

krystallinischen Masse erstarrte, deren Schmelzpunkt bei 139^o gefunden wurde. Paraphenylendiamin schmilzt bei 140^o.

Wenn durch den Nachweis des Diamidodiphenylharnstoffs die ursprüngliche Nitroverbindung als ein Derivat des Carbanilids angesprochen wurde, so muss jetzt bei der Constatirung des Phenylendiamins einstweilen noch dahingestellt gelassen werden, ob denn doch nicht ein Theil desselben vielleicht eine Nitroazoxybenzolverbindung ist, da wohl die Bildung des Phenylendiamins aus letzterer leichter, weniger aber aus Nitrocarbanilid verständlich wird.

Die Darstellung der reinen Nitroverbindung sowie die Erforschung der Phenylendiaminbildung bei dem Amidirungsprocesse werden den Gegenstand einer anderen Mittheilung machen, wo ich auch über die schon (l. c.) angezeigte Einwirkung der Salpetersäure auf Oxanilid berichten werde.

337. A. Schuller u. V. Wartha: Calorimetrische Untersuchungen.

(Vorgetr. in d. Sitzung d. ungar. Akademie d. Wissensch., am 11. Juni 1877.)

(Eingegangen am 18. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Im Jahrgang VIII, S. 1011 dieser Berichte haben wir eine Notiz über die Construction eines Eiscalorimeters mitgetheilt, das sich von dem Bunsen'schen Skalenapparat hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass das bei den Versuchen eingesogene Quecksilber gewogen wird, wodurch es möglich ist, grössere, beliebige Mengen der zu untersuchenden Körper anzuwenden, und zugleich den störenden Einfluss der Capillarität zu beseitigen.

In unserer damaligen Mittheilung erwähnten wir kurz, dass der Einfluss des Druckes auf die Angaben des Calorimeters durch einen eigenen Versuch festgestellt wurde, und dass wir uns des Gewichtscalorimeters zur Bestimmung der Verbrennungswärme des Wasserstoffs bedienen werden.

Seitdem haben wir den ersten Theil unserer Arbeit, nämlich die genaue Bestimmung des Wasserwerthes, sowie der Energiedifferenz des Knallgases definitiv vollendet, und legen hiermit auszugsweise die Hauptresultate unserer Untersuchungen vor. Die ausführlichen Tabellen und Berechnungen, sowie Details über die seitdem verbesserte Construction des Calorimeters und des Thermostaten bilden den Gegenstand einer grösseren Publication.

I. Die Wahl und Bestimmung der Einheit.

Die heutzutage gebräuchliche Einheit d. b. diejenige Wärmemenge, welche zur Erwärmung der Gewichtseinheit des Wassers von 0^o bis 1^o C. nöthig ist, ist rein theoretischer Natur. Sie kann nur indirect aus einer Reihe von Versuchen festgestellt werden und erfordert

immer wieder neue, mit grösserer Sorgfalt auszuführende Versuche, sobald die Genauigkeit der Wärmebestimmungen durch neue Errungenschaften steigert wird. Dieser Uebelstand hat uns veranlasst, die mittlere spec. Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° als Wärmeinheit zu wählen. Bei dieser Annahme kann die Einheit jeder Zeit mit verhältnissmässig geringem Mittel und sehr genau wieder gefunden werden, denn die Grenztemperaturen der Schmelz- und Siedepunkte sind die am genauesten bestimmbaren Temperaturen. Es scheint naturgemässer, gerade diese eher als irgend welche andere Temperaturen als Basis zu wählen.

Bei der Bestimmung des Wasserwerthes verfahren wir im Wesentlichen nach den Anweisungen Bunsen's, und benutzten zum Erhitzen unseren Thermostaten. Die Wägungen wurden auf einer äusserst empfindlichen Waage von Schikert ausgeführt, die bei 5 Gr. Maximalbelastung durch Oscillationsbeobachtung noch $\frac{1}{1000}$ Mgr. zu schätzen erlaubte. Zu den Versuchen wurde ein Glasgefäss verwendet, dessen Gewicht 0.19158 Gr., und das des darin enthaltenen Wassers 0.72445 Gr. betrug. Im Mittel aus 5 Versuchen ergab es sich, dass bei der Abkühlung dieses Gefässchens von 100° C. auf 0° , 1.1780 Gr. Quecksilber (mit einer Unsicherheit von höchstens $\frac{1}{1000}$ des ganzen Werthes) eingesogen werden; davon gehen 0.0580 Gr. Hg für die Glashülle ab und bleiben somit 1.1200 Gr. für das darin enthaltene Wasser. Für ein Gramm berechnet, beträgt die Quecksilbermenge 1.5442 Gr. Den 100. Theil dieser Menge, also 0.015442 Gr. Quecksilber nehmen wir als das Maass einer mittleren Wärmeinheit an. Diese Einheit entspricht der mittleren spec. Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° C., welche nach den von Bosscha corrigirten Versuchsergebnissen Regnault's 1.11 mal grösser ist, als die gebräuchliche Einheit.

Aus den Beobachtungen Bunsen's ergibt sich die einer mittleren Calorie entsprechende Quecksilbermenge zu 0.01541. Diese Zahl kann aber darum keinen Anspruch auf die Genauigkeit von $\frac{1}{1000}$ machen, da nicht angegeben ist, ob das Gewicht des Wassers auf den luftleeren Raum bezogen wurde oder nicht; denn diese Correction allein übersteigt schon die erwähnte Grenze.

Berechnet man endlich denselben Werth aus den Versuchen Regnault's — mit Zugrundelegung des Bunsen'schen Werthes für die Dichtigkeit des Eises (0.91674) sowie den Regnault's für die latente Schmelzwärme des Wassers (79.25) so erhalten wir für die einer mittleren Calorie entsprechende Quecksilbermenge 0.01573 Gr., diese Zahl ist nun den 0.018. Theil des Werthes grösser als die unsrige. Wir müssen derzeit die Ursache dieses wesentlichen Unterschiedes in den von einander gänzlich verschiedenen Untersuchungsmethoden erblicken.

II. Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs.

Bei unseren Versuchen wurde reiner electrolytischer Sauerstoff im Innern eines ganz aus Glas gefertigten, nur mit Geissler'schen Hähnen versehenen Brenners in einer Atmosphäre von reinem, ebenfalls electrolytischem Wasserstoff verbrannt, während der ganze Apparat sich im Versuchsrohre des Eis calorimeters befand. Bei dieser Einrichtung wurden in 2—3 Stunden 1.2—1.3 Gr. Wasser gebildet, und eine dem entsprechende Quecksilbermenge eingesogen. Das Gewicht beider wurde nun mit grosser Sorgfalt bestimmt. Alles auf die nöthigen Vorsichtsmaassregeln, Manipulationen u. s. w. Bezügliche übergehend, beschränken wir uns hier auf die Mittheilung der Hauptresultate.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht sowohl über die bei der Verbrennung von 1 Gr. Wasserstoff (bei 0° und 760 Mm.) mit Sauerstoff vom Calorimeter eingesaugten Quecksilbermengen als auch über die dabei entwickelten Wärmemengen in mittleren Calorien

No. des Versuches	1 Gr. H entsprechende Hg-Menge in Grammen	Entwickelte Wärme in mittleren Calorien
1	526.980	34126.8
2	526.829	34116.9
3	527.010	34128.7
4	527.064	34132.1
Im Mittel	526.971	34126.1

Vergleichen wir nun diese Resultate mit den bisher von andern Beobachtern gefundenen Werthen.

Wie schon erwähnt ist unsere Einheit die mittlere spec. Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° C. Auf dieselbe Einheit beziehen sich die Resultate jener Versuche, welche v. Than vor kurzer Zeit in diesen Berichten (X, 947) veröffentlicht hat. Von Than benutzte zum Berechnen der Verbrennungswärme des Wasserstoffs die Versuchsdaten von Bunsen, die aber wie erwähnt, von den unsrigen etwas abweichen. Beim Verbrennen von Knallgas in geschlossenen Gefässen fand v. Than, dass 1 Gr. H 34040 Calorien entwickelt. Diese Zahl mit $\frac{0.01541}{0.015442}$, dem Verhältniss der Einheiten multiplicirt, giebt 33971 mittlere Calorien somit ein um 155 Cal. oder um 0.0045 des ganzen Werthes kleineres Resultat als unsere Zahl. Dass bei den v. Than'schen Versuchen die Verbrennung im geschlossenen Raume stattfand, hat bei dem Umstande, dass bei seinen so wie bei unseren Versuchen Anfang- und Endzustand dieselben waren, keinen wesentlichen Einfluss auf die Verschiedenheit der Resultate. Die von v. Than gefundene Zahl kann mit den von Andrews ermittelten Werthen, die sich zwar

auch auf die Verbrennung in geschlossenen Gefässen beziehen, doch nicht unmittelbar verglichen werden, da sich doch beide offenbar auf verschiedene Einheiten beziehen. Ist die von Regnault gefundene und von Bosscha corrigirte Zahl für die mittlere spec. Wärme des Wassers richtig, dann beträgt die Zahl Andrews in mittleren Calorien 33534 wodurch die Uebereinstimmung mit der letzterwähnten schwindet. Die Zahl Andrews nähert sich dann dem von Thomson gefundenen Werthe der auf mittlere Calorien corrigirt, 33633 ergibt. Unseren Resulten am nächsten steht der Mittelwerth von Favre und Silbermann (auf mittlere Calorien corrigirt) mit 34095.

In folgender Tabelle sind die hier verglichenen Resultate zur leichtern Uebersicht nach den wachsenden Werthen angeführt.

Wärmemenge für 1 Gr. H bei 0° 760 Mm. in mittleren Grammcalthorien	Beobachter und Datum
33534	Andrews 1845
33633	Thomson 1870
33971	v. Than 1877
34095	Favre und Silbermann 1843
34126	Schuller und Wartha . 1877

III. Berechnung des Wärmeequivalents der Affinität zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bei der Verbindung zu Wasser.

Um diejenige Wärmemenge zu kennen, welche einzig und allein von der Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff herrührt, ist es nothwendig von der die gesammte Verbrennungswärme ausdrückenden Calorienanzahl jene Wärmemengen in Abzug zu bringen, welche Produkte secundärer Vorgänge sind.

Zur leichteren Behandlung des Gegenstandes nehmen wir an, dass nicht nur die sich verbindenden Gase, sondern auch die gebildeten Verbrennungsprodukte vollkommene Gase sind, und dass ferner ausserdem der Druck und die Temperatur des Anfangs- und Endzustandes dieselben sind. Diejenige Wärmemenge, die nun unter diesen Umständen entwickelt oder absorbtirt wird, kann als Maass der chemischen Energie betrachtet werden. Es ist nämlich wahrscheinlich, dass im vollkommenen Gaszustand bei der Abkühlung einer Verbindung gerade soviel Wärme frei wird, als zur Erhitzung der einzelnen Bestandtheile zwischen denselben Grenzen nöthig ist; nun folgt daraus mit derselben Wahrscheinlichkeit, dass — unter der Bedingung des gleichen Druckes und Temperatur des Anfangs- und Endzustandes — die in Folge der Verbindung zweier Stoffe auftretende Temperaturerhöhung und die darauf folgende Temperaturerniedrigung einander aufheben. Die äussere Arbeit ist ebenfalls

verschwindend, da das Volumen constant bleibt, und es bleibt daher nur diejenige Wärmemenge, die durch den rein chemischen Vorgang entwickelt wurde. Wir gehen daher bei der Berechnung vom vollkommenen Gaszustande aus und benutzen dazu die aus den Versuchen Regnault's sich ergebenden Daten. Das Resultat kann der Unvollkommenheit der Zahlenwerthe wegen nicht absolut genau genannt werden, wir glauben aber, dass es mehr Zutrauen verdient, als die bisherigen.

Denken wir uns nun einen Gewichtstheil Wasserstoff und die zur Wasserbildung nöthige Quantität Sauerstoff bei 0° und 760 Mm. Druck und erhitzen dieses Gemenge bei constantem Drucke auf eine Temperatur, bei welcher der Wasserdampf sich schon so verhält, wie ein vollkommenes Gas; also z. B. auf 225.86° C. und nennen die dazu nöthige Wärmemenge M_1 . Lassen wir nun die Gase sich verbinden, und denken uns die dabei entwickelte Wärme (E) fortwährend derartig abgeleitet, dass Volum und Temperatur immer constant bleiben, wie vor Beginn des Versuches. Der Druck wird nun nur $\frac{2}{3}$ desjenigen sein, der vor dem Versuch herrschte und um denselben herzustellen, müssen wir eine gewisse Arbeit leisten, deren äquivalente Wärmemenge wir mit M_2 bezeichnen wollen; diese Wärme muss abgeleitet werden, wenn die Temperatur constant bleiben soll. Zur Berechnung von M_2 dient folgende Formel

$$M_2 = APV \log \text{nat.} \frac{P}{P_1},$$

in welcher

$$\frac{P}{P_1} = \frac{2}{3}, A = \frac{1}{425}, P = 10333 \text{ Kgr. im V}$$

das Volumen des Gasgemisches bei der betreffenden Temperatur bedeutet. Kühlen wir schliesslich den gebildeten Wasserdampf auf 0° und bezeichnen die abzuleitende Wärmemenge mit M_3 . Bei Zugrundelegung der vorgenannten Temperatur von 225.86° C. können wir mit Hülfe der Regnault'schen Versuchsdaten¹⁾ den Werth von M_3 berechnen, da die Gewichtseinheit Wasserdampf von 225.86° C. auf 0° abgekühlt 700.43 Calorien abgibt.

Das Endresultat der hier gedachten Umformungen wird nun das sein, dass wir soviel Wärme erhalten als bei der Verbrennung des Wasserstoffes bei constantem Druck und bei Abkühlung der Produkte auf 0° entsteht.

Demnach ist

$$34126 = -M_1 + E + M_2 + M_3.$$

Daraus

$$E = 34126 + M_1 - (M_2 + M_3).$$

¹⁾ Regnault, Memoires de l'academie des sciences XXVI, 175.

In unserem Falle ist

$$\begin{array}{rcl}
 & & \text{in mittleren} \\
 & & \text{Calorien.} \\
 M_1 = \frac{1162.9}{1.011} & \text{Cal.} = & 1150.2 \\
 M_2 = \frac{301.55}{1.011} & - & = 298.2 \\
 M_3 = \frac{6235.3}{1.011} & - & \approx 6167.4.
 \end{array}$$

Also $E = 28810.7$ Calorien. Dies ist also jene Wärmemenge, welche äquivalent ist mit der Energiedifferenz des Knallgases.

Budapest, Juni 1877.

338. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 12. Juli.)

XLIV. Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf α -Nitronaphtalinsulfonsäure.

Die merkwürdigen Eigenschaften des aus den Azobenzoësäuren bei der trocknen Destillation ihrer Kalksalze¹⁾ entstehenden Azophenylens haben mich veranlasst, die Darstellungen analoger Azoverbindungen auch anderer aromatischer Kerne zu unternehmen, und zwar habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Graeff zunächst Versuche begonnen, um für die Naphtalingrouppe ein derartiges Azonaphtylen zu erhalten. Bei der Umständlichkeit, mit der gegenwärtig noch die Gewinnung grösserer Mengen von Nitronaphtoësäure verbunden ist, zogen wir es vor, für unsere ersten Versuche von der leicht zu beschaffenden α -Nitronaphtalinsulfonsäure auszugehen, in der Voraussetzung, dass diese, ebenso wie die entsprechenden Nitrobenzolsulfonsäuren, in die entsprechende Azosulfonsäure übergeführt werden könne, und letztere bei der Destillation bestimmter Salze Azonaphtylen liefern würde. — Allein die Einwirkung von Natriumamalgam auf die α -Nitronaphtalinsulfonsäure verläuft in ganz anderem Sinne.

Die zu unseren Versuchen dienende Säure haben wir nach der gewöhnlichen Methode aus Nitronaphtalin durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure dargestellt, dass bei dieser Operation, wie die vorliegenden Angaben lauten, nur eine Sulfonsäure entstände, habe ich

¹⁾ Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Welp gefunden, dass auch die Kalisalze Azophenylens, dagegen die Silbersalze (wie die Kupfersalze) Azobenzol liefern.