564 Thomsen: Ueb. d. Verbrennungswärme des Benzols.

von 1 Thl. Kaliumchlorat auf 50 Theile conc. Schwefelsäure in der Kälte schön grasgrün, welche Farbe sich lange hält. Am Rande der Flüssigkeit zeigt sich eine schwach rosenrothe Färbung.

Dehydromorphin wird unter denselben Umständen braungrün.

Budapest, chem. Laborat. von Prof. Leo Liebermann.

Ueber die Verbrennungswärme des Benzols;

von

Julius Thomsen.

In diesem Journal Bd. 33 Seite 241 ff. hat Herr F. Stohmann einige Versuche über die Verbrennungswärme des Benzols mitgetheilt, aus denen er einen beträchtlich niedrigeren Werth als den in meinen „Thermochemischen Untersuchungen“ 4. Bd. Seite 59 ff. gegebenen ableitet.

Die Methode Stohmann's ist aber mit mehreren Fehlerquellen behaftet, die auf das Resultat einen beträchtlichen Einfluss ausüben können.

Herr Stohmann benutzt zur Messung der Verbrennungswärme den von Louguine beschriebenen Apparat, welcher wesentlich mit dem vorher von Favre und Silbermann benutzten zusammenfällt. Der zu verbrennende Körper befindet sich in einem Glaslämpchen mit Asbestdocht, das brennend von oben in die Verbrennungskammer des Calorimeters hinein gebracht wird. Das calorimetrische Gefäss ist, mit mehreren Cylindern umgeben, in einen grossen Wasserbehälter eingetaucht, um gegen den Einfluss der Temperatur der äusseren Luft geschützt zu sein, während Favre und Silbermann bekanntlich die Isolation durch Umhüllung des Gefässes mit schlechten Wärmeleitern zu erreichen suchten. Als Fehlerquellen dieser Methode sind die folgenden besonders zu besprechen.

1. Die grosse Dauer des Verbrennungsversuches. Beim Beginn des Verbrennungsversuches wird das brennende

Lämpchen in's Calorimeter eingetaucht, und der Versuch dauert so lange, bis die Flamme erlischt.

In den Versuchen mit flüssigem Benzol dauerte die Verbrennung durchschnittlich 50 Minuten, für einen Versuch steigt sie bis auf 78 Minuten! In den Versuchen mit vergastem Benzol ist die mittlere Dauer der Verbrennung 37 Minuten. (Die Dauer meiner Verbrennungsversuche ist durchschnittlich 11 Minuten.)

Der Verbrennungsversuch dauert demnach $\frac{1}{2}$ bis $\frac{5}{4}$ Stunden; in diesem langen Zeitraume steigt die Temperatur des Calorimeters durch die Wärme der Verbrennung; aber gleichzeitig findet eine Reaction zwischen dem Calorimeter und der Umgebung statt, so dass ersteres anfangs Wärme aus der Umgebung aufnimmt, später aber Wärme an dieselbe abgibt. Die Grösse dieser Wirkung zwischen dem Calorimeter und der Umgebung wird während der langen Zeitdauer des Versuches von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{5}{4}$ Stunden einen recht beträchtlichen Werth erreichen können, und wenn derselbe sich nicht hinlänglich genau berechnen lässt, so kann die aus den Versuchen abgeleitete Verbrennungswärme sehr fehlerhaft werden. Die Grundlage für die Berechnung des äusseren Einflusses bilden bekanntlich einige Beobachtungen des Ganges des Thermometers vor und nach dem Verbrennungsversuche, aber je länger der Versuch dauert, desto unsicherer wird die aus den genannten Beobachtungen abgeleitete Berichtigung der beobachteten Temperaturerhöhung des Calorimeters.

Es ist deshalb eine Hauptregel für derartige calorimetrische Versuche, die Dauer derselben so sehr wie möglich zu verkürzen; Verbrennungsversuche, die halbe bis ganze Stunden hindurch dauern, werden nie genaue Resultate geben können, und vor allem nicht, wenn, wie in den Versuchen von Herrn Stohmann, die Bedingungen für eine angenäherte Berechnung des äusseren Einflusses höchst ungünstig sind. Die Temperatur des Calorimeters wächst nämlich während der Verbrennung nicht der Zeit proportional, und dieses ist die zweite Fehlerquelle in den Versuchen mit flüssigem Benzol.

2. Die Art der Verbrennung. Wenn das Lämpchen mit dem brennenden Benzol in's Calorimeter eingesteckt

worden ist, so ist anfangs die Verbrennung lebhaft, sie nimmt aber allmählich ab und verlischt schliesslich. Die Temperatur des Calorimeters wächst deshalb anfangs stark, die Erhöhung derselben wird aber für jedes Zeitintervall geringer und zuletzt = Null. Aus den l. c. Seite 254—255 gegebenen Einzelheiten eines Versuches, in welchem die Verbrennung etwa 56 Minuten dauerte, war die Temperaturerhöhung für jede 11 Minuten 70—64—58—52—33 Einheiten der Thermometerskala, in dem ersten Intervall folglich mehr als doppelt so stark, als in dem letzten. Die Unsicherheit, welche die Berechnung des äusseren Einflusses stets darbietet, wächst aber in hohem Grade, wenn die durch die Verbrennung hervorgebrachte Temperaturerhöhung des Calorimeters nicht den Zeitintervallen proportional wird. Deshalb ist es eine Hauptregel für calorimetrische Verbrennungsversuche, möglichst genau darauf zu achten, dass die Verbrennung constant wird, so dass die Temperaturerhöhung den Zeitintervallen proportional wird. Je länger der Versuch dauert, desto grösser wird denn auch die Unsicherheit in der Berechnung des äusseren Einflusses. Ob es Herrn Stohmann gelungen ist, in den Versuchen mit vergastem Benzol eine constante Verbrennung zu erreichen, kann aus den Versuchen nicht erkannt werden.

3. Der Wasserwerth des Calorimeters kann in dem von Herrn Stohmann benutzten Calorimeter nicht genau bestimmt werden. Bekanntlich ist das calorimetrische Gefäss, mit Metallschirmen umschlossen, in einen grösseren Wasserbehälter eingesteckt; welchen Antheil diese Metallschirme an dem Wasserwerth des Calorimeters ausmachen, lässt sich nicht genau vorausbestimmen, und sehr wahrscheinlich ändert derselbe sich auch mit der Dauer des Versuches. Als ich meine Verbrennungsversuche über die organischen Körper vorbereitete und verschiedene Zusammenstellungen des Apparates versuchte, war auch die von Herrn Stohmann benutzte Gegenstand meiner Prüfung; ich kam aber bald zu dem Resultate, dass diese Umhüllung des calorimetrischen Gefässes den Wasserwerth vermehrte, und dass der Einfluss des Temperaturunterschiedes des äusseren

Wasserbehälters und des calorimetrischen Gefässes sich verschieden herausstellte, je nachdem die Temperaturerhöhung des letzteren langsamer oder schneller hervorgebracht wurde. Die Ursache dieser Erscheinung ist natürlich Abkühlung oder Erwärmung der das calorimetrische Gefäss umgebenden, zwischen den Cylindern eingesperrten Luft, welche nie derjenigen des äusseren Wasserbehälters gleich wird, und es fehlt dann die Grundlage für eine Berechnung des Einflusses. Ich verliess deshalb sofort diese Zusammenstellung und stellte mein calorimetrisches Gefäss in der freien Luft des Arbeitszimmers auf, nur durch einen oben und unten offenen Ebonitschirm gegen die Strahlung des Beobachters geschützt. Da die Temperatur meines Arbeitsraumes (vgl. Thermochemische Untersuchungen Bd. 1 Seite 28 ff.) sich während der Arbeitszeit auf Zehntelgrade constant erhielt, so sind in meinen Versuchen die Bedingungen so günstig wie möglich für eine Berechnung des Einflusses der Umgebung auf's Calorimeter, und der Wasserwerth des Calorimeters wird nicht von Umhüllungen des Calorimeters beeinflusst. —

Die besprochenen Fehlerquellen der Stohmann'schen Versuche sind demnach folgende: Die Dauer der Verbrennungsversuche ist so beträchtlich ($\frac{1}{2}$ — $\frac{5}{4}$ Stunden), dass der Einfluss der Umgebung auf die Temperaturerhöhung des Calorimeters einen beträchtlichen Werth erreichen kann. Für die Berechnung dieses Einflusses fehlt eine hinlänglich zuverlässige Grundlage, theils weil die Umhüllung des Calorimeters einen unbekannten Einfluss ausübt, theils aber auch weil die Verbrennung nicht constant ist, so dass die Temperatur des Calorimeters anfangs schnell, später aber langsam erhöht wird. Schliesslich ist sehr wahrscheinlich in dem von Herrn Stohmann angewandten Apparate der zu benutzende Wasserwerth grösser als der à priori abgeleitete. Dass diese Umstände einen Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate ausüben, ist jedenfalls zweifellos, und werden sie wohl bei gleichförmiger Durchführung der Versuche einen constanten Fehler herbeiführen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Mai 1886.