Spezifische Wärme flüssiger Kohlenstoffverbindungen.

Von

Robert Schiff.

Am Schlusse meiner Abhandlung über die spezifische Wärme homologer Reihen flüssiger Kohlenstoffverbindungen (Liebigs Annalen der Chemie Bd. 234 pag. 300), suchte ich die Gesamtheit der erzielten Resultate, mit alleiniger Ausnahme der Ameisensäure, in folgendem Satze zusammenzufassen:

„Der Gang der spezifischen Wärmen in einer jeden homologen Reihe lässt sich durch eine einzige gerade Linie oder durch eine geringe Anzahl paralleler gerader Linien darstellen“.

Oder mit anderen Worten:

In den Gleichungen für die mittlere spezifische Wärme

$$C_t - r = a + b(t + t')$$

oder für die wahre spezifische Wärme

$$k_t = a + 2bt$$

bleibt der Änderungskoeffizient b , innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler, für alle Glieder einer homologen Reihe konstant, während das von der Temperatur unabhängige Glied (in diesem Falle die spezifische Wärme bei 0°) entweder für alle oder mehrere Glieder der Reihe denselben Wert hat oder mit wachsendem Molekulargewichte sich sprunghaft ändert.

Die vorliegende Untersuchung bestätigt durchgehends die erzielten Resultate.

Die angewandte Untersuchungsmethode ist dieselbe, welche in der ersten Arbeit eingehend beschrieben ist, sodass eine nochmalige Besprechung derselben überflüssig erscheint. Die durch dieselbe bedingten Beobachtungsfehler erreichen, wie ich seiner Zeit erwähnte, wohl niemals 1 Prozent der gefundenen Werte und betragen im allgemeinen weniger als 0,5 Prozent derselben. Demnach glaube ich mich berechtigt, zwei sich um höchstens 0,003 unterscheidende Resultate als identisch zu betrachten.

Nach den neueren Beobachtungen scheint die Konstanz des Änderungskoeffizienten nicht nur auf eigentlich homologe Reihen beschränkt zu sein, denn einige einander nahestehende Körpergruppen, wie Propyl-

und Allylverbindungen, Ester der Mono-, Di- und Trichloressigsäure etc., zeigen sich in dieser Beziehung vollkommen vergleichbar.

Ob wirklich in jeder homologen Reihe oder bei in dieser Hinsicht zusammengehörigen Verbindungen der Änderungskoeffizient absolut konstant ist, wage ich nicht mit völliger Sicherheit zu behaupten; jedenfalls aber ist er es innerhalb der erwähnten, gewiss ziemlich engen Fehlergrenzen. Um diese Frage zu entscheiden, müsste den kalorimetrischen Bestimmungen eine sehr bedeutend grössere Genauigkeit gegeben werden, als dies bis jetzt mit unserer sogenannten Mischungsmethode erreichbar ist. Die für die einzelnen Glieder einer Reihe gefundenen Änderungskoeffizienten zeigten bisweilen Unterschiede von 0,00004 bis 0,00005 Einheiten, aber dennoch glaubte ich mich berechtigt, das Mittel einer grossen Anzahl derartig differierender Versuchsergebnisse als definitiven Änderungskoeffizienten zu benutzen.

Betreffs des Versuchsmaterials hebe ich ausdrücklich hervor, dass dasselbe aus durchaus chemisch reinen, von mir selbst fast durchgehends dargestellten und in jeder Weise geprüften Substanzen besteht.

Wo durch anscheinend unregelmässige Resultate Zweifel wach wurden, habe ich die betreffenden Substanzen nach zwei, bisweilen nach drei verschiedenen Methoden dargestellt und mit den Produkten der einzelnen Darstellungen stets übereinstimmende Resultate erzielt.

Ich gehe ohne weiteres zu den Versuchsergebnissen über, deren Nummerierung fortfährt, wo sie am Schlusse der ersten Arbeit stehen blieb.

Für jede Substanz führe ich an:

- 1) Die korrigierten Siedepunkts- und Barometerangaben.
- 2) Die Gleichung für die mittleren spezifischen Wärmen zwischen den Temperaturen t und $t' = C_{(t-t')}$.
- 3) Die beobachteten spezifischen Wärmen.
- 4) Die Temperaturgrenzen der betreffenden Beobachtung.
- 5) Die nach der gegebenen Gleichung sich berechnenden spezifischen Wärmen.

Ester der Mono-, Bi-, Trichloressigsäure.

Diese Ester haben alle denselben Änderungskoeffizienten der mittleren spezifischen Wärme $= 0,00019$, während die spezifische Wärme bei 0° , somit das von der Temperatur unabhängige Glied der Gleichungen mit steigendem Kohlenstoffgehalt in regelmässiger Weise zunimmt und mit steigendem Chlorgehalte abnimmt. Der Gang der spezifischen Wärme dieser Ester lässt sich somit durch eine Reihe in annähernd regelmässigen Abständen liegender, paralleler gerader Linien darstellen.

55) Methyl-Chloracetat 130° bis 130.3°. $B^0 = 768.5 \text{ mm}$
 $C(t-t') = 0.3747 + 0.00019(t+t')$

Gefunden.		Berechnet.
0.3890	zwischen 64.30° und 8.37°	0.3885
0.3887	„ 64.47° „ 8.53°	0.3885
0.3940	„ 82.43° „ 10.74°	0.3924
0.3938	„ 82.55° „ 10.29°	0.3924
0.3976	„ 111.15° „ 10.63°	0.3978
0.3980	„ 110.90° „ 10.88°	0.3978

56) Äthyl-Chloracetat 143.6° bis 143.8°. $B^0 = 774.3 \text{ mm}$
 $C(t-t') = 0.3900 + 0.00019(t+t')$

Gefunden.		Berechnet.
0.4012	zwischen 64.33° und 8.27°	0.4037
0.4015	„ 61.50° „ 8.44°	0.4037
0.4066	„ 82.95° „ 10.24°	0.4077
0.4064	„ 82.95° „ 10.26°	0.4077
0.4135	„ 111.20° „ 11.88°	0.4134
0.4136	„ 111.22° „ 11.51°	0.4131
0.4184	„ 138.35° „ 9.76°	0.4181
0.4179	„ 138.40° „ 9.10°	0.4180

57) Propyl-Chloracetat 162.3 bis 162.5°. $B^0 = 777.5 \text{ mm}$
 $C(t-t') = 0.4067 + 0.00019(t+t')$

Gefunden.		Berechnet.
0.4221	zwischen 81.65° und 9.91°	0.4240
0.4225	„ 82.10° „ 10.38°	0.4241
0.4281	„ 111.20° „ 10.87°	0.4298
0.4287	„ 111.22° „ 10.67°	0.4298
0.4355	„ 139.00° „ 10.89°	0.4351
0.4350	„ 138.90° „ 11.50°	0.4352

58) Methyl-Bichloracetat 143.3°. $B^0 = 764.5 \text{ mm}$
 $C(t-t') = 0.3032 + 0.00019(t+t')$

Gefunden.		Berechnet.
0.3216	zwischen 81.50° und 7.80°	0.3202
0.3219	„ 81.25° „ 8.31°	0.3203
0.3275	„ 112.80° „ 7.98°	0.3261
0.3261	„ 112.55° „ 8.15°	0.3262
0.3310	„ 138.40° „ 8.54°	0.3311
0.3312	„ 138.20° „ 8.79°	0.3311

59) Äthyl-Bichloracetat 156°. $B^0 = 764.4 \text{ mm}$
 $C(t-t') = 0.3215 + 0.00019(t+t')$

Gefunden.		Berechnet.
0.3381	zwischen 81.50° und 7.88°	0.3384
0.3383	„ 81.23° „ 7.80°	0.3384
0.3450	„ 113.30° „ 7.73°	0.3445
0.3452	„ 113.32° „ 7.76°	0.3445
0.3490	„ 138.70° „ 8.33°	0.3494
0.3499	„ 138.70° „ 8.50°	0.3495

60) Propyl-Bichloracetat 176.7° bis 177°. $B^{\circ} = 771.0 \text{ mm}$

$$C_{(t-t')} = 0.3335 + 0.00019 (t + t').$$

Gefunden.		Berechnet.
0.3516	zwischen 81.50° und 9.68°	0.3508
0.3509	„ 81.52° „ 9.88°	0.3509
0.3569	„ 111.07° „ 10.75°	0.3566
0.3566	„ 110.90° „ 10.52°	0.3565
0.3622	„ 138.70° „ 11.18°	0.3619
0.3618	„ 138.90° „ 11.11°	0.3620

61) Methyl-Trichloracetat 152.3° bis 152.5°. $B^{\circ} = 765.3 \text{ mm}$

$$C_{(t-t')} = 0.2592 + 0.00019 (t + t').$$

Gefunden.		Berechnet.
0.2770	zwischen 81.80° und 8.51°	0.2764
0.2775	„ 81.51° „ 7.74°	0.2763
0.2825	„ 113.70° „ 7.85°	0.2823
0.2826	„ 113.42° „ 7.70°	0.2822
0.2866	„ 138.50° „ 7.91°	0.2870
0.2867	„ 138.65° „ 7.98°	0.2871

62) Äthyl-Trichloracetat 166.8° bis 167°. $B^{\circ} = 768.5 \text{ mm}$

$$C_{(t-t')} = 0.2778 + 0.00019 (t + t').$$

Gefunden.		Berechnet.
0.2957	zwischen 80.95° und 10.17°	0.2951
0.2960	„ 80.80° „ 10.40°	0.2952
0.3013	„ 111.65° „ 10.52°	0.3010
0.3019	„ 111.67° „ 10.67°	0.3011
0.3054	„ 138.90° „ 7.98°	0.3057
0.3059	„ 138.75° „ 10.54°	0.3061

63) Propyl-Trichloracetat 186.5° bis 187°. $B^{\circ} 763.4 \text{ mm}$

$$C_{(t-t')} = 0.2892 + 0.00019 (t + t').$$

Gefunden.		Berechnet.
0.3063	zwischen 80.90° und 9.67°	0.3064
0.3066	„ 80.75° „ 9.70°	0.3064
0.3126	„ 111.81° „ 9.67°	0.3122
0.3124	„ 111.73° „ 9.66°	0.3122
0.3174	„ 138.70° „ 10.27°	0.3175
0.3171	„ 138.70° „ 10.09°	9.3174

Vergleichen wir nun die spezifischen Wärmen bei 0° dieser verschiedenen Ester, so finden wir eine nahezu konstante Zunahme für jeden Homologiezuwachs.

	Diff.
Chloressigsäures Methyl $C_0 = 0.3747$	$+ 0.0153$
„ Äthyl „ $= 0.3900$	$+ 0.0167$
„ Propyl „ $= 0.4067$	

		Diff.
Dichloressigsäures	Methyl $C_6 = 0.3032$	+ 0.0183
„	Äthyl „ = 0.3215	+ 0.0120
„	Propyl „ = 0.3335	
Trichloressigsäures	Methyl $C_6 = 0.2592$	+ 0.0186
„	Äthyl „ = 0.2778	+ 0.0114
„	Propyl „ = 0.2892	

Für ein eintretendes Chloratom hingegen ergibt sich eine Verminderung der spezifischen Wärme und zwar ist die dem zweiten Chloratome entsprechende konstante Differenz bedeutend grösser, als die, ebenfalls konstante, dem dritten Chloratome entsprechende Verminderung.

		Diff.
Chloressigsäures	Methyl $C_6 = 0.3747$	— 0.0715
Dichloressigsäures	„ „ = 0.3032	— 0.0440
Trichloressigsäures	„ „ = 0.2592	
Chloressigsäures	Äthyl „ = 0.3900	— 0.0685
Dichloressigsäures	„ „ = 0.3213	— 0.0435
Trichloressigsäures	„ „ = 0.2778	
Chloressigsäures	Propyl „ = 0.4067	— 0.0732
Dichloressigsäures	„ „ = 0.3335	— 0.0443
Trichloressigsäures	„ „ = 0.2892	

Ester zweibasischer gesättigter Säuren.

Dieselben zeigen alle, soweit die Versuche reichen, innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen denselben Änderungskoeffizienten der mittleren spezifischen Wärme $= 0.00033$, während das von der Temperatur unabhängige Glied der Gleichungen in vielen Fällen nahezu konstant ist. Die spezifischen Wärmen sind demnach durch eine Reihe paralleler Linien darstellbar.

64) Äthylloxalat 184° bis 185° $B^0 = 764.5 \text{ mm}$

$$C_{(t-t')} = 0.4185 + 0.00033 (t + t').$$

Gefunden.		Berechnet.
0.4500	zwischen 81.98° und 10.54°	0.4490
0.4505	„ 82.05° „ 11.20°	0.4494
0.4598	„ 114.30° „ 10.83°	0.4597
0.4600	„ 114.35° „ 10.91°	0.4597
0.4679	„ 139.15° „ 11.24°	0.4681
0.4681	„ 139.20° „ 11.40°	0.4682

65) Propylloxalat 214° bis 215° $B^0 = 766.5 \text{ mm}$

$$C_{(t-t')} = 0.4207 + 0.00033 (t + t').$$

Gefunden.		Berechnet.
0.4505	zwischen 82.41° und 10.35°	0.4510
0.4503	„ 82.00° „ 10.12°	0.4510
0.4624	„ 114.45° „ 10.77°	0.4620

0.4624	zwischen	114.60°	und	11.27°	0.4621
0.4704	„	139.50°	„	8.90°	0.4696
0.4698	„	139.70°	„	9.24°	0.4698

66) Isobutyloxalat 229° $B^0 = 758.3$ mm

$$C_{(t-t')} = 0.4274 + 0.00033(t + t').$$

Gefunden.					Berechnet.
0.4570	zwischen	82.01°	und	8.80°	0.4573
0.4562	„	81.57°	„	9.29°	0.4573
0.4687	„	114.50°	„	9.72°	0.4684
0.4681	„	114.55°	„	9.60°	0.4683
0.4764	„	138.30°	„	9.11°	0.4760
0.4760	„	138.25°	„	9.29°	0.4760

67) Isoamyloxalat 262° bis 263° $B^0 = 762.0$ mm

$$C_{(t-t')} = 0.4354 + 0.00033(t + t').$$

Gefunden.					Berechnet.
0.4637	zwischen	81.55°	und	9.32°	0.4653
0.4640	„	81.70°	„	9.40°	0.4654
0.4762	„	115.80°	„	10.72°	0.4771
0.4765	„	115.25°	„	10.43°	0.4768
0.4842	„	138.30°	„	9.16°	0.4841
0.4841	„	138.70°	„	9.19°	0.4842

68) Äthylmalonat 198° bis 198.5° $B^0 = 771.5$ mm

$$C_{(t-t')} = 0.4185 + 0.00033(t + t').$$

Gefunden.					Berechnet.
0.4496	zwischen	82.20°	und	10.64°	0.4491
0.4499	„	82.00°	„	11.19°	0.4492
0.4604	„	114.24°	„	11.50°	0.4599
0.4603	„	114.32°	„	11.37°	0.4600
0.4675	„	138.75°	„	10.42°	0.4677
0.4676	„	138.90°	„	10.77°	0.4678

69) Propylmalonat 223° bis 229° $B^0 = 770.3$ mm

$$C_{(t-t')} = 0.4218 + 0.00033(t + t').$$

Gefunden.				Berechnet.
0.4526	zwischen	82.30°	und 11.61°	0.4527
0.4520	„	82.15°	„ 11.36°	0.4526
0.4648	„	114.75°	„ 11.60°	0.4635
0.4640	„	114.85°	„ 11.82°	0.4637
0.4720	„	139.10°	„ 11.20°	0.4713
0.4714	„	139.20°	„ 11.47°	0.4715

70) Äthylsuccinat 216° bis 217° $B^0 = 764.3$ mm

$$C_{(t-t')} = 0.4391 + 0.00033(t + t').$$

Gefunden.				Berechnet.
0.4696	zwischen	82.15°	und 10.29°	0.4694
0.4696	„	82.20°	„ 10.05°	0.4695
0.4704	„	82.05°	„ 8.20°	0.4689

0.4703	zwischen	82.00°	und	8.70°	0.4690
0.4698	„	82.07°	„	8.64°	0.4690
0.4804	„	114.82°	„	12.28°	0.4810
0.4801	„	114.90°	„	12.21°	0.4810
0.4870	„	139.00°	„	12.36°	0.4890
0.4873	„	138.80°	„	12.35°	0.4889
0.4874	„	139.00°	„	8.97°	0.4879
0.4878	„	137.50°	„	10.00°	0.4878

71) Propylsuccinat 246° bis 247° $B^0 = 762.2$ mm

$$C_{(t-t')} = 0.4391 + 0.00033 (t + t').$$

Gefunden.					Berechnet.
0.4676	zwischen	83.15°	und	9.00°	0.4694
0.4680	„	83.00°	„	8.96°	0.4694
0.4810	„	116.10°	„	8.83°	0.4803
0.4814	„	115.85°	„	8.89°	0.4803
0.4881	„	139.25°	„	9.08°	0.4880
0.4882	„	138.95°	„	9.12°	0.4881

72) Isobutylsuccinat 261° $B^0 = 761.1$ mm

$$C_{(t-t')} = 0.4421 + 0.00033 (t + t').$$

Gefunden.					Berechnet.
0.4721	zwischen	82.10°	und	9.83°	0.4724
0.4726	„	82.67°	„	10.93°	0.4729
0.4827	„	113.90°	„	9.73°	0.4832
0.4830	„	114.10°	„	10.02°	0.4833
0.4912	„	139.35°	„	9.66°	0.4912
0.4916	„	139.43°	„	10.05°	0.4914

73) Isoamylsuccinat 298° — 299° $B^0 = 765.4$ mm

$$C_{(t-t')} = 0.4493 + 0.00033 (t + t').$$

Gefunden.					Berechnet.
0.4784	zwischen	82.40°	und	9.84°	0.4797
0.4785	„	82.60°	„	9.76°	0.4797
0.4902	„	114.50°	„	10.30°	0.4904
0.4914	„	114.22°	„	10.41°	0.4907
0.4987	„	139.05°	„	10.75°	0.4987
0.4986	„	139.00°	„	10.39°	0.4986

Betrachten wir die erhaltenen Gleichungen für

$$\text{Äthylloxalat } C_{(t-t')} = 0.4185 + 0.00033 (t + t')$$

$$\text{Propylloxalat } „ = 0.4209 + 0.00033 (t + t')$$

$$\text{Äthylmalonat } „ = 0.4188 + 0.00033 (t + t')$$

$$\text{Propylmalonat } „ = 0.4218 + 0.00033 (t + t')$$

so sehen wir, dass dieselben einander so nahe stehen, dass wir, ohne die von Anfang an als möglich betrachteten Fehler zu überschreiten, dieselben als unter sich gleich ansehen können. Als definitive Gleichung für

die mittleren spezifischen Wärmen jener 4 Ester werden wir daher den Mittelwert obiger Formeln ansehen:

$$C_{(t-t')} = 0.4199 + 0.00033(t + t').$$

Primäre aromatische Basen.

Die beiden untersuchten Substanzen dieser Art haben bei gleichen Temperaturen genau gleiche spezifische Wärmen. Dieselben entsprechen der Gleichung:

$$C_{(t-t')} = 0.4706 + 0.00035(t + t')$$

74) Anilin 183.1° $B^0 = 762.2 \text{ mm}$

Gefunden.				Berechnet.
0.5019	zwischen	81.96°	und 7.35°	0.5018
0.5020	„	82.02°	„ 8.10°	0.5021
0.5140	„	113.33°	„ 10.82°	0.5140
0.5140	„	113.10°	„ 10.79°	0.5139
0.5230	„	138.45°	„ 11.60°	0.5231
0.5232	„	138.50°	„ 11.80°	0.5231

75) Toluidin, Ortho- 198° bis 198.5° $B^0 = 763.2 \text{ mm}$

Gefunden.				Berechnet.
0.5039	zwischen	82.75°	und 12.09°	0.5038
0.5036	„	82.61°	„ 12.04°	0.5037
0.5148	„	114.50°	„ 11.30°	0.5148
0.5149	„	114.73°	„ 10.92°	0.5147
0.5038	„	138.80°	„ 12.20°	0.5234
0.5037	„	138.70°	„ 12.17°	0.5234

Tertiäre aromatische Basen.

Die mittleren spezifischen Wärmen der beiden untersuchten Substanzen haben den gemeinsamen Änderungskoeffizient $= 0.00046$. Dieselben sind somit durch zwei parallele gerade Linien darstellbar.

76) Dimethylanilin 195° $B^0 = 767.6 \text{ mm}$

$$C_{(t-t')} = 0.4018 + 0.00046(t + t').$$

Gefunden.				Berechnet.
0.4429	zwischen	82.00°	und 8.92°	0.4436
0.4433	„	82.02°	„ 8.01°	0.4432
0.4593	„	113.30°	„ 10.95°	0.4590
0.4595	„	113.30°	„ 10.84°	0.4589
0.4708	„	138.50°	„ 11.02°	0.4705
0.4710	„	138.60°	„ 11.92°	0.4709

77) Diäthylanilin 216° bis 217° $B^0 = 769.5 \text{ mm}$

$$C_{(t-t')} = 0.4343 + 0.00046(t + t').$$

Gefunden.				Berechnet.
0.4756	zwischen	81.71°	und 8.68°	0.4758
0.4764	„	81.39°	„ 8.99°	0.4759

0.4918	zwischen	113.80°	und	11.40°	0.4918
0.4919	„	113.85°	„	11.48°	0.4918
0.5027	„	138.75°	„	9.95°	0.5027
0.5020	„	138.65°	„	10.66°	0.5030

Aromatische Chlorverbindungen.

Dieselben zeigen den gemeinsamen Änderungskoeffizienten = 0.00037. Die von der Temperatur unabhängigen Glieder der Gleichungen sind auch bei den zwei untersuchten isomeren Substanzen verschieden.

78) Chlorbenzol 131.1° bis 131.2° $B^0 = 758.3 \text{ mm}$
 $C_{(t-t')} = 0.2988 + 0.00037 (t + t')$

Gefunden.		Berechnet.
0.3263	zwischen 64.35° und 6.97°	0.3252
0.3260	„ 64.40° „ 6.85°	0.3252
0.3310	„ 83.02° „ 5.51°	0.3315
0.3321	„ 83.03° „ 7.22°	0.3322
0.3430	„ 113.50° „ 6.06°	0.3430
0.3430	„ 113.82° „ 5.86°	0.3431

79) Chlortoluol 159° bis 159.5° $B^0 = 758.6 \text{ mm}$
 $C_{(t-t')} = 0.3160 + 0.00037 (t + t')$

Gefunden.		Berechnet.
0.3480	zwischen 81.48° und 5.71°	0.3482
0.3483	„ 81.50° „ 6.83°	0.3486
0.3615	„ 113.82° „ 8.66°	0.3613
0.3612	„ 113.80° „ 8.75°	0.3614
0.3698	„ 136.50° „ 8.78°	0.3698
0.3697	„ 137.30° „ 8.20°	0.3698

80) Benzylchlorid 182.5° bis 183° $B^0 = 758.3 \text{ mm}$
 $C_{(t-t')} = 0.3225 + 0.00037 (t + t')$

Gefunden.		Berechnet.
0.3555	zwischen 81.65° und 7.36°	0.3554
0.3560	„ 81.65° „ 8.40°	0.3558
0.3674	„ 112.80° „ 9.33°	0.3676
0.3675	„ 112.83° „ 9.47°	0.3677
0.3760	„ 138.90° „ 7.79°	0.3767
0.3765	„ 138.70° „ 8.32°	0.3768

Vergleich von Allyl- und Propylestern.

Die untersuchten Allylester zeigen stets denselben Änderungskoeffizienten der mittleren spezifischen Wärme, wie die entsprechenden Normalpropylester und folglich auch wie alle anderen gesättigten Ester der eingetretenen Säure, während die spezifische Wärme bei 0° bei den Allylverbindungen durchgehends geringer ist als bei den Propylverbindungen.

a) Allylester der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

Während die spezifischen Wärmen der Propylester dieser Säuren sich alle durch die gemeinsame Formel:

$$C_{(t-t')} = 0.4416 + 0.00044(t + t')$$

ausdrücken liessen, teilen sich die entsprechenden Allylester in zwei Gruppen, deren spezifische Wärmen zwar einander sehr nahe stehen, die ich aber trotzdem glaube für verschieden ansehen zu müssen.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Allylacetat} \\ \text{Allylisobutyrat} \\ \text{Allylpropionat} \\ \text{,, butyrat} \\ \text{,, valerat} \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_{(t-t')} = 0.4305 + 0.00044(t + t') \\ C_{(t+t')} = 0.4330 + 0.00044(t + t') \end{array}$$

81) Allylvalerianat 154° bis 155° $B^\circ = 767.4 \text{ mm}$
Gefunden. Berechnet.

0.4740	zwischen 82.02° und 8.12°	0.4720
0.4734	„ 82.00° „ 8.72°	0.4729
0.4868	„ 111.13° „ 9.01°	0.4858
0.4868	„ 111.11° „ 9.37°	0.4859
0.4974	„ 138.30° „ 8.80°	0.4977
0.4975	„ 138.50° „ 9.42°	0.4979

82) Allylbutyrat 142.5° bis 143° $B^\circ = 772 \text{ mm}$
Gefunden. Berechnet.

0.4640	zwischen 64.05° und 6.45°	0.4640
0.4651	„ 64.35° „ 6.66°	0.4642
0.4722	„ 81.60° „ 6.71°	0.4718
0.4717	„ 81.55° „ 6.56°	0.4715
0.4840	„ 109.85° „ 6.65°	0.4742
0.4845	„ 110.00° „ 7.72°	0.4748

83) Allylpropionat 124° bis 124.5° $B^\circ = 773.8 \text{ mm}$
Gefunden. Berechnet.

0.4658	zwischen 64.35° und 6.49°	0.4641
0.4645	„ 64.10° „ 6.77°	0.4641
0.4730	„ 81.53° „ 6.16°	0.4716
0.4732	„ 81.51° „ 7.66°	0.4717
0.4865	„ 110.80° „ 7.43°	0.4850
0.4862	„ 110.80° „ 8.23°	0.4854

84) Allylisobutyrat 133.5 bis 134° $B^\circ = 766.4 \text{ mm}$
Gefunden. Berechnet.

0.4615	zwischen 64.15° und 5.86°	0.4613
0.4620	„ 64.15° „ 6.11°	0.4614
0.4690	„ 81.45° „ 6.15°	0.4690
0.4680	„ 81.43° „ 4.67°	0.4683
0.4820	„ 111.80° „ 5.83°	0.4822
0.4824	„ 111.65° „ 6.40°	0.4824

85) Allylacetat 103.5° bis 104° $B^0 = 762.5 \text{ mm}$			
Gefunden.		Berechnet.	
0.4627	zwischen 64.00° und 8.61°	0.4624	
0.4625	„ 64.04° „ 8.01°	0.4622	
0.4695	„ 82.23° „ 9.44°	0.4708	
0.4696	„ 82.26° „ 9.93°	0.4710	
0.4678	„ 82.01° „ 6.62°	0.4694	
0.4740	„ 93.50° „ 8.59°	0.4754	

b) Allylester der chlorirten Essigsäuren.

Während, wie gezeigt wurde, die spezifischen Wärmen der Normalpropylester sich durch folgende Gleichungen darstellen lassen:

$$\text{Propylmonochloracetat } C_{(t-t')} = 0.4067 + 0.00019(t + t')$$

$$\text{„ dichloracetat „} = 0.3335 + 0.00019 \text{ „}$$

$$\text{„ trichloracetat „} = 0.2892 + 0.00019 \text{ „}$$

entsprechen die Allylester nachstehenden Formeln:

$$\text{Allylmonochloracetat } C_{(t+t')} = 0.3888 + 0.00019(t + t')$$

$$\text{„ dichloracetat „} = 0.3244 + 0.00019 \text{ „}$$

$$\text{„ trichloracetat „} = 0.2806 + 0.00019 \text{ „}$$

86) Allylmonochloracetat 163.7° bis 164° $B^0 = 765.5 \text{ mm}$

Gefunden.		Berechnet.	
0.4046	zwischen 81.00° und 8.55°	0.4058	
0.4060	„ 80.94° „ 8.26°	0.4057	
0.4110	„ 112.65° „ 8.29°	0.4117	
0.4126	„ 112.23° „ 8.12°	0.4116	
0.4128	„ 114.85° „ 14.40°	0.4131	
0.4129	„ 114.85° „ 14.37°	0.4131	
0.4167	„ 138.70° „ 8.55°	0.4165	
0.4170	„ 138.70° „ 10.84°	0.4172	
0.4165	„ 138.20° „ 8.40°	0.4163	
0.4172	„ 137.80° „ 9.63°	0.4168	

87) Allyldichloracetat 175.6° bis 175.8° $B^0 = 765.3 \text{ mm}$

Gefunden.		Berechnet.	
0.3408	zwischen 82.02° und 6.21°	0.3411	
0.3405	„ 82.10° „ 6.15°	0.3411	
0.3472	„ 113.85° „ 6.41°	0.3472	
0.3482	„ 113.85° „ 8.10°	0.3475	
0.3520	„ 138.70° „ 8.48°	0.3523	
0.3531	„ 138.70° „ 10.81°	0.3528	

88) Allyltrichloracetat 183° bis 184° $B^0 = 765.9 \text{ mm}$

Gefunden.		Berechnet.	
0.2974	zwischen 81.03° und 5.92°	0.2971	
0.2979	„ 80.70° „ 8.44°	0.2975	
0.3045	„ 112.45° „ 9.13°	0.3037	
0.3046	„ 112.29° „ 9.06°	0.3037	
0.3081	„ 139.15° „ 8.37°	0.3086	
0.3088	„ 139.00° „ 8.90°	0.3087	

c) Allylester der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Auch hier stelle ich die Gleichungen der entsprechenden Propyl- und Allylverbindungen zusammen.

$$\text{Propyloxalat } C_{(t-t')} = 0.4207 + 0.00033(t + t')$$

$$\text{Allyl } ,, \quad C_{(t-t')} = 0.4122 + 0.00033(t + t')$$

$$\text{Propylsuccinat } C_{(t-t')} = 0.4391 + 0.00033(t + t')$$

$$\text{Allyl } ,, \quad C_{(t-t')} = 0.4323 + 0.00033(t + t')$$

89) Allyloxalat 217° $B^\circ = 758.7 \text{ mm}$

Gefunden.		Berechnet.
0.4435	zwischen 81.88° und 10.06°	0.4425
0.4430	„ 81.92° „ 10.06°	0.4425
0.4540	„ 113.90° „ 11.02°	0.4534
0.4539	„ 114.21° „ 10.89°	0.4539
0.4616	„ 138.20° „ 11.55°	0.4616
0.4617	„ 138.15° „ 11.79°	0.4617

90) Allylsuccinat 249° bis 250° $B^\circ = 759.3 \text{ mm}$

Gefunden.		Berechnet.
0.4632	zwischen 83.05° und 11.26°	0.4634
0.4633	„ 82.86° „ 11.17°	0.4633
0.4732	„ 114.25° „ 10.32°	0.4734
0.4740	„ 113.87° „ 11.13°	0.4735
0.4822	„ 138.90° „ 11.80°	0.4820
0.4822	„ 138.70° „ 11.17°	0.4817

Schliesslich führe ich noch die Resultate für die Ester der Benzoesäure an:

$$\text{Propylbenzoat } C_{(t-t')} = 0.3830 + 0.000375(t + t')$$

$$\text{Allyl } ,, \quad C_{(t-t')} = 0.3732 + 0.000375(t + t')$$

91) Allylbenzoat 230° $B^\circ = 768.2 \text{ mm}$

Gefunden.		Berechnet.
0.4080	zwischen 81.75° und 10.14°	0.4077
0.4081	„ 81.64° „ 10.35°	0.4077
0.4203	„ 114.18° „ 11.60°	0.4203
0.4203	„ 114.20° „ 10.86°	0.4200
0.4294	„ 139.15° „ 11.07°	0.4295
0.4293	„ 139.20° „ 10.83°	0.4294

Wie oben erwähnt, ist die spezifische Wärme bei 0° der Propylester stets grösser als die der Allylverbindungen. Vergleichen wir die betreffenden Zahlen:

	Diff.
Valeriansaures Propyl $C_0 = 0.4416$	— 0.0086
„ Allyl $C_0 = 0.4330$	
Isobuttersaures Propyl $C_0 = 0.4416$	— 0.0111
„ Allyl $C_0 = 0.4305$	

			Diff.
Benzoesaures	Propyl	$C_p = 0.3830$	
„	Allyl	$C_p = 0.3732$	— 0.0098
Oxalsaures	Propyl	$C_p = 0.4207$	
„	Allyl	$C_p = 0.4122$	— 0.0085
Bernsteinsaures	Propyl	$C_p = 0.4391$	
„	Allyl	$C_p = 0.4323$	— 0.0068
Chloressigsäures	Propyl	$C_p = 0.4067$	
„	Allyl	$C_p = 0.3888$	— 0.0179
Dichloressigsäures	Propyl	$C_p = 0.3335$	
„	Allyl	$C_p = 0.3244$	— 0.0091
Trichloressigsäures	Propyl	$C_p = 0.2892$	
„	Allyl	$C_p = 0.2806$	— 0.0086

Diese Differenzen sind durchaus unregelmässig und können wir daraus nur die einfache Thatsache entnehmen, dass bei gleichen absoluten Temperaturen der Propylester stets eine ziemlich bedeutend grössere spezifische Wärme besitzt, als der entsprechende Allylester.

Diese Verminderung der entstandenen Lücke oder dem Ausfall der zwei Wasserstoffatome zuschreiben zu wollen, wäre eine vorerst durchaus unberechtigte Annahme, denn es fehlt nicht an Fällen, in denen einer Zunahme des Molekulargewichts gerade eine Abnahme der spezifischen Wärme entspricht. Die erzielten Resultate bestätigen vollkommen, was ich in meiner vorjährigen Arbeit (l. c. p. 327) aussprach:

„Isomerie und Molekulargewicht scheinen auf die Grösse der spezifischen Wärme ohne jeden bestimmenden Einfluss zu sein“.

Das Gesamtergebnis der vorliegenden Versuche kann man, in ähnlicher Weise wie in der früheren Arbeit, in folgender Art ausdrücken:

„Der Gang der spezifischen Wärme in einer jeden homologen Reihe oder Gruppe zusammengehöriger Verbindungen lässt sich durch eine einzige gerade Linie oder durch eine Anzahl paralleler gerader Linien darstellen“.

Schliesslich stelle ich hier die Gleichungen für die wahre spezifische Wärme bei t^0

$$k_t = a + 2bt$$

aller bisher untersuchten Verbindungen übersichtlich zusammen.

1886.

Alle Fettsäureester $C_n H_{2n} O_2$	$K_t = 0.4416 + 0.00088 t$
Benzol	} $K_t = 0.3834 + 0.001043 t$
Toluol	
m-Xylol	
p-Xylol	

Äthylbenzol	}	.	$K_t = 0.3929 + 0.001043 t$
Pseudocumol			
Mesitylen			
Propylbenzol	}	.	$K_t = 0.4000 + 0.001043 t$
Cymol			
Methylphenat	}	.	$K_t = 0.4054 + 0.00086 t$
Methylcresolat			
Methylxylenat	.	.	$K_t = 0.4170 + 0.00086 t$
Äthylphenat	}	.	$K_t = 0.4288 + 0.00086 t$
Propylphenat			
Äthylcresolat			
Methylbenzoat	.	.	$K_t = 0.3630 + 0.00075 t$
Äthyl „	.	.	$K_t = 0.3740 + 0.00075 t$
Propyl „	.	.	$K_t = 0.3830 + 0.00075 t$
Essigsäure	}	.	$K_t = 0.4440 + 0.001418 t$
Propionsäure			
Buttersäure			
Isobuttersäure	}	.	$K_t = 0.4352 + 0.001418 t$
Valeriansäure			
Ameisensäure	.	.	$K_t = 0.4966 + 0.000709 t$
Isoamylalkohol	.	.	$K_t = 0.5012 + 0.0027 t$

1887.

Methylchloracetat	.	.	$K_t = 0.3747 + 0.00038 t$
Äthyl „	.	.	$K_t = 0.3900 + 0.00038 t$
Propyl „	.	.	$K_t = 0.4067 + 0.00038 t$
Allyl „	.	.	$K_t = 0.3888 + 0.00038 t$
Methyldichloracetat	.	.	$K_t = 0.3032 + 0.00038 t$
Äthyl „	.	.	$K_t = 0.3215 + 0.00038 t$
Propyl „	.	.	$K_t = 0.3335 + 0.00038 t$
Allyl „	.	.	$K_t = 0.3244 + 0.00038 t$
Methyltrichloracetat	.	.	$K_t = 0.2592 + 0.00038 t$
Äthyl „	.	.	$K_t = 0.2778 + 0.00038 t$
Propyl „	.	.	$K_t = 0.2892 + 0.00038 t$
Allyl „	.	.	$K_t = 0.2806 + 0.00038 t$
Allylacetat	}	.	$K_t = 0.4305 + 0.00088 t$
Allylisobutyrat			
Allylpropionat	}	.	$K_t = 0.4330 + 0.00088 t$
Allylbutyrat			
Allylvalerat			
Allylbenzoat	.	.	$K_t = 0.3732 + 0.00075 t$
Äthyloxalat	}	.	$K_t = 0.4199 + 0.00066 t$
Propyloxalat			
Äthylmalonat			
Propylmalonat	.	.	$K_t = 0.4122 + 0.00066 t$
Allyloxalat	.	.	$K_t = 0.4122 + 0.00066 t$
Isobutyloxalat	.	.	$K_t = 0.4274 + 0.00066 t$

Isoamyloxalat	. .	$K_t = 0.4354 + 0.00066 t$
Äthylsuccinat	} . .	$K_t = 0.4391 + 0.00066 t$
Propyl „		
Allyl „	. .	$K_t = 0.4323 + 0.00066 t$
Isobutyl „	. .	$K_t = 0.4421 + 0.00066 t$
Isoamyl „	. .	$K_t = 0.4493 + 0.00066 t$
Anilin	} .	$K_t = 0.4706 + 0.00070 t$
Toluidin, ortho		
Dimethylanilin	. .	$K_t = 0.4018 + 0.00092 t$
Diäthylanilin	. .	$K_t = 0.4343 + 0.00092 t$
Chlorbenzol	. .	$K_t = 0.2988 + 0.00074 t$
Chlortoluol	. .	$K_t = 0.3160 + 0.00074 t$
Benzylchlorid	. .	$K_t = 0.3225 + 0.00074 t$

Modena, Mai 1887.