

Flocken heraus, welche alle äusseren Eigenschaften eines Harzes besitzen (A).

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine, wenn auch sehr viel kleinere Menge eines zweiten Körpers, der sich mit Aether daraus ausziehen lässt, und nach dem Abdestilliren desselben als ein schwach bräunlich gefärbter Syrup hinterbleibt (B).

Das Harz (A) löst sich leicht in Weingeist, die filtrirte Lösung giebt auf Wasserzusatz eine Milch, die erst auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure den suspendirten Körper als flockige, schwach gefärbte Ausscheidung liefert. Nach dem Waschen und Trocknen hat man eine pulverige, licht fleischfarbige Masse, die bei 100° zusammenballt ohne zu schmelzen, und 73.77 Kohlenstoff und 7.67 Wasserstoff enthält.

Es hat dieses Harz nicht wie so manche andere schwach saure Eigenschaften, und giebt keine constanten, wenn auch amorphen Verbindungen.

Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Bei der Oxydation mit schmelzendem Kali liefert es, wie viele Harze, Protocatechusäure, indessen ist die Menge dieser so gebildeten Säure nicht gross, und es bedarf hierzu eines anhaltenden Schmelzens, wobei sich der grösste Theil in gasige und kohlige Producte umsetzt. Die Identität der so erhaltenen Protocatechusäure war leicht festzustellen.

Das vorerwähnte syrupartige Product der Reduction des Curcumin mit Natriumamalgam (B) enthält vornehmlich einen Körper, der schwach saure Eigenschaften besitzt und mit Basen Verbindungen eingeht.

Am leichtesten erhält man eine Barytverbindung, wenn man das Rohproduct mit Wasser auskocht und die Lösung mit kohlensaurem Baryt absättigt. Aus der ziemlich weit eingeeengten filtrirten Lösung schiessen allmählig warzige körnige Krystalle an, während die Mutterlauge rissig eintrocknet. Ich unterlass es, die bei der Analyse dieses Salzes, sowie der daraus abgeschiedenen öligen Säure, erhaltenen Zahlen anzugeben, weil sie zu keiner annehmbaren Formel führten, und ich nicht Material genug besass, ihre Darstellung zu wiederholen.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

#### 204. Julius Thomsen: Untersuchungen über die specifische Wärme wässriger Lösungen chemischer Verbindungen.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Ausser den neueren Untersuchungen von Hrn. Schüller (Pogg. Ann. Bd. 126) über die specifische Wärme einiger Salzlösungen und den älteren Bestimmungen von Andrews (Pogg. Ann. Bd. 66) und Person (Ann. de chim. et de phys. [3] V. 33) giebt es nur sehr

wenige Untersuchungen dieser Art. Da aber die specifische Wärme wässriger Lösungen bei allen thermochemischen Versuchen auf nassem Wege eine bedeutende Rolle spielt, ist es von Wichtigkeit, eine genaue Kenntniss dieser Phänomene zu haben. Leider sind die eben genannten Untersuchungen nach einer Methode angestellt, die keine genaue Resultate zu geben vermag. Es wird nämlich die zu untersuchende Flüssigkeit in einem dünnwandigen Gefässe auf eine bestimmte, ziemlich hohe Temperatur erhitzt und dann in Wasser getaucht, um die Wärme an dieses abzugeben, oder umgekehrt, Wasser im Gefässe erhitzt und dann in die zu untersuchenden Flüssigkeit getaucht. Die Ungenauigkeit dieser Methode liegt darin, dass erstens die Temperatur der erhitzten Flüssigkeit im Moment des Eintauchens nicht durch das Thermometer genau angegeben werden kann, wie es deutlich aus Untersuchungen hervorgeht, die ich vor einigen Jahren über die Empfindlichkeit der Thermometer angestellt habe, und zweitens, dass die Correctionen für die Wärmeabgabe an die Luft während des Versuches sich nicht genau berechnen lassen, wie ich in meiner in den *Annalen der Physik und Chemie* bald erscheinender Abhandlung zeigen werde.

Ich habe meine Untersuchungen, die jetzt etwa anderthalb Hundert Flüssigkeiten umfassen, nach einer neuen Methode ausgeführt, die genaue Resultate zu geben vermag. Meine Methode besteht darin, dass die zu untersuchende Flüssigkeit in einem etwa 1000 Cubiccentimeter fassenden Calorimeter durch die beim Verbrennen eines bestimmten Volumens Wasserstoff entwickelte Wärme erhitzt wird. Die Disposition des ziemlich complicirten Apparats, dessen genaue Beschreibung nicht wohl ohne eine Abbildung verständlich sein wird, ist so, dass die Steigerung der Temperatur der zu erwärmenden Flüssigkeit der Zeit vollständig proportional wird, wodurch der Einfluss der Luft während der 5 Minuten dauernden Erwärmung vollständig compensirt werden kann.

Um diesen kurzen Bericht nicht mit allzu vielen Zahlen zu beschweren, werde ich hier beispielsweise nur die Resultate mittheilen, welche die Untersuchung der Säuren und Alkalien gegeben hat, indem ich bezüglich aller Grundlagen auf meine bald erscheinenden Abhandlung verweise, in welcher ich auch die Methode und den verwendeten Apparat in allen Einzelheiten beschreiben werde.

Die Genauigkeit der unten gegebenen Zahlen beträgt 2 pro Mille; ich gebe deshalb die specifische Wärme nur mit 3 Decimalen, weil die dritte Decimale um 2 Einheiten unsicher sein kann. Manche Experimentatoren geben ihre Resultate in vierziffrigen Zahlen; dadurch wird aber der Werth der Resultate ganz trügerisch. Mehrere französische Chemiker theilen die Werthe thermochemischer Versuche in

6 — 7 ziffrigen Zahlen mit, während ihre Methode kaum die zwei ersten mit Genauigkeit zu bestimmen vermag.

In der folgenden Tafel habe ich die specifische Wärme der Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure zusammengestellt. Die Lösungen enthalten nun 5. bis 200 Molecüle Wasser gegen ein Säuremolecül.

Tafel 1. Specifische Wärme der Säuren bei 18° C.

$\alpha$	Schwefelsäure $\text{SO}_3 + \alpha \text{H}_2\text{O}$	Salpetersäure $\text{HN}\Theta_3 + \alpha \text{H}_2\Theta$	Chlorwasser- stoffsäure $\text{HCl} + \alpha \text{H}_2\Theta$	Weinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\Theta_6 + \alpha \text{H}_2\Theta$
5	0,545	—	—	—
10	0,700	0,767	0,748	0,745
20	0,820	0,848	0,854	0,831
50	0,918	0,929	0,931	0,910
100	0,955	0,962	0,963	0,951
200	0,976	0,981	0,978	0,974

Für keine dieser Flüssigkeiten ist die specifische Wärme früher bekannt gewesen; für die drei ersten Hydrate der Schwefelsäure mit 1, 2 und 3 Molecülen Wasser giebt es eine Bestimmung von Hr. Pfaundler (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 101), worüber ich unten berichten werde.

Die gefundenen Zahlen bieten für sich allein nur wenig Interesse; multiplicirt man aber diese Zahlen mit dem Moleculargewicht der entsprechenden Lösung, dann resultiren Zahlen, welche eine sehr interessante Beziehung darbieten. Das Product des Moleculargewichts (oder mehr korrekt des der Formel entsprechenden Gewichts) mit der specifischen Wärme ist nämlich die Molecularwärme der Lösung d. h. diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um das durch die Formel ausgedrückte Gewicht der Lösung um einen Grad zu erhöhen.

Tafel 2. Molecularwärme der Schwefelsäurelösungen.  
 $\text{SO}_3 + \alpha \text{H}_2\Theta$

$\alpha$	Specifische Wärme	Molecül	Molecular- wärme	$\alpha \text{H}_2\Theta$	Differenz
5	0,545	170 Grm.	92,7	90	+ 2,7
10	0,700	260	182,0	180	+ 2,0
20	0,820	440	360,8	360	+ 0,8
50	0,918	980	899,6	900	— 0,4
100	0,955	1880	1795	1800	— 5
200	0,976	3680	3691	3600	— 9

Die vierte Spalte enthält die Molecularwärme der Lösung; die fünfte Spalte die der Wassermenge derselben; die sechste Spalte enthält die Differenz dieser beiden Grössen. Ein erster Blick auf diese Zahlen zeigt gleich, dass die genannten Grössen nur sehr wenig von einander abweichen, im ersten Falle 3 pCt., im letzten  $2\frac{1}{2}$  pro Mille.

Es ist jedenfalls sehr auffallend, dass eine Lösung, die 80 Grm. wasserfreie Schwefelsäure in 90 Grm. Wasser enthält, nur 2,7 Wärmeinheiten mehr verlangt, als die in ihr enthaltene Wassermenge, um ihre Temperatur um einen Grad zu erhöhen. Ebenfalls ist es sehr merkwürdig, dass die Lösungen bei stärkerer Verdünnung weniger Wärme als die in ihnen enthaltene Wassermenge zur Erwärmung bedürfen.

Vergleichen wir mit diesen Zahlen die aus den oben genannten Versuchen des Hrn. Pfaundler für die drei ersten Hydrate folgenden Werthe, so erhalten wir:

$\alpha$	Specifische Wärme	Molecül	Molecularwärme	$\alpha \text{H}_2\text{O}$	Differenz
1	0,341	98	33,4	18	+ 15,4
2	0,448	116	52,0	36	+ 16,4
3	0,470	134	63,0	54	+ 9,0

Diese Versuche schliessen sich gewissermassen an obige an; da sie aber nach der oben genannten Methode bestimmt sind, kann man ihnen keine grosse Genauigkeit beilegen; wenigstens scheint es sehr unwahrscheinlich, dass der Werth für  $\alpha=2$  richtig sein kann.

Für die Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure erhalten wir folgende Zahlen.

Tafel 3. Molecularwärme der Salpetersäurelösung.  
 $\text{HN}\text{O}_3 + \alpha \text{H}_2\text{O}$ .

$\alpha$	Specifische Wärme	Molecül	Molecularwärme	$\alpha \text{H}_2\text{O}$	Differenz
10	0,767	243	186,4	180	+ 6,4
20	0,848	423	358,7	360	— 1,3
50	0,929	963	895	900	— 5
100	0,962	1863	1792	1800	— 8
200	0,981	3663	3592	3600	— 8

Die Salpetersäure zeigt demnach ganz dasselbe Verhalten wie die Schwefelsäure. Etwas abweichend ist aber das Verhalten der Chlorwasserstofflösungen, wie es aus der folgenden Tafel hervorgeht.

Tafel 4. Molecularwärme der Chlorwasserstofflösung.  
 $\text{HCl} + \alpha \text{H}_2\text{O}$

$\alpha$	Specifiche Wärme	Molecül	Molecularwärme	$\alpha \text{H}_2\text{O}$	Differenz
10	0,745	216,5	162,0	180	- 18,0
20	0,854	396,5	338,5	360	- 21,5
50	0,931	936,5	872	900	- 28
100	0,963	1836,5	1769	1800	- 31
200	0,978	3635,5	3557	3600	- 43

Eine Chlorwasserstofflösung bedarf demnach durchgehend eine geringere Wärmemenge zu ihrer Erwärmung als das in ihr enthaltene Wasser; die erste dieser Lösungen, welche etwa 17 pCt. Chlorwasserstoff enthält, bedarf gar 10 pCt. weniger Wärme als die in ihr enthaltene Wassermenge.

Ein ganz abweichendes Verhalten zeigt nun die Weinsäure, wie es aus den folgenden Zahlen hervorgeht.

Tafel 5. Molecularwärme der Weinsäurelösung.  
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \alpha \text{H}_2\text{O}$

$\alpha$	Specifiche Wärme	Molecül	Molecularwärme	$\alpha \text{H}_2\text{O}$	Differenz
10	0,745	330	246,0	180	+ 66,0
20	0,831	510	423,9	360	+ 63,9
50	0,910	1050	955	900	+ 55
100	0,951	1950	1854	1800	+ 54
200	0,974	3750	3652	3600	+ 52

Hier ist demnach die Differenz durchgehend positiv; es bedarf die Lösung der Weinsäure einer beträchtlich grösseren Wärmemenge zur Erwärmung, als das in ihr enthaltene Wasser. Dieses hat nun seinen Grund darin, dass die Formel der Weinsäure die Bestandtheile von 3 Molecülen Wasser enthält, deren grosse spezifische Wärme sich geltend macht, obgleich in chemischer Verbindung mit den anderen Elementen; die 3 Molecüle Wasser wurden bei der Erwärmung zu 54° gefunden.

Die Untersuchungen über die Alkalien haben folgende Werthe gegeben, die ebenfalls alle hier zum ersten Male bestimmt worden sind.

Tafel 6. Spezifische Wärme der Alkalien bei 18° C.

$\alpha$	Kaliumhydrat $KOH + \alpha H_2O$	Natriumhydrat $NaOH + \alpha H_2O$	Ammoniumhydrat $NH_4OH + \alpha H_2O$
$7\frac{1}{2}$	—	0,846	—
15	—	0,878	—
30	0,876	0,919	0,9965
50	0,915	0,942	0,9975
100	0,954	0,967	0,9984
200	0,974	0,982	—

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt gleich, dass das Ammoniumhydrat sich von den anderen Alkalien entfernt, denn seine spezifische Wärme ist sehr nahe gleich derjenigen des Wassers. Eine Berechnung der Molecularwärme dieser Lösungen zeigt deutlich die Ursache dieser Abweichung,

Tafel 7. Molecularwärme der Kaliumhydratlösung.  
 $KOH + \alpha H_2O$ 

$\alpha$	Spezifische Wärme	Molecül	Molecularwärme	$\alpha H_2O$	Differenz
30	0,876	596	522	540	— 18
50	0,915	956	875	900	— 25
100	0,954	1856	1770	1800	— 30
200	0,974	3656	3561	3600	— 39

Tafel 8. Molecularwärme der Natriumhydratlösung.  
 $NaOH + \alpha H_2O$ 

$\alpha$	Spezifische Wärme	Molecül	Molecularwärme	$\alpha H_2O$	Differenz
$7\frac{1}{2}$	0,846	175	148,0	135	+ 13,0
15	0,878	310	272,2	270	+ 2,2
30	0,919	580	533	540	— 7
50	0,942	940	885	900	— 15
100	0,967	1840	1779	1800	— 21
200	0,982	3640	3575	3600	— 25

Die Lösungen des Kalium- und Natriumhydrats zeigen demnach ein Verhalten, das ganz analog demjenigen der Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ist; bei einem gewissen Verdünnungsgrad wird die Molecularwärme der Lösung geringer als die des in Lösung enthaltenen Wassers. Beim Kalium sind die Differen-

zen durchgehend grösser als beim Natriumhydrat. Das Ammoniumhydrat zeigt aber ein abweichendes Verhalten.

Tafel 9. Molecularwärme der Ammoniumhydratlösung.  
 $\text{NH}_4\text{OH} + \alpha\text{H}_2\text{O}$

$\alpha$	Specifiche Wärme	Molecül	Molecularwärme	$\alpha\text{H}_2\text{O}$	Differenz
30	0,9965	575	573,0	540	+ 33,0
50	0,9975	935	932,7	900	+ 32,7
100	0,9984	1835	1832,1	1800	+ 32,1

Die Ammoniumhydratlösungen haben demnach eine Molecularwärme, die stets grösser ist, als diejenige des in der Lösung enthaltenen Wassers. Das Verhalten ist dasselbe wie das der Weinsäure, und wie in den Lösungen der Weinsäure, machen die Bestandtheile des Wassers, besonders der Wasserstoff, im Hydrat sich geltend durch grössere spezifische Wärme. —

Die hier berührten Beispiele müssen genügen, um einen Begriff von dieser Untersuchung zu geben. Die grosse Anzahl anderer Lösungen, die ich untersucht habe, und bezüglich derer ich auf meine Abhandlung über diesen Gegenstand verweisen muss, zeigen alle ein mit diesen Beispielen übereinstimmendes Verhalten. Als ganz allgemeines Resultat aller dieser Bestimmungen geht hervor, dass,

wenn eine wässrige Lösung mit Wasser gemischt wird, entsteht immer eine Flüssigkeit, deren Molecularwärme geringer ist, als die Summe der Molecularwärmen der sie bildenden Flüssigkeiten, gleichgültig ob die Mischung der Flüssigkeiten unter Wärmeabsorption oder Wärmeentwicklung stattfindet.

Ob dieses Gesetz bei allen Wärmegraden gültig ist, kann nur durch fernere Untersuchungen beantwortet werden; bei der Temperatur von  $18^\circ\text{C}$ ., für welche ich die spezifische Wärme bestimmt habe, ist es allgemein gültig.

Aus diesem Gesetze folgt, dass bei der Mischung einer wässrigen Lösung mit Wasser stets Wärme entbunden wird; dass aber diese Wärmeentwicklung sich nicht als thermometrische Wärme zeigt, hat seinen Grund in der molecularen Umlagerung (innere Arbeit) der Flüssigkeiten.

Die spezifische Wärme steht in genauem Zusammenhange mit dem specifischem Gewichte; der Umfang dieser Mittheilung erlaubt mir nicht weiter auf diese Relation einzugehen. Ich theile nur mit, dass für sämtliche Flüssigkeiten, deren spezifische

Wärme ich bestimmt habe, ich auch das specifische Gewicht untersucht, habe, um ihr Molecularvolumen zu bestimmen, und dass aus dieser Untersuchung als allgemein gültiges Gesetz hervorgeht, dass,

wenn eine wässrige Lösung mit Wasser gemischt wird, entsteht immer eine Flüssigkeit, deren Molecularvolumen kleiner ist als die Summe der Volumina der sie bildenden Flüssigkeiten, es mag die Mischung unter Wärmeabsorption oder Wärmeentwicklung stattfinden; mit anderen Worten, es findet immer eine Contraction statt.

Diese Contraction steht in engem Zusammenhange mit der Verminderung der Molecularwärme; beide Phänomene werden eine Wärmeentwicklung zur Folge haben; wenn demungeachtet oft die Mischung einer Lösung mit Wasser von einer Wärmeabsorption begleitet ist, ist die Ursache in dem Verbrauch der entbundenen Arbeitsmenge für innere Zwecke, in der molecularen Umlagerung oder Zersetzung zu suchen.

Ich werde in einer späteren Mittheilung darüber näher berichten.  
Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Juli 1870.

### 205. E. Wittenstein: Ueber Cyanbenzidin.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, LVII. Vorgetr. vom Verf.)

Hr. Prof. Hofmann hat vor einer Reihe von Jahren die Einwirkung des Cyangases auf einatomige aromatische Basen und zwar in erster Linie auf das Anilin untersucht\*).

Aus seinen Versuchen erhellt, dass sich das Cyan direct an das Anilin anlegt. Die gewonnene Verbindung —  $2C_6H_7N, 2CN$  — erhielt den Namen Cyananilin. — Bei der Einwirkung der Säuren auf das Cyananilin bildeten sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers zunächst Oxamid und seine phenylirten Derivate, schliesslich Oxalsäure und Anilin. —

Die Einwirkung des Cyans auf zweiatomige Basen war bisher noch nicht studirt worden, und habe ich deshalb auf Rath von Hrn. Hofmann die Producte untersucht, welche sich bei der Behandlung des Benzidins mit Cyan erzeugen.

Aus Azobenzol dargestelltes, durch Kochen mit Thierkohle entfärbtes und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirtes Benzidin wurde in Alkohol gelöst und in die kalt gesättigte alkoholische Lösung Cyangas eingeleitet, bis die Flüssigkeit ziemlich intensiven Cyan-Geruch zeigte. —

Nach zweitägigem Stehen schied sich aus der jetzt nach Blau-

\*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXVI, 127.