

Die erhaltenen Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, dass auch hier ein Phoron, $C_9H_{14}O$, vorliegt.

Das durch Destillation gewonnene Phoron ist eine ziemlich leicht bewegliche, eigenthümlich aromatisch riechende und in der Regel schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.9110 bei 15°. Seine Bildungsweise wie seine Eigenschaften lassen es identisch mit dem durch Destillation von Aceton respektive Zucker über Kalk entstehenden Phoron erscheinen. Ein Unterschied von dem durch Spaltpilzgährung aus dem Glycerin erhaltenen Phoron machte sich nur im Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Salpetersäure und im specifischen Gewicht bemerkbar. Mit Schwefelsäure gemischt färbte sich nämlich das durch Destillation erhaltene Phoron scharlachroth und mit Salpetersäure entstand in der Wärme unter heftiger Reaction ein flüssiges Nitroprodukt.

Vielleicht sind diese Unterschiede auf eine Verunreinigung des letztbesprochenen Phorons zurückzuführen.

17. Julius Thomsen: Brechungsvermögen und Verbrennungswärme.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Im Monatshefte für Chemie, Wien, November 1881, S. 716 versucht Hr. Brühl einen Zusammenhang zwischen dem Brechungsvermögen und der Verbrennungswärme der organischen Körper darzulegen und gelangt zu dem Resultate, dass bei der Oxydation, d. h. durch Aufnahme von Sauerstoff oder Abgabe von Wasserstoff, und durch Substitution von Chlor, Brom oder Jod anstatt Wasserstoff, sowohl das specifische Brechungsvermögen als auch die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Körpers geringer wird.

Dieser scheinbare Zusammenhang zwischen dem specifischen Brechungsvermögen und der Verbrennungswärme entspringt aber hauptsächlich aus der Aenderung des Molekulargewichts.

Die specifische Verbrennungswärme der Körper, d. h. die Verbrennungswärme für die Gewichtseinheit, ist eine complicirte Funktion, denn sie ist von der Verbrennungswärme der Bestandtheile des Körpers, von der Bildungswärme und dem Molekulargewicht desselben abhängig und eignet sich deshalb nur schlecht als Grundlage für theoretische Untersuchungen. Sie dient ausser technischen und praktischen Zwecken zur Berechnung der molekularen Verbrennungswärme, aus welcher alsdann die Bildungswärme des Körpers erfolgt.

Dieser letzte Werth, die Wärmetönung der Bildung des Moleküls aus den Elementen, ist die thermische Constante; die Verbrennungswärme ist aber ein zufälliger Werth, indem er von der Beschaffenheit des Mediums, in welchem die Verbrennung stattfindet, abhängig ist. Gewöhnlich wählt man Sauerstoff, könnte aber in manchen Fällen Chlor oder Wasserstoff als Medium für die Verbrennung des Körpers benutzen, wodurch ganz andere Werthe für die Verbrennungswärme folgen würden.

Die specifische, auf die Gewichtseinheit bezogene Verbrennungswärme der Körper lässt sich freilich für speculative Untersuchungen benutzen, und eine Vergleichung derselben mit der Zusammensetzung der Körper führt zu gewissen Regelmässigkeiten, die scheinbar mit den thermischen Erscheinungen enge verknüpft, hauptsächlich aber fast unabhängig von den thermischen Eigenschaften der Körper sind. Einige Beispiele aus der citirten Abhandlung werden die Sachlage völlig beleuchten.

Seite 722 schreibt Hr. Brühl: »Die Verbrennungswärme der Körper sinkt sowohl durch Vereinigung derselben mit Sauerstoff, als auch durch Entziehung von Wasserstoff oder durch Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff. Ganz denselben Einfluss übt nun die Oxydation der Substanzen auch auf ihr specifisches Brechungsvermögen aus, was sich an einem sehr zahlreichen Beobachtungsmateriale nachweisen lässt«.

Es lässt sich nun erstens leicht beweisen, dass die Oxydation des Körpers durch Aufnahme von Sauerstoff eine Erniedrigung der Verbrennungswärme bewirken muss, und zwar sowohl wenn die Oxydation von einer Wärmeentwicklung, als wenn sie von einer Wärmeabsorption begleitet ist; die wesentliche Ursache der Erscheinung ist das vermehrte Molekulargewicht.

Die fragliche Verbindung sei $C_a H_b O$, welche durch Oxydation $C_a H_b O_2$ wird. Wenn A die Verbrennungswärme eines Atoms Kohlenstoff, B diejenige eines Atoms Wasserstoff bezeichnet, dann ist $aA + bB$ die Verbrennungswärme der Bestandtheile; wir wollen der Kürze halber diese Summe mit Q bezeichnen. Ist ferner die Wärmetönung bei der Bildung der Verbindung $C_a H_b O$ gleich P, diejenige der Verbindung $C_a H_b O_2$ gleich P', und das Molekulargewicht des ersten Körpers m, dasjenige des letzten $m + 16$, dann wird die specifische Verbrennungswärme der beiden Körper

$$R = \frac{Q - P}{m} \quad \text{und} \quad R' = \frac{Q - P'}{m + 16}$$

und der Unterschied in der Verbrennungswärme wird

$$R - R' = \frac{16R + P' - P}{m + 16}.$$

Da nun $P' - P$ die bei der Oxydation eintretende Wärmetönung ist, muss $R - R'$ stets positiv werden, d. h. die specifische Verbrennungswärme geringer werden, sowohl wenn die Oxydation mit Wärmeentwicklung stattfindet, als auch, wenn dieselbe von einer Wärmeabsorption begleitet wird, die nicht das 16-fache der specifischen Verbrennungswärme des zu oxydirenden Körpers überschreitet, und dieser Fall wird nie eintreten.

Die oben dargelegte theilweise Unabhängigkeit der durch die Oxydation eintretenden Verringerung der specifischen Verbrennungswärme von der Wärmetönung der Oxydation gilt für alle Beispiele der genannten Abhandlung. Ich wähle das erste: Aldehyd und Essigsäure. Nach der Tafel III, Seite 726 ist

	Specifische Verbrennungswärme	
Aldehyd	$C_2 H_4 O$	6364°
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	3505°

Aus diesen Zahlen folgt die Oxydationswärme $P' - P = 69700°$; da nun

$$16 R = 16.6364° = 101824°$$

ist, muss die specifische Verbrennungswärme der Essigsäure stets geringer als diejenige des Aldehyds sein, solange die Oxydation keine Wärmeabsorption hervorbringt, die 101824° überschreitet; und in der Art verhält es sich in allen anderen Beispielen.

Die zweite Art der Oxydation bringt eine Verminderung der Wasserstoffmenge hervor. Es werde die Verbindung $C_a H_b O$ zu $C_a H_{b-2} O$ reducirt. Indem wir dieselben Bezeichnungen wie oben benutzen, wird

$$R = \frac{Q - P}{m} \quad \text{und} \quad R' = \frac{Q - 2B - P'}{m - 2},$$

weil die Verbrennungswärme der Bestandtheile um diejenige zweier Atome Wasserstoff oder um $2B$ vermindert wird. Die Verminderung der specifischen Verbrennungswärme durch die Oxydation wird

$$R - R' = \frac{2(B - R) + P' - P}{m - 2}.$$

B oder die Verbrennungswärme des Wasserstoffs ist 34180°, R oder dieselbe einer Gewichtseinheit des Körpers erreicht niemals 14000°; die doppelte Differenz dieser Grössen wird demnach etwa 40000°. Die zweite Differenz oder die durch Abtrennung von 1 Molekül Wasserstoff hervorgebrachte Aenderung der Bildungswärme des Körpers ist bald positiv, bald negativ, überschreitet aber niemals 40000°. Der Werth $R - R'$ wird demnach stets positiv, d. h. die specifische Verbrennungswärme des Körpers wird durch Oxydation (Abtrennung von 2 Atomen Wasserstoff) geringer, gleichgültig ob die Abtrennung des Wasserstoffs mit Wärmeabsorption oder einer Wärmeentwicklung begleitet ist.

Die dritte Art der Oxydation ist eine Substitution von Wasserstoff durch Sauerstoff. In diesem Falle wird die Aenderung der specifischen Verbrennungswärme in noch höherem Grade als in den vorhergehenden Oxydationen von dem Wärmephänomen der Oxydation unabhängig, was aus dem Entwickelten leicht zu sehen ist. Ebenso verhält es sich mit der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, Brom und Jod; auch hier wird die specifische Verbrennungswärme geringer, und zwar in noch höherem Grade wegen des hohen Atomgewichts der Halogene.

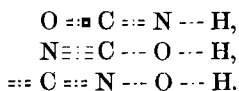
Aus dem oben Entwickelten geht zweifellos hervor, dass die qualitative Aenderung in der specifischen Verbrennungswärme der Körper durch Oxydation oder Substitution eine völlig unbrauchbare Grundlage für eine Untersuchung über den Zusammenhang der optischen und thermischen Eigenschaften bildet.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1882.

18. E. Mulder: Beitrag zur Kenntniss von Normalcyansäure und Derivaten.

(Eingegangen am 4. December.)

Der Theorie nach können drei isomere Cyansäuren bestehen, und zwar:



Eine dieser Cyansäuren, nämlich die der letzten Strukturformel, welche man Carbylcyan säure nennen könnte, ist bis jetzt unbekannt. Wahrscheinlich wird es möglich sein, sie als Ester zu bereiten, indem man von einem Alkoxylamin ausgeht, nach den Methoden zur Bereitung der Carbylamine. Die sogenannte Isocyan säure ist, wie man weiss, hinlänglich bekannt (dieselbe ist als $\text{O} = \text{C} = \text{N} \text{ --- } \text{H}$ zu betrachten); dagegen hat man sich wenig mit Normalcyansäure und ihren Derivaten beschäftigt; doch besitzt die Wissenschaft die schönen Untersuchungen von Cloëz¹⁾ und A. W. Hofmann²⁾.

Aus mehreren Ursachen ist es interessant zu wissen, ob Normalcyansäure in Form ihrer Ester bestehen kann. Anfangs versuchte ich

¹⁾ Compt. rend. 44, 482; Dict. Würtz: *ac. cyanique* pag. 1073.

²⁾ Diese Berichte III, 271.