

steht erstens in alkalischer Lösung, und besteht zweitens auch ohne Zersetzung in Sulfit und Diazobenzol in alkalischer Lösung. Alle echten Diazobenzolsalze (Sulfat, Nitrat u. s. w.) werden aber augenblicklich unter diesen Bedingungen in die Mineralsäure und Diazobenzol (bezw. dessen Zersetzungsproducte) gespalten. So müsste auch das orange Salz, wenn es echtes Diazobenzolkaliumsulfid wäre, spontan in schwefligsaures Salz und Diazobenzol zersetzt werden.

Nach alledem können die beiden Salzreihen meines Erachtens nicht den obigen Structurformeln entsprechen; sie müssen stereoisomer sein.

Dass ich auf diese Frage nachträglich noch ausführlich eingetreten bin, möge durch deren Wichtigkeit für die von mir aufgestellte Theorie der Diazoverbindungen entschuldigt werden.

Die genauere Untersuchung dieser isomeren Salzreihen habe ich zusammen mit Hrn. Borghaus in Angriff genommen.

Würzburg, im Juli 1894.

393. L. Bruner: Ueber die Schmelzwärmen einiger organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 14. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Obleich die latente Schmelzwärme in vielen theoretisch-chemischen Betrachtungen eine wichtige Rolle gewonnen hat, ist das hierzu gehörige Zahlenmaterial nichtsdestoweniger in vieler Hinsicht unzureichend. Ich habe deshalb auf Vorschlag von Hrn. Prof. Pawlewski die Bestimmung einiger Schmelzwärmen unternommen mit besonderer Berücksichtigung derjenigen, die sich nach den jetzt bekannten kryoskopischen Versuchen nach der van 't Hoff'schen Formel $F = \frac{0.02 T_2}{r}$ berechnen lassen und direct noch nicht bestimmt worden sind. Es erschien nämlich wünschenswerth, diese Formel weiter noch an experimentellen Thatsachen zu prüfen.

Ausführung der Versuche.

Ich benutzte ein aus vergoldetem Messing verfertigtes Wasser-calorimeter von ca. 400 ccm Inhalt. Die Umhüllungen waren nach den überaus praktischen Angaben Berthelot's («Anleitung zur Ausführung thermo-chemischer Messungen») angeordnet. Zur Ablesung der Temperatur des Calorimeters wurde ein Beckmann'sches, in $\frac{1}{100}^{\circ}$ getheiltes Thermometer benützt. Wegen der langen Dauer der Versuche war die Correction auf Strahlung unentbehrlich. Das Correctionsverfahren war das Regnault'sche: die von mir gewählten Intervalle sind von $2\frac{1}{2}$ Minuten Dauer gewesen. Die Vor- und Nachperiode umfasste immer je 10 Intervalle. Die Dauer des Versuches

selbst, während welchem der zu untersuchende Körper im Calorimeter eingetaucht war, variierte je nach der Zeit, die der Körper zum Erstarren und zum Erreichen des Temperatur-Gleichgewichts brauchte. Die Formel für die Berechnung der Correction ist dann:

$$K = \left(t_1 + t_2 + t_3 + \dots + \frac{t_0 + t_n}{2} - nT \right) \frac{\Delta\tau - \Delta T}{\tau - T} + n \Delta T.$$

$t_0, t_1 \dots t_n$ bedeuten die Temperaturen, welche in passenden Intervallen während des Versuchs abgelesen sind; T ist die mittlere Temperatur der Vor-, τ der Nachperiode; ΔT ist die mittlere Temperaturveränderung pro 1 Intervall der Vor-, $\Delta\tau$ der Nachperiode; n die Dauer des Versuchs, ausgedrückt in gewählten Intervallen. Durch einen kleinen Kunstgriff kann man die Correction bedeutend verkleinern. Hat z. B. nach längerem Stehen das Calorimeter die Temperatur von 20° angenommen und bleibt bei dieser unverändert stehen, und behauptet man, dass die zu untersuchende Substanz eine Temperaturerhöhung von ca. 2° hervorrufen wird, so ersetzt man das Wasser durch ein anderes von ca. 18° , beobachtet die Vorperiode und senkt den Körper ins Calorimeter. In zwei ersten Intervallen ist schon fast die ganze Wärmemenge abgegeben und die Temperatur auf die Höhe gestiegen, wo die Temperaturveränderungen erheblich klein oder gar von entgegengesetztem Zeichen sind. Auf diese Weise konnte ich bei Versuchen von 20 Minuten Dauer in einem für calorimetrische Zwecke nicht besonders geeigneten Raume den Werth der Correction öfters auf 20—30 Tausendstel Grad herabdrücken.

Zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanzen bediente ich mich einer kleinen Messingflasche von ovalem Querschnitt und ca. 20 ccm Inhalt. Durch den Hals der Flasche war ein kleines, in $\frac{1}{2}^\circ$ getheiltes Thermometer eingesetzt, das zur Bestimmung der Temperatur des Körpers und zugleich zum Handhaben des Fläschchens während des Eintauchens diente. Die Flasche war in Wasser auf dem Sandbade auf die gewünschte Temperatur erhitzt; in das Wasserbad war ein Thermometer eingesetzt, und bei zweckmässiger Flammenregulirung konnte die Temperatur genügend lange constant erhalten werden. Hat das Thermometer der Flasche die Temperatur des Wassers angenommen, so liess ich das Wasser und zugleich den Körper langsam unter stetigem Umrühren und Drehen der Flasche $\frac{1}{2} - 1^\circ$ erkalten, las schnell die Temperatur am Thermometer ab und setzte die Flasche in das Calorimeter ein.

Zur Bestimmung der Schmelzwärme nach der allgemeinen, hier angewandten Methode sind drei Versuche nothwendig. Ich machte zu jeder Bestimmung sechs Versuche, so dass alle ermittelten Werthe als Mittel von zwei nie mehr als um 2—3 pCt. abweichenden Versuchsreihen anzusehen sind. Um ein Beispiel von der Berechnungsart anzugeben, sei ein ganzes Versuchsprotocoll hier angeführt.

p-Chloranilin.

Schmelzpunkt 69,0°. Angewandte Menge 11,709 g.

Wasserwerth der Messingflasche sammt Thermometer 2.2.

	Versuch					
	I	II	III	IV	V	VI
Wasserwerth des Calorimeters	387.0 g	384.2 g	392.6 g	388.3 g	386.3 g	387.3 g
Anfangstemperatur des Calorimeters	20.666°	18.983°	19.295°	19.586°	19.195°	20.598°
Endtemperatur des Calorimeters beobachtet	21.265°	19.620°	21.480°	21.820°	21.048°	22.390°
Endtemperatur des Calorimeters corrigirt	21.261°	19.620°	21.554°	21.916°	21.098°	22.456°
Totale abgegebene Wärmemenge	230.26 Cal.	244.74 Cal.	886.88 Cal.	904.74 Cal.	735.13 Cal.	719.60 Cal.
Anfangstemperatur des Körpers	60.1°	61.3°	94.5°	95.4°	71.5°	70.0°
Endtemperatur des Körpers	21.4°	19.8°	21.7°	21.9°	21.3°	22.5°
Endtemperatur der Flasche	21.3°	19.6°	21.5°	21.8°	21.0°	22.4°
Wärmemenge abgegeben von der Flasche	85.36 Cal.	91.74 Cal.	160.60 Cal.	161.92 Cal.	111.10 Cal.	104.72 Cal.
Wärmemenge abgegeben von dem Körper	144.96 Cal.	153.00 Cal.	726.28 Cal.	742.82 Cal.	624.03 Cal.	614.88 Cal.
Specifiche Wärme des Körpers	0.320	0.315	—	—	—	—
Die von 1 g des Körpers abgegebene Wärmemenge in den Temperaturgrenzen	—	—	62.028	63.440	53.295	52.513
			{ 94.5° - 21.7° }	95.4° - 21.9°	71.5° - 21.3°	70.0° - 22.5°
	Mittel: 0.317	Mittel: 62.734 Cal. (94.9° - 21.8°)	Mittel: 62.734 Cal. (94.9° - 21.8°)	Mittel: 52.904 Cal. (70.8° - 21.9°)		

Wäre 1 g *p*-Chloranilins statt zu 21.8° nur zu 21.9° abgekühlt, so hätte es um 0.317×0.1 Calorien weniger abgegeben, folglich:

1 g von 94.9° — 21.9°	62.702 Cal.
1 „ „ 70.8° — 21.9°	52.904 „ subtrahirt
24.1°	9.798 Cal.

pro 1°; die specifische Wärme des flüssigen *p*-Chloranilins wird also sein:

$$\frac{9.798}{24.1} = 0.406.$$

Setzt man die Schmelzwärme des *p*-Chloranilins gleich x , so erhält man die Gleichung

$$(70.8 - 69.0) \cdot 0.406 + x + (69.0 - 21.9) \cdot 0.317 = 52.904,$$

woraus sich x zu 37.2 Cal. berechnet.

Die von mir erhaltenen Resultate sind in der untenstehenden Tabelle verzeichnet. Bei den specifischen Wärmen sind zugleich die Temperaturgrenzen angegeben, für welche diese gefunden worden sind. Ein vorläufiger Versuch mit *p*-Toluidin ist in der Tabelle nicht mit aufgenommen worden, weil er nur einmal ausgeführt war. Es ergab sich die Schmelzwärme des *p*-Toluidins zu 39.6 in vollkommener Uebereinstimmung mit den Zahlen Batelli's (39.0 und 39.7 Cal.). Die Präparate sind meistens von Kahlbaum bezogen, und wo Verdacht auf ihre Reinheit stattfand, durch Krystallisation gereinigt.

In der letzten Columne sind die Schmelzwärmen angegeben, wie sie sich aus kryoskopischen Versuchen Eykman's nach der van 't Hoff'schen Formel $F = \frac{0.02 T_2}{r}$ berechnen lassen¹⁾. Nur in einem Falle der Palmitinsäure ist die Uebereinstimmung mangelhaft. Dies kann dadurch verursacht werden, dass die Palmitinsäure schon vor dem eigentlichen Schmelzen zu erweichen beginnt, weshalb die specifische Wärme zu hoch, die Schmelzwärme aber zu niedrig bestimmt wird. Der Mangel an reinem Material erlaubte mir nicht, diese Vermuthung durch Ermittlung der specifischen Wärme der Palmitinsäure bei niederen Temperaturgrenzen experimentell zu verificiren. Auch ist die von mir benutzte Kahlbaum'sche Palmitinsäure von anderem Schmelzpunkte (55.0°) als die, mit der Eykman seine kryoskopischen Versuche angestellt hat (59.9°). Der von mir für Naphtylamin gefundene Werth nähert sich schon mehr der Theorie, als der Werth von Batelli, der die Schmelzwärme des Naphtylamins zu 19.7 Cal. bestimmt hat. Bei Benzophenon ist die Uebereinstimmung genügend; bei Stearinsäure, Azobenzol und *p*-Kresol vorzüglich; denn bei Azobenzol tritt das Erstarren regelmässig und scharf hervor, bei *p*-Kresol

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 113, 203; 4, 497. Citirt auch in W. Nernst, Siede- und Schmelzpunkt. Braunschweig 1893.

Name des Körpers	Specifiche Wärme (in festem Zustande)	Specifiche Wärme (in flüssigem Zustande)	Schmelz- punkt	Schmelz- wärme	Moleculare Schmelz- wärme	Schmelzwärme nach kryoskopischen Versuchen berechnet
Methylalcalat	0.481 (45 ^o —20 ^o)	0.514 (76 ^o —56 ^o)	49.5 ^o	42.6 Cal.	5026	—
Crotonsäure	0.724 (68 ^o —20 ^o)	0.495 (95 ^o —80 ^o)	67.4 ^o	25.3 »	2176	—
Phenyllessigsäure	0.415 (67 ^o —21 ^o)	0.402 (95 ^o —82 ^o)	74.9 ^o	25.4 »	3154	—
Bromalhydrat	0.292 (43 ^o —19 ^o)	0.423 (80 ^o —60 ^o)	46.0 ^o	16.9 »	5053	—
Stearinsäure	0.491 (49 ^o —22 ^o)	0.629 (96 ^o —73 ^o)	64.0 ^o	47.6 »	13490	49.2 Cal.
Palmitinsäure	0.654 (51 ^o —21 ^o)	0.555 (94 ^o —70 ^o)	55.0 ^o	39.2 »	10035	49.5 »
<i>p</i> -Dichlorbenzol	0.237 (48 ^o —20 ^o)	0.289 (73 ^o —59 ^o)	52.5 ^o	29.9 »	4365	—
<i>p</i> -Dibrombenzol	0.161 (80 ^o —19 ^o)	0.157 (98 ^o —90 ^o)	84.9 ^o	20.6 »	4862	—
<i>m</i> -Chlornitrobenzol	0.399 (39 ^o —20 ^o)	0.435 (69 ^o —53 ^o)	43.8 ^o	29.4 »	4616	—
<i>p</i> -Chlornitrobenzol	0.329 (76 ^o —20 ^o)	0.346 (95 ^o —88 ^o)	82.0 ^o	21.4 »	3359	—
<i>o</i> -Nitrophenol	0.533 (39 ^o —21 ^o)	0.361 (76 ^o —52 ^o)	42.8 ^o	26.8 »	3725	—
<i>p</i> -Kresol ¹⁾	—	0.483 (45 ^o —22 ^o)	34.0 ^o	26.3 »	2840	26.0 Cal.
Azoxybenzol	0.409 (31 ^o —19 ^o)	0.263 (61 ^o —45 ^o)	34.6 ^o	21.6 »	4285	—
Azobenzol	0.316 (60 ^o —21 ^o)	0.430 (85 ^o —70 ^o)	66.0 ^o	27.9 »	5077	28.2 Cal.
<i>p</i> -Chloranilin	0.317 (61 ^o —20 ^o)	0.406 (95 ^o —71 ^o)	69.0 ^o	37.2 »	4724	—
α -Naphthylamin	0.460 (46 ^o —20 ^o)	0.443 (83 ^o —60 ^o)	47.5 ^o	22.3 »	3189	26.3 Cal.
Benzophenon ¹⁾	—	0.376 (59 ^o —19 ^o)	48.0 ^o	23.7 »	4404	21.5 »
Menthol	0.514 (38 ^o —21 ^o)	0.563 (69 ^o —52 ^o)	42.0 ^o	18.9 »	2910	—

¹⁾ Bei *p*-Kresol und Benzophenon wurde die Bestimmung der specifischen Wärme in festem Zustande wegen der leicht eintretenden Ueberkältung vermieden und nur die specifische Wärme der flüssigen Stoffe in genannten Temperaturgrenzen bestimmt und in Rechnung gezogen.

wieder wurde die Bestimmung der specifischen Wärme in festem Zustande vermieden. Die besonders in der Nähe des Schmelzpunktes starke Abhängigkeit der specifischen Wärme starrer Körper von der Temperatur bildet bei directen Bestimmungen der Schmelzwärmen die grösste Fehlerquelle. — Was den Einfluss der Constitution anbetrifft, so sind schon jetzt, trotz der Unvollständigkeit des vorhandenen Materials, einige Regelmässigkeiten unverkennbar. So zeigen sämtliche bis jetzt untersuchten Bromderivate eine kleinere Schmelzwärme als die entsprechenden Stammsubstanzen und Chlorsubstitutionsproducte, z. B.:

1. Chloralhydrat ¹⁾ , $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	33.2 Cal. (Berthelot)
Bromalhydrat, $\text{C}_2\text{Br}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	16.9 »
2. Benzol ¹⁾	30.0 »
<i>p</i> -Dichlorbenzol	29.9 »
<i>p</i> -Dibrombenzol	20.6 »
3. <i>p</i> -Xylol ¹⁾	39.3 » (Colson)
<i>o</i> -Xylolbichlorid ¹⁾ , $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Cl})_2)$	29.0 » »
<i>o</i> -Xylolbibromid ¹⁾ , $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Br})_2)$	24.2 » »
4. Phenol ¹⁾	25.0 »
<i>p</i> -Kresol	26.3 »
<i>p</i> -Bromphenol ²⁾	21.6 »

Die Schmelzwärme des Toluols ist unbekannt. Nimmt man an, sie liege zwischen den Schmelzwärmen des Benzols (30 Cal.) und Xylols (39.3 Cal.), so ist jedenfalls die Schmelzwärme des *p*-Bromtoluols viel kleiner. Pettersson fand bei 16.5° (eigentlicher Schmelzpunkt 28.5°) nur 20.1 Cal.

Lemberg, Chem.-techn. Laboratorium des k. k. Polytechnicums.

394. C. Haeussermann und H. Teichmann: Zur Kenntniss der Diphenole I.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Barth und Schreder schon vor einer Reihe von Jahren gezeigt haben³⁾, bilden sich bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Phenol neben anderen Producten zwei isomere Diphenole, von welchen das eine (α) bei 123°, das andere (β) bei 190°

¹⁾ Citirt nach Landolt's »Physikalisch-Chemische Tabellen«. 2. Aufl.

²⁾ Aus kryoskopischen Versuchen berechnet nach Angaben Eykman's.

³⁾ Diese Berichte 11, 1332. S. auch Barth, Ann. d. Chem. 156, 93.