

wieder zu füllen. Soll ausnahmsweise der ganze Apparat entleert und zur Reinigung der Feuerzüge aus dem Mauerwerk herausgenommen werden, so entfernt man den Deckel  $l$ , setzt den Stöpsel  $m$  bei  $h$  ein und kann dann die Säure aus dem Kessel bis zum Punkte  $n$  ganz abhebern. Füllt der Arbeiter durch Unachtsamkeit anhaltend mehr in den Apparat ein, als der Heber abzieht, so würde der Kessel bei  $o$  und  $p$  überfließen. Durch einen Ueberlauf  $q$  kann man dies in einfacher Weise vermeiden und durch die beiden beschriebenen Vorrichtungen automatisch den Säurestand im Platin-Apparat zwischen denjenigen Grenzen halten, welche zu einem regelten Betriebe erforderlich sind.

#### 134. Julius Thomsen: Ueber die Bildungswärme der Säuren des Stickstoffs.

(Eingegangen am 10. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In diesen Berichten V, 181 habe ich die Ungültigkeit der von Hrn. Berthelot in verschiedenen Abhandlungen über die Bildungswärme der Azotate und anderer Stickstoff enthaltender Körper dargelegt. In den *Compt. rendus* 74, 1045 sucht Hr. Berthelot die von mir gemachten thermochemischen Bestimmungen, worauf ich mein Urtheil gestützt habe, zweifelhaft zu machen.

Bekanntlich habe ich die Wärmeentwicklung bei der Umwandlung des Stickoxyds in eine wässerige Lösung von Untersalpetersäure auf die Art bestimmt, dass ich erst die Wärme bei der Verbindung des Stickoxyds mit Sauerstoff ( $N^2 O^2$ ,  $O^2$ ) und dann die der Absorption der gasigen Untersalpetersäure in Wasser begleitende Wärme gemessen habe. Nun sagt Hr. Berthelot: „*La réaction entre le bioxyde d'azote et l'oxygène, quels qu'en fussent les produits, était-elle totale dans le premier calorimètre de Mr. Thomsen, ou ne s'est-elle pas achevée dans le deuxième en présence de l'eau?*“

Es ist aber erstens für die Berechnung der Reaction ( $N^2 O^2$ ,  $O^2$ , Aq.) ganz gleichgültig, ob die Reaction ( $N^2 O^2$ ,  $O^2$ ) vollständig ist oder nicht, wenn nur die Flüssigkeit des zweiten Calorimeters die Zusammensetzung  $N^2 O^4$  Aq wird, was durch die nach jedem Versuche ausgeführte Analyse bestätigt worden ist. Es ist ja



und die Summe der rechten Seite der Gleichung wird immer dieselbe sein, denn was an der ersten Grösse fehlt, wird sich in der zweiten wiederfinden; nach den von mir bestimmten Zahlen wird deshalb

$$(N^2 O^2, O^2, Aq) = 54641^{\circ},$$

selbst wenn nach der Meinung des Hrn. Berthelot die Reaction (NO, O) nicht vollständig im ersten Calorimeter wird.

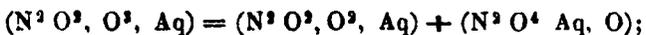
Zweitens ist es aber ganz unnatürlich, der Reaction (NO, O) einen „*caractère lent et progressif*“ beizulegen; denn dann müssten die Resultate der einzelnen Versuche sehr abweichend ausfallen, je nach der Zeit, während welcher die Gase im Calorimeter verweilen, und nach dem Mischungsverhältniss derselben. Das ist aber nicht der Fall, denn die Abweichungen der Resultate der einzelnen Versuche differiren nur etwa um 1 Procent vom Mittel.

Jedenfalls begeht Hr. Berthelot einen grossen Irrthum, wenn er für die Reaction (NO, O) nur 3000° annimmt, während meine Versuche 19568° geben, und doch sollte meine Zahl nach der Meinung Hrn. Berthelot's nur einen Theil der Wärme ausdrücken, welche der genannten Reaction entspricht!

Es ist ferner ganz ohne Bedeutung, wenn Hr. Berthelot meine Bestimmung der Reaction ( $N^2 O^4 Aq, O$ ) = 18300° oder was dasselbe wird ( $N^2 O^3 Aq, O^2$ ) = 36600° in Zweifel zieht, in der Meinung, sie sei eine Wirkung der „*formation bien connue de l'eau régale*“; denn erstens habe ich die Oxydation des  $N^2 O^4 Aq$  mittelst Chlor in einer Lösung, die für jedes Molekül  $N^2 O^4$  einer Wassermenge, von 733 Molekülen entspricht, vollzogen, und in einer solchen verdünnten Lösung wird wohl Niemand an eine Reaction zwischen den gebildeten Säuren, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, denken, sumal da directe Versuche mir gezeigt haben, dass zwischen so verdünnten Lösungen der Säuren kein anderes Wärmephänomen beobachtet wird, als das, was stets beim Mischen verschiedener Flüssigkeiten eintritt.

Zweitens habe ich, ganz in Uebereinstimmung mit meiner Gewohnheit, die Zahlen erst veröffentlicht, nachdem ich sie, wie stets, wo es Fundamentalbestimmungen gilt, durch besondere Versuche controlirt habe, die nach ganz abweichender Art angestellt wurden. Ich habe nämlich in einer anderen Versuchsreihe die Oxydation des  $N^2 O^4 Aq$  mittelst übermangansaurem Kali's, dessen calorische Constanten mir bekannt sind, vollzogen und dadurch eine völlige Bestätigung der durch die Oxydation mittelst Chlor gewonnenen Zahlen erhalten, wie es aus der Zusammenstellung meiner bald erscheinenden Abhandlung hervorgehen wird.

Ueber die Grösse der Reaction ( $N^2 O^3, O^2, Aq$ ) kann deshalb kein Zweifel existiren; es ist nämlich



da nun die Grössen der rechten Seite der Gleichung von keiner Hypothese influirt werden, muss auch meine Bestimmung

$$(N^2 O^3, O^2, Aq) = 72941^\circ$$

als sicher zu betrachten sein. Für diese Reaction rechnet Hr. Berthelot aber nur 41400° oder etwa 31000° zu wenig.

Dass man demnach die Mehrzahl der von Berthelot mitgetheilten Resultate thermochemischer Natur, welche auf die Bildung der Stickstoffoxyde fussen, mit grossem Misstrauen betrachten muss, ist die nothwendige Folge der in seinen Fundamentalgrössen enthaltenen grossen Irrthümer.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1872.

### 135. W. Loebisch: Zur Kenntniss des Cholesterins.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Das Cholesterin ist, wie Versuche lehrten, einer Oxydation durch Chromsäure fähig, als deren Produkt eine schwache Säure erhalten wird, die vermöge ihrer Zusammensetzung eine einfache Beziehung zu den Säuren der Galle annehmen lässt. Man erhält sie, wenn man Cholesterin (am besten in Partien von etwa 30 Gramm) mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure (1 Cholesterin : 5 Kaliumbichromat : 10 Schwefelsäure : 20 Wasser) in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler etwa 12 Stunden im Sieden erhält. Nach dieser Zeit trennt man die grüne Flüssigkeit von den klümprich gewordenen Massen, und kocht diese mit einem erneuerten Oxydationsgemisch noch einmal so lange. Während der Oxydation bemerkt man einen auffallenden Geruch nach den sogenannten Obat-äthern, einen Geruch, der in das Destillat übergeht, wenn man die Operation in einer Retorte mit Kühler ausführt. Nunmehr besitzt man ein schmutzig grünes Rohprodukt, welches eine gewisse Menge Chromoxyd hartnäckig zurückhält und von dem es nur so befreit werden konnte, dass man es mit concentrirter Salzsäure, in dickwandigen Flaschen verschlossen, im Wasserbade mehrere Stunden erhitzte. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt filtrirt, das an den Wänden der Flaache Haftende losgelöst, und nachdem die ganze nunmehr grau-weiße Masse gut mit Wasser gewaschen war, mit verdünntem warmem Ammoniak behandelt. In diesem löst sie sich mit Hinterlassung eines kleinen Rückstandes von allenfalls der Oxydation entgangenem Cholesterin und etwas Chromoxyd leicht auf, und aus der filtrirten Flüssigkeit fällen sie verdünnte Säuren ( $\text{SO}_4 \text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ) in fast farblosen, gelatinösen Flocken. Um sie weiter zu reinigen, benutzt man ihre Löslichkeit in Aether, bringt Alles in eine Flasche, und schüttelt mit Aether aus. Der ätherische Auszug durch ein trockenes Filter filtrirt, hinterlässt beim Verdunsten einen dickflüssigen, nur schwach gefärbten Syrup; beim andauernden Erwärmen desselben auf dem Wasserbade