

Academie, eine hierauf bezügliche Notiz veröffentlicht habe und übergiebt folgenden Auszug derselben.

### A. Oppenheim: Ueber den Zusammenhang der Verbrennungswärme mit der Constitution der Körper.

In seinem Vortrage über Verbrennungswärme hat Hr. Hermann einige Arbeiten erwähnt, welche seinen interessanten Untersuchungen vorangehen. Da diese sämmtlich bisher in deutsche Journale nicht übergegangen sind und sich darunter auch eine Betrachtung von mir befindet, so erlaube ich mir hier kurz den bisherigen Standpunkt dieser Frage zu bezeichnen.

Schon Hr. Favre \*) hat darauf aufmerksam gemacht, daß Kohle in Stickoxydul mit gröfserer Wärmeentwicklung verbrennt als in Sauerstoffgas und diesen Umstand daraus erklärt, daß in dem Molecül Sauerstoff die Atome fester an einander hängen als in dem Molecül Stickoxydul, daß also eine gröfsere Energie erforderlich sei, um sie zu trennen, und daß daher im ersteren Falle mehr Wärme absorbirt werde als im zweiten. Daß isomere, d. h. verschieden constituirte Verbindungen abweichen, ist ebenfalls von Hrn. Favre und Silbermann hervorgehoben werden.

Später (1864. *C. R. de l'Ac. d. ch.*) machte Hr. Berthelot darauf aufmerksam, daß Ameisensäure, welche er aus Kohlenoxyd und Wasser gebildet hatte, eine gröfsere Verbrennungswärme besitze als Kohlenoxyd und leitete, da Wasser bereits ein verbrannter Körper sei, die überschüssige Wärme davon ab, daß dieselbe bei Bildung der Säure aus unerklärten Gründen absorbirt worden sei und bei ihrer Zersetzung wieder frei werde. Den Grund dieser Absorption nun habe ich (siehe *C. R.* und *Bull. de la Soc. Chim.* 1864) in der Constitution der Säure zu finden geglaubt. Dieselbe besteht aus Formyl CHO und Hydroxyl HO. Das Wasser muß sich bei ihrer Bildung also in H und HO zerlegen, wodurch eine bestimmte Wärmemenge a absorbirt wird während das Kohlenoxyd sich unter Wärmeentwicklung mit H und HO verbindet. Nennen wir die so entwickelte Wärme t, so wird also bei der Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd die Wärmemenge a—t absorbirt und dies ist es welches bei ihrer Zerstörung wieder frei wird und die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds vermehrt. Ist f die Verbrennungswärme der Ameisensäure, c die des Kohlenoxyds, so ist  $f = c + a - t$ .

Als Beweis dieser Erklärung hat nun folgende Betrachtung gedi. Hrn. Kolbe's Synthese der Ameisensäure kommt im Wesentlichen darauf hinaus, daß ein Molecül Kohlensäure CO<sub>2</sub> sich mit

\*) Siehe Wurtz *Leçons de Philosophie Chimique* p. 68 Anmerkung.

einem Molecül Wasserstoff  $H_2$  verbindet. Wir kennen aber nicht zwei isomere, sondern nur eine Ameisensäure. Auf welchem Wege dieselbe auch gebildet sein möge, muß sie also dieselbe Verbrennungswärme haben. Ist nun wirklich die Wärmeabsorption in der Umlagerung der Molecüle begründet, so müssen wir auf identische Gleichungen kommen, welche Bildungsweise der Ameisensäure wir auch (in obiger Weise) in Betracht ziehen. In der That erhalten wir für die Synthese aus Kohlensäure die Gleichung  $f = 2a + c - a - t = e + a - t$ , wie oben, wo  $a$  die Verbrennungswärme von  $H$ ,  $c$  die Wärme bedeutet, die durch Zerlegen von  $CO_2$  in  $CO$  und  $O$  frei wird. Ferner muß die Verbrennungswärme von einem Molecül Ameisensäure um gerade eben so viel die Verbrennungswärme von einem Molecül Wasserstoff übersteigen, wie sie die Verbrennungswärme von einem Molecül Kohlenoxyd übersteigt. Das heißt aber nach dem eben Gesagten, die Verbrennungswärme von einem Molecül Wasserstoff  $H_2$  muß gleich sein der Verbrennungswärme von einem Molecül Kohlenoxyd  $CO$ .

Berechnen wir Favre und Silbermann's Beobachtungen, so erhalten wir die beiden Zahlen 68800 und 67300. Ihre Differenz liegt noch aufserhalb der Fehlergrenzen der vorliegenden Versuche. Besonders ist noch hervorzuheben, daß die Ungenauigkeit der bisherigen Bestimmung der Verbrennungswärme der Ameisensäure das obige Raisonement nicht stört. Es genügt, daß dieselbe größer sei als die Verbrennungswärme von  $CO$  oder  $H_2$ , was auch neuere Versuche von Berthelot bestätigen.

Auf andere Fälle, welche auf einen Zusammenhang zwischen Constitution und Verbrennungswärme hindeuten, habe ich in der oben citirten Abhandlung aufmerksam gemacht.

Endlich hat Hr. Forster in dem Artikel des *Dictionary of Chemistry* Vol. III. 1865 Betrachtungen über die Haftwärme von  $H$ , an  $C$  und an  $C_2$  und von  $C$  an  $C$  angestellt, welche jedoch, da die Haftwärme von  $O$  an  $O$  nicht in Betracht gezogen ist, von Hrn. Hermann's Untersuchungen abweichende Resultate geben.

### 3. H. Wichelhaus: Ueber organische Säuren von 3 At. Kohlenstoff. \*)

Die stickstofffreien Säuren von 3 At. Kohlenstoff kann man in einem Schema folgender Art zusammenstellen, welches nicht nur die Constitution und den Zusammenhang der einzelnen Glieder dieser Classe, sondern noch einige allgemeine Gesichtspunkte hervortreten

\*) Vgl. hierzu Ann. Chem. u. Pharm. CXLIII, 1 u. CXLIV, 351.