge des Protamins wurde durch Fällung mit Platinchlorid im Mittel zu 26.8 pCt. der trocknen Samenfäden bestimmt. Man kann also aus den Testikeln eines einzigen grösseren Rheinlachs circa 20—30 Grm. dieses Körpers erhalten. Derselbe tritt aber erst unmittelbar vor der Geschlechtsreife in der Drüse auf, sodass man bis in den October hinein vergeblich nach demselben suchen würde.

Basel, den 19. März 1874.

112. Julius Thomsen: Ueber die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs.

(Eingegangen am 21. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die vor Kurzem von Hrn. Berthelot in den *Compt. rendus* Vol. 78 p. 99, 162 u. 205 veröffentlichte Untersuchung über die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs hat Resultate geliefert, die so vollständig mit denjenigen übereinstimmen, welche ich vor 2 Jahren in diesen Berichten V, 172 als Resultate meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand mitgetheilt habe, dass sie fast identisch sind. Ich begrüsse dieses Ereigniss mit Freude, denn es zeigt, dass auch auf dem schwierigen Gebiete der Thermochemie von verschiedenen Forschern gleiche Resultate erreicht werden können, wenn mit Genauigkeit gearbeitet wird; es mögen die benutzten Methoden gar sehr verschieden sein.

In der folgenden Tafel werde ich die in meiner citirten Abhandlung mitgetheilten Resultate mit denjenigen von Hrn. Berthelot jetzt veröffentlichten zusammenstellen.

No.	Reaction	Berthelot 1874	Thomsen 1872	
1	(NO, O) . . .	19400 ^c	19568 ^c	Gasförmiges Produkt
2	(N ² O ⁴ , Aq) . .	15600	15505	N ² O ⁴ ist gasförmig
3	(N ² O ⁴ Aq, Cl ²) .	28660	28554	} Wässrige Lösungen von N ² O ⁴ u. N ² O ³
4	(N ² O ⁴ Aq, O) .	18260	18300	
5	(N ² O ³ Aq, O ²) .	36400	36600	} Gasförmige Bestand- theile u. Wasser.
6	(N ² O ² , O, Aq) .	36260	36340	
7	(N ² O ² , O ² , Aq) .	54400	54640	
8	(N ² O ² , O ³ , Aq) .	72660	72940	

Ausser diesen Bestimmungen befindet sich in meiner Abhandlung der Werth (N², O) = — 18316, den Hr. Berthelot adoptirt. Diese grosse Uebereinstimmung scheint ganz dem Verfasser entgangen zu sein, denn nur an einer Stelle (pag. 163) deutet er auf eine einzelne

Uebereinstimmung hin, meint aber zugleich, dass meine Untersuchung ungenau sei.

Ich werde nun durch Angabe der Seiten in der Abhandlung des französischen Gelehrten, wo sich die besprochenen Grössen befinden, ihr Dasein darlegen. Die Reaction 1 ist direct untersucht; der Werth befindet sich pag. 165 angegeben. Der Werth 2 ist ebenfalls eine directe Bestimmung und befindet sich pag. 207. Der Werth 3 resultirt folgendermassen: pag. 164 giebt Hr. Berthelot für die Reaction von flüssiger Untersalpetersäure $N^2 O^4$, gasförmigem Chlor und Wasser den Werth 35600° , ferner als Verdampfungswärme der Untersalpetersäure den Werth 8660° und für die Wärmetönung bei der Absorption der gasförmigen Untersalpetersäure durch Wasser pag. 207 den Werth 15600° ; es wird demnach der Werth der Reaction 3 ($N^2 O^4 \text{ Aq, Cl}^2$) = $35600^\circ + 8660^\circ - 15600^\circ = 28660^\circ$.

Ebenfalls pag. 164 befindet sich der Werth

$$(N^2 O^4\text{-Gas, O, Aq}) = 33860^\circ;$$

wird von diesem die Absorptionswärme der gasförmigen Untersalpetersäure 15600 abgezogen, so resultirt der Werth der Reaction 4.

Den Werth der Reaction 5 hat Hr. Berthelot nach drei Methoden bestimmt, das Resultat befindet sich pag. 105.

Die Reaction 7 resultirt aus den Werthen der Reactionen 1 und 2, denn:

$$2 \cdot 19400 + 15600 = 54400.$$

Die Reaction 8 berechnet sich aus der Summe der Reactionen 7 und 4, und schliesslich die Reaction 6 als Differenz von 8 und 5.

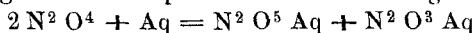
Die Versuche, welche Hr. Berthelot angestellt hat, sind nicht dieselben, welche ich zur Bestimmung derselben Reactionen durchgeführt hatte; wenn dennoch die Resultate eine so grosse Uebereinstimmung zeigen, darf diese wohl als entscheidender Beweis für die Genauigkeit der Resultate betrachtet werden.

Zur Berechnung der oben besprochenen acht Reactionen sind drei directe Bestimmungen hinlänglich; ich wählte die Reactionen 1, 2 und 3 (siehe meine citirte Abhandlung pag. 172). Hr. Berthelot hat aber fünf dieser Reactionen direct bestimmt, nämlich 1, 2, 3, 4 und 5, und bestätigt demnach die von mir aus meinen drei Beobachtungen für die Reactionen 4 und 5 berechneten Werthe. Für die Reaction 5 oder ($N^2 O^2, O, \text{Aq}$) hat diese Bestätigung ein ganz besonderes Interesse. Aus meinen drei Beobachtungen berechnete ich l. c. pag. 174, dass die gasförmige Untersalpetersäure, wenn sie von einer grossen Wassermenge absorbirt wird, sich nicht in Salpetersäure und Stickoxyd umsetzt, weil diese Reaction zu Folge haben würde, dass folgende Relation zwischen meinen drei Beobachtungen stattfinden müsste:

$$(N^2 O^2, O^2) + (N^2 O^4, \text{Aq}) = 2 (N^2 O^4 \text{ Aq, O}),$$

was den Beobachtungen ganz widerspricht, indem die linke Seite der

Gleichung 54640°, die rechte 36600° wird. Ich schloss deshalb, dass die Zersetzung der Untersalpetersäure der Gleichung



entspräche, d. h. es bilde sich Salpetersäure und salpetrige Säure. Unter dieser Voraussetzung berechnete ich den Werth der Reaction 6 zu 36340°. Die Differenz zwischen den Reactionen 8 und 6 wird demnach 36600°; aber eben diese Reaction ($\text{N}^2 \text{O}^3 \text{Aq O}^2$) hat Hr. Berthelot direct nach drei Methoden bestimmt und den Werth 36400° gefunden. Es bestätigt dieses demnach vollständig sowohl die Gültigkeit der angenommenen Zersetzung, als die Genauigkeit meiner Resultate. Hr. Berthelot hat diese interessante Berechnung ganz missverstanden, denn er spricht pag. 208: „*Cette réaction, connue depuis longtemps, a été contestée à tort par M. Thomsen, qui a confondu parfois le sens de ses symboles particuliers etc.*“ Es scheint, als ob Hr. Berthelot kaum die besprochene Stelle durchgelesen hat.

Die Grösse der Reaction 4 oder ($\text{N}^2 \text{O}^4 \text{Aq, O}$) ist von Hrn. Berthelot sowohl durch Oxydation mittelst Chlor, als auch durch Oxydation mit Bariumhyperoxyd und Chlorwasserstoff bestimmt; ich habe die Oxydation mittelst Chlor und mittelst Uebermangansäure vollzogen; das Resultat ist nach Hrn. Berthelot 18260°, das meinige 18300°. Eine Zahl, die von zwei Experimentirenden nach drei Methoden mit einer solchen Uebereinstimmung bestimmt worden ist, darf wohl als genau betrachtet werden. Aus dieser Zahl mit den Werthen der Reactionen 1 und 2 resultirt die Reaction 8, d. h.:

$$8 \dots (\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}^3, \text{Aq}) = \begin{cases} 72660^\circ & \text{Berthelot} \\ 72940 & \text{Thomsen.} \end{cases}$$

Hr. Berthelot bleibt aber nicht bei dieser Zahl stehen; er sucht durch einen neuen Versuch den Werth direct zu bestimmen. Stickoxyd wird in concentrirter Salpetersäure gelöst und mit einer Lösung von Bariumhyperoxyd in Chlorwasserstoffsäure oxydirt. Wer etwas mit thermochemischen Untersuchungen vertraut ist, muss gestehen, dass das Resultat dieses complicirten Processes nur höchst unsicher werden kann. Der Versuch giebt als Resultat 69400°, und Hr. Berthelot gesteht selber, dass die Zahl zu klein ausgefallen ist. Ferner sucht Hr. Berthelot die Reaction ($\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O, Aq}$) durch einen directen Versuch zu bestimmen. Es wird eine Lösung von Barythydrat mit Stickoxyd und Sauerstoff geschüttelt und die Wärme bestimmt. Es bildet sich dadurch Bariumnitrit und etwas Bariumnitrat, dessen Menge auf analytischem Wege bestimmt wird. Zwar ist die Menge des Nitrats nicht gross; da aber die ihr entsprechende Wärmetönung bedeutend ist, und da die quantitative Bestimmung des Nitrats neben dem Nitrit schwierig mit hinlänglicher Genauigkeit durchgeführt werden kann, muss das Resultat unsicher werden. Aus den drei Versuchen pag. 162 resultirt:

$$(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}, \text{Aq}) = \left\{ \begin{array}{l} 36060^\circ \\ 34720 \\ 34600 \end{array} \right\} \text{Mittel } 35000^\circ \text{ Berthelot.}$$

Wird diese Reaction aber aus den Reactionen 5 und 8, von welchen die erste von Hrn. Berthelot nach drei Methoden, die letzte nach zwei Methoden bestimmt worden ist, hergeleitet, dann resultirt die Zahl der Reaction 6, welche mit der aus meinen Versuchen abgeleiteten völlig übereinstimmt, nämlich:

$$6 \dots (\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}, \text{Aq}) = \left\{ \begin{array}{l} 36260^\circ \text{ Berthelot} \\ 36340 \text{ Thomsen.} \end{array} \right.$$

Anstatt nun bei den als 6 und 8 besprochenen Werthen, über deren Genauigkeit kein Zweifel mehr sein kann, stehen zu bleiben, benutzte Hr. Berthelot die beiden ungenauen Werthe 69400° und 35000° zur Berechnung neuer Mittelzahlen und erhält für die Reaction 6 anstatt 36260° nur 35000° und für die Reaction 8 anstatt 72660° nur 71400°. Hätte Hr. Berthelot die völlige Uebereinstimmung seiner oben besprochenen Resultate mit den meinigen beobachtet, so würde er kaum die letztbesprochenen zwei höchst unsicheren Bestimmungen zur Berechnung neuer Mittelwerthe benutzt haben.

Der interessanteste Theil der besprochenen Arbeit ist die von Hrn. Berthelot gemachte Bestimmung der Bildungswärme des Stickoxyds, deren Grösse bisher unbekannt war. Aus der die Zersetzung des Ammoniumnitrits begleitenden Wärmeentwicklung berechnet Hr. Berthelot in bekannter Weise den Werth:

$$9 \dots (\text{N}^2, \text{O}^3, \text{Aq}) = -51800^\circ,$$

d. h. die Bildungswärme der salpetrigen Säure in wässriger Lösung aus den Bestandtheilen: Stickstoff, Sauerstoff und Wasser. Wird von dieser Grösse der Werth der Reaction $(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}, \text{Aq})$ abgezogen, so resultirt der Werth (N^2, O^2) , d. h. die Bildungswärme des Stickoxyds aus seinen Elementen. Anstatt nun für die Reaction $(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}, \text{Aq})$ den Werth 36260°, der aus den zuverlässigsten Bestimmungen Berthelot's resultirt und mit dem aus meinen Untersuchungen abgeleiteten Werthe 36340° völlig übereinstimmt, anzuwenden, benutzt er den oben besprochenen höchst unsicheren Werth 35000° und gelangt dann zum Resultat $(\text{N}^2, \text{O}^2) = -86800^\circ$, und dieser Werth, der mit derselben Ungenauigkeit belastet ist, wie die Zahl 35000, beeinflusst dann die Werthe der Bildungswärme der übrigen Oxyde im gasförmigen Zustande. Unzweifelhaft muss bei der Berechnung der Reaction

$$(\text{N}^2, \text{O}^2) = (\text{N}^2, \text{O}^3, \text{Aq}) - (\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}, \text{Aq})$$

für die letzte Reaction der Werth 36260° benutzt werden, und es resultirt dann:

$$(\text{N}^2, \text{O}^2) = -88080^\circ;$$

dadurch wird die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs im gas- und dampfförmigen Zustande aus den Elementen:

$$\left. \begin{array}{l} (\text{N}^2, \text{O}^2) = -88060^\circ \\ (\text{N}^2, \text{O}^3) = -66060 \\ (\text{N}^2, \text{O}^4) = -49260 \\ (\text{N}^2, \text{O}^5) = -45200 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{alle Produkte sind} \\ \text{gasförmig.} \end{array}$$

Die letzte Zahl bleibt dadurch unverändert, die beiden ersten werden um 1260° und die dritte um 660° stärker negativ, als sie von Hrn. Berthelot aus dem weniger genauen Werth $(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}, \text{Aq}) = 35000^\circ$ berechnet sind.

Die grosse Uebereinstimmung in den Zahlenresultaten des Hrn. Berthelot mit den meinigen lässt vermuthen, dass auch die Schlüsse, welche ich aus meiner Untersuchung zog, sich als correct herausstellen werden. In diesen Berichten V, 181 machte ich Hrn. Berthelot den Vorwurf, dass die Grundlagen, auf welchen er die Zersetzungswärme der explodirenden Körper berechnete, so ungenau wären, dass seine Resultate ungültig sein müssten. Aus der Verbrennungswärme des Pulvers berechnete Hr. Berthelot die Bildungswärme des Stickoxyds $(\text{N}, \text{O}) = +6900^\circ$; ich machte darauf aufmerksam, dass diese Zahl durchaus falsch sein müsste; Hr. Berthelot hat jetzt selbst für diese Reaction -43400° gefunden. Auch meine übrigen Einwürfe sind völlig erwiesen, wie es aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervorgeht:

	Berthelot 1871	Thomsen 1872	Berthelot 1874
(N, O) . . .	+ 6900°	—	— 43400°
(NO, O) . . .	+ 3000	+ 19568°	+ 19400
$(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}, \text{Aq})$	—13200	+ 36340	+ 36260

Meine Einwürfe haben sich demnach in vollstem Masse als berechtigt erwiesen.

Ferner zeigte ich, dass die Wärmephänomene bei den Reactionen der Stickstoffoxyde sich als Multipla einer gemeinschaftlichen Constanten herausstellen; später habe ich dasselbe Phänomen für viele andere Processe nachgewiesen. Hr. Berthelot betrachtet dieses durch zahlreiche Beispiele dargestellte Phänomen als eine „Illusion“ (l. c. pag. 168, Anm.). In der That ist aber:

	Berthelot	Thomsen
(N ² , O)	—	— 18316°
(N ² O ⁴ Aq, O) .	1 . 18260°	+1.18300
(N ² O ³ Aq, O ²). .	2 . 18200	2.18300
(N ² O ² , O, Aq) .	2 . 18130	2.18170
(N ² O ² , O ² , Aq)	3 . 18130	3.18210
(N ² O ² , O ³ , Aq)	4 . 18170	4.18240.

Ich zweifle sehr daran, dass Hr. Berthelot, falls er dieses Phänomen entdeckt, es als eine „Illusion“ bezeichnet hätte. So ist denn die Arbeit des Hrn. Berthelot über die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs eine vollständige Bestätigung sowohl meiner Resultate, als der aus diesen gezogenen Folgerungen, — eine Thatsache, welche schwerlich Jemandem beim Durchlesen der Abhandlung Berthelot's als möglich erschienen ist.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1874.

113. F. Krafft: Ueber Thiobenzol und Thioanilin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor etwa drei Jahren haben Merz und Weith dargethan, dass der für so indifferent gehaltene Schwefel, in einigen Fällen wenigstens, analog den Elementen der Halogengruppe aggressiv wirkend auftreten könne. In ihrer schönen Arbeit über Thioanilin und Thiotoluidin zeigten sie, dass diese Körper durch directe Schwefelung aus dem Anilin und dem Toluidin entstehen. Sie betrachteten daher das Thioanilin als Anilin, worin Wasserstoff des Benzols durch Schwefel ersetzt wird. Man kann es aber auch ebenso gut als Thiobenzol auffassen, in welchem Wasserstoff durch die Amidogruppe vertreten ist. Ein Thiosubstitutionsprodukt des Benzols ist nun schon seit längerer Zeit in dem sogenannten Phenylsulfid bekannt. Deshalb lag der Gedanke nahe, man müsse aus dem Thioanilin durch Wegnahme der Amid-Reste zu einem mit Phenylsulfid identischen Thiobenzol gelangen können und andererseits auch im Stande sein, durch Einführung der Amidogruppe in das Phenylsulfid ein Diamidothiobenzol zu erhalten, welches mit dem Thioanilin entweder isomer oder identisch wäre. Mit Thioanilin und Phenylsulfid nach diesen Gesichtspunkten angestellte Versuche