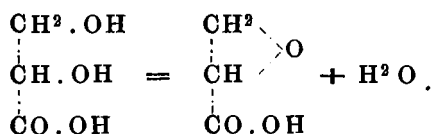


und namentlich die aus der Glycerinsäure



die obige Constitutionsformel wahrscheinlicher als die von Wichelhaus erscheinen lässt.

Bei der Umwandlung der Brenztraubensäure in Uvitinsäure entsteht keine Spur von Trimesinsäure. Meine Vermuthung, dass das von Finckh für oxalsaures Baryum gehaltene unlösliche Salz trimesinsaures Baryum gewesen sein möchte, hat sich nicht bestätigt. Finckh's Angabe ist richtig.

Tübingen, November 1872.

### 257. Julius Thomsen: Ueber die Bildung und Zersetzung der Ameisensäure.

(Eingegangen am 21. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Hr. Berthelot hat in *Ann. chim. phys.* (4) 18, S. 24—57 die Bildungs- und Zersetzungsphänomene der Ameisensäure vom dynamischen Standpunkte einer Discussion unterworfen. Als Grundlage für die Discussion dient die von Favre und Silbermann bestimmte Verbrennungswärme der Ameisensäure, und der Werth der von Hrn. Berthelot erreichten Resultate ist demnach ganz und gar abhängig von der Genauigkeit, mit welcher jene Zahl bestimmt worden ist.

Ueber diesen wichtigen Punkt geht aber Hr. Berthelot leicht hinweg, indem er ohne Kritik die Zahl als hinlänglich genau betrachtet, ungeachtet dass fast Jeder, der über die Verbrennungswärme der fetten Säuren geschrieben hat, sich bestimmt gegen die Genauigkeit der fraglichen Zahl ausgesprochen hat. Es schreibt z. B. Nordenskjöld in *Pogg. Ann.* CIX. 189: „Sollte diese Bestimmung der Verbrennungswärme der Ameisensäure richtig sein, so würde dieselbe bei ihrer Verbrennung mit derselben Menge Sauerstoff mehr Wärme entwickeln, als irgend eine andere organische Verbindung, ja sogar mehr als Wasserstoff.“ Selbst die Urheber der fraglichen Zahl erklären diese als ungenau und als Resultat eines einzelnen misslungenen Versuches; es schreiben nämlich Favre und Silbermann in ihrer bekannten Abhandlung in *Ann. chim. phys.* (3) 34, 438: „*Cette combustion a été difficile à effectuer; aussi prévenons-nous que la chaleur de combustion obtenue doit s'écarter du nombre théorique. Cet acide n'a éprouvé dans une expérience qu'un commencement de combustion;*

*il a fallu deux allumages successifs, rien que pour brûler 500 milligrammes à peu près, et nous sommes restés constamment au-dessous de la température ambiante.*“ Diese Aeusserung muss Hr. Berthelot ganz unbekannt sein, sonst wäre es wohl unmöglich, dass er an angegebener Stelle S. 28 folgendermaassen reden konnte: „*Ce chiffre se déduit des expériences de MM. Favre et Silbermann, qui ont enregistré le nombre donné par leur expérience, sans en tirer aucune conséquence particulière et sans soupçonner l'anomalie calorifique que je cherche à mettre en lumière.*“ Dass die Urheber der Zahl dieselbe nicht für Speculationen benutzt haben, ist wohl leicht daraus erklärlich, dass sie dieselbe als ungenau erkannt haben. Herr Berthelot ist aber einer anderen Meinung; ihm bietet diese ungenaue Zahl eine Grundlage für eine Reihe von Speculationen.

Die Abhandlung über die Ameisensäure gleicht in dieser Beziehung ganz der später erschienenen über die Oxyde des Stickstoffs, welche ich in diesen Berichten V, 181 kritisirt habe; in diesen verschiedenen Abhandlungen entwickelt Hr. Berthelot aus höchst zweifelhaften Grundlagen eine Reihe von Resultaten, ohne dass er die als Grundlage dienenden älteren Versuche irgend einer Kritik unterwarf.

Nach der oft besprochenen älteren Bestimmung von Favre und Silbermann sollte die Verbrennungswärme der Ameisensäure für ein Molekül 96000° betragen, d. h. ungefähr ebensoviel wie diejenige des in dem Molekül der Ameisensäure  $\text{CH}_2\text{O}_2$  enthaltenen Kohlenstoffs. Bekanntlich bildet sich die Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Natronhydrat, und es wäre zu erwarten, dass dieser chemische Process, ebenso wie die Mehrzahl der übrigen, von einer Wärmeentwicklung begleitet sein würde. Berechnet man aber nach dem oben besprochenen Werthe der Verbrennungswärme der Ameisensäure die Wärmetönung bei der Bildung des ameisensauren Natron aus Kohlenoxyd und Natronhydrat, so gelangt man mit Berthelot zu dem Resultat, dass dieser Prozess von einer Wärmeabsorption begleitet sein sollte, dessen Grösse 21000° betrage. Da ferner auch die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Natriumcarbonat und -bicarbonat stattfinden kann, würde in diesen Fällen die Wärmeabsorption 34500° und 38000° betragen.

Anstatt nun durch dieses Resultat zweifelhaft, bezüglich der Genauigkeit der für die Berechnung benutzten Verbrennungswärme der Ameisensäure zu werden, erkennt Hr. Berthelot in diesen Zahlen ein eigenthümliches Phänomen, dass auf eine abnormale, von derjenigen der übrigen fetten Säuren abweichende Constitution der Ameisensäure deuten soll, und sucht durch mehrfache Speculationen die Anomalie zu erklären. Weit natürlicher und dem Geiste der exacten Wissenschaften entsprechend wäre es gewesen, die Grundlage für die Berechnung zu controlliren, ehe man die scheinbare Anomalie zu erklären



dann diese Lösung mit Kalilösung neutralisirt und endlich die Lösung des gebildeten Salzes mittelst Sauerstoff und Kalilösung zu normalem Kohlensäuren Kali und Wasser oxydirt. Nach der rechten Seite der Gleichung ist dasselbe Endresultat erreicht, indem erst das Hydrat mittelst Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser oxydirt ist, dann die Kohlensäure mit Kali neutralisirt. Die Summen der Prozesse beider Reihen müssen gleich gross sein, und es lässt sich demnach das unbekante Glied ( $\text{CO}^2 \text{H}^2, \text{O}$ ) berechnen. Die beigefügten Zahlen sind die Resultate meiner Untersuchungen und es resultirt daraus

$$(\text{CO}^2 \text{H}^2, \text{O}) = 60193^\circ$$

d. h. ein Molekül Ameisensäurehydrat entwickelt bei der vollständigen Oxydation zu Wasser und Kohlensäure eine Wärme von  $60193^\circ$ . Dividiren wir die Zahl  $60193$  mit dem Molekulargewicht der Ameisensäure oder  $46$ , dann resultirt die Verbrennungswärme für  $1$  Gramm Ameisensäure gleich  $1308^\circ$ .

Während die von mir bestimmte Zahl  $60193^\circ$  ist, rechnet Hr. Berthelot mit der Zahl  $96000^\circ$  oder mit einer Zahl, die für jedes Molekül Ameisensäure um  $36000^\circ$  zu gross ist. Dass demnach alle Zahlenwerthe, welche Hr. Berthelot auf Grundlage der Zahl  $96000^\circ$  berechnete, vollständig ungültig sind, bedarf wohl keiner weiteren Erörterung.

Aus der oben mitgetheilten Zahl berechnet man nun die Wärmephänomene, welche die Bildung und Zersetzung der Ameisensäure begleiten. Die Wärmetönung bei der Bildung der Ameisensäure aus ihren Elementen berechnet sich folgendermaassen:

$$(\text{C}, \text{H}^2, \text{O}^2) + (\text{CH}^2 \text{O}^2, \text{O}) = (\text{C}, \text{O}^2) + (\text{H}^2, \text{O})$$

$$105124^\circ + 60193^\circ = 96960^\circ + 68357^\circ.$$

Für die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs bei der Kohlensäurebildung benutze ich den von Favre und Silbermann bestimmten Werth  $96960^\circ$ ; die übrigen Zahlen sind meine Bestimmungen. Es ist demnach

$$(\text{C}, \text{H}^2, \text{O}^2) = 105124^\circ.$$

Bildet sich die Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser, dann ist die Wärmetönung aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(\text{C}, \text{O}) + (\text{H}^2, \text{O}) + (\text{CO}, \text{H}^2 \text{O}) = (\text{C}, \text{O}^2, \text{H}^2)$$

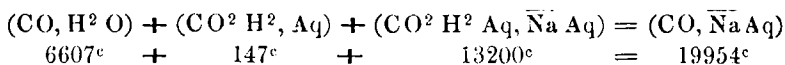
$$30160^\circ + 68357^\circ + 6607^\circ = 105124^\circ.$$

Unter der Voraussetzung, dass der Werth  $(\text{C}, \text{O}^2) = 96960^\circ$  richtig ist, wird  $(\text{C}, \text{O})$   $30160^\circ$ , indem ich die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds zu  $(\text{CO}, \text{O}) = 66800^\circ$  bestimmt habe, wie ich es später mittheilen werde. Es ist demnach

$$(\text{CO}, \text{H}^2 \text{O}) = 6607^\circ$$

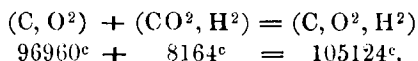
oder die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser würde von einer Wärmeentwicklung von  $6607^\circ$  begleitet sein.

Grösser als die eben besprochene Wärmeentwicklung ist diejenige, welche die factische Bildung des ameisensauren Natrons aus Kohlenoxyd und Natronhydrat begleitet; es ist nämlich

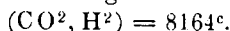


oder in Worten: Die Bildung des ameisensauren Natrons aus Kohlenoxyd und Natronlauge ist von einer Wärmeentwicklung begleitet, die wenigstens 19954<sup>c</sup> beträgt. Diese Zahl gilt nämlich für sehr verdünnte Natronlauge, je stärker aber die gedachte Natronlauge wird, desto grösser wird auch die Zahl.

Die Bildung der Ameisensäure aus Kohlensäure und Wasserstoff würde ebenfalls von einer Wärmeentwicklung begleitet sein, denn es ist



die Grösse der Wärmeentwicklung ist demnach



Die verschiedenen Bildungsarten der Ameisensäure bieten demnach durchaus kein abnormales Verhalten dar; denn die Wärmetönung bei der Reaction von Kohlenoxyd auf Wasser, ebenso wie diejenige der Reaction von Kohlensäure auf Wasserstoff ist positiv, selbst wenn man nicht die bedeutende, über 13200<sup>c</sup> betragende Wärmeentwicklung der bei der effectiven Synthese gleichzeitig stattfindenden Neutralisation der Ameisensäure durch Natron in die Rechnung zieht. Die von Hrn. Berthelot stark accentuirten Anomalien der Ameisensäure haben einzig ihren Grund in seiner fehlerhaften Grundlage der Berechnung, wodurch alle seine Zahlen um etwa 36000<sup>c</sup> zu klein werden.

Die Zersetzungen der Ameisensäure durch concentrirte Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser, oder diejenige in Kohlensäure und Wasserstoff durch starkes Erhitzen der Dämpfe, bieten ebenfalls keine Anomalien dar. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Ameisensäure, wodurch Kohlenoxyd und Wasser sich bildet, verbindet sich die Schwefelsäure mit dem gebildeten Wasser; aber schon die Bindung von einem Molekül Wasser durch ein Molekül Schwefelsäurehydrat giebt nach meinen Bestimmungen (Berichte III, 496) eine Wärmeentwicklung von 6272<sup>c</sup>, während zur Zersetzung der Ameisensäure zu CO und H<sup>2</sup>O eine Wärmemenge von 6607<sup>c</sup> verbraucht wird (siehe oben). Es ist demnach einleuchtend, dass, sobald mehr als ein Molekül Schwefelsäure gegen ein Molekül Ameisensäure benutzt wird, wird auch die Wärmeentwicklung der Schwefelsäure die Absorption der Zersetzung schon bei normaler Temperatur compensiren können.

Für die Zersetzung der Ameisensäure in Kohlensäure und Wassertoff habe ich oben folgenden Werth gefunden

$$-(\text{CO}^2, \text{H}^2) = -8164^c,$$

der aber selbstverständlich nur für normale Temperatur gültig ist. Um den Werth der Zersetzung bei höherer Temperatur zu bestimmen, muss man zu dem gefundenen Werthe, diejenige Wärmemenge hinzu addiren, welche nöthig ist, um die Ameisensäure auf die fragliche Temperatur zu erhöhen, wir wollen sie mit  $R_t$  bezeichnen — und von dem Werthe diejenige Wärmemenge abziehen, welche zur Erwärmung der entstehenden Produkte von der normalen Temperatur auf die Temperatur der Zersetzung erforderlich ist — wir wollen sie mit  $Q_t$  bezeichnen. Es ist demnach für die Temperatur  $t$  das Wärmephänomen der Zersetzung

$$-(\text{CO}^2, \text{H}^2) + R_t - Q_t.$$

Die Zersetzung der Ameisensäure findet wie bekannt nur statt bei höherer Temperatur, wo die Ameisensäure als Dampf zugegen ist. Die erste Grösse  $R_t$  enthält demnach drei Glieder, erstens die Wärmemenge, welche zur Erwärmung der Säure auf seinen Siedepunkt nöthig ist, zweitens die latente Wärme der Verdampfung der Säure und drittens die Wärmemenge, welche zu Ueberheizung des Dampfes nöthig ist. Nur die beiden ersten Glieder sind bekannt, und wir können desshalb das Wärmephänomen nur für Ameisensäuredämpfe bei dem Siedepunkte der Säure berechnen. Die Erwärmung der Säure von normaler Temperatur ( $18^0 \text{ C.}$ ) auf ihren Siedepunkt umfasst demnach  $82^0$ ; die spezifische Wärme ist nach Favre und Silbermann 0,604; die Wärmemenge wird demnach  $0,604 \cdot 82^0 \cdot 46 \text{ Gr.} = 2277^c$ .

Die latente Wärme des Ameisensäuredampfes ist ebenfalls nach Favre und Silbermann  $120^c,7$  für ein Gramm der Säure oder für das Molekül  $46 \cdot 120,7 = 5552^c$ . Es wird demnach für den Siedepunkt der Säure.

$$R_{100} = 2277 + 5552^c = 7829^c.$$

Da nun nach Regnault die spezifische Wärme der Kohlensäure 0,2164, diejenige des Wasserstoffs 3,405 ist, erfordert die Erwärmung eines Moleküls dieser Gase von  $18-100^0$  eine Wärmemenge

$$Q_{100} = (2 \cdot 3,405 + 44 \cdot 0,2164) 82 = 1339^c.$$

Eine Zersetzung der Ameisensäure bei dem Siedepunkte der Säure würde demnach von folgendem Wärmephänomen begleitet sein

$$8164^c + 7829 - 1339^c = -1674^c.$$

Die Zersetzung findet aber erst statt bei bedeutend höherer Temperatur; wenn nun die Molekularwärme der Ameisensäuredämpfe grösser ist, als die Summe derjenigen ihrer Zersetzungsprodukte, wird bei steigender Temperatur der Werth der Zersetzung sich allmählich Null nähern und bei höherer Temperatur positiv werden.

Hr. Berthelot hat gefunden, dass diese Zersetzung der Ameisen-

säure erst bei einer Temperatur von  $170^{\circ}$  anfängt und, dass sie bei der Temperatur von  $265^{\circ}$  so lebhaft wird, dass die Temperatur der Dämpfe um  $14^{\circ}$  steigt, was demnach mit dem oben Entwickelten gut überein stimmt. Wenn aber Hr. Berthelot aus der Steigerung der Temperatur um  $14^{\circ}$  eine sehr bedeutende Wärmeentwicklung der Zersetzung ableitet, um dadurch seine um etwa  $36000^{\circ}$  unrichtigen Zahlen zu erklären, dann ist es ein Irrthum. Denn einer Temperatur von  $14^{\circ}$  entspricht nur  $228^{\circ}$ , indem die Summe der Melekülenwärme der Gase nur  $16^{\circ},3$  beträgt.

Es ist nach dem Entwickelten wohl evident, dass das thermische Verhalten der Ameisensäure keine Anomalien darbietet; dass die Bildung der Säure aus Kohlenoxyd und Wasser, ebenso wie aus Wasserstoff und Kohlensäure, selbst ohne Mitwirkung von Natronhydrat, von einer Wärmeentwicklung begleitet sein wird; dass die Zersetzungserscheinungen ebenfalls keine Anomalie darbieten und dass die von Hrn. Berthelot berechneten Zahlenwerthe durchaus falsch sind.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Novbr. 1872.

## 258. C. Bischoff: Zur Kenntniss der Chlorderivate des Acetons.

(Nachträgliche Bemerkung; vorgetr. vom Verfasser.)

Seit dem Erscheinen der vor Kurzem von mir über Chlorderivate des Acetons\*) veröffentlichten Arbeit\*\*) hat mich Hr. Prof. Hofmann, veranlasst durch eine briefliche Mittheilung des Hrn. Prof. Kolbe, auf zwei vorläufige Notizen aufmerksam gemacht, die beim Nachschlagen der Literatur meiner Beachtung leider entgangen sind. Es sind dies die Notizen der Herren L. Glutz und E. Fischer über Chlor- und Cyanacetone\*\*\*), denen zum Theil die gleichen Ideen, wie meiner Arbeit zu Grunde liegen und die somit eine Einschränkung des Feldes meiner weiteren Versuche erfordern. Die genannten Herren haben in der That beobachtet, dass die Siedepunkte des Mono- und Dichloracetons fast genau zusammenfallen. Beide Produkte sieden nämlich bei  $119^{\circ}$ — $120^{\circ}$ , und ersteres bildet sich in unvollständig

\*) In meiner Arbeit hat sich Seite 864, Zeile 2<sup>e</sup> ein Druckfehler eingeschlichen: „das dann bis  $120^{\circ}$  übergehende“, muss heißen: „das dann bis  $130^{\circ}$  übergehende“.

\*\*) Diese Berichte V, 863.

\*\*\*) Journ. f. pr. Ch. N. F. I, 111. IV, 52.