

Um seine Resultate zu controliren, hat Hr. Meyer eine Reihe von Bestimmungen der Dampfdichte des Quecksilbers¹⁾ gemacht und er schliesst daraus auf die Genauigkeit seiner Methode, weil ihm das Quecksilber Zahlen giebt, welche mit einer sehr wahrscheinlichen Hypothese übereinstimmen, welche zum Voraus eine theoretische Dichte feststellt. Ein Gelehrter von grösster Autorität in solchen Sachen²⁾ hat die Bestimmungen von Fr. Meier und mir einer ähnlichen Betrachtung unterzogen und findet sie übereinstimmend mit anderen bekannten Thatsachen, was gewiss zu ihrem Werthe beiträgt; allein die beste Controle scheint mir das Studium der Thatsachen und ich will so viel wie möglich alle Phänomene, welche die Hervorbringung dieser normalen Dichten begleiten, isoliren und sie getrennt studiren und ich hoffe gemeinsam mit Hrn. Meyer zu definitiven Schlüssen zu gelangen.

Genf, den 27. Juni.

329. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über die Theorie der Kohlenstoffverbindungen.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Kein Gebiet der Chemie bietet ein so reichhaltiges und geeignetes Material für theoretische Forschungen, als dasjenige der Kohlenstoffverbindungen. Die geringe Anzahl von Elementen, welche in der Mehrzahl dieser Verbindungen reagiren, die grosse Mannigfaltigkeit der Verbindungen, die durch zahlreiche Uebergangsglieder mit einander verbunden sind, sowie auch der physikalische Zustand dieser Körper, indem die Mehrzahl derselben flüchtige oder gasförmige Körper bilden, sind Umstände, die in hohem Grade eine theoretische Untersuchung erleichtern. Geistreiche Hypothesen bilden die Grundlage der Chemie der Kohlenstoffverbindungen und sind die Resultate all-

¹⁾ Mit Ausnahme von einer Bestimmung von Bineau (6.7) habe ich keine Dampfdichtebestimmung des Quecksilbers bei hohen Temperaturen durch eine unabhängige Methode gefunden und selbst wenn dieser Faktor hätte eingesetzt werden können, so würde er doch nicht nothwendigerweise dazu dienen die Dampfdichte eines Körpers, der fähig ist mit der Hitze sich zu dissociiren, zu controliren. Z. B. ein Fehler in der Temperaturbestimmung wäre bei unveränderlicher Dampfdichte ohne Wichtigkeit, während die Resultate falsch wären, wenn die Dichte mit der Temperatur variiren würde und wir wissen noch zu wenig über diesen Gegenstand, um ganz sicher zu sein, ob nicht andere ähnliche Ursachen mitwirken könnten, um die Vergleichung zu verfälschen.

²⁾ Wir hatten im Sinne, wenn einmal die Curven der Dichten für Brom und Jod genau festgestellt wären, nach der wohlbekanntten Formel von Hrn. Naumann den Gang der Erscheinung nach der von uns vorgeschlagenen Hypothese einer Zerlegung in $J + J$ zu berechnen; allein es freut uns sehr zu vernehmen, dass dieser ausgezeichnete Gelehrte sich selbst am Gegenstand interessirt hat.

seitiger Untersuchungen des letzten halben Jahrhunderts. Wenn auch diese Hypothesen wahrscheinlich nur in geringem Grade der Wahrheit entsprechen, bilden sie doch einen concisen Ausdruck für eine Mannigfaltigkeit von Phänomenen, indem sie eine scheinbare Erklärung derselben enthalten, und in der Art haben sie einen mächtigen Einfluss auf die Entwicklung der Chemie der Kohlenstoffverbindungen ausgeübt.

Schon seit langer Zeit war es mein Wunsch, die Theorie der Kohlenstoffverbindungen einer dynamischen Untersuchung zu unterwerfen, aber theils fehlten die bezüglichen Werthbestimmungen, theils war es mir daran gelegen, zuvor meine planmässigen Untersuchungen über die anorganischen Verbindungen zu einem vorläufigen Abschlusse zu führen. Freilich existirten die bekannten Untersuchungen von Favre und Silbermann über die Verbrennungswärme vieler organischer Körper; aber abgesehen von der ungleich grossen Genauigkeit der erhaltenen Resultate, waren dieselben weniger für eine gründliche Untersuchung der Theorie geeignet, indem sie nicht die für eine solche Untersuchung nöthigen, genauen Werthbestimmungen der am einfachsten zusammengesetzten Körper enthalten. Ich habe schon vor 11 Jahren, gelegentlich einer Kritik über den von Hrn. L. Hermann gemachten Versuch aus den genannten Resultaten Gesetzmässigkeiten in der Verbrennungswärme organischer Körper abzuleiten (diese Berichte II, 482), auf die Unzulänglichkeit der Favre und Silbermann'schen Resultate für eine solche Anwendung hingewiesen. Später sind wohl viele thermochemische Untersuchungen über organische Körper von verschiedenen Forschern ausgeführt worden; aber theils haben sie complicirte Processe zum Gegenstand, die für eine fundamentale Untersuchung von geringer Bedeutung sind, theils sind es vereinzelt Untersuchungen, zwischen welchen die Verbindungsglieder fehlen.

An einer planmässigen Untersuchung der dynamischen Phänomene der Kohlenstoffverbindungen von unten aufwärts, d. h. von den einfachsten zu den mehr zusammengesetzten Verbindungen, fehlte es noch stets ¹⁾; und doch bildet eine solche, mit Genauigkeit durchgeführte Untersuchung den einzigen, zuverlässigen Weg, um zu einem Ueberblick über die dynamischen Phänomene der Kohlenstoffverbindungen zu gelangen.

¹⁾ Erst nach Vollendung der vorliegenden Abhandlung erhielt ich das letzter erschienene Heft der Compt. rendus, in welchem Hr. Berthelot die Resultate seiner Untersuchung über Verbrennungswärme einiger Kohlenwasserstoffe mittheilt; ich habe deshalb auf die Resultate dieser Mittheilung keine Rücksicht nehmen können. Bezüglich der Verbrennungswärme des Methans und Kohlenoxyds sind unsere Messungen völlig übereinstimmend; beim Cyan findet eine Abweichung von kaum $\frac{1}{4}$ pCt. statt, aber für die anderen Körper sind die Abweichungen theilweise sehr bedeutend.

Wie ich meine Untersuchung der Wärmephänomene der anorganischen Prozesse mit der Untersuchung der einfachsten Phänomene begonnen habe und, stets auf den Resultaten meiner eigenen Untersuchung fussend, nach und nach zu den mehr complicirten Processen hinaufgearbeitet habe, so beginnt auch meine Untersuchung der dynamischen Phänomene der Kohlenstoffverbindungen mit den einfachsten aller Prozesse, mit der Bildung der Kohlenwasserstoffe, der Kohlenoxyde und des Kohlenstickstoffs. Dann folgen die Untersuchungen über die Aether (Alkoholhydride), die Ketone und die Amine, später über die Alkohole, die Säuren und die zusammengesetzten Aetherarten u. s. w.

Es liegt ausserhalb des Zweckes dieser Berichte die Einzelheiten dieser umfangreichen Untersuchung aufzunehmen; die Arbeit werde ich anderswo in der von mir benutzten Form mit allen Einzelheiten publiciren; hier möchte aber eine Angabe der von mir erreichten Zahlenwerthe und eine kurze Angabe, wie diese Werthe zur Prüfung der Theorie der Kohlenstoffverbindungen benutzt werden können, sowie auch die Resultate, zu welchen eine solche Prüfung führt, am Platze sein. Die experimentellen Resultate werde ich nach und nach mittheilen, wie es die Anwendung derselben fordert. —

A. Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe: Methan, Aethan, Propan, Aethylen, Propylen und Acetylen.

Meine Untersuchungen über Aethylen und Acetylen habe ich schon vor Jahren publicirt (Poggendorff's Annalen 148, 368); meine neuen Untersuchungen umfassen die drei Kohlenwasserstoffe CH_4 , C_2H_6 und C_3H_8 und das zweite Glied der Olefine, C_3H_6 .

Die Verbrennungswärme wurde mittelst des von mir im Journal f. prakt. Chemie [2] 21, 452 beschriebenen und abgebildeten, ganz aus Platin gefertigten Calorimeters gemessen. Die Wassermenge war 1900 g, die Temperaturerhöhung 3 bis 4 Grad und das Gewicht der gebildeten Kohlensäure 1.5 bis 2 g in jedem Versuche; bezüglich der übrigen Einzelheiten verweise ich auf die später erscheinenden Abhandlungen.

1) Methan. Neun Verbrennungsversuche, welche ich mit dem Methan durchgeführt habe, gaben die folgenden Werthe:

213330°	213420°	214680°
212360°	212840°	212320°
214420°	213780°	214620°.

Der mittlere Werth dieser 9 Versuche ist:

$$(\text{CH}_4, \text{O}_4) = 213530^\circ.$$

Die Zahl ist um 3500° grösser, als der bis jetzt aus den Versuchen von Dulong, Andrews, Favre und Silbermann abgeleitete Werth 210000° , und diese Abweichung veranlasste mich zur Durchführung einer grösseren Anzahl von Versuchen, als ich es sonst für nothwendig gehalten hätte.

2) Aethan. Mit dem Aethan habe ich 3 Versuche durchgeführt; die Resultate der einzelnen Versuche waren:

372770° 371950° 375280° .

Die Abweichungen der einzelnen Resultate von dem mittleren Werth:

$$(C_2 H_6, O_7) = 373330^\circ$$

betragen etwa $\frac{1}{2}$ pCt. und die grösste Abweichung zwischen den einzelnen Resultaten 0.9 pCt.; ein ähnliches Verhältniss, wie bei den Versuchen mit dem Methan beobachtet wird.

3) Propan. In sieben Versuchen erhielt ich für die Verbrennungswärme des Propanes die folgenden Werthe:

536160° 533990°
 531110° 533690°
 536100° 532820°
 533500° .

Der mittlere Werth sämmtlicher sieben Versuche beträgt 533910° , derjenige der letzten vier Versuche, deren Resultate nur sehr wenig von einander abweichen, dagegen 533500° . Obgleich der Unterschied nur 410° oder kaum 1 Promille beträgt, halte ich doch den letzten Werth für den genauesten und setze

$$(C_3 H_8, O_{10}) = 533500^\circ.$$

4. Aethylen. Die von mir schon vorher (Pogg. Ann. 148, 387) beschriebenen Versuche mit Aethylen geben folgende Specialwerthe:

332670° 337660° 334120°

und den mittleren Werth:

$$(C_2 H_4, O_6) = 334800^\circ.$$

5. Propylen. Mit Propylen habe ich ebenfalls drei Verbrennungsversuche durchgeführt; die Resultate sind:

495600° 496900° 493200°

und es wird demnach der mittlere Werth:

$$(C_3 H_6, O_9) = 495200^\circ.$$

6. Acetylen. Meine Untersuchungen über diesen Kohlenwasserstoff befinden sich ebenfalls in Pogg. Ann. 148, 390; vier Versuche gaben folgende Werthe:

308500° 310110°
 315120° 308560° .

Die Abweichungen zwischen den einzelnen Resultaten sind etwas grösser als gewöhnlich, weil die Verbrennung mit grösserer Schwierigkeit verbunden ist; der mittlere Werth wird:

$$(C_2 H_2, O_2) = 310570^\circ.$$

Die Verbrennungswärme der von mir untersuchten, sechs Kohlenwasserstoffe ist in der folgenden Tafel enthalten:

Kohlenwasserstoff	Formel	Verbrennungswärme
Methan	C H ₄	213530°
Aethan	C ₂ H ₆	373330°
Propan	C ₃ H ₈	533500°
Aethylen	C ₂ H ₄	334800°
Propylen	C ₃ H ₆	495200°
Acetylen	C ₂ H ₂	310570°

Der Unterschied in der Verbrennungswärme der homologen Kohlenwasserstoffe stellt sich folgendermassen heraus:

$$C_3 H_8 - C_2 H_6 = 160170^\circ$$

$$C_2 H_6 - CH_4 = 159800^\circ$$

$$C_3 H_8 - C_2 H_4 = 160400^\circ.$$

Schon Favre und Silbermann hatten aus ihren Versuchen den Satz abgeleitet, dass die Verbrennungswärme der Glieder einer homologen Reihe von Kohlenstoffverbindungen um eine constante Grösse für je CH₂ diffirirt. Meine Versuche bestätigen diesen Satz und zeigen, dass für die Kohlenwasserstoffe diese Differenz etwa 160000° beträgt; ich komme unten auf dieses Phänomen zurück.

B. Gesetzmässigkeit in der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe bei constantem Volumen. Vergasungswärme des Kohlenstoffs.

Die Wärmetönung bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen ist bekanntlich die Differenz zwischen der Verbrennungswärme der Bestandtheile und derjenigen der Verbindung; bezeichnet $f. CH_4$ die Verbrennungswärme des Methans, dann wird die Bildungswärme dieses Kohlenwasserstoffs:

$$(C, H_4) = (C, O_2) + 2(H_2, O) - f. CH_4.$$

Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs variirt bekanntlich mit der Natur des Kohlenstoffs; für amorphe Kohle beträgt sie nach den Untersuchungen von Favre und Silbermann 96960°, für Diamant ist sie geringer. Da die erstere Grösse wahrscheinlich genauer gemessen worden ist, als die letztere und ferner die absolute Grösse

der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs, wie wir es bald sehen werden, ohne Einfluss auf die allgemeinen Resultate ist, zu welchen wir unten gelangen werden, benutze ich als Verbrennungswärme des Kohlenstoffs nach Favre und Silbermann

$$(C, O_2) = 96960^\circ.$$

Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs ist nach meinen früher publicirten Versuchen

$$(H_2, O) = 68360^\circ,$$

und mit Benutzung dieser Werthe sind die in der unten folgenden Tafel enthaltenen Werthe für die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe bei constantem Druck berechnet.

Bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen findet eine Contraction statt, welche auf die Grösse der Bildungswärme influirt. Für jedes verschwindende Molekularvolumen wird die Wärmetönung bei 20° C. um 580° vermehrt; wenn demnach ein Kohlenwasserstoffmolekül n Moleküle Wasserstoff enthält, werden bei der Bildung desselben n-1 Molekularvolumina verschwinden, und dieser Contraction entspricht dann (n - 1) 580°; wenn letzterer Werth von der Bildungswärme bei constantem Drucke abgezogen wird, resultirt die Bildungswärme bei constantem Volumen; die entsprechenden Werthe sind in der folgenden Tafel enthalten:

Kohlenwasserstoff	Molekül	Bildungswärme	
		bei constantem Drucke	bei constantem Volumen
Methan	C H ₄	20150°	19570°
Aethan	C ₂ H ₆	25670°	24510°
Propan	C ₃ H ₈	30820°	29950°
Aethylen	C ₂ H ₄	- 4160°	- 4740°
Propylen	C ₃ H ₆	+ 760°	- 400°
Acetylen	C ₂ H ₂	- 48290°	- 48290°

Die letzte Spalte enthält demnach die Wärmetönung bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff ohne Contraction. Vergleichen wir nun die Wärmetönung, welche bei der Verbindung von 2 Atomen Kohlenstoff mit steigender Wasserstoffmenge eintritt, dann erhalten wir folgende absoluten Werthe und entsprechenden Differenzen:

		Differenz
C ₂ + H ₂	- 48290°	} 43550°
C ₂ + H ₄	- 4740°	
C ₂ + H ₆	+ 24510°	} 29250°
C ₂ + H ₈	+ 39140°	
		} 14630°.

In den 3 ersten Fällen werden ein Molekül C_2H_2 , C_2H_4 und C_2H_6 , im letzten Falle dagegen zwei Moleküle CH_4 gebildet.

Die Zahlen der dritten Spalte sind zweifelsohne Multipla einer constanten Grösse, etwa 14600° und verhalten sich zu einander wie 3 : 2 : 1.

Die Zahlen der zweiten Spalte bezeichnen die Bildungswärme der gasförmigen Verbindungen C_2H_{2n} , und zwar enthält die Spalte die Werthe für n gleich 1, 2, 3 und 4. Setzen wir aber $n = 0$, dann würde der entsprechende Werth die Wärmetönung ausdrücken, welche bei der Bildung von 1 Molekül gasförmigen Kohlenstoffs, C_2 , aus amorphem Kohlenstoff eintreten würde. Bezeichnen wir diesen Werth mit $-a$ und die oben besprochene, constante Grösse, etwa 14600° , mit r , denn wird offenbar folgende Relation sich herausstellen, wenn die folgenden 5 gasförmigen Verbindungen aus 2 Atomen amorphen Kohlenstoffs gebildet werden:

Die zu bildende Verbindung	n	Wärmetönung	Differenz
$C \equiv \equiv C$	0	$-a$	$4r$
$HC \equiv CH$	1	$-a + 4r$	$3r$
$H_2C = CH_2$	2	$-a + 7r$	$2r$
$H_3C - CH_3$	3	$-a + 9r$	r
$H_4C \downarrow CH_4$	4	$-a + 10r$	

Wenn man nun aus den oben für die 4 letzten Reaktionen gefundenen Werthen mittelst der Methode der kleinsten Quadrate die wahrscheinliche Grösse der beiden Constanten a und r berechnet, dann resultirt

$$a = 106630^\circ$$

$$r = 14573^\circ.$$

Die Vergasungswärme des Kohlenstoffs, d. h. diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 2 Atome amorphen Kohlenstoff in den normalen gasförmigen Zustand zu versetzen und das Molekül $C \equiv \equiv C$ zu bilden beträgt 106630° ; es ist dieses die Bedeutung der Constante a .

Wir werden jetzt die Bedeutung der Constante r näher untersuchen. Die Vergasungswärme des Kohlenstoffs können wir als aus zwei Gliedern zusammengesetzt denken; erstens aus der Dissociationswärme zweier Atomen Kohlenstoff, d. h. aus derjenigen Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 2 Atome amorphen Kohlenstoff in den gasförmigen Zustand zu versetzen und zwar als getrennte Atome; zweitens aus der Wärmetönung, welche erfolgt, wenn zwei

derartige Atome sich mit 4 Valenzen zu einem Molekül normalen gasförmigen Kohlenstoff verbinden. Bezeichnen wir die erste Grösse mit $2d$, die letzte mit $C\equiv\equiv C$ oder v_4 , dann wird

$$-a = -2d + v_4 = -106630^\circ.$$

Wenn die getrennten Kohlenstoffatome sich mit Wasserstoff verbinden, dann findet erstens eine Spaltung des Wasserstoffmoleküls statt, wir werden die dieser Spaltung entsprechende Wärmetönung mit $-hh$ bezeichnen; zweitens eine Vereinigung der getrennten Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, wir werden die entsprechende Wärmetönung für jedes Atom Wasserstoff mit ch bezeichnen; drittens eine Bindung der Kohlenstoffatome mittelst der restirenden Valenzen; wir werden die drei-, zwei- und einfache Bindung mit v_3 , v_2 und v_1 bezeichnen.

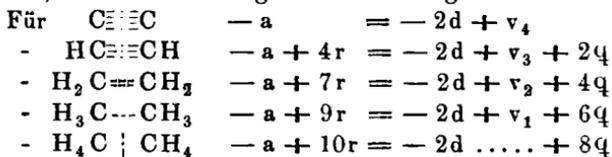
Die Bildung des Acetylens wird demnach, wenn es aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff gebildet wird, von folgender Wärmetönung begleitet sein:



Unter der Voraussetzung, dass in den Kohlenwasserstoffen die Bindung der Wasserstoffatome stets mit der Wärmetönung ch geschieht, und wenn

$$2ch - hh = 2q$$

gesetzt wird, resultiren die folgenden Gleichungen:



und die Differenzen zweier nacheinander folgenden Gleichungen geben die folgenden einfachen Relationen:

$$v_4 - v_3 = 2q - 4r$$

$$v_3 - v_2 = 2q - 3r$$

$$v_2 - v_1 = 2q - 2r$$

$$v_1 = 2q - r.$$

Man sieht, dass wir uns jetzt der Bestimmung der Grösse der Valenzen nähern, da aber stets eine unbekannte Grösse mehr als Gleichungen zugegen sind, müssen wir andere Mittel zu Hülfe ziehen und wenden uns in dieser Absicht an die Kohlenoxyde.

C. Bildungswärme der Kohlenoxyde. — Dissociationswärme des Kohlenstoffs. — Affinität des gasförmigen Kohlenstoffs für Sauerstoff und Wasserstoff.

Schon oben habe ich mitgetheilt, dass ich für die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs zu Kohlensäure die Angabe Favre

und Silbermann's für den amorphen Kohlenstoff benutze; die absolute Grösse dieser mit der Konstitution des Kohlenstoffs variirenden Wärmetönung ist ohne Einfluss auf die Entwicklung der allgemeinen Gesetze. Da bei der Bildung von Kohlensäure keine Volumenänderung eintritt, ist die Bildungswärme der Kohlensäure sowohl bei constantem Drucke als bei constantem Volumen gleich 96960° zu setzen, d. h. es ist

$$(C, O_2) = 96960^{\circ}.$$

Dagegen hat die Grösse der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds einen bedeutenden Einfluss auf die Grösse der zu berechnenden Constanten. Ich habe deshalb diese durch besondere Versuche, die ganz wie die Verbrennungsversuche mit den Kohlenwasserstoffen ausgeführt wurden, gemessen. Das Gewicht der gebildeten Kohlensäure betrug in jedem Versuche von $2-3\frac{1}{2}$ g, und die sog. Verbrennungsversuche gaben folgende Specialresultate:

68643 $^{\circ}$	68072 $^{\circ}$
68203 $^{\circ}$	68533 $^{\circ}$
68399 $^{\circ}$	68358 $^{\circ}$

Der mittlere Werth dieser 6 Versuche wird abgerundet:

$$(CO, O) = 68370^{\circ}.$$

Favre und Silbermann fanden für diese Reaktion 66899 bis 67670 $^{\circ}$; Hr. Berthelot hat vor Kurzem 67400 bis 68800 $^{\circ}$ gefunden.

Da bei der Verbrennung des Kohlenoxyds eine Contraction, die die ein halbes Molekularvolumen beträgt, stattfindet, wird die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds bei constantem Volumen um $\frac{1}{2} \cdot 580^{\circ}$ geringer, als der angegebene Werth. Wir benutzen demnach die folgenden Werthe:

Reaktion.	W ä r m e t ö n u n g	
	bei constantem Druck	bei constantem Volumen
(C, O)	28590 $^{\circ}$	28880 $^{\circ}$
(CO, O)	68370 $^{\circ}$	68080 $^{\circ}$
(C, O ₂)	96960 $^{\circ}$	96960 $^{\circ}$

Der erste Werth, d. h. die Bildungswärme des Kohlenstoffs ist bekanntlich gleich der Differenz der beiden letzten. Die Bildungswärme der beiden Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs lässt sich nun in ähnlicher Weise zergliedern, wie diejenigen der Wasserstoffverbindungen.

Die Bildungswärme zweier Moleküle Kohlenoxyd ist bei constantem Volumen aus folgenden Gliedern zusammengesetzt; erstens aus der Dissociationswärme zweier Atome amorphen Kohlenstoffs,

welche dieselben in den gasförmigen Zustand als getrennte Atome versetzt; sie ist oben mit 2d bezeichnet worden: zweitens aus der Wärmetönung — oo, welche zur Spaltung des Sauerstoffmoleküls erfordert wird, und drittens aus der Affinität der gasförmigen Kohlenstoffatome für Sauerstoffatome. Es wird demnach

$$2(C, O) = -2d - oo + 2co,$$

In ähnlicher Art wird die Bildungswärme der Kohlensäure

$$(C, O_2) = -d - oo + oco,$$

und die Differenz dieser beiden Gleichungen giebt alsdann

$$(C, O_2) - 2(C, O) = d - 2co + oco = 39200^\circ.$$

Wäre nun die Differenz 2co — oco bekannt, so würde die Dissoziationswärme des Kohlenstoffs aus dieser Formel folgen.

Ebenso wie wir oben bei der Untersuchung über die Phänomene der Kohlenwasserstoffe vorausgesetzt haben, dass die Affinität der gasförmigen Kohlenstoffatome für Wasserstoff constant und die Wärmetönung demnach proportional mit der Anzahl der Wasserstoffatome sei, werden wir auch hier voraussetzen, dass in den Kohlenstoffoxyden die Affinität zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff constant und den Sauerstoffatomen proportional sei. Alsdann wird die Differenz

$$2co - oco = 0$$

und die Dissociationswärme für 1 Atom Kohlenstoff

$$d = 39200^\circ.$$

Eine Stütze für die Annahme, dass die beiden Sauerstoffatome der Kohlensäure eine doppelt so grosse Wärmetönung geben, als das einfache Sauerstoffatom des Kohlenoxyds, möchte vielleicht die Bildung der beiden Oxyde des mit dem Kohlenstoff verwendeten Zinns, welche eben dieses Verhältniss zeigte, darbieten. Wäre aber diese Annahme nicht zulässig, so könnte man

$$2co - oco = x$$

setzen und es würde dann

$$d = 39200^\circ + x;$$

bei Benutzung dieses Werthes werden die zu berechnenden Werthe unabhängig von der Hypothese.

Affinität des Kohlenstoffs für Sauerstoff. Setzen wir den hier für d gefundenen Werth in die Formeln

$$(C, O) = -d - \frac{oo}{2} + co$$

$$(C_2, O) = -d - oo + oco$$

hinein, so erhalten wir für die Affinität von Kohlenstoff für Sauerstoff:

$$co = 68080^\circ + \frac{oo}{2} + x$$

$$oco = 136160^\circ + oo + x$$

d. h. wenn isolirte, gasförmige Kohlenstoff- und Sauerstoffatome sich

zu Kohlenoxyd und Kohlensäure verbinden, werden die entsprechende Wärmetönungen diejenigen, welche für co und oco aus diesen Gleichungen folgen.

Affinität des Kohlenstoffs für Wasserstoff. Aus den oben sub B für die Bildung der Kohlenwasserstoffe gegebenen Formen folgt für die Bildung des Methans bei constantem Druck aus amorphen Kohlenstoff- und Wasserstoffmolekülen:

$$2(C, H_4) = -2d + 8q = -a + 10r.$$

Mit Benutzung der oben für a und r gefundenen Werthe folgt aus dieser Gleichung:

$$q = 14687^c + \frac{x}{4}.$$

Die Bedeutung von q ist nach dem oben Entwickelten:

$$q = ch - \frac{bh}{2}$$

und wir erhalten für die Affinität der gasförmigen Kohlenstoffatome für isolirte Wasserstoffatome:

$$ch = 14687^c + \frac{bh}{2} + \frac{x}{4}.$$

Wir haben demnach hier folgende 3 Fundamentalwerthe abgeleitet, nämlich:

1) Dissociationswärme für ein Atom amorphen Kohlenstoff
 $d = 39200^c + x.$

2) Affinität zwischen isolirten, gasförmigen Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen

$$co = 68080^c + \frac{oo}{2} + x$$

$$oco = 136160^c + oo + x.$$

3) Affinität zwischen isolirten, gasförmigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen

$$ch = 14687^c + \frac{bh}{2} + \frac{x}{4},$$

indem hh und oo die Wärme bei der Bildung eines Moleküls Wasserstoff und Sauerstoff aus den isolirten Atomen bezeichnet.

D. Numerischer Werth der 4 Valenzen des Kohlenstoffs im gasförmigen Molekül.

Nachdem wir die Grösse der Affinität zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, so wie auch die Dissociationswärme des Kohlenstoffs bestimmt haben, lässt sich aus der in dem Abschnitte B enthaltenen dritten Tafel, unter Benutzung der für die Constanten a und r gefundenen Werthe

$$a = 106630^c$$

$$r = 14573^c,$$

die Wärmetönung bei der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome, oder die numerische Grösse der 4 Valenzen des Kohlenstoffs berechnen.

Das Material ist in der folgenden Tafel enthalten:

Die zu bildenden gasförmigen Moleküle	Wärmetönung bei der Bildung derselben aus amorphen Kohlenstoff und Wasserstoffmolekülen
$C \equiv C$	$-a = -106630^\circ = -2d + v_4$
$H-C \equiv C-H$	$-a + 4r = -48338^\circ = -2d + v_3 + 2q$
$H_2C = CH_2$	$-a + 7r = -4619^\circ = -2d + v_2 + 4q$
$H_3C \cdots CH_3$	$-a + 9r = +24527^\circ = -2d + v_1 + 6q$
$H_4C : CH_4$	$-a + 10r = +39100^\circ = -2d + 8q$

indem v_1, v_2, v_3 und v_4 die Bindung zweier gasförmigen Kohlenstoffatome durch 1, 2, 3 und 4 Valenzen bezeichnet. Die Grösse der Constanten d und q ist nach dem oben Entwickelten:

$$d = 39200 + x$$

$$q = 14687 + \frac{x}{4}$$

Die Gleichung 5. giebt den oben angegebenen Werth für q ; die 4 ersten Gleichungen dagegen folgende Werthe:

$$v_4 = C \equiv C = -28230^\circ + 2x$$

$$v_3 = C \equiv C = +688^\circ + \frac{3}{2}x$$

$$v_2 = C = C = +15033^\circ + x$$

$$v_1 = C \cdots C = +14805^\circ + \frac{1}{2}x$$

d. h., wenn zwei Kohlenstoffatome sich in einer gasförmigen Verbindung mit 4, 3, 2 oder 1 Valenzen binden, entspricht dieser Bindung die obenstehende Wärmetönung. Es giebt demnach:

die erste Valenz eine Wärmeleitung von	$+14805^\circ + x_2$
- zweite	$+228^\circ + x_2$
- dritte	$-14345^\circ + x_2$
- vierte	$-28918^\circ + x_2$

Vergleichen wir die numerische Grösse der Valenzen, d. h. die gegenseitige Affinität der Kohlenstoffatome mit der Affinität der Kohlenstoffatome für Wasserstoffatome, nämlich

$$ch = q + \frac{hh}{2} = 14687 + \frac{hh}{2} + \frac{x}{4}$$

dann kann man kaum daran zweifeln, dass allen diesen Werthen dieselbe Constante zu Grunde liegt. Man findet für diese Annahme eine Bestätigung in der Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure, des Stickoxyds und des Wassers im normalen, gasförmigen Zustande bei constantem Drucke, denn es ist:

$$H_2 + Cl_2 = 44000^\circ = 3.14667^\circ$$

$$N_2 + O_2 = -43150^\circ = -3.14383^\circ$$

$$H_2 + O = 57610^\circ = 4.14402^\circ$$

Die wesentliche Ursache der Differenz zwischen den für r , q , v_1 und v_2 gefundenen Werthen ist diejenige, dass r aus sämtlichen Gleichungen der oben stehenden Tafel berechnet worden ist, die anderen Werthe dagegen nur aus den einzelnen Gleichungen.

Man kann deshalb ohne Fehler diese Constanten als identisch setzen und unter dieser Voraussetzung findet man aus den Kohlenwasserstoffen den Werth:

$$d = 38745^c + x,$$

während oben für dieselbe Constante, aus den Kohlenoxyden abgeleitet, der Werth:

$$d = 39200^c + x$$

gefunden wurde. Die wahrscheinlichsten Werthe werden:

$$d = 38900^c + x$$

$$r = 14570^c$$

$$q = r + \frac{x}{4}$$

$$v_1 = r + \frac{x}{2}$$

$$v_2 = r + x$$

$$v_3 = 0 + \frac{3}{2}x$$

$$v_4 = -2r + 2x$$

$$co = 67880^c,$$

und die gemeinschaftliche Formel zur Berechnung der Wärmetönung bei der Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_n H_{2m}$ aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff bei constantem Volumen, wird:

$$(C_n, H_{2m}) = -nd + mq + \Sigma v,$$

indem Σv die Summe der den vorkommenden Bindungen entsprechenden Werthe bezeichnet. Die Bildungswärme wird unabhängig von der unbekanntem Grösse x , indem diese Glieder sich gegenseitig aufheben.

Die Berechnung giebt für die untersuchten Körper folgende Bildungswärme bei constantem Volumen:

Die zu bildende Verbindung	Bildungswärme bei constantem Volumen		
	nach der Formel	berechnet	Versuch
$H C \equiv \equiv C H$	$- 2 d + 2 r$	$- 48660^c$	$- 48290^c$
$H_2 C \equiv \equiv C H_2$	$- 2 d + 5 r$	$- 4950^c$	$- 4740^c$
$H_3 C \cdots C H^3$	$- 2 d + 7 r$	$- 24190^c$	$+ 24510^c$
$C H_4$	$- d + 4 r$	$+ 19380^c$	$+ 19570^c$
$H_3 C \cdots C H_2 \cdots C H_3$	$- 3 d + 10 r$	$+ 29000^c$	$+ 29950^c$
$H_3 C \cdots C H \cdots \cdots C H_2$	$- 3 d + 8 r$	$- 140^c$	$- 400^c$
$C \cdots \cdots O$	$- d + co$	$+ 28980^c$	$+ 28880^c$
$O \cdots \cdots C \cdots \cdots O$	$- d + 2 \cdot co$	$+ 96860^c$	$+ 96960^c$

Die beiden Kohlenwasserstoffe Propan und Propylen sind nicht als Grundlage bei der obigen Untersuchung benutzt worden, werden aber ebenfalls durch die Formel befriedigt. Die Abweichungen, welche zwischen den berechneten und gefundenen Werthen sich herausstellen, wie 950° für Propan, sind fast verschwindend, mit der Verbrennungswärme der Körper verglichen; für Propan beträgt sie 2 pro Mille. In einer besonderen Mittheilung werde ich die Bedeutung der obigen Formel für die Theorie der Kohlenwasserstoffe besprechen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1880.

330. Emil Fischer: Ueber das Furfurol.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 1. Juli.)

Die Aehnlichkeit des Furfurols mit dem Bittermandelöl in den Reaktionen der Aldehydgruppe tritt am auffallendsten bei ihren Ammoniakderivaten zum Vorschein. Beide Verbindungen liefern im Gegensatz zu den meisten Aldehyden der Fettreihe mit Ammoniak direkt die sauerstofffreien Hydramide, das Hydrobenzamid und Furfuramid, welche weiter unter denselben Bedingungen eine ganz analoge Umwandlung in das isomere Amarin resp. Furfurin erfahren. Die Constitution dieser letzten Basen ist zwar noch nicht vollständig aufgeklärt, indessen kann man für das Amarin schon jetzt auf Grund seiner Beziehungen zum Lophin¹⁾ mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass dasselbe ein Derivat des Dibenzyls oder Stilbens ist und dass mithin seine Bildung aus dem Hydrobenzamid in ähnlicher Weise erfolgt, wie die Umwandlung des Bittermandelöls in Benzoin.

Da dieselbe Betrachtung mit gleichem Rechte auf die Entstehung des Furfurins übertragen werden kann, so durfte man mit Rücksicht auf den glatten Verlauf dieser Reaktion weiter erwarten, dass das Furfurol selbst auch die Benzoinbildung zeigen werde. Dies ist in der That der Fall. Das Furfurol wird genau unter denselben Bedingungen, wie der Benzaldehyd, durch Cyankalium in eine feste, polymere Verbindung verwandelt, welche nach ihrem gesammten Verhalten als das Benzoin dieser Gruppe von der Formel



betrachtet werden muss und der Ausgangspunkt für die Gewinnung einer ganzen Reihe beständiger und schön krystallisirender Furfurolabkömmlinge ist.

Durch eine weitere Verallgemeinerung dieser Reaktion ist es mir ferner gelungen, ein gemischtes Benzoin von der Formel:



¹⁾ Vergl. diese Berichte XIII, 706.