

gem Chlorid möglich sein wird und erwähne, dass ich bereits mit der Untersuchung der diesen Säuren entsprechenden Sulfinsäuren beschäftigt bin.

244. Carl von Than¹⁾: Die Verbrennungswärme des Knallgases in geschlossenen Gefässen.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Im Auftrage der ungarischen Akademie der Wissenschaften habe ich schon vor längerer Zeit eine Arbeit unternommen, deren nächste Aufgabe war, ein Verfahren ausfindig zu machen, um die so vortreffliche, calorimetrische Methode von R. Bunsen für chemische Zwecke zu verwerthen. Zu diesem Studium habe ich zunächst die Bestimmung der Verbrennungswärme des Knallgases in geschlossenen Gefässen gewählt. Obwohl die Arbeit noch nicht vollständig abgeschlossen ist, so sind doch die bisher gewonnenen Resultate, wie ich glaube, von hinlänglichem Interesse, um das Wesentlichste derselben zu veröffentlichen.

Das von mir befolgte Verfahren bestand darin, dass man in einem kleinen Glasgefäss eine gemessene Menge Knallgas in der Eprouvette des Bunsen'schen Eiscalorimeters verbrannt, und die auf diese Art erzeugte Wärmemenge gemessen hat.

Damit das Bunsen'sche Calorimeter von der Wärme der Umgebung geschützt werde, war es in einem sehr gut isolirenden, grossen, mit reinem Schnee oder mit künstlichem Eise gefüllten Eisschrank so aufgestellt, dass es mit gar keinem guten Leiter in Berührung war. Das Calorimeter selbst war so construirt, dass die Capillarröhre mit dem Calorimeter selbst aus einem Stücke bestand, daher gar kein Stopfen, Schliff oder Hahn eingeschaltet war. Das Quecksilber sowohl als das Wasser waren im Vacuum im Calorimeter selbst ausgekocht. Das aus dem Eisschrank herausragende Ende der Capillarröhre war an eine Quecksilberpumpe angeschmolzen, an welcher man den im Inneren des Calorimeters herrschenden Druck bis auf ein $\frac{1}{4}$ Mm. bestimmen konnte. Die Erzeugung des Eiscylinders im Calorimeter geschah ebenfalls im Vacuum, so dass im Inneren des Calorimeters nicht die geringste Menge Luft vorhanden sein konnte. Bei einzelnen Versuchen wurde, durch eine geringe Vermehrung oder Verminderung des Druckes, das von fremden Einflüssen herrührende Schmelzen oder Gefrieren des Eises im Calorimeter in solcher Weise ins Gleichgewicht gebracht, dass der Quecksilberfaden mehrere Stunden lang unverändert

¹⁾ Auszug aus den Sitzungsberichten der ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 8. Mai 1877 in Budapest.

an derselben Stelle blieb. Die Ablesungen an der mit grosser Sorgfalt ebenfalls im Vacuum calibrirten Capillarröhre wurden mit dem Mikrometer eines vergrössernden Fernrohrs ausgeführt, so dass man noch 0.01 Mm. schätzen konnte. Eine Gramm-Wärmeeinheit betrug am Capillarrohr durchschnittlich 8 — 9 Mm. Das zu den Versuchen verwendete Knallgas war durch Electrolyse von zehnpcentiger, reiner Schwefelsäure erzeugt und wurde durch wasserfreie Phosphorsäure vollständig getrocknet. Das Gefäss, in welchem die Verbrennung geschieht, nenne ich Wärme-Eudiometer. Dies bestand aus einem Glasrohr, welches an beiden Enden mit Geissler'schen Capillarenhähnen verschlossen war. Am oberen Ende waren ausserdem zwei feine Platindräthe zum Durchschlagen des elektrischen Funkens eingeschmolzen. Das Volum wurde durch Calibrirung mit Quecksilber möglichst genau ermittelt. Beim Füllen war das Wärmeeudiometer durch feine Schlitze am oberen Ende mit dem Knallgasapparate, am unteren Ende mit einem kleinen Schwefelsäure-Manometer in Verbindung. Nachdem man das Knallgas 2 — 4 Stunden lang durchgeleitet, wurde der obere Hahn geschlossen und das Ganze in einem nördlich gelegenen Zimmer die Nacht hindurch stehen gelassen. Früh vor Sonnenaufgang wurde die Temperatur mit genau corrigirten Normalthermometern von Geissler, der Druck mit einem Perreauschen Kathetometer bis auf $\frac{1}{30}$ Mm. abgelesen. Hierauf wurde auch der untere Hahn mit einem 0.5 M. langen, hölzernen Schlüssel geschlossen. Während der Ablesung waren die Apparate durch zwei hintereinanderaufgestellte Glasplatten vor der strahlenden Wärme des Beobachters geschützt.

Nun wurde das Wärmeeudiometer nach vorübergehender Abkühlung in das Calorimeter gebracht und hier so lange stehen gelassen, bis der Quecksilberfaden constant geworden. Nachdem durch eine passende Leitung aus sehr feinen, isolirten Platindrähten das Knallgas durch einen elektrischen Funken angezündet war, wurde jede halbe Stunde der Quecksilberfaden so lange beobachtet, bis derselbe in das oben bezeichnete Gleichgewicht gekommen war und so die Anzahl der Calorien bestimmt. Die Fehler der Ablesung betragen hierbei höchstens 0.0001 des ganzen Werthes. Das Wärmeeudiometer wurde jetzt aus dem Calorimeter herausgenommen und der eine Hahn unter frisch ausgekochtem Quecksilber geöffnet, wobei immer eine etwa 0.3 — 0.6 pCt. betragende Menge des ursprünglichen Gases zurückblieb. Dies war reines Knallgas, welches in den Capillaren der Hähne sich der Verbrennung entzog. Die Menge des zurückgebliebenen Gases wurde genau in der obenerwähnten Weise gemessen. Bei einigen Versuchen wurden die Gase in einem eigens zu diesem Zwecke construirten Eudiometer gemessen, welches zugleich eine Vacuum-pumpe war.

Das Detail der sehr wesentlichen Vorsichtsmassregeln, sowie der Apparate und der weitläufigen Reductionen und sonstigen Berechnungen werde ich in meiner ausführlichen Abhandlung mittheilen, hier beschränke ich mich nur auf die wesentlichsten Resultate dieser Beobachtungen.

Es wurden sieben Versuche nach den angeführten Methoden ausgeführt, von denen die zwei ersten eine so grosse Präcision nicht beanspruchen können wie die übrigen. Denn obwohl die Resultate derselben von den übrigen wesentlich nicht abweichen, können sie deshalb nicht als so genaue betrachtet werden, weil bei der Messung der Gase die Quecksilbersäulen und das Barometer mit einem nicht hinlänglich genauem Kathetometer beobachtet worden sind, hauptsächlich aber deshalb nicht, weil das zurückgebliebene Gas über ausgekochtem Wasser bestimmt worden, daher dasselbe weniger sicher bekannt war.

Bei den bisherigen Bestimmungen der Verbrennungswärme des Knallgases wurde die exacte Definition derselben nicht gehörig berücksichtigt, dem entsprechend hat man bei den bezüglichen Versuchen die physikalischen Bedingungen (Volumen, Temperatur und Druck) des Anfangs- und Endzustandes, d. i. die Disgregation, entweder unbeachtet gelassen, oder doch nicht mit der erforderlichen Schärfe bestimmt, obwohl aus den betreffenden Sätzen der Mechanik unmittelbar hervorgeht, dass der Anfangs- und Endzustand den Werth der Verbrennungswärme wesentlich beeinflussen. Um dies zu umgehen, verstehe man im Folgenden unter Verbrennungswärme oder allgemeiner unter totaler Energiedifferenz des Knallgases immer jene Menge wirklicher Energie, welche nach aussen abgegeben wird, wenn das Knallgas von 0^0 und 0.76 Druck in einem geschlossenen Gefässe vollständig in flüssiges Wasser von 0^0 verwandelt wird.

Bei der oben beschriebenen Messung des Knallgases waren in Folge der Veränderungen des Luftdruckes geringe Differenzen in der Disgregation des Knallgases vor dem Verbrennen bei den einzelnen Versuchen nicht zu vermeiden. Damit die Resultate der einzelnen Beobachtungen der obigen Begriffsbestimmung entsprechen und mit einander vergleichbar seien, wurde zu den unmittelbar am Calorimeter beobachteten Wärmemengen jene geringe Energiemenge d ebenfalls in Wärmeeinheiten hiuzugefügt, welche der Differenz der Disgregation des Anfangszustandes von der des definirten Anfangszustandes entspricht. Der Werth von d wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$d = \frac{c_{pk} - c_{vk}}{\alpha} s (V - V_0)$$

wo c_{pk} und c_{vk} die mittlere spezifische Wärme des Knallgases bei constantem Druck beziehungsweise constanten Volumen, α den Ausdehnungscoefficienten, s das Gewicht der Volumeneinheit des Knall-

gases, V das Volumen des Wärmeeudiometers bei 0° , V_0 das Normalvolumen des verwendeten Knallgases bedenten.

Eine ähnliche Correction war nöthig wegen der latenten Wärme des nach der Verbrennung nicht condensirten Wasserdampfes l , welche ebenfalls in Wärmeeinheiten nach folgender Formel berechnet wurde:

$$l = \frac{V_r}{p_0} s_1 \theta$$

worin V das Volumen des Wärmeeudiometers, p die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes bei θ° , s_1 das Gewicht der Volumeneinheit, θ die Verdampfungswärme desselben und p_0 den Druck einer Atmosphäre ausdrücken.

Bezeichnet man das normale Volumen des verbrannten Knallgases mit V_n , die unmittelbar beobachteten Grammc calorien mit c_1 und die totale Energiedifferenz der Volumeneinheit des Knallgases ebenfalls in Grammc calorien mit e_n , so hat man

$$e_n = \frac{c_1 + d + l}{V_n}$$

wobei zu bemerken ist, dass der Betrag der Correctionen $d + l$ im Vergleiche zu den direct beobachteten Calorien c_1 bei keinem der Versuche 0.5 pCt. der letzteren Grösse betragen hat.

Die so erhaltenen Resultate sind die folgenden:

No. des Versuchs:	e_n :
1	2.026126
2	2.023689
3	2.022684
4	2.031761
5	2.036845
6	2.023322
7	2.031638.

Der Mittelwerth aus den fünf letzten Beobachtungen ist:

$$e_n = 2.02930.$$

Aus diesem folgt dann, dass der wahrscheinliche Fehler des Resultates = 0.0018 ist, dieser Fehler daher 0.001 des ganzen Werthes nicht erreicht. Nach diesem Resultate erzeugt 1 Cc. Knallgas von 0° und 0.76 Druck bei der Verbrennung in geschlossenem Gefässe zu flüssigem Wasser 2.0293 Grammwärmeeinheiten.

Bisher hat nur Th. Andrews¹⁾ unter ähnlichen Bedingungen die Verbrennungswärme des Knallgases bestimmt. Berechnet man aus seinen Versuchsangaben den Werth von e_n nach den obigen Grundsätzen so ergibt sich 2.02858. Dieser Werth ist nur um, 0.03 pCt.

¹⁾ Philos. Magazin Ser. III, T. XXXI., 321. Im Jahre 1848 erschienen in Poggend. Annalen Bd. LXXV, 27.

kleiner als der obige. Während diese Uebereinstimmung einerseits die Genauigkeit der Resultate von Andrews beweist, erhöht sie die Sicherheit der von mir gewonnenen Zahl, da beide nach gänzlich verschiedenen Methoden gewonnen sind.

Nimmt man zur Grundlage die Atomgewichte des Wasserstoffs (1) und Sauerstoffs (15.96) nach Stass, und die von Regnault bestimmten specifischen Gewichte dieser Gase, so berechnet sich die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Wasserstoffs aus obigen Daten:

$$e_{\text{St}} = 33.982 \text{ Than,}$$

$$e_{\text{An}} = 33.970 \text{ Andrews.}$$

Wenn daher ein Gramm Wasserstoffgas von 0° und 0.76 Druck mit der nöthigen Menge Sauerstoff in geschlossenem Gefäss vollständig zu flüssigem Wasser von 0° verbrennt, werden 33.982 Grammwärmeeinheiten erzeugt.

Diese Zahlen sind mit den bisher meistens gebrauchten Verbrennungswärmen des Wasserstoffs nicht direct zu vergleichen, da diese sich auf die Verbrennung in offenen Gefässen bei gewöhnlichem Luftdruck beziehen. Ausserdem haben die Gase vor der Verbrennung höhere oft nicht genau bestimmte Temperaturen gehabt. Meistens war auch bei diesen Versuchen der Druck der Gase vor der Verbrennung nicht genau bestimmt und daher ist die Disgregation des Anfangszustandes aus diesen Beobachtungen nicht zu berechnen.

Ogleich ich den Beobachtungen alle mögliche Sorgfalt zugewendet habe, so sind doch kleine Fehler bei dem Messen der Gase nicht zu umgehen. Um den Einfluss dieser Fehler sowie der unbedeutenden Correctionen beurtheilen zu können, habe ich einen Controllversuch nach einer neuen Methode ausgeführt, die von allen den erwähnten Einflüssen vollständig unabhängig ist. Das Wesen der Methode bestand in Folgendem. Ich construirte ein Wärmeeudiometer, dessen Capillarhahn so eingerichtet war, dass derselbe innerhalb des Bunsen'schen Eiscalorimeters geöffnet oder geschlossen werden konnte. Das Wärmeeudiometer war durch einen genauen Schliff mit einer Capillarröhre verbunden, die aus dem Calorimeter und dem Eisschrank hinausragte. Am äusseren Ende dieses Capillarrohres war ein von Geissler herrührender Zweiweghahn angeschmolzen. Der eine Gang des Hahnes führte zum elektrolytischen Knallgasapparate, während der andere Gang mit einer zugleich als Manometer benutzten Quecksilberpumpe in Verbindung war. Nachdem das Wärmeeudiometer luftleer gepumpt und mit Knallgas gefüllt worden war, regulirte man den Druck des letzteren so, dass derselbe genau 0.76 Cm. betrug. Jetzt wurde der Capillarhahn des Wärmeeudiometers geschlossen, das Knallgas angezündet, und die Calorien beobachtet. In das luftleergewordene Wärmeeudiometer hat man nun neuerdings Knallgas einströmen lassen und dasselbe nach Regulirung des Druckes wieder

verbrannt. Diese Operationen wurden so lange wiederholt, bis eine entsprechende Wassermenge sich im Wärmeeudiometer angesammelt hatte, um genau gewogen werden zu können.

Wie man sieht war nach dieser Methode der Anfangszustand des Knallgases immer der normale, während die Bestimmung der verbrannten Menge einfach auf Wägung des gebildeten Wassers reducirt war, daher die Ermittlung des fraglichen Werthes von den Beobachtungen der Temperatur des Druckes und des Volumens völlig unabhängig war. Ich konnte nach dieser Methode nur eine Beobachtung ausführen, da das Capillarrohr des mehrere Monate fortwährend benutzten Calorimeters durch Zufall gebrochen ist. Nach diesem Versuche ist die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Wasserstoffs = 34.0409, es beträgt also der Unterschied von dem oben gefundenen Werthe nur 0.14 pCt. Diese Uebereinstimmung kann jedenfalls als eine günstige Controlle für den oben gefundenen Werth angesehen werden. Da die Menge des gebildeten Wassers bei diesem Versuche noch etwas zu gering war, betrachte ich die letzte nur aus einer Beobachtung abgeleitete Zahl nicht als definitiv. Die bei der Ausführung dieses Versuches gewonnenen Erfahrungen haben mich jedoch von den besonderen Vorzügen dieser Methode überzeugt. Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, die fragliche Zahl nach diesem Verfahren in einer Weise zu bestimmen, welche in Beziehung auf Genauigkeit mit irgend einem in der Chemie bisher benutzten Zahlenwerthe den Vergleich bestehen kann.

Meine Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange. Indem ich mir vorbehalte, nach der zuletzt beschriebenen Methode, die Energiedifferenzen der wichtigsten Gase zu bestimmen, hoffe ich über das Resultat bald berichten zu können.

245. Otto Fischer: Ueber die Phtaleine von tertiären aromatischen Basen.

Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 16. Mai.)

In der ersten Mittheilung über die Bildung der Phtaleine von tertiären aromatischen Basen wurde bereits mitgetheilt, dass sich das Phtalein des Dimethylanilins gegen reducirende Agentien wie das Phtalein des Phenols verhalte. Ich habe jetzt diese reducirte Basis etwas genauer studirt.

Phtalin des Dimethylanilins.

Man erhält das Phtalin in der bereits beschriebenen Weise durch Reduction des Phtaleins mit Zinkstaub und Eisessig. Die Basis wird