

Zum Schluss möchte ich hier erwähnen, dass ich, da bei der oben erwähnten Darstellung der Brenzweinsäure nicht unbedeutende Mengen von Crotonsäure erhalten wurden, das Verhalten derselben beim Schmelzen mit Kali wiederholt und dabei die Angabe Kekulé's, dass dabei nur Essigsäure gebildet wird, vollkommen bestätigt gefunden habe. Meine frühere irrthümliche Angabe, nach der Propionsäure entstehen sollte, erkläre ich mir dadurch, dass ich ein altes, durch Buttersäure verunreinigtes, Präparat für den erwähnten Versuch verwendete. —

164. Julius Thomsen: Ueber die Angaben des Quecksilbercalorimeters.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Schon zwei Mal früher habe ich in diesen Berichten die Unsicherheit der Angaben des Quecksilbercalorimeters in besonderen Mittheilungen besprochen, komme aber hier wieder auf diesen Gegenstand zurück, gelegentlich einer Mittheilung des Hrn. P. A. Favre: „*Observations sur les critiques dont le calorimètre à mercure a été l'objet*“, welche in *Annales de chimie et de physique* (4) XXVI sich befindet.

Es ist mir sehr angenehm, dass eben dieser Gelehrte, der das Quecksilbercalorimeter in die Wissenschaft eingeführt hat und von allen Forschern die genaueste Kenntniss der Eigenthümlichkeiten dieses Apparats besitzen muss, sich über diesen Gegenstand geäußert hat, obgleich seine geschätzte Mittheilung erst ziemlich spät erschienen ist.

Die Frage über die Zuverlässigkeit der Angaben des genannten Calorimeters ist nämlich eine für die Wissenschaft sehr wichtige Frage, weil mehrere, besonders französische Naturforscher, mit diesem Calorimeter arbeiten und der Werth, den man ihren Resultaten beilegen kann, demnach ganz von Beantwortung dieser Frage abhängig ist.

Hr. Favre ist mit mir einverstanden, dass die Angaben der älteren Quecksilbercalorimeter als unsicher zu betrachten sind, besonders wo es sich um schwächere Wärmephänomene handelt, und dass die Ursache der Unsicherheit in der Unvollkommenheit der Construction der älteren Calorimeter zu suchen ist. Hr. Favre ist aber der Meinung, dass die Angaben der neueren, verbesserten Quecksilbercalorimeter als genau anzusehen sind und demnach volles Vertrauen verdienen. In dieser Beziehung bin ich mit dem geehrten Forscher nicht einverstanden, und ich werde mich hier auf diesen Punkt beschränken.

Damit ein zweckmässig eingerichtetes Quecksilbercalorimeter genaue Resultate geben kann, ist es nothwendig, dass es unter ganz normalen Umständen arbeitet, und dass die Einheit des Calorimeters genau bestimmt ist und sich nicht durch verborgene Ursachen ändern kann. Dass diese Bedingungen nicht leicht zu erreichen sind, geht aus den neueren Versuchen des Hrn. Favre und Valson hervor.

Im *Compt. rend.* Vol. 73, 717 (1871) hat Favre die latente Lösungswärme einer Reihe von Salzen bestimmt, welche, mit einer Ausnahme, eine überraschende Uebereinstimmung mit der von mir nach meiner calorimetrischen Methode bestimmten Werthe zeigten und von welchen ich einige in diesen Berichten II, 702 mitgetheilt habe. Da meine dort mitgetheilten Zahlen alle für 400 Aequivalente Wasser auf jedes Aequivalent des Salzes bestimmt sind, die Versuche von Favre und Valson aber wechselnde Wassermengen enthalten, habe ich aus meinen Versuchen diejenigen ausgewählt, welche sich bezüglich der Wassermenge ersteren am nächsten anschliessen.

In den folgenden Tafeln sind alle Werthe für 1 Mol. der Salze berechnet; es bezeichnet a die Anzahl der zur Lösung verwendeten Moleküle Wasser und R die latente Wärme.

Tafel I.	Favre und Valson.		Thomsen.	
	a	R	a	R
$K_2 SO_4$	193	— 6194 ^c	400	— 6320 ^c
$Na SO_4 \cdot 10 H_2 O$.	358	18670	400	18662
$Am_2 SO_4$	147	1962	200	2320
$Zn SO_4 \cdot 7 H_2 O$. .	319	4004	400	4210
$Cu SO_4 \cdot 5 H_2 O$. .	278	2630	400	2764
KNO_3	112	8344	200	8456
$Am NO_3$	133	6045	100	6129
$K Cl$	103	4574	100	4351
$Am Cl$	75	3820	200	3869
Summa		— 56243 ^c		— 57081 ^c

Mit Ausnahme der Zahl des schwefelsauren Ammoniakts stimmen sämmtliche Zahlen sehr gut überein; wie aus der Summa hervorgeht, beträgt die Abweichung durchschnittlich nur $1\frac{1}{2}$ pCt., und wenn die Zahl des genannten Salzes getrennt wird, reducirt sich die Differenz auf 1 Procent.

In derselben Abhandlung befindet sich eine andere Versuchsreihe, die mit den von mir publicirten Werthen eine ebenso grosse Uebereinstimmung zeigen; es sind dieses die Versuche über die Zersetzung des Baryumchlorids durch Sulphate.

Tafel II.	Favre.	Thomsen.
(Ba Cl ² Aq, Am ² SO ⁴ Aq)	5552°	5408°
- Cu -	5486	5616
- Na ² -	5276	5240
- Zn -	5470	5504
Summa	21784°	21768°

Meine hier besprochenen Versuche befinden sich in Pogg. Ann. CXLIII, S. 527 als Versuch No. 378, 422, 376 und 421.

Die Resultate der beiden Versuchsreihen stimmen sehr gut mit einander überein; die grösste Abweichung beträgt etwa $2\frac{1}{2}$ pCt., aber die Abweichungen heben sich gegenseitig auf, so dass die Summe für beide Reihen gleich gross wird.

Diese grosse Uebereinstimmung in den Resultaten entsprechender Versuche — die eine Reihe von Hrn. Favre mit dem verbesserten Quecksilbercalorimeter und die andere Reihe von mir mit meinem Calorimeter angestellt — war mir sehr angenehm, denn sie schien anzudeuten, dass es endlich Hrn. Favre gelungen sei, den Angaben des neuen Quecksilbercalorimeters eine von den älteren Instrumenten dieser Art nie erreichte Zuverlässigkeit zu verleihen.

Leider sollte dieses nur eine Täuschung sein! In dem *Compt. rend. LXXIV*, p. 1025 oder ein halbes Jahr nach der Publication der besprochenen Zahlen geben die HH. Favre und Valson anstatt der für die Zersetzung des Baryumchlorids mittelst Ammoniumsulphats in der Tafel II. sich befindenden Zahl 5552° nun die Zahl 6558°, und machen in der die Abhandlung schliessenden Anmerkung die überraschende Mittheilung, dass sämtliche 4 in der obigen Tafel II. von Ihnen bestimmten Zahlen falsch sind und auf einem Irrthum beruhen. „*Cette erreur provient uniquement de ce que les résultats fournis par les expériences ont été calculés en partant d'un poids déterminé de chlorure de baryum considéré à l'état anhydre, tandis que ce sel cristallise avec 2 équivalents d'eau.*“ Die von Favre und Valson rectificirten Zahlen sind nun die folgenden, denen ich zur Vergleichung die oben besprochenen und meine entsprechenden Bestimmungen beifüge.

Tafel III.	Favre, 1871.	Thomsen.	Favre und Valson, 1872.
(Ba Cl ² Aq, K ² SO ⁴ Aq)	—	5280°	6714°
- Am ² -	5552°	5408	6558
- Cu -	5486	5616	6658
- Na ² -	5276	5240	6740
- Zn -	5470	5504	6648
- H ² -	—	9152	10106

Meine Versuche mit dem Kaliumsulfat und der Schwefelsäure befinden sich als Versuch No. 377 und 375 l. c. S. 525—527.

Durch diese neuen Bestimmungen von Favre und Valson ist nun wiederum die Uebereinstimmung zwischen den Angaben des Quecksilbercalorimeters und den meinigen verschwunden; denn die Differenzen betragen durchschnittlich 20 pCt.

In wenigen Worten ist also das Resultat folgendes. In der erstgenannten Abhandlung vor Schluss des Jahres 1871 publicirte Hr. Favre die in den obigen Tafeln I. u. II. enthaltenen Werthe, welche mit meinen schon damals publicirten sehr nahe übereinstimmen; im Frühjahr 1872 aber corrigiren die HH. Favre und Valson die in der Tafel II. enthaltenen Zahlen, wodurch eine Abweichung von 20 pCt. zwischen den neuen und den meinigen Zahlen hervortritt, und als Ursache zur Correction wird eine für die erste Reihe unrichtig angewandte Calculation angegeben.

Nun bin ich aber im Stande zu beweisen, dass meine in der Tafel II. u. III. enthaltenen Zahlen genau sind; denn jede dieser Zahlen habe ich nach verschiedenen Methoden bestimmt und übereinstimmende Resultate erhalten. Nehmen wir als Beispiel die Zersetzung des Natriumsulphats durch Baryumchlorid, wo sich Natriumchlorid und Baryumsulfat bildet. Das Wärmephänomen der doppelten Zersetzung ist demnach aus 4 Gliedern zusammengesetzt, die ich mit a , b , c und d bezeichnen werde, indem

$$a = (\overline{\text{Ba Aq}}, \text{SO}^3 \text{ Aq})$$

$$b = (\text{Ba Aq}, 2 \text{ClH Aq})$$

$$c = (2 \overline{\text{Na Aq}}, 2 \text{ClH Aq})$$

$$d = (2 \overline{\text{Na Aq}}, \text{SO}^3 \text{ Aq})$$

und es ist dann

$$(\text{Ba Cl}^2 \text{ Aq}, \text{Na}^2 \text{SO}^4 \text{ Aq}) = (a - b + c - d).$$

Alle diese 4 Werthe habe ich direct durch die Neutralisation bestimmt. Ferner habe ich mehrere ihrer Differenzen direct bestimmt; erstens die Differenz $(a - b)$ durch Zersetzung von Chlorbaryum mittelst Schwefelsäure, d. h.

$$(a - b) = (\text{Ba Cl}^2 \text{ Aq}, \text{SO}^3 \text{ Aq});$$

zweitens die Differenz $(a - d)$ durch Zersetzung des Natriumsulphats mittelst Barytwasser, d. h.

$$(a - d) = (\text{Na}^2 \text{SO}^4 \text{ Aq}, \overline{\text{Ba Aq}});$$

drittens die Differenz $(d - c)$ nach der von mir entwickelten Methode der partiellen Zersetzung, indem einerseits Schwefelsäure auf Chlor-natrium reagirt, und andererseits Chlorwasserstoffsäure auf Natriumsulfat, d. h.

$$(d - c) = (2 \text{Na Cl Aq}, \text{SO}^3 \text{ Aq}) - (\text{Na}^2 \text{SO}^4 \text{ Aq}, 2 \text{Cl H Aq}).$$

Ich gebe nun hier die Resultate meiner Versuche mit gleichzeitiger Angabe der Nummern der Versuche, mittelst welcher man leicht in meinen Abhandlungen in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie das Detail derselben finden wird.

$a = 36896^{\circ}$	Versuch No.	357
$b = 27784$	-	371
$c = 27488$	-	368
$d = 31378$	-	1
$(a - b) = 9152$	-	375
$(a - d) = 5492$	-	363
$(d - c) = 3852$	-	31 und 36
$(a - b + c - d) = 5240$	-	376

Aus diesen directen Bestimmungen erhalten wir nun folgende Werthe für die gesuchte Reaction:

$$\begin{aligned}
 a - b + c - d &= 5222^{\circ} \\
 (a - b) + c - d &= 5262 \\
 (a - b) - (d - c) &= 5300 \\
 a - b - (d - c) &= 5260 \\
 (a - d) - b + c &= 5196 \\
 (a - b + c - d) &= 5240
 \end{aligned}$$

Aus obigen 8 directen Bestimmungen verschiedener Prozesse leiten sich für die fragliche Reaction 6 Werthe ab, deren Mittelwerth 5247° ist und ganz mit der letzten Zahl 5240° , welche die directe Bestimmung der Reaction enthält, übereinstimmt.

Anstatt 5240° gaben aber die genannten Forscher in ihrer zweiten Mittheilung die Zahl 6740° , welche um 1500° zu hoch ist, während sie die in ihrer erstgenannten Abhandlung enthaltenen Zahl 5276° , welche nur um 36° von meiner abweicht, als unrichtig betrachten.

Nach dem Entwickelten wird wohl Niemand daran zweifeln, dass meine Zahl 5240° als richtig zu betrachten ist und dass demnach die von Favre und Valson angegebene Zahl 6740° unrichtig ist. Da ferner alle übrigen in der Tafel III. enthaltenen Zahlen sich in ähnlicher Weise durch die von mir publicirten thermochemischen Bestimmungen controliren lassen und durch die Controle übereinstimmende Resultate geben, ist es zweifellos, dass sämmtliche in der vierten Spalte der Tafel III. nach Favre und Valson angeführten Zahlen falsch sind.

Die Unsicherheit in den Bestimmungen des Quecksilbercalorimeters ist durch diese Versuche wiederum dargelegt, gleichzeitig aber erblickt man eine wahrscheinliche Ursache der Nicht-Uebereinstimmungen.

Es scheint sich die Einheit des Quecksilbercalorimeters durch

unbekannte oder nicht leicht wahrnehmbare Ursachen ändern zu können, wodurch sich der absolute, aber nicht der relative Werth der Angaben ändert. Hr. Favre scheint hierauf aufmerksam geworden zu sein, denn es steht in seiner besprochenen Mittheilung: „*Si la calorie a été mal déterminée, les résultats absolus fournis par les expériences seront tous inexacts; mais ils conservent toujours une valeur relative. Ils sont, du reste, facile à corriger. En effet, après avoir établi la valeur réelle de la calorie, il suffit de faire une détermination exacte pour rectifier toutes les autres.*“ Zur Erzielung genauer Resultate mit einem so complicirten Apparate scheint es mir nothwendig, fast täglich die Einheit zu controliren; ob dieses geschehen, ist mir unbekannt.

Wäre die Mittheilung nicht gemacht, dass die in der Tafel II. nach Hrn. Favre angegebenen Resultate als ungenau zu betrachten sind, weil das Baryumchlorid als wasserfrei in die Berechnung eingeführt wurde, dann schien es mir angemessen, die Abweichungen in der Art zu erklären, dass die Einheit des Calorimeters bei der Ausführung der gleichzeitig publicirten Versuche der Tafeln I. u. II, welche mit meinen Versuchen sehr genau übereinstimmen, genau bestimmt war, dass aber die Einheit des Calorimeters sich später geändert hat, wodurch die Angaben der zweiten Abhandlung zu hoch ausgefallen sein möchten. Es würde dadurch auch erklärt sein, wesshalb ein Paar andere Bestimmungen der zweiten Abhandlung, nämlich die Zersetzung des Kali-Thonerde-Alauns und des Kali-Chromoxyd-Alauns mittelst Baryumchlorid, zu grosse Resultate gegeben haben. Meine Resultate sind als Versuch No. 450 und 451 publicirt und sind mit denjenigen der HH. Favre und Valson verglichen pro Molekül folgende:

	Favre u. Valson.	Thomsen.
Kali-Thonerde-Alaun	30052 ^c	25628 ^c
Kali-Chromoxyd-Alaun	29534	24544.

Da nun aber die HH. Favre und Valson die Resultate der Versuche der Tafel II, welche mit den von mir bestimmten und mehrfacher Art controlirten (siehe oben) Resultaten vollständig übereinstimmen, als unrichtig betrachten, weil bei ihrer Berechnung das Baryumchlorid als wasserfrei in die Rechnung eingeführt ist, so ist das Resultat noch ungünstiger für das Quecksilbercalorimeter, denn es werden dann sowohl die Resultate der Tafel II. als die der Tafel III. unrichtig, erstere weil sie dem fraglichen Process nicht entsprechend doch das richtige Resultat gegeben haben, letztere weil sie für denselben Process ein falsches Resultat gegeben haben.

Niemand wird sich nach dem oben Entwickelten darüber wundern können, dass ich bezüglich des Quecksilbercalorimeters noch stets der Meinung bin, dass es bis jetzt noch nicht ge-

lungen ist, mit demselben constante Resultate zu erhalten, und dass deshalb alle Resultate, welche mit diesem Calorimeter erreicht werden, fortwährend als zweifelhaft betrachtet werden müssen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juli 1872.

165. F. Beilstein: Ueber den Nachweis von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen.

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Man kommt bei organisch-chemischen Untersuchungen oft in den Fall eine Substanz auf Chlor, Brom oder Jod prüfen zu müssen. Das gewöhnliche Verfahren — Glühen mit Kalk — ist nicht nur umständlich zeitraubend, sondern verlangt auch häufig besondere Vorsicht: Körper wie Monochlorbenzol oder Monochlortoluol sind nicht leicht durch Kalk zu zersetzen. Dieser Umstand hat schon vor längerer Zeit E. Erlenmeyer *) veranlasst ein einfacheres Verfahren in Vorschlag zu bringen, nach welchem man die organische Substanz in einer zum Glühen erhitzten Proberöhre zersetzt. Das freie Jod, respective HCl, HBr, HJ, erkennt man dann durch Silberlösung. Auf diese Weise gelingt es in der That leicht sich in vielen Fällen von der Gegenwart der Halogene rasch zu überzeugen.

In dem Folgenden will ich auf ein Verfahren aufmerksam machen, das ohne im Prinzip neu zu sein, unter Anwendung verschwindend kleiner Mengen Substanz, ohne weitere Vorbereitung in wenig Secunden die Halogene in beliebigen organischen Substanzen nachzuweisen gestattet. Dasselbe gründet sich auf die bekannte Berzelius'sche Reaction des Nachweises von Cl, Br, J in Mineralsubstanzen vermittelt Kupferoxyd und Phosphorsalz. Für organische Substanzen ist nur das Phosphorsalz ein störender Zusatz. Man bringt in das Ohr eines Platindrahtes etwas pulveriges Kupferoxyd, das nach kurzem Durchglühen fest am Ohr haftet. Nun taucht man dieses Kupferoxyd in die Substanz, oder bei festen Körpern streut man etwas davon auf das Kupferoxyd und bringt das Ohr in die mässig geöffnete Flamme eines Gasbrenner, nahe am unteren und inneren Rande der Flamme. Zunächst verbrennt der Kohlenstoff und es tritt ein Leuchten der Flamme, gleich darauf aber die charakteristische Grün- resp. Blaufärbung derselben. Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Reaction genügen die geringsten Mengen von Substanz um mit Sicher-

*) Ztschr. für Chem. und Pharm. 1864, 638. Fresenius, Zeitsch. f. analyt. Chem. 4, 138.