

Wie man sieht ist der Werth von x nicht immer $= \frac{q}{2}$. Bei den normalen Alkoholen $C_p H_{2p+2} O$ ist x immer $= \frac{q}{2} + 3$, während bei den isomeren Aethern $x = \frac{q}{2}$ ist.

Eine interessante Eigenschaft von x ist die, dass bei vielen Körpern $C_p H_q O_r$ ein (oder mehrere) Atom H für Atomgruppen $C_2 H_5 O$ oder CH_3 , $C_2 H_5$, $C_3 H_7$ u. s. w. umgetauscht werden kann (Substitution), ohne dass der Werth von x sich ändert.

Vielleicht sind halbe Einheiten auch bei der Constante m aufzufinden.

Scheveningen (Holland), im Februar 1886.

110. J. A. Groshans: Ueber die Anwendung des Gesetzes (der Densitätszahlen) auf einen Fall in der Thermochemie.

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bezeichnet man mit vbw die Verbrennungswärme einer Verbindung $C_p H_q$ (berechnet pro Molekül), ferner mit a das Molekulargewicht und mit n ($= p + q$) die Zahl der Atome C und H, so findet man für die Paraffine die Formel

$$vbw = 33333 \frac{a}{n} \cdot \frac{q}{2},$$

wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

	C	H	beobachtete vbw	$vbw \propto \frac{n}{a}$	Quotient $\frac{q}{2}$
Wasserstoff . . .	—	2	66 666	333	1 = 1
Methan	1	4	211 930	662	1.99 2
Aethan	2	6	370 440	987	2.96 3
Propan	3	8	529 210	1323	3.97 4
3 Methylmethan .	4	10	687 190	1659	4.98 5
4 Methylmethan .	5	12	847 110	2057	6.17 6
Diisopropyl . . .	6	14	999 200	2379	7.04 7

Diese Tabelle gibt die von Thomsen beobachtete Verbrennungswärme von sechs Paraffinen; die Werthe sind seinem bekannten Werke

Bd. IV S. 242 entnommen; der Wasserstoff ist als der erste Körper der Reihe vom Verfasser hinzugefügt; die von Thomsen gefundenen Zahlen sind vervielfältigt mit dem Bruch $\frac{n}{a}$ und die Producte $vbw \times \frac{n}{a}$ durch 33333 getheilt. Producte und Quotienten sind abgekürzt wiedergegeben.

Die Zahl 33333 für die Verbrennungswärme des Wasserstoffs (für die Gewichtseinheit) ist etwas kleiner als der beobachtete Werth; dieselbe ist hier nur aus einer gewissen Bequemlichkeit = 33333 gesetzt.

Die oben gefundene Formel ist auch auf andere Körper als die Paraffine anwendbar; ihre allgemeine Form ist

$$vbw = 33333 \text{ (resp. 34000)} \frac{a}{n} x.$$

Die Bedeutung von x ist zur Zeit nicht bekannt; in der vorhergehenden Abhandlung sind zwei analoge Formeln erwähnt, und zwar

$$\text{für Siedepunkte } Tsd = 27.8 \frac{a}{n} \sqrt{x},$$

$$\text{für Molekularvolume } Vs = 4.37 \frac{a}{n} x.$$

Bisweilen ist für denselben Körper der Werth von x in verschiedenen Formeln gleich gross.

Zum Beispiel für Dipropargyl, C_6H_6 , ist $x(vbw) = x(sd) = 4$, und für Tetramethylmethan, $(CH_3)_4C$, ist $x(vbw) = x(sd) = 6$.

Für Olefine ist $x = \frac{q}{2}$, wie bei den Paraffinen. In der folgenden Tabelle ist die beobachtete Verbrennungswärme (pro Molekül) hinweggelassen, um Raum zu sparen; $vbw \times \frac{n}{a}$ ist für Aethylen = 2 gesetzt. Die letzte Spalte enthält die Constante 33333 (34000), wie diese aus den Beobachtungen von Thomsen folgt, wenn für $x = \frac{q}{2}$ ganze Zahlen genommen werden.

Olefine.

	C	H	$vbw \times \frac{n}{a}$	x
Aethylen	2	4	71 441	2 = $2 \times 35\,700$
Propylen	3	6	105 380	2.96 = $3 \times 35\,200$
Isobutylen	4	8	139 410	3.90 = $4 \times 34\,900$
Trimethyläthylen . . .	5	10	173 060	4.84 = $5 \times 34\,600$

Für einfache und gemischte Aether, $C_p H_{2p+2} O$ ist (wie der Verfasser a. a. O. nachgewiesen hat) $x s d = \frac{q}{2}$ (resp. $= p + 1$); für die isomeren Alkohole dagegen $x s d = \frac{q}{2} + 3$.

Was die Verbrennungswärme betrifft, so wäre (im Voraus) für keine dieser Reihen $x = \frac{q}{2}$ zu erwarten und zwar wegen der Anwesenheit von O in den Formeln.

Aus den folgenden Tabellen ist ersichtlich, dass für beide x denselben Werth hat, nämlich $= \frac{q}{2} - 1$.

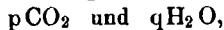
Einfache und gemischte Aether.

	C	H	O	$v b w \times \frac{n}{a}$	x
Dimethyläther . . .	2	6	1	68 350	$2 = 2 \times 34\ 180$
Methyläthyläther . .	3	8	1	101 170	$2.96 = 3 \times 33\ 720$
Diäthyläther . . .	4	10	1	133 700	$3.91 = 4 \times 33\ 430$

Alkohole.

	C	H	O	$v b w \times \frac{n}{a}$	x
Methylalkohol . . .	1	4	1	34 170	$1 = 1 = 34\ 170$
Aethylalkohol . . .	2	6	1	66 630	$1.95 = 2 \times 33\ 310$
Propylalkohol . . .	3	8	1	99 730	$2.91 = 3 \times 33\ 240$
Isobutylalkohol . . .	4	10	1	133 470	$3.91 = 4 \times 33\ 370$
Isoamylalkohol . . .	5	12	1	167 740	$4.91 = 5 \times 33\ 550$

Herr Thomsen giebt für Paraffine, Olefine und andere Körper $C_p H_q$ eine Berechnung der Bildungswärme der Producte, wenn nämlich gebildet würden (für einen gewissen Körper $C_p H_q$)



wobei $CO_2 = 96\ 960$ Cal, und $H_2 O = 68\ 360$ Cal. gesetzt werden.

Diese Werthe können (für die Paraffine) berechnet werden nach der Formel

$$B w \text{ pro} = 35\ 220 \frac{a}{n} \cdot \frac{q}{2}.$$

Verfasser hat es vorgezogen, aus den durch Thomsen berechneten Bildungswärmen für die sechs Paraffine (siehe oben) den Werth

der Constante 35 220 zu berechnen; die folgende Tafel zeigt die Genauigkeit der Formel.

Paraffine.

C	H	Bildungsproducte nach Thomsen	Berechnete Constante
1	4	233 680	36 512
2	6	399 000	35 465
3	8	564 320	35 270
4	10	729 640	35 224
5	12	894 960	35 218
6	14	1 060 280	35 225

Die von Thomsen gefundenen Verbrennungswärmen sind meistens ein wenig kleiner als die berechnete Bildungswärme der Producte; Thomsen weist nach, dass die gefundenen Verbrennungswärmen, für Körper, die um CH_2 verschieden sind, einen (nach ihm) constanten Unterschied haben, etwa = 160 000 Cal.; die berechneten Bildungswärmen der Producte haben den nämlichen Unterschied, nur etwas grösser, und zwar:

$$\begin{array}{r} \text{CO}_2 = 96\,960 \\ \text{H}_2\text{O} = 68\,360 \\ \hline 165\,320. \end{array}$$

Scheveningen, im Februar 1886.

111. J. Baum: Oxydationsproducte des Coniins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Schotten¹⁾ mitgetheilt, dass das Coniin in Form seines Benzoyl-derivates bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat zu einer Säure von der Formel $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ oxydirt wird, die den Namen Benzoylhomconiinsäure erhielt. Durch zahlreiche Versuche zur Erzielung einer möglichst grossen Ausbeute wurde constatirt, dass die Verhältnisse dann am günstigsten liegen, wenn auf 10 g Benzoylconiin, in einem Liter Wasser suspendirt, 32 — 35 g Kaliumpermanganat, in

¹⁾ Schotten und Baum, diese Berichte XVII, 2548.