Bei der Reduction zu Indigweifs wird ein Sauerstoff-Atom ausgelöst und die Substanz

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4C_2NHOH \\ C_6H_4C_2NHH \end{array}\right\} O$$

gebildet, bei der weiteren Reduction wird dann auch das zweite Sauerstoff-Atom ausgehoben und die beiden Molecule getrennt, indem eine dem Oxindol isomere Substanz $C_6H_4(C_2NH_2.OH)$ entsteht. Bei dieser Annahme ist ersichtlich, wie die Oxydation der letzteren nicht wieder Indigblau zu liefern braucht.

Bei der kalten Indigküpe erlitt man bisher einen beträchtlichen Verlust an Farbstoff, den Ullgren bei sorgfältigen analytischen Versuchen auf 13 % angiebt, und bei der Gährungsküpe, welche auf einem complicirteren Reductionsprozesse beruht, können diese Verluste noch viel beträchtlicher werden. Die nahe liegende Vermuthung, dafs dieser Verlust durch eine zu weit gehende Reduction veranlafst wird, hat durch die Bildung der gelben Zinnverbindung ihre Bestätigung gefunden, und durch den Umstand, dafs die soweit reducirte Substanz nicht wieder Indigblau liefert. Bei dem Gährungsprozesse, vermittelst dessen der Indigo aus den Pflanzen gewonnen wird, scheint auch ein Theil des Indigos zu weit reducirt zu werden, es hat nämlich das in dem käuflichen Farbstoffe in grofser Menge enthaltene Indigroth die gröfste Aehnlichkeit mit dem Oxydationsproduct der Substanz in der gelben Zinnverbindung.

Bei der Zersetzung des Eiweifses mit Kali und bei der Verdauung des Eiweifses haben Bopp und Kühne Indol, oder wenigstens sehr ähnliche Substanzen erhalten. Da aufserdem Indigo bisweilen im Harne auftritt, so ist es wahrscheinlich, dafs die Indolgruppe im Eiweifse enthalten ist, und je nach der Art des Fermentes als Indol oder als Indigo abgeschieden wird. Sollte die Bildung des Farbstoffs aus der Indigpflanze vielleicht auch nur der Wirkung eines besonderen Indigferments auf das Eiweifs derselben zuzuschreiben sein?

---

2. L. Hermann: Ueber die Gesetzmässigkeit und Berechnung der Verbrennungswärmen organischer Verbindungen.

Durch ein oft ausgesprochenes Bedürfnifs der Physiologie, Verbrennungswärmen berechnen zu können, bin ich veranlafst worden, mich mit dem vorliegenden Gegenstande zu beschäftigen.

Die bisherigen Versuche, Gesetzmäfsigkeiten der Verbrennungswärmen aufzustellen, haben bis auf vereinzelte Aeufserungen (Oppenheim, Foster) die Constitution der Verbindungen unberücksichtigt gelassen. Schon die verschiedene Verbrennungswärme isomerer Verbindungen weist darauf hin, dafs diese Rücksicht unumgänglich nöthig ist. —

Wenn zwischen den Molecülen keine anziehenden oder abstofsenden Kräfte obwalteten, und wenn man die Wärmemenge, welche die Atome bei ihrer Vereinigung (aus freiem Zustande) zu den Molecülen geliefert haben würden, als „Haftwärme" bezeichnet, so wäre die bei einem chemischen Procefs freiwerdende Wärmemenge gleich der Haftwärme der Producte des Processes, vermindert um die der Ingredientien. Diese Wärmemenge, welche also nur von der Atomumlagerung herrührt, die „intramoleculäre Verbrennungswärme", läfst sich nun auf einfachem Wege annähernd aus der gefundenen („totalen") Verbrennungswärme, auf welche auch die intermoleculären Beziehungen influiren, durch Elimination der letzteren ableiten (s. Tabelle I). Nur an den intramoleculären Verbrennungswärmen kann man einfache Gesetzmäfsigkeiten erwarten.

Die einfachste Annahme, welche zunächst zu erproben war, ist die, dafs jedem sich sättigenden Affinitätenpaar eine bestimmte, stets gleiche, nur von der Natur der beiden Affinitäten abhängige Haftwärme zukomme. Nennt man diese nach dem Namen der beiden Atome, denen das Affinitätenpaar angehört, mit kleinen Buchstaben: ch, co, cc, ho, u. s. w., und gilt die so ausgedrückte Haftwärme eines Atomcomplexes stets für soviel Grm. als die Zahl des Atomgewichts ($H = 1$) ausdrückt (z. B. $5\,ch + cc + co + ho$ die Haftwärme von 46 Grm. Alkohol), so lassen sich sofort einfache Formeln für die (intramoleculären) Verbrennungswärmen aufstellen. Z. B. für den Procefs $C_2H_6O + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$ wäre die Verbrennungswärme pro 46 Grm. Alkohol: $(8\,co + 6\,ho) - (5\,ch + cc + co + ho + 6\,oo) = 7\,co + 5\,ho - 5\,ch - cc - 6\,oo$. Zur Aufstellung dieser Werthe kann man einfacher, ohne erst die Haftwärmen von Producten und Ingredientien der Verbrennungsgleichung aufzusuchen, für jedes C-H-Affinitätenpaar des verbrennenden Körpers die Gröfse $u = co + ho - ch - oo$, für jedes C-C-Paar die Gröfse $v = 2\,co - cc - oo$ setzen und addiren, die übrigen Paare bleiben unberücksichtigt (so ergiebt sich für Alkohol der Werth $5\,u + v$, gleich dem obigen; für den damit isomeren Methyläther der Werth $6\,u$; etc.).

Stellt man so die Formeln für die Verbindungen auf, nimmt darin $u = 55000$, $v = 37000$ Wärmeeinheiten, so stimmt der für 1 Grm. berechnete Werth mit der aus der gefundenen abgeleiteten intramoleculären Verbrennungswärme für die meisten Substanzen so nahe

Tabelle I.

Ableitung der intramoleculären Verbrennungswärmen aus den von Favre und Silbermann gefundenen (totalen).

Anmerkung. Die Ableitung geschieht nach der Gleichung $W = V + L_J + \frac{a_1 - a}{m} 576{,}6 - L_P$, worin V die totale, W die intramoleculäre Verbrennungswärme, L_J die Verdampfungswärme der nicht gasförmigen Ingredientien, L_P die Condensationswärme des gebildeten Wassers (bei 15°), m das Mol.-Gew. der Substanz, von welcher 1 Grm. verbrannt wird, a_1 die Anzahl der Molecüle auf der Productenseite, a dieselbe auf der Ingredientienseite der Verbrennungsgleichung. Die Begründung dieser Ableitung kann erst in der ausführlichen Darstellung gegeben werden.

Gruppe	Substanz	Formel	m	V	L_J	$\frac{a_1-a}{m} \cdot 576{,}6$	L_P	W
Alkohole $C_nH_{2n+2}O$	Holzgeist	CH_4O	32	5307,1	322,9	+ 9,0	634,5	5005
	Weingeist	C_2H_6O	46	7183,6	224,6	+ 12,5	700,3	6720
	Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	88	8958,6	117,4	+ 16,4	732,2	8360
	Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	242	10629,2	42,7	+ 19,1	754,4	9937
Säuren $C_nH_{2n}O_2$	Ameisensäure	CH_2O_2	46	1900?*)	210,0	+ 6,3	233,4	1883?
	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	3505	161,0	+ 9,6	358,0	3318
	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	5647	109,7	+ 13,1	488,1	5282
	Baldriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	6439	94,7	+ 14,1	526,4	6021
	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256	9316,5	38,5	+ 18,0	671,2	8702
Aether $C_nH_{2n+2}O$	Aethyläther	$C_4H_{10}O$	74	9027,6	91,6	+ 15,6	725,6	8409
	Amyläther	$C_{10}H_{22}O$	158	10188	42,9	+ 18,2	747,6	9502
Aether $C_nH_{2n}O_2$	Ameisensäure-Methyläther	$C_2H_4O_2$	60	4197,4	155,2	+ 9,6	358,0	4004
	Essigsäure-Methyläther	$C_3H_6O_2$	74	5344	112,3	+ 11,7	435,4	5033
	Ameisensäure-Aethyläther	$C_3H_6O_2$	74	5279	112,3	+ 11,7	435,4	4968
	Essigsäure-Aethyläther	$C_4H_8O_2$	88	6293	105,8	+ 13,1	488,1	5924
	Buttersäure-Methyläther	$C_5H_{10}O_2$	102	6799	91,3	+ 14,1	526,4	6378
	Baldriansäure-Methyläther	$C_6H_{12}O_2$	116	7376	80,3	+ 14,9	555,5	6916
	Baldriansäure-Aethyläther	$C_7H_{14}O_2$	130	7834,9	71,6	+ 15,5	578,2	7344
	Essigsäure-Amyläther	$C_7H_{14}O_2$	130	7971,2	71,6	+ 15,5	578,2	7480
	Baldriansäure-Amyläther	$C_{10}H_{20}O_2$	172	8543,6	54,1	+ 16,8	624,4	7990
	Palmitinsäure-Cetyläther	$C_{32}H_{64}O_2$	480	10342,2	19,4	+ 19,2	715,9	9665

Gruppe	Substanz	Formel	m	V	L_J	$\frac{a_1-a}{m} \cdot 576{,}6$	L_P	W
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}	Grubengas	CH_4	16	13063	—	0	1342,3	11721
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}	Aethylen	C_2H_4	28	11857,8	—	0	767,1	11091
	Amylen	C_5H_{10}	70	11419	133,5	+ 12,4	767,1	10798
	Decylen	$C_{10}H_{20}$	140	11303	66,8	+ 16,5	767,1	10619
	Undecylen	$C_{11}H_{22}$	154	11262	60,7	+ 16,9	767,1	10573
	Cetylen	$C_{16}H_{32}$	224	11055	41,7	+ 18,0	767,1	10348
	Metamylen	$C_{20}H_{40}$	280	10928	33,4	+ 18,5	767,1	10213
Acetone $C_nH_{2n}O$	Aceton	C_3H_6O	58	7303	116,8	+ 9,9	555,5	6874
Aromat. Subst.	Phenylsäure	C_6H_6O	94	7842,3	110,0	+ 6,1	342,7	7616
Vermischte Substanzen	Kohlenoxyd	CO	28	2403	—	— 10,3	—	2393
	Wasserstoff	H_2	2	34462	—	— 144,1	5369,4	28949
	Kohlearten	C_x	12x	7295 bis 8080	?	$-\frac{48}{x}$	—	?
	Cyangas (Dulong)	C_2N_2	52	5195	—	0	—	5195
	Wasserstoff in Chlor	H_2	2	23783,3	—	0	—	23783

*) Diese Zahl ist nur eine Schätzung von Favre & Silbermann, da ihr einziger Versuch fast mifslungen ist.

überein, dafs die Abweichungen weit innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegen *).

Aber für einige Substanzen von sehr einfacher Constitution, nämlich Grubengas, Ameisensäure **) und Ameisensäure-Methyläther sind die Abweichungen so erheblich, dafs die obige Annahme nicht streng richtig sein kann, wofür auch gewisse chemische Erfahrungen sprechen. Es hat also auf die Haftwärme eines Affinitätenpaares nicht blofs die Natur der beiden Affinitäten, sondern auch die übrige Zusammensetzung des Molecüls Einflufs. Der Sachverhalt wird hierdurch so complicirt, dafs man sich nur schrittweise annähern kann, und zwar sind die wenigen empirischen Data nur für die ersten Annäherungen hinreichend, welche aber schon genügen, um für practische Zwecke ausreichend genaue, d. h. innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen fallende Berechnungen der Verbrennungswärme darauf zu gründen. Diese erste Annäherung berücksichtigt nur den Einflufs der Verbindungen desselben C-Atoms auf die Gröfse seiner Haftwärmen und zwar nur den seiner H-Verbindungen auf die Gröfsen ch, und den der O-Verbindungen auf co; es ergiebt sich dann, dafs ch um so gröfser ist, jemehr der 3 übrigen C-Affinitäten mit H, co um so gröfser, jemehr der C-Affinitäten mit O verbunden sind. Das genauere Gesetz dieser Abhängigkeit läfst sich noch nicht aufstellen; aber ihre Richtung erklärt in befriedigendster Weise, warum gerade die obengenannten Substanzen nach der ersten Annahme zu grofse resp. zu kleine Werthe geben. Für jede homologe Reihe ergiebt sich aus diesem Gesetz ein den obigen Ausdrücken hinzuzufügendes constantes Glied, welches, wie man leicht findet, nur für die erste Substanz der Reihe einen abweichenden Werth hat. Der Einflufs dieses Gliedes auf die Berechnung der Verbrennungswärme pro 1 Grm. Substanz ist übrigens natürlich um so kleiner, je höher das Moleculargewicht der Substanz ist.

---

*) Die Gröfse der letzteren ersieht man aus folgender Zusammenstellung:

1 Grm.	Favre & Silbermann.	Dulong.	Andrews.	Differenz zwischen Maxim. u. Minim. absol.	in pCt. des Max.
Wasserstoff	34350 bis 34540	34601	33808	793	2,3
Kohlenoxyd	2388,8 „ 2416,6	2490	2413	101	4,1
Holzgeist	5229,7 „ 5380,3	—	—	151	2,8
Weingeist	7112,2 „ 7247,3	6962	6850	397	5,5
Amylalkohol	8889 „ 9022	—	—	133	1,5
Aether	8981,6 „ 9052,2	9431	—	449	4,8
Baldriansäure	6377 „ 6510	—	—	133	2,0
Grubengas	13030 „ 13081	13350	13108	320	2,4.

**) Betreffs dieser ist übrigens zu berücksichtigen, dafs die Zahl von Favre und Silbermann nach ihrer Angabe auf einem nicht ganz gelungenen Versuche beruht.

Es ergeben sich aus diesen Betrachtungen einfache Regeln für die annähernde Berechnung der intramoleculären Verbrennungswärmen, bezüglich deren auf die ausführliche Darstellung verwiesen werden mufs (in der Anm. zu Tab. II. sind sie angedeutet). Dieselben erstrecken sich auch auf N-haltige Verbindungen, welche die Cyan- oder Ammoniakgruppe enthalten; in diesen ist für jedes C-N-Paar die Gröfse

$$s\left(=\frac{2\,co + nn - 2\,cn - co}{2}\right) = 39000,$$

für jedes N-H-Paar die Gröfse

$$t\left(=\frac{2\,ho + nn - 2\,nh - co}{2}\right) = 10000$$

zu addiren.

Aus den Resultaten dieser Arbeit ist noch hier anzuführen, dafs alle aus C, H und O bestehenden Substanzen mit zunehmendem Moleculargewicht sich einem Grenzwerth der Verbrennungswärme pro 1 Grm. annähern; derselbe ist $\frac{2\,u + v}{14} = 10500$. Für Kohlenwasserstoffe ist dieser Grenzwerth derselbe, bildet aber für die Homologen des Grubengases und des Aethylens nicht den Maximal-, sondern den Minimalwerth.

Für die H-ärmeren Verbindungen läfst sich ferner aus den Verbrennungswärmen ableiten, dafs da wo man Grund hat eine doppelte Bindung zweier C-Atome anzunehmen, diese doch nur mit der einfachen Haftwärme cc stattfindet, so dafs man in der Berechnung so zu verfahren hat, als ob 2 C-Affinitäten ungesättigt wären (s. Tab. II).

Betreffs der absoluten Gröfse der Haftwärmen lassen sich vor der Hand nur folgende Gleichungen aufstellen, deren Unbekannte sich nicht durch Elimination ermitteln lassen:

$$\begin{aligned}
2\,ho - hh - oo &= 58000\\
2\,hcl - hh - clcl &= 48000\\
2\,c_{o_3}o - cc - oo &= 37000\ ^{*)}\\
2\,c_h h - cc - hh &= -15000\ ^{*)}\\
2\,cn - cc - nn &= -41000\\
2\,nh - hh - nn &= 38000.
\end{aligned}$$

[Hierzu 1 Tabellen-Beilage].

Im Anschlufs an diesen Vortrag bemerkt Hr. A. Oppenheim, dafs er am 14. November 1864 in den *Comptes rendus* der Pariser

*) $c_{o_3}o$ soll bedeuten, dafs die 3 übrigen Affinitäten des C-Atoms durch O gesättigt sind (also in CO_2); $c_h h$, dafs eine der 3 übrigen Affinitäten durch H gesättigt ist (wie in den mittleren C-Atomen homologer Reihen).

Tabelle II.

Berechnung der intramoleculären Verbrennungswärmen und Vergleichung mit den empirischen.

Anmerkung: Wenn man (vgl. S. 20) bezüglich des Einflusses der C-Verbindungen auf co und ch die einfachste Annahme macht, dafs co mit jeder am C-Atom haftenden O-Affinität um die Gröfse α, ch mit jeder am C-Atom haftenden H-Affinität um die Gröfse β zunimmt, so dafs also $c_{o_3}o - c_{o_2}o = \alpha$, $c_{h_3}h - chh = 2\beta$ u. s. w., so ergeben sich folgende Regeln für die Corrigirung der Verbrennungswärmen (vorausgesetzt, dafs $u = c_{o_3}o + ho - c_h h - oo$, d. h. die V.-W. eines C-H-Affinitätenpaars in den mittleren C-Atomen; ferner $v = 2c_{o_3}o - cc - oo$): Zu dem nach S. 19 aufgestellten Werthe ist noch: 1. für jedes C-Atom mit nur 1 oder 3 O-Affinitäten, zu addiren 3α, 2. für jedes C-Atom mit 2 O-Aff. zu addiren 4α, 3. für jedes C-Atom mit 1 H zu addiren β, 4. für jedes mit 3 H zu subtrahiren 3β, 5. für jedes mit 4 H (nur im Grubengas vorkommend) zu subtrahiren 8β. — α ergiebt sich $= 3500$, $\beta = 4000$. — $cc = 16000$ (Ableitung: V.-W. von 1 Mol. $CO = 2c_{o_3}o - oo + 4\alpha = 28.2393$; da nun $2c_{o_3}o - cc - oo = v = 37000$, so ergiebt sich $cc = 16000$). — Für jedes an der vollen Sättigung fehlende H in den H-ärmeren Verbindungen ist wie aus dem Satze Seite 21 folgt, zu addiren $\frac{1}{2}v + \frac{1}{2}cc$.

Gruppe	Name der Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Intramoleculäre Verbrennungswärme: pro Molecül	Intramoleculäre Verbrennungswärme: pro Grm.	Gefundene intramol. V.-W. (s. Tab I)	Differenz: abs.	Differenz: in pCt. d. gef.
1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.	Grubengas	CH_4	16	$4u - 8\beta$	11750	11721	+ 29	0,2
	Aethylwasserstoff	C_2H_6	30	$6u + v - 6\beta$	11433			
	Propylwasserstoff	C_3H_8	44	$8u + 2v - 6\beta$	11136			
	Butylwasserstoff	C_4H_{10}	58	$10u + 3v - 6\beta$	10988			
	Amylwasserstoff	C_5H_{12}	72	$12u + 4v - 6\beta$	10889			
	Cetylwasserstoff	$C_{16}H_{34}$	226	$34u + 15v - 6\beta$	10624			
2. Alkohole.	Holzgeist	CH_4O	32	$3u + 3(\alpha - \beta)$	5109	5005	+ 104	2,1
	Weingeist	C_2H_6O	46	$5u + v + 3$ „	6750	6720	+ 30	0,4
	Propylalkohol	C_3H_8O	60	$7u + 2v + 3$ „	7625			
	Pseudopropylalkohol	C_3H_8O	60	$7u + 2v + 3\alpha - 5\beta$	7492			
	Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	74	$9u + 3v + 3(\alpha - \beta)$	8169			
	Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	88	$11u + 4v + 3$ „	8540	8360	+ 180	2,1
	Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	242	$33u + 15v + 3$ „	9787	9937	— 150	1,5
3. Mehratomige Alkohole.	Glycol	$C_2H_6O_2$	62	$4u + v + 6\alpha$	4484			
	Glycerin	$C_3H_8O_3$	92	$5u + 2v + 9\alpha + \beta$	4179			
4. Aether.	Methyläther	C_2H_6O	46	$6u + 6(\alpha - \beta)$	7109			
	Aethyläther	$C_4H_{10}O$	74	$10u + 2v + 6$ „	8392	8409	— 17	0,2
	Methyl-Propyläther	$C_4H_{10}O$	74	$10u + 2v + 6$ „	8392			
	Amyläther	$C_{10}H_{22}O$	158	$22u + 8v + 8$ „	9513	9502	+ 11	0,1
5. Aldehyde.	Aldehyd	C_2H_4O	44	$4u + v + 4\alpha - 2\beta$	5977			
6. Aceton.	Aceton	C_3H_6O	58	$6u + 2v + 4\alpha - 6\beta$	6793	6874	— 81	1,2
7. Fette Säuren.	Ameisensäure	CH_2O_2	46	$u + 3\alpha + \beta$	1511	1883?	—372?	19,8?
	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	$3u + v + 3(\alpha - \beta)$	3342	3318	+ 24	0,7
	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	$5u + 2v + 3$ „	4696			
	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	$7u + 3v + 3$ „	5619	5282	+ 337	6,4
	Baldriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	$9u + 4v + 3$ „	6289	6021	+ 268	4,4
	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256	$31u + 15v + 3$ „	8822	8702	+ 120	1,3
	Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284	$35u + 17v + 3$ „	8988			
8. Oxydirte Fettsäuren.	Glycolsäure	$C_2H_4O_3$	76	$2u + v + 6\alpha$	2211			
	Fleisch-Milchsäure	$C_3H_6O_3$	90	$4u + 2v + 6\alpha$	3500			
	Gew. Milchsäure	$C_3H_6O_3$	90	$4u + 2v + 6\alpha - 2\beta$	3413			
	Leucinsäure	$C_6H_{12}O_3$	132	$10u + 5v + 6\alpha$	5727			
	Glyoxalsäure	$C_2H_2O_3$	74	$u + v + 7\alpha + \beta$	1628			
	Glycerinsäure	$C_3H_6O_4$	106	$3u + 2v + 9\alpha + \beta$	2590			
9. Oxalsäuren.	Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	90	$v + 6\alpha$	644			
	Malonsäure	$C_3H_4O_4$	104	$2u + 2v + 6\alpha$	1971			
	Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	118	$4u + 3v + 6\alpha$	2983			
10. Oxydirte Oxalsäuren.	Tartronsäure	$C_3H_4O_5$	120	~~$u + 2v + 9\alpha + \beta$~~	~~1371~~			
	Aepfelsäure	$C_4H_6O_5$	134	$3u + 3v + 9\alpha + \beta$	2325			
	Weinsäure	$C_4H_6O_6$	150	$2u + 3v + 12\alpha + 2\beta$	1807			
	Citronensäure	$C_6H_8O_7$	192	$4u + 5v + 16\alpha + 2\beta$	2443			
11. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.	Aethylen	C_2H_4	28	$4u + 2v + cc$	11072	11091	— 19	0,2
	Amylen	C_5H_{10}	70	$10u + 5v + cc - 2\beta$	10614	10798	—184	1,7
	Decylen	$C_{10}H_{20}$	140	$20u + 10v + cc$ „	10557	10619	— 62	0,6
	Undecylen	$C_{11}H_{22}$	154	$22u + 11v + cc$ „	10552	10573	— 21	0,2
	Cetylen	$C_{16}H_{32}$	224	$32u + 16v + cc$ „	10563	10348	+188	1,8
	Metamylen	$C_{20}H_{40}$	280	$40u + 20v + cc$ „	10529	10213	+316	3,1
	Acetylen	C_2H_2	26	$2u + 3v + 2cc + 2$	10039			
	Allylen	C_3H_4	40	$4u + 4v + 2cc - 2$	9800			

Gruppe	Name der Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Intramoleculäre Verbrennungswärme: pro Molecül	Intramoleculäre Verbrennungswärme: pro Grm.	Gefundene intramol. V.-W. (s. Tab. I)	Differenz: abs.	Differenz: in pCt. d. gef.
12. Oelsäuren.	Acrylsäure	$C_3H_4O_2$	72	$3u + 3v + cc + 3\alpha + \beta$	4257			
	Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	282	$33u + 18v + cc +$ „	8906			
	Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	338	$41u + 22v + cc +$ „	9170			
13. Säureäther (1 atomig).	Ameisensäure-Methyläther	$C_2H_4O_2$	60	$4u + 6\alpha - 2\beta$	3883	4004	— 121	3,0
	Essigsäure- „	$C_3H_6O_2$	74	$6u + v + 6(\alpha - \beta)$	4919	5033	— 114	2,3
	Propionsäure- „	$C_4H_8O_2$	88	$8u + 2v + 6$ „	5807			
	Buttersäure- „	$C_5H_{10}O_2$	102	$10u + 3v + 6$ „	6451	6378	+ 73	1,1
	Baldriansäure- „	$C_6H_{12}O_2$	116	$12u + 4v + 6$ „	6940	6916	+ 24	0,3
	Ameisensäure-Aethyläther	$C_3H_6O_2$	74	$6u + v + 6\alpha - 2\beta$	5135	4968	+ 167	3,4
	Essigsäure- „	$C_4H_8O_2$	88	$8u + 2v + 6(\alpha - \beta)$	5807	5924	— 117	1,9
	Buttersäure- „	$C_6H_{12}O_2$	116	$12u + 4v + 6$ „	6940			
	Baldriansäure- „	$C_7H_{14}O_2$	130	$14u + 5v + 6$ „	7323	7344	— 21	0,3
	Ameisensäure-Amyläther	$C_6H_{12}O_2$	116	$12u + 4v + 6\alpha - 2\beta$	7078			
	Essigsäure- „	$C_7H_{14}O_2$	130	$14u + 5v + 6(\alpha - \beta)$	7323	7480	— 157	2,1
	Baldriansäure- „	$C_{10}H_{20}O_2$	172	$20u + 8v + 6$ „	8099	7990	+ 109	1,3
	Palmitinsäure-Cetyläther	$C_{32}H_{64}O_2$	480	$64u + 30v + 6$ „	9640	9665	— 25	0,3
14. Glyceride (Triglyceride).	a) Fette.							
	Acetin	$C_9H_{14}O_6$	218	$14u + 5v + 18\alpha - 8\beta$	4523			
	Palmitin	$C_{51}H_{98}O_6$	806	$98u + 47v +$ „ „	8883			
	Stearin	$C_{57}H_{110}O_6$	890	$110u + 53v +$ „ „	9036			
	b) Oele.							
	Olein	$C_{57}H_{104}O_6$	884	$104u + 56v + 3cc + 18\alpha + 4\beta$	8958			
	Erucin	$C_{69}H_{128}O_6$	1052	$128u + 68v + 3cc +$ „ „	9204			
15. Cyanabkömmlinge.	Cyangas	C_2N_2	52	$v + 6s$	5212	5195	+ 17	0,3
	Blausäure	CNH	27	$u + 3s + \beta$	6519			
	Cyansäure	$CNHO$	43	$3s + 3\alpha$	2965			
16. Amine.	Aethylamin	C_2H_7N	45	$5u + v + s + 2t - 3\beta$	7978			
	Propylamin	C_3H_9N	59	$7u + 2v + s + 2t - 3\beta$	8576			
	Trimethylamin	C_3H_9N	59	$9u + 3s - 9\beta$	9763			
17. Aminsäuren u. Amide.	Acetamid	C_2H_5NO	59	$3u + v + s + t + 3(\alpha - \beta)$	4229			
	Carbaminsäure	CH_3NO_2	61	$s + 2t + 3\alpha$	1139			
	Carbamid (Harnstoff)	CH_4N_2O	60	$2s + 4t + 4\alpha$	2200	2206 (total) (Frankl.)	— 6	0,3
	Oxaminsäure	$C_2H_3NO_3$	89	$v + s + 2t + 7\alpha$	1354			
	Oxamid	$C_2H_4N_2O_2$	88	$v + 2s + 4t + 8\alpha$	2080			
18. Amidosäuren.	Glycocoll	$C_2H_5NO_2$	75	$2u + v + s + 2t + 3\alpha$	2887			
	Sarcosin	$C_3H_7NO_2$	89	$5u + v + 2s + t + 3(\alpha - \beta)$	4478			
	Alanin	$C_3H_7NO_2$	89	$4u + 2v + s + 2t + 3\alpha$	4084			
	Leucin	$C_6H_{13}NO_2$	131	$10u + 5v + s + 2t + 3\alpha$	6141			
19. Aromatische Substanzen.	Benzol	C_6H_6	78	$6u + 9v + 3cc + 6\beta$	9423			
	Phenylsäure	C_6H_6O	94	$5u + 9v + 3cc + 3\alpha + 5\beta$	7303	7616	— 313	4,1
	Oxyphensäure	$C_6H_6O_2$	110	$4u + 9v + 3cc + 6\alpha + 4\beta$	5800			
	Pyrogallussäure	$C_6H_6O_3$	126	$3u + 9v + 3cc + 9\alpha + 3\beta$	4655			
	Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	$5u + 10v + 3cc + 3\alpha + 5\beta$	5930			
	Bittermandelöl	C_7H_6O	106	$6u + 10v + 3cc + 4\alpha + 6\beta$	7415			
	Phthalsäure	$C_8H_6O_4$	166	$4u + 11v + 3cc + 6\alpha + 4\beta$	4313			
	Hippursäure	$C_9H_9NO_3$	179	$7u + 11v + 3cc + 2s + t + 7\alpha + 5\beta$	5433	5383 (total) (Frankl.)	+ 50	0,9
	Anilin	C_6H_7N	93	$5u + 9v + 3cc + s + 2t + 5\beta$	7903			

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, dafs Kohle in Stickoxydul mit gröfserer Wärmeentwicklung verbrennt als in Sauerstoffgas und diesen Umstand daraus erklärt, dafs in dem Molecül Sauerstoff die Atome fester an einander hängen als in dem Molecül Stickoxydul, dafs also eine gröfsere Energie erforderlich sei, um sie zu trennen, und dafs daher im ersteren Falle mehr Wärme absorbirt werde als im zweiten. Dafs 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, dafs 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, dafs 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 mufs 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 gedient. Hrn. Kolbe's Synthese der Ameisensäure kommt im Wesentlichen darauf hinaus, dafs ein Molecül Kohlensäure CO_2 sich mit

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