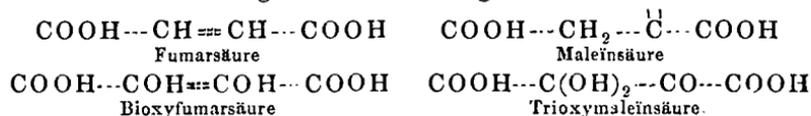


freien Affinitäten enthält. Das Verhalten dieser Säuren bei der Oxydation spricht entschieden gegen die Vermuthung des Hrn. Anschütz, dass die Lagerungsformeln des Hrn. Fittig für diese Säuren umgetauscht werden sollen.

Wenn wir die von Fittig angenommenen Lagerungsformeln gebrauchen, so wird die Constitution der Bioxyfumarsäure und Trioxymaleinsäure durch folgende Formeln ausgedrückt:



Es stellt also die Trioxymaleinsäure ein Beispiel der Bindung von zwei Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom dar.

Gegen die Formeln des Hrn. Fittig spricht aber die Entstehung der Maleinsäure aus  $\alpha$ -Bromacrylsäure (wie ich diese Berichte XII, 1563 beschrieben habe) und überdies der Umstand, dass die Vermuthung des Hrn. Fittig, die aus Tribrombernsteinsäure von Hrn. Bourgoïn erhaltene Bioxymaleinsäure sei Bioxyfumarsäure, sich nicht bewährt hat.

Odessa,  $\frac{15.}{27.}$  Juni. Universitätslaboratorium.

### 338. Julius Thomsen: Ueber Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Isomerie in der Gruppe der Kohlenwasserstoffe kann nach der üblichen Theorie derselben aus zwei Ursachen entspringen, erstens aus einer verschiedenen Gruppierung der Kohlenstoffatome, zweitens aus einer ungleichen Bindung derselben.

In der Gruppe der Paraffine ist nur die erste Art von Isomerie möglich, indem alle Kohlenstoffatome sich gegenseitig nur mit einer Valenz binden, und Isomerien entstehen nur dann, wenn Kohlenstoffatome von mehr als zwei anderen derartigen Atomen gebunden werden; die Anzahl der einfach gebundenen Kohlenstoffpaare, oder der einfachen Valenzen in den Kohlenwasserstoffen  $C_n H_{2n+2}$  ist demnach stets  $n-1$ .

In der Gruppe der Olefine kann aber bekanntlich auch die zweite Art von Isomerie eintreten, indem der Kohlenwasserstoff  $C_n H_{2n}$  entweder  $n$ -einfache Bindungen oder  $n-2$ -einfache und eine doppelte Bindung enthalten kann (wir werden nämlich hier stets die Kohlenwasserstoffe als gesättigte Verbindungen ansehen); in dem

ersten Falle bilden die Kohlenstoffatome eine offene, im zweiten Falle eine geschlossene Kette, z. B.  $\text{---c} \equiv \text{c} \text{---c}$  und  $\text{---c} \text{---c} \text{---c} \text{---}$ .

Wie die Olefine, verhalten sich bekanntlich alle wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe, die Homologen des Acetylens, das Benzol u. s. w.

Wir werden nun untersuchen, in wiefern die von mir in einer vorhergehenden Mittheilung entwickelte Theorie der Wärmetönung bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus ihren Elementen zur Feststellung der Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe beitragen kann.

Nach der entwickelten Theorie wird die Wärmetönung bei der Bildung eines Kohlenwasserstoffs  $\text{C}_n\text{H}_{2m}$  aus Kohlenstoff und gasförmigen Wasserstoff bei constantem Volumen durch die Formel:

$$(\text{C}_n, \text{H}_{2m}) = -nd + 2mq + xv, + yv_2 + zv_3$$

ausgedrückt, indem  $d$  die Dissociationswärme des Kohlenstoffs bezeichnet, d. h. diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 12 Gewichtseinheiten (1 Atom) Kohlenstoff in den gasförmigen, dissociirten Zustand zu versetzen;  $2q$  bezeichnet die Wärmemenge bei der Verbindung von einem Molekül Wasserstoff mit einem gasförmigen Kohlenstoffatom,  $x$ ,  $y$  und  $z$  die Anzahl der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen. Die in der genannten Mittheilung besprochenen Versuche haben folgende Werthe gegeben:

$$d = 39200^\circ + \alpha$$

$$q = 14687^\circ + \frac{1}{4}\alpha$$

$$v_1 = 14805^\circ + \frac{1}{2}\alpha$$

$$v_2 = 15033^\circ + \alpha$$

$$v_3 = 688^\circ + \frac{3}{2}\alpha.$$

$\alpha$  ist eine constante Grösse, deren Coëfficienten sich gegenseitig aufheben und deshalb aus der Hauptformel verschwinden. Da  $q$ ,  $v_1$  und  $v_2$  fast denselben Werth haben, und da  $v_3$  verschwindend klein ist, kann man approximativ die numerischen Werthe für  $q$ ,  $v_1$  und  $v_2$  gleich gross setzen und zugleich  $v_3$  als Null annehmen; man erhält dann nur 2 Constanten, nämlich:

$$d = 38900^\circ$$

$$r = q = v_1 = v_2 = 14570^\circ$$

$$v_3 = 0,$$

indem  $r$  den gemeinschaftlichen Werth von  $q$ ,  $v_1$  und  $v_2$  bezeichnet. Es wird alsdann:

$$(\text{C}_n, \text{H}_{2m}) = -n \cdot 38900 + (2m + x + y) 14570^\circ.$$

Für die Paraffine wird alsdann die Bildungswärme

$$(\text{C}_n, \text{H}_{2n+2}) = n \cdot 4810^\circ + 14570^\circ,$$

d. h. für $\text{C}_1\text{H}_4$	19380°	gefunden	19570°
$\text{C}_2\text{H}_6$	24190°	-	24510°
$\text{C}_3\text{H}_8$	29000°	-	29950°

In den Olefinen können die Kohlenstoffatome in verschiedener Art gebunden sein; denn für die Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n}$  kann man entweder  $n$ -einfache, oder  $n - 1$ -einfache und eine doppelte Bindung haben; dieses giebt für die beiden Gruppen von isomeren Körpern die Bildungswärme:

$$(C_n, H_{2n}) = \begin{cases} -nd + 2nr + nv_1 & = n \cdot 4810^\circ \\ -nd + 2nr + (n-2)v_1 + v_2 & = n \cdot 4810 - 14570^\circ, \end{cases}$$

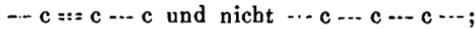
d. h. um  $14570^\circ$  verschieden. Für Propylen wird die Bildungswärme, indem  $n = 3$  ist,

$$\begin{aligned} &\text{entweder } + 14430^\circ \\ &\text{oder } - 150^\circ. \end{aligned}$$

Nun giebt nach meinen besprochenen Versuchen das aus Isopropyljodid mittelst alkoholischer Kalilösung dargestellte Propylen eine Bildungswärme von

$$(C_3, H_6) = -400^\circ;$$

die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs ist demnach wie gewöhnlich angenommen

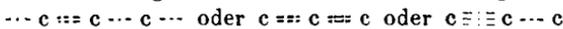


denn der letzten Formel würde  $+ 14430^\circ$  entsprechen.

Für die Acetylene tritt eben derselbe Unterschied zwischen den isomeren Verbindungen hervor, wenn diese verschiedenartige Bindungen enthalten. Drei Fälle sind möglich, nämlich:

$$(C_n, H_{2n-2}) = \begin{cases} -nd + (2n-2)r + (n-1)v_1 + v_2 \\ -nd + (2n-2)r + (n-3)v_1 + 2v_2 \\ -nd + (2n-2)r + (n-2)v_1 + v_3, \end{cases}$$

je nachdem die Bindung ist, z. B. für  $n = 3$ , in folgender Art:



geschieht. Für die drei isomeren Kohlenwasserstoffe  $C_3 H_4$  wäre demnach die Bildungswärme

$$(C_3, H_4) = \begin{cases} 3 \cdot 4810^\circ - 29140^\circ \\ 3 \cdot 4810^\circ - 43710^\circ \\ 3 \cdot 4810^\circ - 58280^\circ, \end{cases}$$

d. h. entweder  $- 14710^\circ$  oder  $- 29283^\circ$  oder  $- 43856^\circ$ . Die Unterschiede in der Bildungswärme der isomeren Körper sind demnach hinlänglich gross zur Entscheidung der Frage über die Constitution. Ich habe das Allylen noch nicht untersucht; Hr. Berthelot's Versuch giebt für die eine Modification  $- 38320^\circ$ ; falls der Versuch hinlänglich genau gewesen ist, hat Hr. Berthelot mit der dritten Modification gearbeitet; ich werde die Sache später untersuchen.

Die Isomeren des Benzols lassen sich in neun Hauptgruppen einordnen, je nach der Anzahl der ein-, zwei- und dreifachen Bindungen. Die Bildungswärme dieser Verbindungen enthält erstens den gemeinschaftlichen Theil  $- 6d + 6r$ , zweitens die Wärmetönung

der Bindung, nämlich  $(x + y)r$ , indem  $x$  und  $y$  die Anzahl der einfachen und doppelten Bindungen bezeichnet; der dreifachen Bindung entspricht nämlich die Wärmetönung Null.

In der folgenden Tafel sind diese 9 Gruppen durch ihre Bindungen angegeben, indem  $z$  die Anzahl der dreifachen Bindungen bezeichnet, und die Wärmetönung der Bindung der Kohlenstoffatome ist jeder Gruppe beigelegt.

$x + y + z$	$x$	$y$	$z$	$(x + y)r$
5	1	4	—	5r
5	2	2	1	4r
5	3	—	2	3r
6	3	3	—	6r
6	4	1	1	5r
7	5	2	—	7r
7	6	—	1	6r
8	7	1	—	8r
9	9	—	—	9r

Die 3 ersten Gruppen enthalten offene Ketten, indem die Anzahl der Bindungen nur 5 beträgt, die 7 letzten enthalten geschlossene Ketten. Unter allen 10 Gruppen kann für das Benzol nur die vierte und die zehnte Gruppierung gültig sein, wenn nur die bekannten 3 Isomeren  $C_6H_4xy$  möglich sind, d. h. entweder 3 einfache und 3 zweifache, oder 9 einfache Bindungen. Die Bildungswärme dieser beiden Gruppen differirt um  $3r$ , d. h. um  $43710^\circ$ , und die Bildungswärme des Benzols würde sein

bei 3 ein- und 3 zweifachen Bindungen —  $58560^\circ$

„ 9 einfachen Bindungen dagegen —  $14850^\circ$ .

Der Unterschied ist sehr gross und lässt sich leicht beobachten; die bisherigen Untersuchungen scheinen für die letztere Annahme, 9 einfache Bindungen der 6 Kohlenstoffatome, zu sprechen; ich werde die Frage bald näher untersuchen.

Aus dem Entwickelten geht hervor, dass, insofern die von mir entwickelte Theorie in ihren Resultaten mit den Thatsachen in Einklang sein möchte, es möglich sein wird auf thermochemischem Wege einen wesentlichen Beitrag zur Frage über die Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe in allen denjenigen Fällen zu geben, wo die Isomerie aus einer ungleich grossen Anzahl von Bindungen entspringt, d. h. das Molekül z. B. eine dreifache, oder eine zweifache und eine einfache, oder drei einfache Bindungen enthält.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juli 1880.