

Lösung. Der ungelöste Teil wurde noch nicht näher untersucht. Aus der roten alkalischen Lösung fällt Salzsäure eine intensiv rot gefärbte Verbindung aus, welche aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther in rotbraunen Nadelchen krystallisiert. Die Verbindung enthält Krystall-Chloroform, gehört also der Iso-Reihe an. In ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften — Schmp. 80—125° (aus Eisessig mit Wasser gefällt), leicht löslich in Chloroform und Eisessig — gleicht sie außerordentlich dem Iso-Sulfoxydazin  $C_{46}H_{28}O_4N_2S_2$ , und es unterliegt keinem Zweifel, daß sie das entsprechende Iso-Sulfon-azin ist. Ihre Entstehung aus dem Bis-Isosulfon unter der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin ist leicht verständlich.

10.825 mg Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.402 ccm N (18°, 724 mm).  
 $C_{46}H_{28}O_4N_2S_2$ . Ber. N 3.65. Gef. N 4.06.

Freiburg i. B.

#### 245. M. Padoa und B. Foresti:

#### Neue Bestimmungen mit der Mikro-Verbrennungsbombe (II).

[Aus d. Allgemein.-chem. Institut d. Kgl. Universität in Parma.]  
 (Eingegangen am 8. Mai 1925.)

In einer voraufgegangenen Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir die ersten mit unserer Mikro-Verbrennungsbombe ausgeführten Bestimmungen veröffentlicht. Wir geben die weiteren mit der Mikro-Verbrennungsbombe ausgeführten Bestimmungen bekannt, damit die neuen kalibrierten Capillarröhren, die uns von den vorhergehenden Korrekturen freimachen, erprobt und die die Eichungskala betreffenden Grenzfehler in Calorien bestimmt werden; dann, um zu prüfen, bis zu welchem Grade man die Menge der verbrauchten Substanz der kalibrierten Capillare gegenüber, die gegenwärtigen Verhältnisse einhaltend, zu verringern vermochte und endlich, um die Bedeutung der Fehler zu entnehmen, welche in unserem Fall durch die mit üblichen chemischen Wägen ausgeführten Wägungen hervorgerufen werden.

Wir erinnern noch daran, daß unser Apparat aus einer gewöhnlichen, nur in ihren Dimensionen verringerten Verbrennungsbombe besteht, und zwar einen äußeren Durchmesser von ca. 23 mm und einen Inhalt von ungefähr 10 ccm hat. Diese Dimensionen gestatten es, die Verbrennungswärmen durch Anwendung eines Bunsenschen Eis-Calorimeters zu bestimmen.

#### I. Eichmaß.

Wir benutzten, wie vorher, Muranos blau gestreifte Phiole von einer spezifischen Wärme von 0.195445. Versuche mit drei verschiedenen Phiolen ergaben:

Nummer der Phiole	cal. pro Skalen-Teilung
1	0.87176, Mittelwert 0.87162 ± 0.00014.
2	0.87100, maximale Schwankung 1.1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> .
1	0.87178, mittlere Schwankung 0.00026.
1	0.87196, mittlere Schwankung 0.34 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> .
3	0.87144, wahrscheinlicher Fehler 0.11 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> .
3	0.87178.

Hr. Prof. Roth hatte unsere Aufmerksamkeit und auch die seiner Hörer in einem auf der Jahresversammlung der Deutschen Bunsen-

<sup>1)</sup> G. 53, II 493 [1923].

Gesellschaft<sup>2)</sup> unlängst gehaltenen Vortrag auf die großen Differenzen zwischen den Angaben der in den Eichungen des Bunsenschen Calorimeters sehr bewanderten Untersucher gelenkt. Wir sind aber überzeugt, daß mit der Wägungsmethode in der Tat nichts Besseres erreicht werden kann, sei es wegen des nicht immer gleichen, durch Trennung der Tropfen erhaltenen Meniscus, sei es wegen der durch die Wägung mit den üblichen Wagen erzeugten Fehler, sei es auch, daß die mit der Bewegung verknüpften Korrekturen (diese Bewegung kommt fast immer in der Skala durch die unvermeidlichen Bildungs- oder Verschmelzungs-Erscheinungen des Eises zustande) mit der Wägungsmethode nicht genau durchgeführt werden können.

Unsere Angaben, die wir dagegen durch die Verschiebungen in den kalibrierten Capillaren, die uns von der Firma Siebert & Kuhn geliefert wurden, erhalten haben, zeigen ohne Zweifel die Möglichkeit, sehr genaue Bestimmungen<sup>2a)</sup> mit dem Bunsenschen Calorimeter zu erzielen.

## II. Verbrennungen.

### a) Rohrzucker mit Pastillen von 6—8 mg.

Substanz-Gewicht	Faden-Gewicht	Skalen-Teilungen	gesamte cal.	cal. Fe u. HNO <sub>3</sub>	Rohrzucker-cal.	Verbrennungswärme
0.006485	0.000928	31.1	27.152	1.5756	25.577	3943.9
0.007935	0.000987	37.6	32.774	1.0825	31.0915	3918.3
0.006965	0.001180	33.9	29.549	2.1005	27.4485	3940.9

### b) Rohrzucker mit Pastillen von 1—2 cg.

Substanz-Gewicht	Faden-Gewicht	Skalen-Teilungen	gesamte cal.	cal. Fe u. HNO <sub>3</sub>	Rohrzucker-cal.	Verbrennungswärme
0.021368	0.001050	98.4	85.750	1.86	83.89	3926.0
0.021936	0.001000	100.95	87.994	1.784	86.21	3930.1
0.013690	0.001236	53.6	46.721	2.0065	44.715	3933.1
0.015535	0.000874	71.9	62.672	1.5916	61.080	3931.1
0.019556	0.000941	90.1	78.536	1.6194	76.916	3933.2
0.010424	0.001176	43.9	42.974	2.0073	40.965	3930.0

### c) Rohrzucker mit Normalpastillen von bis 6 cg.

Substanz-Gewicht	Faden-Gewicht	Skalen-Teilungen	gesamte cal.	cal. Fe u. HNO <sub>3</sub>	Rohrzucker-cal.	Verbrennungswärme
0.053402	0.001120	243.0	211.81	2.014	209.796	3928.6
0.052637	0.001022	239.2	208.5	1.8071	206.6929	3926.8
0.060070	0.000942	272.9	237.87	1.78	236.09	3930.2

### d) Benzoesäure mit Pastillen von 1.5—2 cg.

Substanz-Gewicht	Faden-Gewicht	Skalen-Teilungen	gesamte cal.	cal. Fe u. HNO <sub>3</sub>	Rohrzucker-cal.	Verbrennungswärme
0.014437	0.000842	105.8	92.922	1.4638	90.758	6286.4
0.016764	0.001147	123.3	107.475	1.9406	105.5344	6295.0
0.020235	0.001064	148.25	129.22	1.781	127.439	6296.4
0.020030	0.001044	146.6	127.78	1.7821	125.998	6290.5
0.015391	0.001194	113.45	98.89	2.0167	96.873	6294.0
0.020074	0.000819	146.5	127.7	1.4958	126.204	6287.0
0.014683	0.001188	108.45	94.532	2.012	92.520	6301.1

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. 30, 417—419 [1924].

<sup>2a)</sup> Unsere calorimetrischen Angaben beziehen sich auf mittlere Calorien 0°—100°, welche man durch Multiplikation mit dem Faktor 1.0052 in cal<sub>20</sub>° umwandeln kann.

e) Benzoesäure mit Pastillen von 6—7 cg, gewogen mit einer üblichen Wage.

Substanz- Gewicht	Faden- Gewicht	Skalen- Teilungen	gesamte cal.	cal. Fe u. HNO <sub>3</sub>	Rohr- zucker-cal.	Ver- brennungs- wärme
0.0678	0.0012	494.5	431.04	2.181	428.859	6325.4
0.0649	0.0009	470.7	410.29	1.672	408.618	6296.2
0.0617	0.001	446.0	388.76	1.808	386.952	6271.4
0.0648	0.0008	468.1	408.027	1.515	406.512	6273.1

Der Mittelwert  $6290.3 \pm 12.6$  dieser vier Bestimmungen stimmt ziemlich mit dem durch die Mikrowägungen erzielten Wert 6292.9 überein und beweist, daß man sich auch mit den üblichen Wägungen in bedeutender Weise den beachtbarsten Werten nähern kann.

f) Benzoesäure mit üblichen Pastillen von 3—6 cg.

Substanz- Gewicht	Faden- Gewicht	Skalen- Teilungen	gesamte cal.	cal. Fe u. HNO <sub>3</sub>	Rohr- zucker-cal.	Ver- brennungs- wärme
0.057756	0.000929	419.1	365.31	1.7085	363.6015	6295.3
0.033729	0.001007	245.7	214.08	1.94	212.23	6292.1
0.050180	0.001187	364.6	317.81	2.1213	315.6887	6291.0

Um die Fehler der verschiedenen Bestimmungen klar darzulegen, führen wir die Ergebnisse der in Betracht kommenden Berechnungen in der folgenden Tabelle an.

Substanz	Maximale Schwankung	Wahr- scheinlicher Fehler	Wahr- scheinlicher Fehler ‰	Mittelwerte
Rohrzucker-Pastillen 6—8 mg .	25.6	5.4	1.37	$3934.3 \pm 8.08$
Rohrzucker-Pastillen 1—2 cg .	7.2	0.76	0.19	$3931.4 \pm 1.14$
Rohrzucker-Pastillen 5—6 cg .	3.4	0.65	0.17	$3928.5 \pm 0.98$
Benzoesäure-Pastillen 6—7 cg . (übliche Wägung)	54	8.4	1.3	$6290.3 \pm 12.6$
Benzoesäure-Pastillen 1.5—2 cg .	14.7	1.3	0.21	$6292.9 \pm 1.9$
Benzoesäure-Pastillen 3—6 cg .	4.3	0.88	0.14	$6292.8 \pm 1.3$

Das Verhältnis zwischen den zu beachtenden Werten, und zwar denjenigen, die mit normalgroßen Pastillen der Benzoesäure erhalten wurden, zum Rohrzucker ergibt sich in dieser Serie der Bestimmungen:

$$6292.8/3928.5 = 1.6018 \pm 0.0007.$$

Wir fanden hingegen 1.6023 in der Serie, die wir in der ersten Mitteilung veröffentlichten; der Wert, den wir aus den vom Bureau International d'étalons physiques et chimiques eingeführten Verbrennungswärmen erzielten, beträgt 1.6023. Es ist vielleicht zweckmäßig, zu erwähnen, daß dieses Verhältnis mit einem mittleren Fehler (herstammend aus den Fehlern der einzelnen Bestimmungen) behaftet ist, und wenn wir annehmen, daß dieser Fehler für die Benzoesäure kleiner und für den Rohrzucker größer ist, so ergibt sich für die hier angeführten Ergebnisse folgendes Verhältnis:

$$6294.1/3927.5 = 1.6025, \text{ und umgekehrt } 6291.5/3929.5 = 1.6011.$$

Verkade<sup>3)</sup> führt für die Benzoesäure  $6324 \pm 2$  cal.<sub>15°</sub> ein, aus den von Dickinson angegebenen Daten<sup>4)</sup> findet er<sup>5)</sup> mittels eigener Bestimmungen  $3946.3 \pm 0.4$  cal.<sub>16°</sub>, woraus das Verhältnis 1.6025.

<sup>3)</sup> R. 41, 264.

<sup>4)</sup> Bull. Bur. Standards 11, 243 [1914].

<sup>5)</sup> R. 42, 213.

Aus den Angaben Dickinsons, den Verkade zitiert, erhält man  
 $6324/3946 = 1.6026$ .

Wenn man die mittleren Fehler der einzelnen Bestimmungen in Betracht zieht, so ergeben sich für die Verhältnisse folgende Werte:

$$\begin{array}{l} \text{Dickinson } 6326/3944 = 1.6039 \\ \text{,, } 6322/3948 = 1.6013 \\ \text{Verkade } 6326/3946 = 1.6031 \\ \text{,, } 6322/3946.6 = 1.6019 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1.6026 \pm 0.0013 \\ \\ 1.6025 \pm 0.0006 \end{array}$$

Um alle mit den bisher bekannten Methoden erhaltenen Angaben zusammenzufassen, wollen wir noch erwähnen, daß Hr. Prof. Roth<sup>6)</sup> mit einer Bombe von verringerter Größe, mit der man laut den vom Verfasser gemachten Angaben 4—5-mal weniger Substanz verwendet, als man sie bei den sonst üblichen Bomben gebraucht, und zwar im Durchschnitt von 2—3 Dezi-gramm, in einer ersten Reihe von Bestimmungen der Verbrennungswärme des Paraffins den wahrscheinlichen Fehler von  $0.5\%_{00}$  berechnete.

Diese Angaben bestätigen von neuem, daß die mit unserer Mikro-Verbrennungsbombe ausgeführten Messungen in keinem Fall den genauesten bisher bekanntgegebenen Bestimmungen nachstehen, daß aber bei unserer Bombe für die üblichen Bestimmungen 100-mal und für Präzisions-Bestimmungen 20—30-mal weniger Substanz als bei den üblichen Bomben genügt.

Wir möchten noch an dieser Stelle Hrn. cand. Ermanno Fano unseren Dank aussprechen, der uns mit zahlreichen Bestimmungen wirksam unterstützt und zugleich den Beweis geliefert hat, daß unser Apparat von jedem sorgfältigen Experimentator nach kurzer Probezeit mit Erfolg benutzt werden kann.

Unser Apparat wird mit den notwendigen Zusätzen, um auch analytische Bestimmungen zu ermöglichen, in kurzem von der Firma Hugershoff in Leipzig geliefert werden.

## 246. Aristid v. Grosse: Zusammenhänge zwischen Wasserstoff- und Alkylverbindungen der Nichtmetalle.

(Eingegangen am 12. Mai 1925.)

Vor kurzem veröffentlichte A. Hantzsch eine Arbeit<sup>1)</sup>, in der die Halogenwasserstoffe (HCl, HBr, HI) als Pseudosäuren aufgefaßt werden. Diese Säuren sind, nach Hantzsch, zum Unterschied von ihren Salzen homöopolare Verbindungen und die ersten anorganischen Anfangsglieder der Halogenalkyle  $C_nH_{2n+1}$  (Cl, Br, J), die aus ihnen für den Wert  $n = 0$  hervorgehen. Es zeigt sich diese Homologie besonders in der von Hantzsch und Becker aufgefundenen Siedepunkts-Regelmäßigkeit<sup>2)</sup> und in dem Vergleich der optischen Absorptionsspektren<sup>2)</sup>.

Diese Anschauung, daß die Halogenwasserstoffe die Anfangsglieder der Halogenalkyle sind, kann auch, wie hier gezeigt werden soll, durch den Vergleich der Mol-Volumina weiter begründet und auf andere Elementwasserstoffe ausgedehnt werden.

<sup>6)</sup> s. Fußnote 2.

<sup>1)</sup> B. 58, 612 [1925].

<sup>2)</sup> l. c., S. 614—616, 617—624.