

ich Hrn. E. Fischer von meinen Entdeckungen in Kenntniss setzte) auf die vorzügliche Aluminiumchloridmethode aufmerksam gemacht hatte. Nur weil die HH. E. u. O. Fischer in ihrer Abhandlung „Ueber Rosanilin“ (Ann. Chem. Pharm. 194) die Bildungsweisen des Triphenylmethans aufnahmen, ohne mich zu erwähnen, habe ich meinem Aufsätze (diese Berichte XII, 975) eine sich auf diesen Gegenstand beziehende (durchaus unpersönliche) Note angereicht. Ich habe es aus oben angegebenen Gründen unterlassen, in diesem Aufsätze über die Gewinnung von Triphenylmethan durch Diazotiren meiner Base  $C_{19}H_{18}N_2$  zu berichten, jedoch nicht versäumt, Hrn. Anschütz in Bonn von meinem Funde brieflich in Kenntniss zu setzen.

2) Betreffs des Satzes „Böttlinger hat die freie Base nicht ganz rein erhalten, da er den Schmelzpunkt „um  $75^{\circ}$ “ angiebt, erlaube ich mir auf meinen Aufsatz (diese Berichte XII, 975) hinzuweisen und auszusprechen, dass meine Angaben über die aus der „reinen Benzolverbindung“ abgeschiedenen Base correkte sind, dass vielleicht zwei Basen existiren oder eine Base besteht, welche in physikalisch verschiedenen Zuständen aufzutreten vermag. Durchaus analoge Verhältnisse vermochte ich ja auch in meiner Untersuchung über „Benzal-sulfid und Sulfobenzaldehyd“ (diese Berichte XII, 1053) nachzuweisen.

Darmstadt, 18. April 1880.

## 252. Julius Thomsen: Die Verbrennungswärme des Schwefels.

(Eingegangen am 8. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verbrennungswärme des Schwefels ist schon vor vielen Jahren durch eine Reihe sorgfältig durchgeführter Versuche von Favre und Silbermann gemessen worden. Die Versuche wurden mit dem Verbrennungscalorimeter (nicht mit dem Quecksilbercalorimeter) an- gestellt und gaben als Resultate, dass 1 g rhombischer Schwefel beim Verbrennen zu schwefliger Säure 2220 Wärmeeinheiten entwickelte, oder 1 Atom = 32 g  $71040^{\circ}$  (Ann. chim. phys. III, 34, 448).

Im Jahre 1877 publicirte Hr. Berthelot (Compt. rend. 84, 674) als Resultat seiner Untersuchung, dass der rhombische (octaëdrische) Schwefel bei der Verbrennung nur  $69100^{\circ}$  entwickle, d. h. um  $1940^{\circ}$  weniger als durch Favre und Silbermann gefunden wurde. Die Versuche wurden in derselben Weise, wie die erstgenannten ausgeführt, nur dass Hr. Berthelot einen Verbrennungsraum von Glas benutzte. Als Ursache des abweichenden Resultates vermuthet Hr. Berthelot die Bildung einer grösseren Menge Schwefelsäureanhydrid in den erstgenannten, als in seinen Versuchen, in welchen sie freilich nicht gemessen, sondern nur durch vorläufige Versuche annähernd bestimmt

wurde. Auch bestimmt Hr. Berthelot nicht das Gewicht der gebildeten schwefligen Säure, sondern nur das Gewicht des verbrannten Schwefels. Die Correctionen der beobachteten Wärmeentwicklung betrug 4--5 pCt., d. h. etwa 3000°, was auf weniger günstige Dispositionen deutet und die Genauigkeit der Resultate zweifelhaft macht. Es schien mir deshalb nothwendig, die Verbrennungswärme des Schwefels durch eigene Versuche zu messen.

Meine Untersuchung, welche ich später im Journ. f. pract. Chem. näher beschreiben werde, wurde mit dem von mir für ähnliche Verbrennungsversuche construirten, ganz aus Platin gefertigten Calorimeter angestellt. Eine Abbildung und genaue Beschreibung dieses Calorimeters, welches ich schon für viele Untersuchungen benutzt habe, findet sich im Journ. f. pract. Chem. 21, 479.

In meinen Versuchen wurde sowohl das Gewicht des verbrannten Schwefels als dasjenige der gebildeten Produkte, Schwefligsäure und Schwefelsäureanhydrid, besonders bestimmt. Der Schwefel wurde in einer kleinen, aus einem  $\frac{1}{10}$  mm dicken Platinblech gebildeten Schale gewogen und verbrannt; die Entzündung des Schwefels wurde im Calorimeter durch einen Inductionsfunken hervorgebracht. Das gebildete Schwefelsäureanhydrid verdichtete sich an den Wänden des Verbrennungsraumes und der 1.8 m langen, spiralförmig gewundenen Abkühlungsröhre; es wurde nach Abschluss jeden Versuches in Wasser gelöst und das Gewicht desselben durch Titirung der Lösung bestimmt. Die gebildete schweflige Säure wurde durch eine concentrirte Chromsäurelösung absorbirt und deren Gewicht bestimmt. Der angewendete Sauerstoff war sorgfältig getrocknet und wurde mit geregelter Geschwindigkeit dem Calorimeter, welches mit 1600 g Wasser beschickt war, zugeführt.

Die Versuche wurden theils mit rhombischem, theils mit monoklinischem Schwefel ausgeführt; beide waren völlig rein und verbrannten ohne Spur von Asche. Ersterer war aus Schwefelkohlenstoff in schönen, regelmässigen Krystallen krystallisirt, völlig getrocknet und vom Schwefelkohlenstoff befreit; letzterer wurde kurz vor jedem Versuche geschmolzen und durch Abkühlung krystallisirt.

Die Resultate sind in der folgenden Tafel zusammengestellt, in der die beiden ersten Reihen in Grammen das Gewicht der gebildeten Produkte enthalten, die dritte das daraus berechnete Gewicht des verbrannten Schwefels, die vierte das wirklich abgewogene Gewicht Schwefel, die fünfte die totale Wärmeentwicklung, die sechste die durch Oxydation von schwefliger Säure zu Schwefelsäureanhydrid entbundene Wärme, die siebente die der normalen Verbrennung zu schwefliger Säure entsprechende Wärmemenge, die achte und neunte schliesslich die Verbrennungswärme für 1 Atom Schwefel (32 g),

erstere aus der abgewogenen Schwefelmenge, letztere aus dem Gewicht der Produkte berechnet.

		Rhombischer Schwefel.			Monoklinischer Schwefel.	
S O <sub>2</sub>		5.295	5.349	5.082	4.920	—
S O <sub>3</sub>		0.102	0.121	0.133	0.129	0.078
Schwefel	berechnet	2.6885	2.7230	2.5940	2.5115	—
	abgewogen	2.7026	2.7146	2.5919	2.5172	2.5940
Wärmeentwicklung	}	6033	6091	5810	5687	5852
		41	49	53	52	31
		5992	6042	5757	5635	5821
Wärmeentwicklung für 32 g Schwefel	}	70950	71220	71080	71636	71810
		71320	71000	71020	71800	—

Die Verbrennungswärme des rhombischen Schwefels ist demnach 71083°, wenn man für die Berechnung desselben das abgewogene Gewicht des Schwefels benutzt; rechnet man aber mit dem aus dem Gewicht der Verbrennungsprodukte abgeleiteten Gewicht des verbrannten Schwefels, so wird die Verbrennungswärme 71113°. Die beiden Resultate sind als identisch zu betrachten, und es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass der Schwefel völlig verbrannt worden ist. Die Verbrennungswärme des monoklinischen Schwefels ist 71725°; auch hier zeigt sich dieselbe Uebereinstimmung der Resultate, wenn diese Grösse einerseits aus dem abgewogenen, andererseits aus dem berechneten Gewichte des verbrannten Schwefels berechnet wird.

Die Verbrennungswärme des Schwefels ist demnach meinen Versuchen zufolge

(S, O<sub>2</sub>) = 71080° rhombischer (octaëdrischer) Schwefel,

(S, O<sub>2</sub>) = 71720° monoklinischer Schwefel.

Der Uebergang vom monoklinischen zum rhombischen Schwefel ist nach diesen Werthen von einer Wärmeentwicklung von 640° begleitet.

Da Favre und Silbermann als Verbrennungswärme des rhombischen Schwefels 71040°, Hr. Berthelot dagegen nur 69100° gefunden hat, ist die von Favre und Silbermann gemachte Bestimmung genau, diejenige des Hrn. Berthelot dagegen um 2.7 pCt. zu niedrig ausgefallen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Mai 1880.