

**540. Julius Thomsen: Methode zur Bestimmung der Bildungswärme von schwer verbrennbaren, flüchtigen organischen Körpern.**

(Eingegangen am 11. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Bildungswärme vieler organischer Körper wird aus der Verbrennungswärme derselben abgeleitet, aber für manche Körper ist diese Methode nicht anwendbar, weil dieselben nicht direkt brennbare sind; für solche Körper fehlte bis jetzt eine allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung der Bildungswärme; in den folgenden Zeilen werde ich nun die Grundzüge einer solchen Methode für sämtliche flüchtige organische Körper beschreiben.

Keine der bis jetzt bekannten calorimetrischen Methoden ist zur Bestimmung der Bildungswärme von Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Chlor, wie Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform u. s. w. geeignet; denn diese Verbindungen lassen sich nicht direkt durch Sauerstoff verbrennen, auch können sie nicht auf nassem Wege in der Art zersetzt werden, dass eine calorimetrische Messung der Zersetzungswärme möglich ist. Dagegen sind Verbindungen von Kohlenstoff mit Chlor, die gleichzeitig eine hinlängliche Menge Wasserstoff enthalten, wie Methylchlorid, Aethylenchlorid u. s. w. durch Sauerstoff verbrennbar, da sich dann Kohlensäure, Chlorwasserstoff und Wasser als Hauptprodukte bilden. Folglich wird es genügen, wasserstofffreie oder wasserstoffärmere Verbindungen mit Wasserstoff zu versetzen, um sie durch Sauerstoff verbrennbar zu machen.

Meine Methode zur Bestimmung der Bildungswärme der Chlorverbindungen des Kohlenstoffs, die auch für andere flüchtige, schwer zu verbrennende Körper anwendbar ist, wird somit in aller Kürze folgende: Die gasförmige oder dampfförmige Verbindung wird mit Wasserstoff gemischt und durch Sauerstoff verbrannt. Die Methode ist demnach in theoretischer Beziehung sehr einfach, aber die praktische Durchführung derselben verlangt grosse Umsicht und gute Apparate, wenn eine hinlängliche Genauigkeit erreicht werden soll, und die nach dieser Methode von mir durchgeführten Versuche gehören gewiss zu den schwierigsten und mühevollsten, welche das Gebiet der Thermochemie aufzuweisen hat. Die folgende summarische Beschreibung der Methode genügt zur vorläufigen Orientierung. Eine vollständige Beschreibung aller Einzelheiten befindet sich in dem kürzlich erschienenen zweiten Bande meines Werkes »Thermochemische Untersuchungen« Seite 339 ff.

Bei jedem Versuche wurde ein gleich grosses Volumen Wasserstoff benutzt; zu diesem Zwecke diente der von mir ursprünglich für meine Untersuchung über die specifische Wärme wässriger Lösungen con-

struirte Apparat, der im ersten Bande des genannten Werkes beschrieben und abgebildet ist. Der kubische Inhalt des Wasserstoffbehälters war 1762.0 ccm, und aus demselben folgt, mit Berücksichtigung der Temperatur, des Luftdruckes und der Dampfspannung des Wasserstoffs, das wahre Volumen oder das Gewicht des benutzten Wasserstoffs.

Der Wasserstoff wurde über den zu untersuchenden, nöthigenfalls zweckmässig erwärmten Körper geleitet, sättigt sich bei einer näher zu bestimmenden Temperatur mit den Dämpfen des Körpers und tritt in's Calorimeter ein, wo die Verbrennung durch Sauerstoff bewirkt wird.

Die Produkte der Verbrennung sind Kohlensäure, Wasser, Chlorwasserstoff und Chlor. Der Verbrennungsraum des Calorimeters enthält 10 g Wasser; in demselben verdichtet sich das durch die Verbrennung gebildete Wasser mit Ausnahme des Theiles, welches als Dampf von den aus dem Calorimeter fortgehenden Gasen mitgeführt wird; ferner wird der grösste Theil des Chlorwasserstoffs vom Wasser des Verbrennungsraums absorbirt, und derselbe wird nach Beendigung des Versuches durch Ausspülen der Verbrennungsraumes und des spiralförmigen Ableitungsrohres erhalten, und dann quantitativ bestimmt.

Die aus dem Calorimeter tretenden Gase gehen erst durch eine Lösung von Jodkalium, welche Chlor nebst dem geringen Rest des Chlorwasserstoffs absorbirt, und werden dann durch pulverförmiges Jodkalium filtrirt, wodurch der durch die Verbrennung entstehende Nebel völlig zurückgehalten wird. Nach Beendigung des Versuches wird dieser Theil des Absorptionsapparates ausgespült, die absorbirte Chlormenge durch unterschwefligsaures Natron und der Chlorwasserstoff durch Titrirung der so entfärbten Flüssigkeit gemessen. Man findet in dieser Weise die gesammte, dem verbrannten Körper entsprechende Chlormenge.

Der Rest der Gase wird schliesslich getrocknet, durch Kalilauge und über Kalihydrat geführt und dadurch das Gewicht der gebildeten Kohlensäure bestimmt.

Jeder Versuch enthält demnach, ausser einer Messung der Verbrennungswärme, eine quantitative Analyse des verbrannten Körpers; denn aus einer Vergleichung der in den Verbrennungsprodukten nachgewiesenen Mengen von Chlor und Kohlenstoff folgt die Zusammensetzung des verbrannten Körpers.

Durch zweckmässige Vorrichtungen werden die Schwankungen des Luftdruckes, welche durch die Benutzung der Absorptionsapparate entstehen würden, völlig beseitigt, so dass der Druck im Verbrennungs-

raum des Calorimeters constant und zwar gleich derjenigen der Atmosphäre wird.

Wenn aus den beobachteten Daten die Bildungswärme des verbrannten Körpers berechnet werden soll, muss die durch Verbrennung des hinzugefügten Wasserstoffs entstandene Wärme bekannt sein. Dieselbe kann entweder aus dem bekannten Volumen des Wasserstoffs berechnet oder durch besondere Versuche bestimmt werden: ich habe den letzten Weg benutzt und dadurch gleichzeitig eine Revision der Bildungswärme des Wassers durchgeführt. Bezüglich des Details verweise ich auf das citirte Werk, werde aber hier nur mittheilen, dass die Verbrennungswärme des Wasserstoffs bei etwa 18° C. sich dadurch als 1.8448 Cal. für jedes Molekül herausgestellt. Dieser Werth stützt sich auf die Verbrennung von etwa 16 L Wasserstoff, und das Resultat ist aus dem Volumen des verbrannten Wasserstoffs berechnet: vorher hatte ich durch Versuche, in welchen die Verbrennungswärme des Wasserstoffs aus dem Gewichte des gebildeten Wassers abgeleitet wurde, und in welchen etwa 18 g Wasser gebildet wurden, eine Verbrennungswärme von 68357 Cal. gefunden (vgl. Thermochemische Untersuchungen Bd. 2, S. 44 ff.). Der Unterschied der beiden Bestimmungen ist 91 Cal. oder etwas mehr als 1 pro Mille; die Uebereinstimmung ist demnach eine sehr befriedigende, zumal weil das Resultat nach der Volumenmethode stets um ein Geringes grösser ausfallen muss, als wenn das Gewicht des Wassers als Grundlage für die Berechnung dient (vgl. l. c.).

Am angegebenen Orte habe ich die allgemeine Formel entwickelt, durch welche die Bildungswärme des verbrannten organischen Körpers aus den Versuchsdaten sich berechnen lässt: ich kann hier nicht auf die Einzelheiten dieser Entwicklung eingehen, werde aber schliesslich die Art beschreiben, wie der zu untersuchende Körper in den dampfförmigen Zustand versetzt und mit Wasserstoff gemischt wird, bevor er durch Sauerstoff im Calorimeter verbrannt wird.

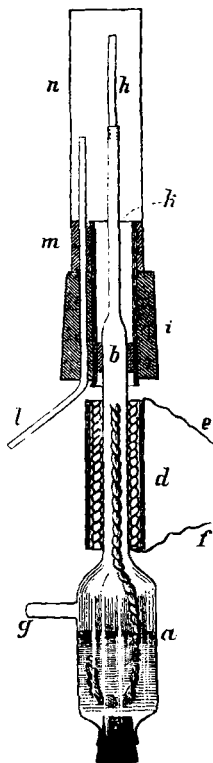
Die nachstehende Figur zeigt den zu diesem Zwecke benutzten Apparat um die Hälfte verkleinert. Die zu verbrennende Flüssigkeit befindet sich im kleinen Glasbehälter *a*, durch einen Docht von gereinigter Baumwolle oder Asbest zieht sich die Flüssigkeit in die Röhre *b*, welche die Fortsetzung von *a* bildet, in die Höhe und wird hier erwärmt. Die Röhre *b* ist nämlich von einer etwas weiteren Glasröhre *d* umgeben und zwischen beiden befindet sich eine aus dünnem Platindraht gebildete Spirale, deren Enden *e* und *f* sind. Wird ein elektrischer Strom durch diese Spirale geführt, so kann die Temperatur der Flüssigkeit im Dochte der Röhre *b* auf beliebige Temperatur gebracht werden: die Röhre *d* ist mit einigen Schichten weiches Papier umhüllt, um gegen starke Abkühlung geschützt zu sein. Wenn nun Wasserstoff durch das Rohr *g* geführt wird, so sättigt sich

derselbe durch Berührung mit der erwärmten Flüssigkeit des Dochtes mit den Dämpfen derselben, wobei seine Temperatur gleichzeitig erhöht wird. Bei constanter Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes und constanter Stärke des galvanischen Stromes bleibt auch das quantitative Verhältniss zwischen dem Wasserstoff und den fortgeführten Dämpfen unverändert; durch eine Verstärkung oder Schwächung des galvanischen Stromes lässt sich dieses Verhältniss in beliebiger Art ändern. Von dem Beginn des Versuches an wird der Strom durch einen Regulator so eingestellt, dass der Wasserstoff im gewünschten Grade mit Dämpfen beladen aus der Brenneröffnung *h* hinaustritt.

Die Befestigung des Apparates im Calorimeter geschieht in folgender Weise. In dem Kautschukstöpsel *i*, der die Oeffnung des Calorimeters schliesst, ist ein kurzes Glasrohr *k* angebracht; der innere Durchmesser desselben ist etwa 1 mm grösser als der äussere Durchmesser der Röhre *b*, und zwischen den beiden Röhren bildet ein dünner Kautschukring eine luftdichte und feste Verbindung. Die Lufthülle zwischen der Röhre *k* und der verjüngten Röhre *b* bildet gleichzeitig eine Isolation für die Wärme der Röhre *b*. Der letzte Theil der Brenneröhre ist eine aus ganz dünnem Platinblech gebildete Röhre *h*.

Durch die Oeffnung im Kautschukstöpsel *i*, ausserhalb der Röhre *h*, ist das Rohr *l* eingesetzt, durch welches der für die Verbrennung nöthige Sauerstoff in den Verbrennungsraum des Calorimeters hineintritt. Die Fortsetzung des Kautschukstöpsels bildet ein durchbohrter Korkeylinder *m* von etwas geringerem Durchmesser, welcher zur Befestigung einer Röhre *n* von dünnem Platinblech dient; letztere umschliesst die beiden Röhren, welche Sauerstoff und Wasserstoff liefern, und bezweckt eine möglichst vollständige Ausnutzung des Sauerstoffs zu erzielen. Die Quantität des Sauerstoffs wird gewöhnlich so regulirt, dass die Gase im Verbrennungsraume etwa 50 pCt. Sauerstoff enthalten.

Die hier beschriebene Vorrichtung kann ganz allgemein für Verbrennungen von flüchtigen organischen Körpern benutzt werden und



man erhält dann sogleich die Verbrennungswärme des Körpers für den gas- oder dampfförmigen Zustand desselben. Sind die Dämpfe unmittelbar trennbar, so wird der galvanische Strom so regulirt, dass die Flüssigkeit im Dochte den Siedepunkt erreicht und die Dämpfe strömen alsdann aus der Mündung  $h$  mit der dem Siedepunkt entsprechenden normalen Dichte. Wenn aber der Siedepunkt zu hoch liegt, oder wenn der Körper schwer brennbar ist, so benutzt man einen Gasstrom, und zwar entweder Wasserstoff, atmosphärische Luft oder Stickstoff, um die Verdampfungstemperatur herabzudrücken oder um die Verbrennung zu erleichtern. Dieser Apparat hat mir bei meinen Untersuchungen über die organischen Körper sehr gute Dienste geleistet; hier werden wir nur einige Beispiele seiner Anwendbarkeit kennen lernen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1882.

#### 541. Julius Thomsen: Die Bildungswärme des Kohlenstoff-tetrachlorids und des Perchloräthylens.

(Eingegangen am 11. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Kohlenstofftetrachlorid. In vier Verbrennungsversuchen wurden nach der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Methode 13.05 g Kohlenstofftetrachlorid durch Wasserstoff und Sauerstoff verbrannt. Die Produkte waren

Chlorwasserstoff . . .	0.31006 Moleküle,
freies Chlor . . .	0.02952 Atome,
<hr/>	
im Ganzen . . . .	0.33958 Atome Chlor,
Kohlensäure . . . .	0.08476 Moleküle.

Da die Verbrennung des Kohlenstofftetrachlorides für jedes Molekül Kohlensäure 4 Atome Chlor als Chlorwasserstoff und freies Chlor geben muss, so entspricht die gefundene Chlormenge 0.08489 Molekülen Kohlensäure, während die Verbrennungsprodukte 0.08476 Moleküle enthielten; die Uebereinstimmung ist also sehr befriedigend. Ferner geht aus den mitgetheilten Daten hervor, dass etwa 9 pCt. der Chlormenge als freies Chlor in den Verbrennungsprodukten vorgefunden wurden, während 91 pCt. derselben Chlorwasserstoff gebildet hatten.

Aus den »Thermochemischen Untersuchungen«, Bd. 2, S. 353 ff., mitgetheilten Versuchsdaten geht nun hervor, dass die Bildungswärme des Kohlenstofftetrachlorids im gas- oder dampfförmigen Zustande bei  $19^{\circ}$  C.  $21030^{\circ}$  ausmacht; d. h. wenn 1 Molekül Kohlenstoff-