

Wie man sieht ist der Werth von  $x$  nicht immer  $= \frac{q}{2}$ . Bei den normalen Alkoholen  $C_p H_{2p+2} O$  ist  $x$  immer  $= \frac{q}{2} + 3$ , während bei den isomeren Aethern  $x = \frac{q}{2}$  ist.

Eine interessante Eigenschaft von  $x$  ist die, dass bei vielen Körpern  $C_p H_q O_r$  ein (oder mehrere) Atom H für Atomgruppen  $C_2 H_5 O$  oder  $CH_3$ ,  $C_2 H_5$ ,  $C_3 H_7$  u. s. w. umgetauscht werden kann (Substitution), ohne dass der Werth von  $x$  sich ändert.

Vielleicht sind halbe Einheiten auch bei der Constante  $m$  aufzufinden.

Scheveningen (Holland), im Februar 1886.

#### 110. J. A. Groshans: Ueber die Anwendung des Gesetzes (der Densitätszahlen) auf einen Fall in der Thermochemie.

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bezeichnet man mit  $vbw$  die Verbrennungswärme einer Verbindung  $C_p H_q$  (berechnet pro Molekül), ferner mit  $a$  das Molekulargewicht und mit  $n$  ( $= p + q$ ) die Zahl der Atome C und H, so findet man für die Paraffine die Formel

$$vbw = 33333 \frac{a}{n} \cdot \frac{q}{2},$$

wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

	C	H	beobachtete vbw	$vbw \times \frac{n}{a}$	Quotient $\frac{q}{2}$
Wasserstoff . . . .	—	2	66 666	333	1 = 1
Methan . . . . .	1	4	211 930	662	1.99 2
Aethan . . . . .	2	6	370 440	987	2.96 3
Propan . . . . .	3	8	529 210	1323	3.97 4
3 Methylmethan . .	4	10	687 190	1659	4.98 5
4 Methylmethan . .	5	12	847 110	2057	6.17 6
Diisopropyl . . . .	6	14	999 200	2379	7.04 7

Diese Tabelle gibt die von Thomsen beobachtete Verbrennungswärme von sechs Paraffinen; die Werthe sind seinem bekannten Werke

Bd. IV S. 242 entnommen; der Wasserstoff ist als der erste Körper der Reihe vom Verfasser hinzugefügt; die von Thomsen gefundenen Zahlen sind vervielfältigt mit dem Bruch  $\frac{n}{a}$  und die Producte  $vbw \times \frac{n}{a}$  durch 33333 getheilt. Producte und Quotienten sind abgekürzt wiedergegeben.

Die Zahl 33333 für die Verbrennungswärme des Wasserstoffs (für die Gewichtseinheit) ist etwas kleiner als der beobachtete Werth; dieselbe ist hier nur aus einer gewissen Bequemlichkeit = 33333 gesetzt.

Die oben gefundene Formel ist auch auf andere Körper als die Paraffine anwendbar; ihre allgemeine Form ist

$$vbw = 33333 \text{ (resp. 34000)} \frac{a}{n} x.$$

Die Bedeutung von x ist zur Zeit nicht bekannt; in der vorhergehenden Abhandlung sind zwei analoge Formeln erwähnt, und zwar

$$\text{für Siedepunkte } Tsd = 27.8 \frac{a}{n} \sqrt{x},$$

$$\text{für Molekularvolumme } Vs = 4.37 \frac{a}{n} x.$$

Bisweilen ist für denselben Körper der Werth von x in verschiedenen Formeln gleich gross.

Zum Beispiel für Dipropargyl,  $C_6H_6$ , ist  $x(vbw) = x(sd) = 4$ , und für Tetramethylmethan,  $(CH_3)_4C$ , ist  $x(vbw) = x(sd) = 6$ .

Für Olefine ist  $x = \frac{q}{2}$ , wie bei den Paraffinen. In der folgenden Tabelle ist die beobachtete Verbrennungswärme (pro Molekül) hingeweggelassen, um Raum zu sparen;  $vbw \times \frac{n}{a}$  ist für Aethylen = 2 gesetzt. Die letzte Spalte enthält die Constante 33333 (34000), wie diese aus den Beobachtungen von Thomsen folgt, wenn für  $x = \frac{q}{2}$  ganze Zahlen genommen werden.

### Olefine.

	C	H	vbw $\times \frac{n}{a}$	x
Aethylen . . . . .	2	4	71 441	2 = 2 $\times$ 35 700
Propylen . . . . .	3	6	105 380	2.96 = 3 $\times$ 35 200
Isobutylen . . . . .	4	8	139 410	3.90 = 4 $\times$ 34 900
Trimethyläthylen . . .	5	10	173 060	4.84 = 5 $\times$ 34 600

Für einfache und gemischte Aether,  $C_p H_{2p+2} O$  ist (wie der Verfasser a. a. O. nachgewiesen hat)  $x s d = \frac{q}{2}$  (resp.  $= p + 1$ ); für die isomeren Alkohole dagegen  $x s d = \frac{q}{2} + 3$ .

Was die Verbrennungswärme betrifft, so wäre (im Voraus) für keine dieser Reihen  $x = \frac{q}{2}$  zu erwarten und zwar wegen der Anwesenheit von O in den Formeln.

Aus den folgenden Tabellen ist ersichtlich, dass für beide  $x$  denselben Werth hat, nämlich  $= \frac{q}{2} - 1$ .

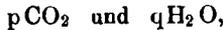
### Einfache und gemischte Aether.

	C	H	O	$v b w \times \frac{n}{a}$	x
Dimethyläther . . .	2	6	1	68 350	2 = 2 × 34 180
Methyläthyläther . . .	3	8	1	101 170	2.96 = 3 × 33 720
Diäthyläther . . .	4	10	1	133 700	3.91 = 4 × 33 430

### Alkohole.

	C	H	O	$v b w \times \frac{n}{a}$	x
Methylalkohol . . .	1	4	1	34 170	1 = 1 = 34 170
Aethylalkohol . . .	2	6	1	66 630	1.95 = 2 × 33 310
Propylalkohol . . .	3	8	1	99 730	2.91 = 3 × 33 240
Isobutylalkohol . . .	4	10	1	133 470	3.91 = 4 × 33 370
Isoamylalkohol . . .	5	12	1	167 740	4.91 = 5 × 33 550

Herr Thomsen giebt für Paraffine, Olefine und andere Körper  $C_p H_q$  eine Berechnung der Bildungswärme der Producte, wenn nämlich gebildet würden (für einen gewissen Körper  $C_p H_q$ )



wobei  $CO_2 = 96\,960$  Cal, und  $H_2 O = 68\,360$  Cal. gesetzt werden.

Diese Werthe können (für die Paraffine) berechnet werden nach der Formel

$$B w \text{ pro} = 35\,220 \frac{a}{n} \cdot \frac{q}{2}.$$

Verfasser hat es vorgezogen, aus den durch Thomsen berechneten Bildungswärmen für die sechs Paraffine (siehe oben) den Werth

der Constante 35 220 zu berechnen; die folgende Tafel zeigt die Genauigkeit der Formel.

**Paraffine.**

C	H	Bildungsproducte nach Thomsen	Berechnete Constante
1	4	233 680	36 512
2	6	399 000	35 465
3	8	564 320	35 270
4	10	729 640	35 224
5	12	894 960	35 218
6	14	1 060 280	35 225

Die von Thomsen gefundenen Verbrennungswärmen sind meistens ein wenig kleiner als die berechnete Bildungswärme der Producte; Thomsen weist nach, dass die gefundenen Verbrennungswärmen, für Körper, die um  $\text{CH}_2$  verschieden sind, einen (nach ihm) constanten Unterschied haben, etwa = 160 000 Cal.; die berechneten Bildungswärmen der Producte haben den nämlichen Unterschied, nur etwas grösser, und zwar:

$$\text{CO}_2 = 96\,960$$

$$\text{H}_2\text{O} = 68\,360$$

---


$$165\,320.$$

Scheveningen, im Februar 1886.

**III. J. Baum: Oxydationsproducte des Coniins.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Ern. C. Schotten.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Schotten<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass das Coniin in Form seines Benzoyl-derivates bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat zu einer Säure von der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  oxydirt wird, die den Namen Benzoylhomconiinsäure erhielt. Durch zahlreiche Versuche zur Erzielung einer möglichst grossen Ausbeute wurde constatirt, dass die Verhältnisse dann am günstigsten liegen, wenn auf 10 g Benzoylconiin, in einem Liter Wasser suspendirt, 32 — 35 g Kaliumpermanganat, in

<sup>1)</sup> Schotten und Baum, diese Berichte XVII, 2548.