

339. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über Cyan und Cyanwasserstoff.

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

Die Versuche zur Messung der Verbrennungswärme des Cyans sind ganz in derselben Weise durchgeführt, wie diejenige mit den Kohlenwasserstoffen. Das Gewicht der gebildeten Kohlensäure wurde bestimmt; es betrug in den vier Versuchen von 1.6784 bis 2.7284 g; eine kleine, sich stets bildende Menge Stickstoffdioxyd war vorher mittelst einer Chromsäurelösung entfernt. Die Specialresultate der vier Versuche waren für 1 Molekül Cyan:

261230°

261720°

261340°

260850°

und der mittlere Werth giebt für die Verbrennungswärme des Cyans

$$(C_2 N_2, O_4) = 261290^\circ.$$

Die von Hrn. Berthelot vor Kurzem gemachte Messung gab den Werth 262500°, stimmt demnach bis auf 1210° mit meiner Messung überein.

Da die Verbrennungswärme der amorphen Kohlenstoffe nach Favre und Silbermann zu 96960° angenommen wird, wird die Wärmetönung bei der Bildung von gasförmigen Cyan aus amorphem Kohlenstoff

$$(C_2, N_2) = - 67370^\circ$$

sowohl für constanten Druck, als für constantes Volumen.

Die Verbrennungswärme des gasförmigen Cyanwasserstoffs wurde ganz, wie diejenige des Cyans, gemessen. Condensirte, wasserfreie Cyanwasserstoffsäure wurde mittelst einer geringen Menge Stickstoff in den dampfförmigen Zustand versetzt, im Quecksilbergasometer aufgefangen und im Calorimeter mittelst Sauerstoff verbrannt. Vier Versuche, in welchen das Gewicht der gebildeten Kohlensäure von 1,0618 bis 1,7049 g betrug, gaben folgende Specialresultate für ein Molekül Cyanwasserstoffgas

158980°

159560°

159690°

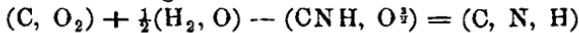
159780°.

Die Verbrennungswärme des Cyanwasserstoffgases ist demnach

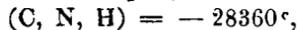
$$(CNH, O^{\frac{3}{2}}) = 159500^\circ;$$

sie war bis jetzt nicht direkt gemessen worden.

Die Bildungswärme des Cyanwasserstoffs resultirt aus der folgenden Gleichung:



und nach meinem Werth für $(H_2, O) = 68360^\circ$, wird dieselbe

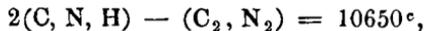


sowohl bei constantem Druck, als bei constantem Volumen.

Die Bildung von 1 Molekül gasförmigen Cyanwasserstoffs aus amorphem Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff ist demnach mit einer Wärmeabsorption von 28360° verbunden.

Hr. Berthelot hat die Wärmetönung bei der Zersetzung von Cyanwasserstoffsäure mittelst concentrirter Chlorwasserstoffsäure gemessen, wonach die Bildungswärme des gasförmigen Cyanwasserstoffs -9740° sein sollte, während ich -28360° , d. h. den dreifachen Werth gefunden habe. Da kein Zweifel bezüglich der Zuverlässigkeit der von mir aus der Verbrennungswärme des Cyanwasserstoffs abgeleiteten Bildungswärme desselben stattfinden kann, muss ich den von Hrn. Berthelot auf nassem Wege gemessenen Werth für die Bildungswärme des Cyanwasserstoffs als völlig unbrauchbar erklären.

Da die Bildungswärme des Cyanwasserstoffs um etwa 17600° geringer ist, als Hr. Berthelot angenommen hat, müssen auch die Folgerungen, welche der genannte Forscher aus seiner unrichtigen Zahl gezogen hat, eine bedeutende Aenderung erleiden. Es wird z. B. die Wärmetönung bei der Bildung von Cyanwasserstoff aus Cyan und Wasserstoff:

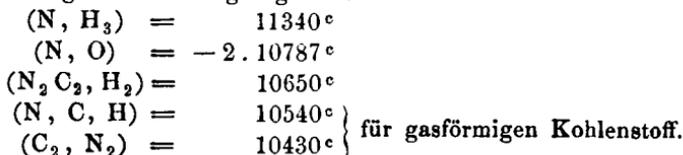


und nicht 48400° , welchen Werth Hr. Berthelot als Grundlage verschiedener Untersuchungen benutzt.

Die Bildung des Cyans und des Cyanwasserstoffs ist von einer starken Wärmeabsorption begleitet; unzweifelhaft stammt diese hauptsächlich aus der Dissociationswärme des Kohlenstoffs; setzen wir diese, wie vorher, zu 38900° für jedes Kohlenstoffatom, so würde die Bildungswärme den folgenden Werth erhalten:



Eine Zusammenstellung dieser Werthe mit den Bildungswerthen des Stickoxyds und des Ammoniaks ist in der folgenden Tafel enthalten, indem die Werthe für constantes Volumen und für alle Körper im gasförmigen Zustande gültig sind.



Ob diese Uebereinstimmung mehr als ein Zufall ist, werde ich später besprechen, wenn ich, nach Publication meiner Untersuchung über die Amine, die Constitution des Cyans und des Cyanwasserstoffs nach den entwickelten Principien discutiren werde; vorläufig begnüge ich mich damit, die Verbrennungs- und Bildungswärme des Cyans und des Cyanwasserstoffs festgestellt zu haben, nämlich:

| | Verbrennungswärme | Bildungswärme |
|----------|-------------------|---------------|
| C_2N_2 | 261290° | — 67370° |
| CNH | 159500° | — 28360° |

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juli 1880.

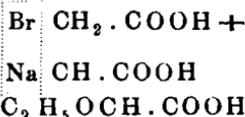
340. Gustav Andreoni: Ueber die Citronensäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 9. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Bull. d. soc. chim. (XXIII, 12, p. 546) befindet sich eine kurze Andeutung von Grimaux u. Adam über eine Synthese der Citronensäure aus symmetrischem Bichloraceton; da ich seit einiger Zeit gleichfalls mit dahin zielenden Arbeiten beschäftigt bin, so sehe ich mich dadurch genöthigt in Kürze über die vorläufigen Resultate meiner Versuche zu berichten, indem ich mir vorbehalte dieselben fortzusetzen, da der von mir eingeschlagene Weg ein von dem der Herren Grimaux u. Adam total verschiedener ist.

Ich ging nämlich von der Ansicht aus, eine Citronen- oder Isocitronensäure durch Einwirkung des Monobromessigsäureesters nach der folgenden Gleichung zu erhalten:



Aus dem Aepfelsäurediäthylester, welcher bei einem Drucke einer Quecksilbersäule von 15 mm bei 128—131° siedet, wurde nach der Methode von Cohnen (diese Berichte XII, 653) der Triäthylester dargestellt. Dieser ist eine in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, die bei 118—120° bei einem Drucke von 15 mm siedet. Sie wurde, vollkommen trocken, in ätherischer Lösung mit der genau berechneten Menge (1 Mol.) Natrium behandelt. Dasselbe löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung auf, ein Beweis, dass die Reaktion nicht in