

**175. Hermann Kopp: Ueber die Beziehungen zwischen der specifischen Wärme und der chemischen Zusammensetzung bei starren organischen Verbindungen.**

(Eingegangen am 30. März.)

P. De Heen hat vor nahezu drei Jahren (*Bulletin de l'Académie Royale — de Belgique; 3<sup>me</sup> série, T. V, p. 757 ss.; 1883*) eine Untersuchung über die specifische Wärme mehrerer starrer organischer Verbindungen und über die Schwankungen, welche dieselbe bei Wechsel der Temperatur zeigt, veröffentlicht. Wenn auch in dem Anfang seiner Abhandlung ausgesprochen ist, dass diese Arbeit einen Beitrag zu der Erkenntniss der Beziehungen zwischen den physikalischen und den chemischen Eigenschaften der Körper abgeben solle, sind doch die Resultate gerade von diesem Gesichtspunkt aus nur spärlich discutirt; mehr als die Hervorhebung, dass für zwei von ihm untersuchte metamere Verbindungen die Molekularwärmen nahezu gleich gross gefunden wurden, findet sich nicht, abgesehen von einer mit Zurückhaltung geäußerten Hinweisung darauf, es könnten wohl bei den Gliedern einer homologen Reihe die Beträge der für gleiche Temperaturerhöhung geleisteten molecularen Arbeit als Multipla einer gemeinsamen Constante betrachtet werden. Das Letztere bleibt hier bei Seite; auf Einiges, zu was die Arbeit De Heen's in Betreff der Beziehungen zwischen der specif. Wärme und der atomistischen Zusammensetzung veranlasst, darf ich wohl jetzt aufmerksam machen, da meines Wissens der Genannte nicht wieder auf diesen Gegenstand zurückgekommen ist.

Ich habe 1864 (*Liebig's Annalen, Suppl.-Bd. III, S. 329 ff.*) für die Molekularwärme einer starren Verbindung von bekannter atomistischer Zusammensetzung als die Summe der Atomwärmen, mit welchen die Elemente in der Verbindung enthalten sind, einen allgemeinen Ausdruck gegeben, darauf hin, dass für die meisten Elemente — namentlich für die Metalle, das Chlor, Brom und Jod — die Atomwärmen gleich gross: = 6.4 angenommen werden. Für einige andere Elemente anders: speciell für den Kohlenstoff = 1.8, für den Wasserstoff = 2.3, für den Sauerstoff = 4. Die Atomwärmen, mit welchen die Elemente in starren Verbindungen enthalten sind, wurden da als mit denjenigen, welche den Elementen für sich im starren Zustand zukommen, übereinstimmend angesehen, und als diejenige specif. Wärme, welcher die in Betracht kommende Atomwärme bei einem Element oder Molekularwärme bei einer Verbindung entspreche, war die relativ constante, d. h. bei einigem Wechsel der Temperatur sich nicht erheblich ändernde vorausgesetzt.

Es war damals kein Grund vorhanden, daran zu zweifeln, dass für jeden starren Körper die specif. Wärme bei genügend niedriger Temperatur annähernd constant werde. Erst von 1872 an zeigte

H. Friedr. Weber, dass es Körper giebt, für welche Das erst bei genügend hoher Temperatur eintritt, und dass hierher gerade solche Elemente — wie z. B. der Kohlenstoff — gehören, deren Atomwärme nach der Bestimmung der specif. Wärme bei gewöhnlicher oder einer nahe kommenden Temperatur wie auch in Uebereinstimmung damit nach der Ableitung aus den Molecularwärmen von Verbindungen im Widerspruch gegen das Dulong-Petit'sche Theorem eine erheblich kleinere ist, als sie sich für weitaus die meisten anderen Elemente ergibt, während die bei genügend hoher Temperatur annähernd constant gewordene specif. Wärme zu einer mit diesem Theorem in leidlicher Uebereinstimmung stehenden Atomwärme führt. In Folge dieser Erkenntniss ist der von mir gegebene Ausdruck, wie die Molecularwärme einer Verbindung aus der atomistischen Zusammensetzung derselben abzuleiten sei, anders aufzufassen als früher: Bei gewöhnlicher Temperatur oder einer nahe kommenden sind in Verbindungen, welche da starre sind, die Elemente, deren Atomwärmen bei hinreichend niedriger Temperatur annähernd constant sind, als mit diesen Atomwärmen enthalten anzunehmen, diejenigen Elemente hingegen, deren Atomwärmen erst bei genügend hoher Temperatur annähernd constant sind, als mit den Atomwärmen, die ihnen für gewöhnliche oder eine nahe kommende Temperatur zugehören. In diesem Sinn bedeutet jener Ausdruck mit den oben angegebenen Zahlenwerthen: für gewöhnliche oder eine nahe kommende Temperatur ist die Molecularwärme einer starren organischen Verbindung  $C_cH_hO_oX_x$ , wo X für 1 Atom eines Elementes steht, dessen Atomwärme da = 6.4, durch

$$c \times 1.8 + h \times 2.3 + o \times 4 + x \times 6.4$$

und die specif. Wärme durch den Quotienten aus dem Moleculargewicht in diese Molecularwärme annähernd gegeben.

Ich habe (Lieb. Ann. Suppl.-Bd. III, S. 330—333) für eine grosse Zahl anorganischer Verbindungen — auch von Carbonaten und Hydraten — gezeigt, dass für die überwiegende Mehrzahl derselben die nach jenem Ausdruck sich berechnenden specif. Wärmen mit den experimental gefundenen genügend übereinstimmen. Eine genaue Uebereinstimmung war da nicht zu erwarten, wo nicht etwa nur manchmal die Resultate verschiedener zuverlässiger Beobachter für je dieselbe Verbindung nicht unerheblich differiren, sondern wo auch die Rechnung für atomistisch analog zusammengesetzte Verbindungen, für welche das Neumann'sche Theorem als zutreffend zu betrachten ist, gleich grosse Molecularwärmen und entsprechende specif. Wärmen ergeben muss, während den experimentalen Bestimmungen der letzteren nach Regnault (*Ann. de chim. et de phys.*, 3<sup>me</sup> série, T. I, p. 196) Molecularwärmen entsprechen, die unter sich bis um 10 pCt. und selbst noch etwas mehr verschieden sind. — Nur für eine kleinere Zahl organischer Verbindungen im gewöhnlichen Sinne dieser Bezeichnung

konnte ich, wie die berechneten und die beobachteten specif. Wärmen übereinstimmen, damals vergleichen, wo mir für die Zusammenstellung (S. 334 a. a. O.) ausser 2 von Anderen untersuchten Körpern: Naphtalin und Wachs 16 von mir untersuchte derartige Verbindungen verschiedener Art das ganze Vergleichungsmaterial abgaben; auch hier zeigte sich fast durchweg eine befriedigende Uebereinstimmung, und in Einem Fall (für den Chlorkohlenstoff  $C_2Cl_6$ ), wo die zuerst bestimmte specif. Wärme erheblich viel grösser war als die berechnete, war festzustellen, dass es sich hier um einen schon bei mässiger Temperaturerhöhung erweichenden und dann die specif. Wärme zu gross ergebenden Körper handelte und dass die bei Vermeidung dieser Fehlerquelle bestimmte specif. Wärme mit der berechneten in Einklang steht. Unter diesen Umständen musste mir jede Vermehrung des Materials von Interesse sein, welches verwerthbar ist für die Beurtheilung, ob bezw. innerhalb welcher Grenzen die Resultate der Berechnung der specif. Wärmen starrer organischer Verbindungen und die der Beobachtung sich nahe kommen.

In dem Resumé seiner Arbeit (*l. c. p. 767*) giebt De Heen an, welche specif. Wärmen er für die folgenden 9 Körper innerhalb gewisser Temperatur-Intervalle gefunden hat. In die nachstehende Tabelle sind die für die niedrigsten (der gewöhnlichen Temperatur nächstkommenden) Temperatur-Intervalle angegebenen Zahlen aufgenommen, für das Calciumformiat unter Berücksichtigung des *p. 761* Stehenden; mit einem Sternchen sind diejenigen Substanzen bezeichnet, für welche einige Bemerkungen anzuknüpfen Veranlassung vorliegt.

Substanz	Mol.-Gew.	Berechn. Mol.-Wärme	Berechn. specif. Wärme	Von De Heen beobachtete specif. Wärme
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$	118	37.0	0.314	0.308 zw. 10 u. 60°
Methyloxalat $C_4H_6O_4$	118	37.0	0.314	0.314 zw. 10 u. 35°
Natriumformiat $NaCHO_2$	68	18.5	0.272	0.292 zw. 10 u. 93°
Calciumformiat ( $CaCHO_2$ ) <sub>2</sub> o. $CaC_2H_2O_4$	} 130	30.6	0.235	0.242 zw. 10 u. 33°
Baryumformiat $Ba(CHO_2)$ <sub>2</sub> o. $BaC_2H_2O_4$	} 227	30.6	0.135	0.140 zw. 10 u. 40°
*Kaliumacetat $KC_2H_3O_2$	98	24.9	0.254	0.290 zw. 10 u. 30°
*Calciumbutyrat $Ca(C_4H_7O_2)$ <sub>2</sub> o. $CaC_8H_{14}O_4$	} 214	69.0	0.322	0.382 zw. 10 u. 70°
*Baryumvalerat $Ba(C_5H_9O_2)$ <sub>2</sub> o. $BaC_{10}H_{18}O_4$	} 339	81.8	0.241	0.299 zw. 54 u. 92°
Zinkvalerat $Zn(C_5H_9O_2)$ <sub>2</sub> o. $ZnC_{10}H_{18}O_4$	} 267	81.8	0.306	0.307 zw. 10 u. 41°

Für die meisten der vorgenannten Substanzen (von welchen ich zwei: die Bernsteinsäure und das Baryumformiat mit fast gleichen Resultaten untersucht hatte; für die erstere fand ich die spec. Wärme zw. 17 u. 51° = 0.313, für das letztere zw. 18 u. 52° = 0.143) kommen sich die berechneten und die beobachteten specif. Wärmen befriedigend nahe. Für die beiden ersten, unter sich atomistisch gleich zusammengesetzten Körper ergibt wie die Rechnung so auch die Beobachtung die specif. Wärme gleich gross; es findet sich hier Dasselbe wieder, was schon früher für unorganische Substanzen von gleicher atomistischer Zusammensetzung erkannt war: für dimorphe Modificationen je Einer Verbindung, dass dieselben, auch bei beträchtlicher Ungleichheit der specif. Gewichte, nicht wesentlich verschiedene specif. Wärmen haben. Aber in einigen Fällen zeigen sich beträchtlichere Abweichungen. So für das Kaliumacetat, für dessen specif. Wärme übrigens De Heen's Beobachtungen (p. 759) auch sonst auffallende Resultate ergaben: dass dieselbe schon innerhalb des Temperatur-Intervalls 10 bis 40° etwas, oberhalb der letzteren Temperatur, wo Erweichen eintrete, sehr stark wachse, um bei 48° einen Maximalwerth zu erreichen. So auch für das Calciumbutyrat, für welches De Heen (p. 763) angiebt, die specif. Wärme desselben lasse sich zwischen 10 und 70° als merklich constant, = 0.382 betrachten, aber oberhalb der letzteren Temperatur (die Versuche erstreckten sich bis zu 90°) wachse sie merklich und könne sie dann = 0.510 gesetzt werden. Und namentlich für das Baryumvalerat ist die Differenz zwischen der Rechnung und der Beobachtung sehr gross. Für dieses Salz leitet De Heen — wie es scheint wie sonst auf Grund der graphischen Darstellung seiner Versuchsergebnisse — (p. 764) ab, die specif. Wärme sei zwischen 54 und 92° als constant, = 0.299 zu betrachten; ich berechne indessen aus seinen Angaben dieselbe bei 46° zu 0.284, bei 52° zu 0.289, bei 58° zu 0.299, bei 65° zu 0.295. also immerhin merklich mit steigender Temperatur wachsend. Alle diese Zahlen geben jedoch wohl die specif. Wärme des Salzes in Folge des Einflusses irgend einer Fehlerquelle zu gross. Nicht etwa nur wegen des Mangels an auch nur annähernder Uebereinstimmung mit dem Resultat der Berechnung der specif. Wärme nach dem oben angegebenen Ausdruck, sondern weil sich aus ihnen ein Widerspruch gegen das Neumann'sche Theorem ergibt, dessen Zutreffen für die richtiger bestimmte specif. Wärme bei dem Baryum- und dem Zinkvalerat doch wohl und zwar eben so wohl zu erwarten ist, wie es nach De Heen's Bestimmungen für ein ganz vergleichbares Paar von atomistisch analog zusammengesetzten Salzen wirklich zutrifft (die als beobachtete in der vorhergehenden Tabelle angeführten specif. Wärmen geben für das Calcium- und das Baryumformiat,  $\text{Ca}(\text{CHO}_2)_2$  und  $\text{Ba}(\text{CHO}_2)_2$ , die nahe übereinstimmenden Molecularwärmen 31.5

und 32.6, aber für das Baryum- und das Zinkvalerat,  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$  und  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$ , die weit von einander abweichenden Molecularwärmern 101.4 und 82.0).

Es ist aus De Heen's Abhandlung nicht ersichtlich, weshalb für zwei von ihm (p. 762 u. 765) untersuchte Verbindungen die Resultate nicht in die am Schlusse gegebene Zusammenstellung aufgenommen sind (in Folge Dessen fehlen diese Resultate in den in diesen Berichten Jahrg. XVI, S. 2655 und in dem Jahresber. f. 1883, S. 118 erstatteten Referaten über diese Abhandlung). Diese beiden Verbindungen sind:

Substanz	Mol.-Gew.	Berechn. Mol.-Wärme	Berechn. specif. Wärme	Von De Heen beobachtete specif. Wärme
Kryst. Zinkacetat $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ + $3\text{H}_2\text{O}$ o. $\text{ZnC}_4\text{H}_{12}\text{O}_7$	237	69.2	0.292	0.270 zw. 15 u. 75°
Kryst. Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ + $2\text{H}_2\text{O}$ o. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6$	126	41.4	0.329	0.422 zw. 40 u. 90°

Für die erstere Substanz kommen sich Berechnung und Beobachtung noch einigermassen nahe. Für die zweite gehen sie so weit auseinander, dass, wenn die als beobachtet angegebene specif. Wärme wirklich die annähernd constante ist, die hier benutzte Art der Berechnung als unbrauchbar verworfen werden muss.

Dem gegenüber, in wie überwiegend vielen Fällen diese Berechnung in immerhin beachtenswerther Weise der Beobachtung entspricht, scheint mir eine Entscheidung von einigem Interesse zu sein. Bis diese gegeben ist, dürfte es nützlich sein, bei Untersuchungen über die specif. Wärme starrer Verbindungen die experimental erlangten Resultate mit den in der hier in Erinnerung gebrachten Weise sich berechnenden Zahlen zu vergleichen und bei grösseren Differenzen zwischen beiden zuzusehen, ob die Versuche wirklich die annähernd constante, von dem Einfluss von Erweichungswärme und anderen Fehlerquellen freie specif. Wärme ergeben haben. Es war schon vorhin zu erwähnen, dass diese Vergleichung mich bei dem Chlorkohlenstoff  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  eine bis dahin übersehene Fehlerquelle erkennen liess.

Ich würde gerne in dieser Besprechung der Versuche eines Anderen die Ergebnisse eigener Versuche gerade mit denjenigen Substanzen bringen, welche nach dem hier Dargelegten zu erneuter Untersuchung auffordern, und noch lieber auf die experimentale Bestimmung der specif. Wärme einer grösseren Anzahl starrer organischer Ver-

bindungen eingegangen sein, sofern es nicht einladend ist, um weniger Bestimmungen Willen den Apparat herzurichten und sich auf die Benutzung desselben wieder einzüben. Aber die Verhältnisse sind für mich in Heidelberg andere geworden, als diejenigen waren, welche mir bis 1864 in Giessen die Hingabe an experimentales Arbeiten ermöglichten. — Die Zahl derartiger Verbindungen, für welche die specif. Wärme bestimmt ist, ist immer noch eine kleine. Auch die jetzt so vielfach ausgeführten thermochemischen Untersuchungen haben meines Wissens wenig gebracht, was diese Zahl grösser werden lasse. Ich erinnere mich nur Einer starren organischen Verbindung, für welche anlässlich solcher Untersuchungen auch die specif. Wärme bestimmt worden ist. Das ist das Chloralhydrat  $C_2HCl_3O + H_2O$  oder  $C_2H_3Cl_3O_2$ , für welches Berthelot (*Ann. chim. phys.*, 5<sup>me</sup> série, T. XII, p. 539; 1877) aus Versuchen, bei welchen die starre Substanz in Wasser gelöst und der Lösungs-Wärmewirkung Rechnung getragen wurde, dieselbe = 0.206 zwischen 17 und 44° ableitete; sie berechnet sich nach dem vorher Gesagten zu 0.227.

Heidelberg, März 1886.

**176. F. Canzoneri und G. Spica: Ueber die Condensation von Ammoniak mit Aceton und Mesityloxyd.**

(Eingegangen am 31. März.)

In einer jüngsten Mittheilung von C. Engler und P. Richm<sup>1)</sup> »Ueber die Einwirkung von Acetophenon auf Ammoniak« erwähnen die Verfasser einiger Versuche, bei welchen sie mittelst Condensation von Ammoniak mit Mesityloxyd eine neue Base erhalten haben, die wahrscheinlich als trimethylirtes Pyridin aufzufassen sei. Wir möchten den Herren Verfassern bemerken, dass dieselben Versuche, mit vollständigeren Resultaten, von uns in einer Abhandlung unter dem Titel »Condensationen des Acetons und des Mesityloxyds mit den Amidn der Fettreihe« veröffentlicht worden sind. (*Gaz. Chim. ital.* XIV, 341.)

Palermo, Laboratorio di Chimica, März 1886.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 40.