

**442. F. Stohmann: Ueber Verbrennungswärme organischer Körper. Entgegnung an Hrn. Julius Thomsen.**

(Eingegangen am 22. Juni.)

In Nr. IX dieser Berichte, S. 1758, bringt Hr. Julius Thomsen eine Vergleichung der Verbrennungswärmen einiger organischer Verbindungen, nach Zahlen, von denen die Einen in neuerer Zeit von Berthelot und Vieille, die Anderen früher von mir gegeben sind. Wenn die Zahlen der HHrn. Berthelot und Vieille Hrn. Thomsen erst durch das Aprilheft der *Annales de Chimie et de Physique*, auf welches er sich beruft, bekannt geworden sind, so ist er in der Litteraturkenntniss seines Faches um ein Jahr zurückgeblieben, da dieselben Zahlen sich bereits in den Heften der *Comptes rendus* vom 31. Mai und 7. Juni 1886<sup>1)</sup> finden und aus diesen in die Referate dieser Berichte<sup>2)</sup> und ganz ausführlich in das *Chemische Centralblatt*<sup>3)</sup> übergegangen sind.

Hr. Thomsen folgert aus seiner Vergleichung, dass die von mir publicirten Zahlen um 1.6 bis 4.6 pCt. zu niedrig im Vergleich zu denen der HHrn. Berthelot und Vieille seien.

Merkwürdigerweise befindet Hr. Thomsen sich aber den HHrn. Berthelot und Vieille gegenüber genau in derselben Lage wie ich, mit dem einzigen Unterschiede, dass seine Zahlen um mindestens ebenso viel, nur nach der entgegengesetzten Richtung, von denen jener Forscher abweichen, wie die meinigen. Ein Vergleich der für das Phenol gefundenen Werthe wird dieses bestätigen.

Er verfährt dabei aber einseitig und nicht unparteiisch. Wäre es ihm nur darum zu thun gewesen, im Interesse der Wissenschaft einen Fehler aufzudecken, so wäre es seine Pflicht gewesen, seine eignen Beobachtungen, soweit sie den Gegenstand berühren, mit zum Vergleich heran zu ziehen. Hierzu wäre das Phenol geeignet gewesen, für dessen Verbrennungswärme folgende Bestimmungen vorliegen:

Berthelot und Vieille, festes Phenol . . .	737.1 Cal.
Stohmann, mit Kaliumchloratphenol . . .	722.0 »
Stohmann, mit freiem Sauerstoffphenol . . .	725.3 »
Julius Thomsen, Phenoldampf . . .	768.8 »

Von letzterer Zahl sagen die Herren Berthelot und Vieille:

»Diese Bestimmung würde für festes Phenol annähernd 758 Cal. ergeben. Diese Zahl ist unzweifelhaft um ungefähr

<sup>1)</sup> *Compt. rend.* CII, 1211, 1284.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 428, 477.

<sup>3)</sup> *Chem. Centralbl.* 1886, 562.

3 pCt. zu hoch. Dasselbe gilt für die Mehrzahl der Bestimmungen, welche Herr Thomsen mit seinem Universalbrenner ausgeführt hat; letzterer ist eine Quelle fremder Wärme für das Colorimeter, worauf von Stohmann bereits aufmerksam gemacht worden ist<sup>1)</sup>.

Ob Herr Thomsen hiernach noch berechtigt ist, sich zum Richter aufzuwerfen, und nicht besser thäte, sich um seine eigenen Angelegenheiten zu kümmern, mag unerörtert bleiben.

Herr Thomsen citirt ausserdem falsch, indem er meine für festes Phenol gefundenen Zahlen mit den von Berthelot und Vieille für flüssiges Phenol angegebenen vergleicht, wodurch die Differenzen erheblich vergrössert werden.

Ich könnte Hrn. Thomsen die Bemerkung entgegenhalten, dass durch seine Zahlenreihe gar nichts bewiesen sei. Dadurch, dass alle Abweichungen in eine Richtung fallen, sind drei Fälle denkbar: entweder können die Messungen der HHrn. Berthelot und Vieille um etwas zu hoch, oder es können die meinigen zu niedrig sein, oder endlich, es kann die Wahrheit in der Mitte zwischen beiden liegen. Ich könnte, zur Stütze meiner Methode, mich auf die fast vollständige Uebereinstimmung berufen, welche sich bei der Untersuchung der sämtlichen Säuren der Fettsäurereihe ergeben hat, deren einzelne Glieder von Louguinine durch Verbrennen in freiem Sauerstoff, von mir durch Verbrennen ihrer Silbersalze mit Kaliumchlorat bestimmt wurden. Da es mir aber nicht auf Rechthaben, sondern auf die Förderung der Wissenschaft ankommt, so verzichte ich auf diesen Kunstgriff und versuche lieber, so weit es zur Zeit möglich ist, eine Erklärung der vorhandenen Abweichungen zu geben.

Die grösste Differenz zwischen den Bestimmungen von Berthelot und Vieille und den meinigen findet sich beim Naphtalin und beim Anthracen. Bezeichne ich meine Zahlen mit 100, so sind die von Berthelot und Vieille 104.72 resp. 103.74. Die Ursache dieser Abweichung habe ich längst erkannt und habe darauf bei der Bestimmung des Wärmewerthes des Thymols<sup>2)</sup> schon hingewiesen. Sie ist in der hohen Flüchtigkeit des Naphtalins begründet.

Bei der Verbrennung mit Kaliumchlorat verdampft offenbar ein Theil des Naphtalins in kürzerer Zeit, als zu seiner vollständigen Verbrennung erforderlich ist. Hierauf aufmerksam geworden, habe ich die Bestimmung des Wärmewerthes dieser Substanz durch Verbrennen in freiem Sauerstoff wiederholt und finde dafür 1231.5 Cal.,

<sup>1)</sup> Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 258; 33, 568; 34, 56; 35, 136.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 34, 319.

also eine Zahl, die sich der von Berthelot und Vieille sehr nähert; die Verhältnisszahlen sind 100:101.1. Für das Anthracen ist mir leider eine Controle der nach der Kaliumchloratmethode bestimmten Zahl noch nicht möglich geworden, da sein Schmelzpunkt zu hoch liegt, als dass es sich nach dem gewöhnlichen Verfahren in freiem Sauerstoff verbrennen liesse. Durch die Erfahrung bei flüchtigen Körpern belehrt, verwende ich die Kaliumchloratmethode, schon seit langem, nur noch bei solchen Körpern, die sich vermöge ihrer Unschmelzbarkeit nicht in freiem Sauerstoff verbrennen lassen.

Eine ähnlich weite Abweichung, wie bei den beiden Vorigen, findet sich nur noch bei dem wasserhaltigen Milchzucker, aus welchem Hr. Thomsen Lactose macht, obgleich aus der Fassung des Originals deutlich hervorgeht, welche von beiden Substanzen gemeint ist. Die Verhältnisszahl beträgt hier 103.12. Die Differenz ist hier wahrscheinlich durch eine partielle Anhydridbildung bedingt. Die HH. Berthelot und Vieille trockneten ihr Präparat bei 65°, während meine Zahlen mit bei 50° getrocknetem Material gewonnen wurden. Bei der Leichtigkeit, mit welcher Milchzucker Wasser abgibt, ist es nicht unmöglich, dass diese Temperaturdifferenz wenigstens einen Theil der Abweichung erklärt.

Nenne ich, wie bisher, meine Zahlen 100, so sind die Verhältnisszahlen bei den übrigen noch in Betracht kommenden Körpern:

Phenol . . . . .	101.85
Rohrzucker . . . . .	102.48
Cellulose . . . . .	101.51
Stärkemehl . . . . .	102.54
Inulin . . . . .	102.87
Mannit . . . . .	101.62
Dulcit . . . . .	102.54

Die Differenzen sind daher in der Mehrzahl der Fälle nicht so erheblich, wie Herr Thomsen sie macht. Fernerhin sind sie aber bedeutend genug, um von mir auf das ernsteste gewürdigt zu werden. Zum Beweise dessen habe ich mich nach Paris begeben, um die neue Methode der Verbrennung in comprimирtem Sauerstoff genau zu studiren und ergreife mit Freuden diese Gelegenheit, den HHrn. Berthelot, Louguinine und Recoura meinen wärmsten Dank für ihr mir gewährtes freundliches Entgegenkommen zu sagen. Im Princip ist die neue Methode von Berthelot unzweifelhaft die vollkommenste von allen bislang bekannten. Als einzige Schattenseite derselben ist die grosse, an der Erwärmung theilnehmende Masse der Bombe, deren Gewicht 4 kg beträgt, zu bezeichnen, wodurch der Wasserwerth des Apparates sehr hoch und verhältnissmässig schwer genau bestimmbar wird. Vielleicht werden die jetzt noch vorhandenen Differenzen durch neue Bestimmungen des Wasserwerthes der Bombe abgeschwächt werden.

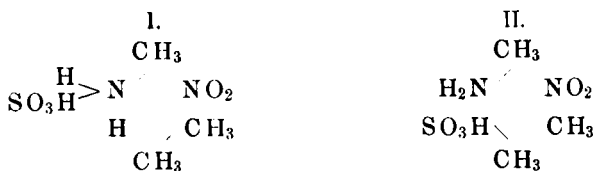
Ich werde in nächster Zeit in Besitz der Berthelot'schen Apparate kommen und werde dann die Untersuchungen von Neuem aufnehmen. Mögen diese ausfallen, wie sie wollen, so glaube ich doch, durch die Verbesserung der Kaliumchloratmethode, zur Zeit, wo es keine andere zur Bestimmung der Wärmemethode von festen, erst bei hoher Temperatur schmelzenden oder unschmelzbaren Körpern gab, mir einiges Verdienst erworben zu haben, selbst dann, wenn die gefundenen Zahlen sich nur als Näherungswerthe erweisen sollten.

Leipzig, den 20. Juni 1886.

#### 443. Friedrich Mayer: Ueber Nitro- $\psi$ -cumidinsulfonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. Liebermann.)

Die Frage, welche ich in meiner letzten Abhandlung<sup>1)</sup> noch offen lassen musste, ob die beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine siedende alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Trinitro- $\psi$ -Cumol entstehende Sulfonsäure eine



Nitro- $\psi$ -cumolsulfaminsäure oder Nitro- $\psi$ -Cumidinsulfonsäure

sei, habe ich jetzt zu Gunsten der dort auch als wahrscheinlicher bezeichneten zweiten Formel entschieden. Es gelang mir nämlich, diese Substanz zu diazotiren, ohne dass hierbei die Sulfurylgruppe abgespalten wurde, wie dies bei einer Sulfaminsäure hätte geschehen müssen.



Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde das Natriumsalz der Nitro- $\psi$ -cumidinsulfonsäure in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung versetzt und die Mischung unter Eiskühlung in verdünnte Salzsäure eingetragen. Hierbei schied sich die Diazo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 966.