

# MEDDELANDEN

FRÅN

## FINSKA KEMISTSAMFUNDET

XII

(SÄRTRYCK UR TIDSKRIFTEN TEKNIKERN)



HELSINGFORS, 1904.

## INNEHÅLL.

	Sid.
<i>Ossian Aschan</i> : Återblick på kemins utveckling under år 1902 . . . . .	1
Finska kemistsamfundets möte den 13 februari 1903 . . . . .	9
<i>E. W. Lindewald</i> : I. F. Hoffmans vattenbestämningsapparat . . . . .	10
Finska kemistsamfundets möte den 13 mars 1903 . . . . .	12
Finska kemistsamfundets möte den 17 april 1903 . . . . .	14
<i>Edv. Hjelt</i> : Fermentativ fettspjälkning . . . . .	14
<i>D. Nyblin</i> : Katatypi . . . . .	17
<i>E. Qvist</i> : Summarisk redogörelse för tillverkningen af och handeln med brännvin i Finland under år 1902 . . . . .	21
<i>E. Qvist</i> : Redogörelse för denatureringen af sprit i Finland under år 1902 . . . . .	29
<i>Daniel Lagerlöf</i> : Termokemiska studier . . . . .	35

# MEDDELANDEN

FRÅN

# FINSKA KEMISTSAMFUNDET

XII

(SÄRTRYCK UR TIDSKRIFTEN TEKNIKERN)



HELSINGFORS,  
TIDNINGS- & TRYCKERI-AKTIEBOLAGETS TRYCKERI,  
1904.

## Återblick på kemins utveckling under år 1902.

Meddelande vid Finska kemistsamfundets möte den 13 februari 1903,  
af *Ossian Aschan*.

De nya impulser, den *oorganiska kemin* under de senaste åren fått emottaga genom *Moissan*, *Werner's* och *van't Hoff's* arbeten, hafva tillfört detta under en längre tid sterila och i jämförelse med den organiska och och allmänna kemin föga bearbetade område nytt intresse. För det första har arbetet vid de höga temperaturgraderna inom den elektriska ugnen, hvars hemligheter *Moissan* på ett så genialiskt sätt avslöjat, tillfört oss en mängd nya erfarenheter om affinitets-, valens- och stabilitetsförhållandena, hvilka vi hittills betraktat från de ensidiga synpunkter, våra vanliga temperaturförhållanden erbjuda. Vidare hafva de af *Werner* utvecklade åsikterna om de komplexa salterna utöfvat ett mäktigt inflytande på den teoretiska åskådningen inom oorganiska kemin. Icke nog med att valens teorin i dess äldre, af oss ännu allmänt antagna affattning framträd i en ny belysning, som förr eller senare skall leda till dess fall och ersättande med en mindre osäker och mera omfattande lära om atomernas bindningsmöjligheter, ha också teorierna om den elektrolytiska och hydrolytiska dissociationen och det rymdkemiska åskådningsättet tillämpats vid studiet af de komplexa föreningarna. Deras egendomliga kemiska förhållande eger, utom det teoretiska, också ett praktiskt intresse, främst i analysen, enär metallen och syreresterna i dessa föreningar icke visa de normala analytiska reaktionerna. *van't Hoff's* och hans elevs undersökningar öfver de prämarina salternas bildningsmöjligheter hafva likaledes i väsentlig mån varit egnade att väcka insikten om huru mycket inom detta område ännu kan göras, blott man går till arbetet med de riktiga förutsättningarna.

Bland viktigare arbeten under det förflutna året kunna nämnas följande. *Schenck* har genom att uppmäta reaktionshastigheten vid den i fosforbromid upplösta hvita fosfors öfvergång i röd fosfor visat, att denna reaktion är bimoleculär, och att således två molekyler af den hvita modifikation är verksamma för uppbyggande af den röda fosfors molekyler. Fosfors allotropi beror således på polymeri, icke på polymorfi. *Moissan* och *Dilthey's* undersökningar öfver kalciumsiliacid,  $\text{CaSi}_2$ , ega därigenom ett särskildt intresse, att denna förening af vatten endast ytterst långsamt sönderdelas — för en half gram åtgår härtill månadsång tid — och under utveckling af väte. Vid jämförelse med den analogt sammansatta kaliumkarbiden framträder siliciums ringa tendens att förena sig med väte särdeles tydligt.

Vidare har *Moissan* funnit att kalciumoxid, hvilken han med en ström af 300 ampère och 70 volt bringade till smältning och kokning, i flytande tillstånd icke allenast oxiderar Si, B och Ti utan ock öfverför Cr, Fe, Ni, Co och Mn i deras oxider. Vid ca 3 000° äro således de nämnda metallerna och icke-metallerna mera positiva i vanlig mening än Ca. Att väte i fast tillstånd skulle ha metallisk karaktär har för någon tid sedan uttalats af *Pictet*, men senare bestridts af *Devar*. Sistnämnda forskares åsikt bekräftades af *Moissan*. Han fann, att väte förenar sig med kalium till en hvit icke metallisk massa. Också natriumhydrid och strontiumhydrid förete en icke metallisk karaktär. Vidare har *Moissan* framställt jodpentafluorid,  $JF_5$ , såsom en vid 5° smältande och vid 97° kokande vätska, som af vatten sönderdelas i jodsyra och fluorvätesyra. Också samme forskares undersökningar öfver alkaliamiderna, i hvilka en väteatom ersättes genom metallen, förtjäna omnämnas.

Problemet att framställa diamantmodifikationen af kol löstes, som bekant, för några år sedan af *Moissan*. Han mättade smältflytande järn med kol vid den elektriska ugnens höga temperatur och bragte kolet att kristallisera under starkt tryck, genom att hastigt afkyla järnmassan. Med vida enklare hjälpmedel har *Hoyer* nu kommit till målet. En grafitdegel, inrymmande 2 liter, fylles med *Goldschmidts* termit, hvilken som känt utgör en blandning af aluminiumpulver och järnoxid, och till termiten blandades något fint pulveriserad grafit. Vid antändning med den vanliga tändsatsen af bariumklorat och magnesiumfilspån upplöstes kolet af den ur järnoxiden reducerade metallen. Efter snabb afkylning visade sig metallkulan innehålla för blotta ögat skönjbara diamanter. *v. Hasslinger* har i samma syfte efterbildat förhållandena i naturen. Han använde en smälta, som till sin procentiska sammansättning liknade diamantens gångart på en del fyndorter, men hvilken i stället för aluminiumoxid och magnesia innehöll motsvarande mängder metalliskt aluminium och magnesium. Som syreafgifvande kropp användes järnoxid, och kol tillsattes som grafit. Sedan blandningen upphettats till smältning och vid vanligt tryck fått stelna, innehöll massan vattenklara, genomskinliga diamanter med en genomskärning af 0,05 mm.

Af intresse är, att *Städel* lyckats framställa vätesuperoxid i fast, kristalliseradt tillstånd. Smältpunkten — 2°, är i jämförelse med vattnets anmärkningsvärd.

Frågan om jods och tellurs abnorma ställning i det periodiska systemet har under det förgångna året behandlats af *Ladenburg* och *Köthner*. Den förre bestämde jodens atomvikt till 126,96 (*Stas* erhöll tidigare talet 126,85). *Köthners* försök öfver tellurs atomvikt, hvilka utfördes med det i vakuum destillerade och därefter ytterligare renade elementet, gäfvö talet 127,6. I anseende härtill kan man icke betvifla, att detta element har en högre atomvikt än jod, något som icke öfverensstämmer med bådas ställning i det periodiska systemet. Detta återspeglar endast i stort taget en bestämd lag, men uppvisar tillika anomalier. *Biltz* har under året lämnat ett bidrag till kännedom af det periodiska systemet. Han bryter med grundsatsen, att hvarje plats skall besättas med endast ett element och sammanför exempelvis Mn, Fe, Co och Ni samt Ru, Rh och Pd, vidare Os, Ir och Pt äfvensom La, Ce, Pr och Nd på lämpliga ställen.

Af intresse äro vidare *Hantzsch's* kvantitativa bestämningar af de i alkalier lösliga metallhydroxidernas syrekaraktär. Dessa bestämningar grunda sig förtvålningshastigheten hos estrar. Medan  $In(OH)_2$  och  $Be(OH)_2$  äro ytterst svaga syror, visa blyhydroxid, stanno- och germanohydroxid en tydligt utpräglad sur karaktär. I sammanhang härmed fann *Rubensbauer* att lösligheten hos samtliga tunga metallers hydroxider i natron är starkt beroende af alkalits koncentration, hvarför lösningarna icke innehålla föreningar sammansatta enligt konstanta proportioner. Till samma resultat kommo *Fischer* och *Herz*, som visat, att de tunga metallernas hydroxider endast äro kolloidalt lösta i alkalit.

Vid inverkan af fettsyror i öfverskott på berylliumkarbonater erhöill *Lacombe* synnerligt märkvärdiga salter af formeln  $Be_4O(A)_6$ , där A är radikalen i den använda syran. Salterna, t. ex. acetatet och formiatet, äro flyktiga utan sönderdelning.

De radioaktiva elementen, hvilka utsända särskilda, kemiskt synnerligt verksamma strålar och kunna inducera samma egenskap hos andra ämnen, ha under året varit föremål för vidare undersökningar. Bland märkligare resultat kan först antecknas, att fru *Curie* nyligen bestämt atomvikten för synbarligen bariumfritt radium till 225, hvarigenom detta enkla ämne kommer att tillhöra urans och tors grupp bland de sällsyntare metallerna. Bestämningen af atomvikten utfördes genom titring af den starkt fluorescerande vattenfria radiumkloriden med silfverniträt. Den utfallande silfverkloriden var radioaktiv och lysande, utan att innehålla vägbara spår af radium.

*Giesel* har åter undersökt radiumbromiden och funnit att saltet småningom, under ozonisering af den omgivande luften, afgifver brom och öfvergår i motsvarande hydroxid, hvilken sedermera med bromen omsätter sig till underbromsyrligt radium. Samtidigt afgifves en gas, som är starkt aktiv; den består af fritt väte. Den rena radiumbromiden fluorescerar i blått; den utsänder *Bequerel*-strålar, hvilka inom några minuter färga smälta halogenalkalisalter, som bekant en företeelse, hvilken karaktäriserar elektronemanationer.

Den ur pechblende afskiljda vismutens radioaktiva beståndsdel har det lyckats *Marckwald* att på enkelt sätt afskilja. Han hängde i oxykloridens lösning en vismutstaf, på hvilken den förra afsatte sig som en svart beläggning. Ännu enklare lyckades detta medels stannoklorid, som i den saltsura lösningen utfaller fina, svartbruna flockar, till sin mängd utgörande endast 0,0001 del af den använda vismutoxykloriden, som i återstoden visar sig vara inaktiv. Den erhållna metallen synes endast genom sin radioaktivitet skilja sig från vanlig tellur.

*Werners* undersökningar öfver de komplexa salterna kunna här icke ingående behandlas, emedan de äro af mera special natur. Beröras må endast hans teoretiskt intressanta utläggningar, som afse att inränga ammoniumsalterna under metallammoniakeras typ.

Från analysens område må omnämnas att *Knoevenagel* och *Ebler* förverkligadt det länge närda önskningsmålet, att ersätta svafvelväte och svafvelammonium i den kvalitativa analysen med luktfria reagenser. De använde härtill hydroxylamin- och hydrazinsalter och visade att dessa

föreningar äro för ändamålet användbara. Dock torde deras höga pris tillsvidare ställa sig hindrande mot deras allmännare införande.

Redan af ofvanstående korta antydningar kunna vi finna, att den oorganiska kemien under det gångna året haft att uppvisa synnerligt viktiga resultat, och vi kunna redan här tillägga, viktigare än de andra områdena inom kemien.

Den organiska kemien har som förut flitigt blifvit bearbetad. Strömningarna på detta område ha fortfarande mest gått i samma fåra som förut, och egentligen kan man anteckna få nya uppslag af större och allmännare bärvidd. Ett stort antal nya föreningar har liksom förut framställts och mer eller mindre noggrant undersökts — apropos antalet, så har öfverregistratören för de organiska substanserna, *M. Richter*, nyligen i sin förteckning infört den etthundratusende, utgörande detta faktum, tydligare än andra, ett bevis på kolföreningarnas oändligt skiftande mångfald och att syntesen fortfarande står högt i kurs, äfven där den, såsom tyvärr oftast ännu är fallet, endast dokumenterar sig som ett mer eller mindre ändamålslost skapande. Dock vore det utan tvifvel oegentligt, att skära alla arbeten af detta slag öfver en kam. Icke sällan påträffar man bland dem också mängden äkta perla, som får sin glans af experimentatorns originella ideer eller de använda hjälpmedlens skickliga användande. Vi måste likväl här afse från allt detaljeradt ingående härpå, och framhålla endast den stora användning *Grignards* syntes medels magnesium vunnit.

Bland synteser af allmännare och mera vidtgående betydelse må till först omnämnas *Willstätters* framställning af atropaalkaloiderna. Det hade tidigare lyckats honom att ur elementen uppbygga tropidin, den mot alkoholen tropin, som uppträder vid atropins och vissa andra atropinbasers hydrolytiska spjälkning, svarande etylenföreningen. Numera har han genom inverkan af bromvätesyra därur kommit till atropin, och därmed är atropins, atropamins, hyoscyamins, belladonins och tropacocains synteser genomförda.

*Emil Fischers* omfattande och förtjänstfulla arbeten öfver de vid ägghvite ämnenas och därmed besläktade naturprodukters spjälkning uppträdande amidosyrornas isolering och konstitutionsbestämning ha gått hand i hand med dessa substansers syntetiska framställning. Bland viktigare sådana synteser kunna nämnas det aktiva leucinets, pyrrolidinmono- och dicarbonsyrans, det ur sidenlim erhållna serinets, det inaktiva lysinets ( $\alpha$ -diaminocaprionsyrans), en af ägghviteämnenas viktigaste produkter, vidare Glubasamins, hvilket uppkommer ur kitinet från hummerskalen genom hydrolys och som numera genom syntesen konstaterats utgöra  $\alpha$ -amidoglykos.

Till gränsgebitet mellan organisk kemi och den fysiologiska kemien höra också *Chodals* och *Bachs* arbeten öfver peroxidernas roll i den levande cellen.

En bland den senare tidens mest uppseendeväckande nppäckter inom organiska kemien är *Gombergs* om den envärda radikalen trifenylnetyls existens i fritt tillstånd. Denna upptäckt har under året af honom vidare

blifvit befästad. Härigenom är med säkerhet fastställt, att kolatomen också kan uppträda trevärd, och på samma gång ett af de säkraste stöden för den i organiska kemien herskande strukturteorin kullhäfdt. Jag har just i dessa dagar under föreläsningarna i organisk kemi varit i tillfälle att beakta de svårigheter, denna upptäckt förorsakar. Ty vi kunna ännu icke undvara strukturteorin, helst man tillika ej heller kan anse att den spelat ut sin roll, sålänge den fortfarande bringar oss rika frukter. Men att för didaktiska ändamål operera med strukturformler, sedan man påvisat, att kolatomen också i komplicerade organiska föreningar uppträder två- och trevärd jämsides med den normala valensen fyra, leder till att många förut klara bevis blifva haltande. Intressanta äro de af *Walden* utförda bestämningarna öfver ledningsförmågan hos trifenylnkarbinol och dess klorid äfvensom alkylkloriderna i flytande svafveldioxid. Trifenylnkarbinol visar sig vara en bas-elektrolyt, hvars styrka ligger mellan de tertiära aminbasernas och dimetylpyrons. Däremot äro de alifatiska alkalkoholerna icke baser, emedan deras halogenföreningar icke befunnits vara elektrolyter. Egendomligt nog och stridande mot hittills herskande begrepp utöfva således fenylresterna en positiverande, metylresterna en negativtverande inverkan.

Ett annat organogent element, hvars konstanta valens ansetts vara en af hörnstenarna för strukturteorin, nämligen syret, har också lämnat oss i sticket. Numera återstår endast, att också vätet påvisas ega en högre valens än 1, för att riktigt ställa våra begrepp härutinnan på hufvudet; och hvarför skulle detta egentligen vara omöjligt. Men för att återvända till syret så hafva tidigare arbeten *Walker*, *Kehrmann*, *v. Baeyer* och *Villiger* arbeten otvetydigt visat, att detta element uppträder fyrvärdt, ja *Walden* har t. o. m. sökt leda i bevis att det dessutom, i likhet med sin närmaste frände svaflet, skulle uppträda sexvärdt. Det förflutna årets undersökningar af *Baeyer*, *Williger*, *Kehrmann*, *Sackur*, *Coehn* och *Walden* hafva endast bekräftat de tidigare resultaten.

Af allmännare intresse äro *Heinrichs* och *Vorländer*s uttalanden öfver radikalernas och särskildt de negativa radikalernas natur. De påvisa att det är dubbelbindningarna som åstadkomma negativitet hos närbelägna väteatomer. *Vorländer* drager i härnad mot användningen af detta begrepp negativitet, en kvarleva från *Berzelii* dagar, och vill ersätta det med det mera lämpliga reaktivitet, något som man gärna kan skriva under.

De af *Hantzsch* upptäckta pseudosyrorna, till hvilka t. ex. höra violusyra och de alifatiska nitroföreningarna med nitrogruppen vid en primär eller sekundär kolatom, uppkomma som känt ur de neutrala primära föreningarna genom baser, under tautomerisering, men öfvergå åter vid saltens behandling med syror mer eller mindre lätt i den ursprungliga formen. Samma forskare har nu närmare karakteriserat dem på grund af det abnorma förhållandet mellan affinitetskonstanterna och salternas hydrolyserbarhet.

Bland undersökningar öfver mera komplicerade i naturen förekommande föreningar må omnämnas *v. Kostaneckis* och *Tambors* öfver brasilin, färgämnet i bresilja, hvars komplicerade inre sammansättning numera synes vara fastställd, och därmed också det nära besläktade hämatoxylinets, som förekommer i blåholts-extraktet. Vidare kunna vi anteckna

*Pschorrs* och *Vongerichtens* viktiga forskningar öfver apomorfin och tebaol, hvilka fenantrenderivat synbarligen äro tillgängliga för syntes. Genom dessa arbeten har frågan om morfins och tebains konstitution bragts vida närmare sin lösning än förut.

De af *Holde* och andra isolerade blandade glyceriderna, hvilka innehålla flere fettsyre-radikaler bundna af samma glycerinrest, synas vara rätt allmänna i de naturliga fetten, såsom den förstnämndes undersökningar visa. I sammanhang härmed kan nämnas *Counsteins* och *Hoyers* upptäckt, att ett i ricinusfröna ingående ferment i närvara af syror förmår spjälka de naturliga fetten i sina komponenter redan vid lägre temperatur. Om denna i fett-tekniskt hänseende viktiga upptäckt blifva vi, efter hvad jag erfarit, längre fram i tillfälle att erfara närmare detaljer.

Stereokemin har likaledes flitigt bearbetats under året, och bl. a. flere föreningar blifvit spjälkta i sina aktiva komponenter, hvarförutom en mängd geometriskt isomera former framställts. Af det rika materialet från detta område vill jag på grund af tidens knapphet endast omnämna *Popes* undersökningar af den optiska isomerin hos föreningar, innehållande en med fyra olika grupper bunden, fyrvärd selenatom. Den optiska aktiviteten är således endast en funktion af molekylens asymmetri, hvaremot den materiella naturen hos den sammanbindande atomen är utan betydelse.

Vända vi oss slutligen till den allmänna kemien, så höra flere af de ofvan relaterade resultaten till detta område. Dess lärosatser finna alltmör användning inom den använda kemien, tack vare *van't Hoff's* och *Ostwald's* föreläsare- och författareverksamhet. Dess i praktiskt hänseende viktigaste teori, den om den elektrolytiska dissociationen, behärskar fortfarande det allmänna åskådningssättet, ehuru den ingalunda kan anses representera vetenskapens sista ord om materiens tillstånd i löst form. Sålänge den icke tager hänsyn till de i koncentrerade vattenlösningar härskande abnormala förhållandena, hvilka den icke förmår förklara, skall den alltid finna sina vedersakare.

Bland resultat af allmännare intresse, hvilka i det föregående icke blifvit omnämnda, anteckna vi att ledningsförmågan synes vara ett godt hjälpmedel vid undersökningen af fasta lösningar. *Benedicks* har funnit, att en atom af hvarje främmande element, som hålles i fast lösning af 100 atomer järn, utöfvar samma inverkan på motståndets tillväxt. Är det främmande elementet ej löst utan afskildt som karbid, såsom t. ex. i vissa kolrikare järnsorter, förmärkes ingen inverkan. Genom att bestämma ledningsförmågan kan man således utröna, i hvilken form järnets främmande beståndsdelar förefinnas.

Elementens atomvolymer äro icke konstanta, uttalar *Th. W. Richards*, utan en funktion af tryck och temperatur äfvensom sannolikt af deras elektriska spänning. Den kontraktion elementaratomerna undergå vid kemiska reaktioner ställes af honom i sammanhang med deras frändskap till andra element.

*Sidney Youngs* undersökningar öfver ångtrycket och kokpunkterna hos vätskeblandningar ha ledt till anmärkningsvärda resultat. För nära besläktade föreningar, såsom klor- och brombenzol gäller, att förhållandet mellan ångtrycket och blandningarnas molekylära tillstånd utgör en rätt linje. Vidare har han undersökt egenskaperna hos de lägre molekylära alkoholernas blandningar med vatten, hvaraf framgår, att vid tilltagande molekylärvikt alkoholernas frändskap till vattnet aftager, likväl beroende af såväl konstitutionen som sammansättningen hos alkoholerna. De lägre kokande blandningar, hvilka ega konstant kokpunkt, äro emellertid i intet fall hydrater af alkoholerna. Också med benzol bilda alkoholerna blandningar hvilka koka konstant vid lägre temperatur än de sistnämnda, och ännu mera förvånande är, att ternära blandningar af alkohol, vatten och benzol kunna ega konstant kokpunkt. Han grundar bl. a. härpå en teknisk metod för framställning af absolut alkohol ur stark sprit. Den beror därpå, att vid destillation af en blandning af de tre komponenterna, denna allt efter koncentration delar sig i följande fraktioner: 1) en vid 64,85° kokande ternär blandning af alkohol, vatten och benzol; 2) i en af de tre möjliga binära blandningarna alkohol-benzol (kp. 68,25°), benzol-vatten (kp. 69,25°) eller alkohol-vatten (kp. 78,15°), och för det tredje endera af de tre rena substanserna. Destilleras t. ex. en 93 % alkohol med benzol, så öfvergår till först den ternära blandningen, som innehåller allt vatten, sedan den binära af benzol och alkohol, och till sist vattenfri alkohol.

*Elster* och *Geitel* återföra gasernas ledningsförmåga till förekomsten af joner eller elektroner i desamma. Det har lyckats dessa forskare att afskilja sådana elektroner ur luften genom att upptaga dem på en negativt laddad tråd med hög spänning. Efter en längre exposition kunde en radioaktiv substans afskiljas från tråden, hvilken substans gör luft ledande och inverkar på fotografiska plattor.

Förändringarna i jonernas rörelsehastighet med temperaturen behandlas af *Kohlrausch* på grund af ett omfattande observationsmaterial, som tillåter honom att härleda en empirisk formel. Medels denna kan man ur en jons rörelsehastighet vid en viss temperatur beräkna hastigheten vid alla temperaturer, medels en konstant, som är lika för alla joner.

Vattnets stora dissociationsförmåga har tidigare af *Nernst* och *Thomson* ställts i samband med dess höga dielektricitetskonstant. Såväl *Schlundt* som *Walden* hafva nu undersökt en mängd joniserande lösningsmedel och funnit, att något lagbundet sammanhang mellan jonisationsförmågan och dielektricitetskonstanten icke förefinnes. Cyanvätet t. ex. joniserar lätt och har hög dielektricitetskonstant, men äfven t. ex. flytande svafveldioxid, hos hvilken den sistnämnda är låg, verkar starkt dissociérande.

De åsikter, *Spiegel* utvecklar öfver jonernas föreningar med ammoniak och vatten, påkalla intresse. Han antager icke, såsom *Nernst*, att atomer och atomgrupper kunna förena sig med endast ett slag af elektroner eller joner, utan samtidigt både med positiva och negativa elektroner. Betecknas dessa med + och —, så äro föreningarna, t. ex. vatten + H<sub>2</sub>O —, och ammoniak + NH<sub>3</sub> — elektriskt neutrala, de besitta neutralaffiniteter, hvilka först träda i verksamhet, när t. ex. i ammoniak en negativ laddning neutraliseras af en tillträdande vätejons positiva, hvarvid en positiv

ammoniumjon + NH<sub>3</sub> — H + bildas. Häraf förklaras t. ex. hvarför det femvärda kvävet endast ger föreningar af salmiaktypen, men icke af typen NH<sub>5</sub>.

För påvisande af oxydationsfermenten i organismerna, de s. k. oxydaserna, ha *Kastle* och *Shedd* i fenolftalin funnit ett bekvämt reagens, som endast långsamt i alkalisk lösning påverkas af luftens syre, men med oxydaserna genast öfvergår i fenolftalein.

Flera viktiga undersökningar öfver de katalytiska fenomenen måste tyvärr här förbigås. Omnämns må endast den betydelse en sådan process, den *Knietsch'ska* kontaktförfarandet, nu redan utöfvar och framdeles kommer att utöfva på den kemiska industrin, hvars viktigaste produkt, svafvelsyran, numera på ett billigt sätt tillverkas ur svafveldioxid och luftens syre med fint fördelad platina som kontaktsubstans.

## Finska kemistsamfundets möte

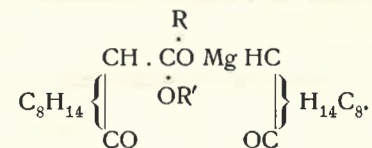
den 13 februari 1903.

Ordföranden, dr *O. Aschan*, öppnade mötet med en kort återblick på samfundets verksamhet under år 1902, hvilket år utan tvivel bör räknas till de mest lifaktiga samfundet upplefvat. Medlemsantalet har under det gångna året tillväxt i anmärkningsvärd grad, och har samfundet haft glädjen bland de nyinvalda räkna flera af landets äldre kemister; mötena hafva utan undantag varit väl besökta och utmärkt sig genom rikhaltiga, omväxlande program.

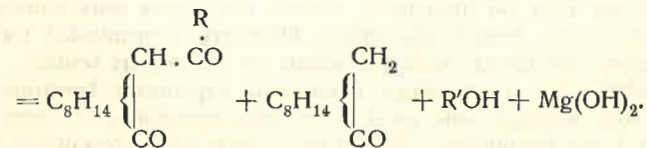
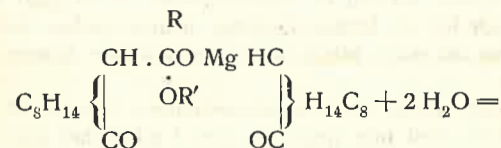
I ett sakrikt andragande kastade ordföranden därpå en blick tillbaka på kemins utveckling under år 1902, skänkande mera bemärkta vinningar såväl inom den allmänna som inom den oorganiska och organiska kemien ett omnämmande. Föredraget kommer att ingå i samfundets publikation.

Sedan protokollet från föregående möte uppläst och godkänt, invaldes till medlemmar i samfundet hofrättsauskultanten *A. Gylling*, mag. *A. Zilliacus*, provisor *M. Nyman* och ingenjör *R. v. Schoultz*.

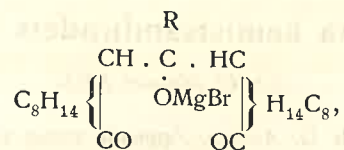
Fröken *Signe M. Malmgren* föredrog en af henne utarbetad allmängiltig metod för framställning acylderivat af kamfer. — Utsättes  $\alpha$ -monobromkamfer i torr eterlösning för inverkan af magnesiumpulver, bildas magnesiumbromkamfer och magnesiumkamfer. Försiggår reaktionen i närvaro af en syrester dominerar den senare produkten, hvilken med estern (R. COO R') ger en förening af sammansättningen



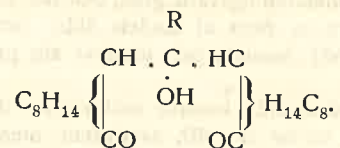
Denna kropp sönderfaller vid behandling med ansyradt isvatten enligt likheten



Ur magnesiumbromkamfer och syrester bildas åter föreningen



som med ansyradt isvatten åter ger upphof åt alkyldikamforylkarbinol:



Denna alkohol afspjälker emellertid lätt vatten, hvarför bland reaktionsprodukterna jämte densamma alltid påträffas motsvarande eter.

Utbytet af acylkamfer utgör 37 %. — Fortsatta undersökningar skola visa, huruvida man här har att göra med verkliga  $\beta$ -diketoner eller med homologer till oxymetylenkamfer.

Ingenjör *F. Stolle* gaf del af sina fortsatta arbeten öfver karamellanets spjälkningsprodukter samt beskref ett antal försök, hvilka synas bevisa ljusets inflytande på sockerlösningars kristallisationshastighet. Meddelandena komma att ingå i samfundets publikation.

Mag. *G. Hartwall* omnämnde några af honom framställda sura och och neutrala borneolestrar af omättade, tvåbasiska syror.

## I. F. Hoffmans vattenbestämningsapparat.

Den viktigaste faktorn för framställandet af ett godt öl är maltets beskaffenhet, och för att kunna bedöma denna, redan delvis förädlade råvara, erfordras att man bland andra egenskaper känner dess halt af extraktivämnen.

Som bekant måste extraktundersökningen föregås af en vattenbestämning, hvilken, med den ringa tid som i allmänhet står den tekniska ledaren till buds, tager mycket för lång tid i anspråk (c:a 5—6 timmar), erfordrar stor vana vid utförandet, kräver den kända stora attiraljen af instrument, såsom kemisk våg, urglas, klämmare, serpentinskål, torkskåp och exicator, och lämnar ändå vid minsta fel ett osäkert resultat.

Hoffman har, efter många misslyckade experiment, konstruerat en apparat, som möjliggör utförandet af en vattenbestämning i kornmalt och för öfrigt i alla förefintliga sädesslag på c:a 40 minuter. Resultaten tyckas

äfvén, med mycket små afvikelser, öfverensstämma med analysresultaten på vanlig väg och för den praktiska bryggeridriften fullkomligt tillfredsställande.

Förfarandet består däri, att undersökningsmaterialet införes i en destillationspanna, som öfverdestillerar vattnet, hvilket uppfångas i ett graderadt mättrör af glas.

För att förhindra vidbränning af undersökningsmaterialet å pannans väggar, valdes såsom arbetsvätska vanlig smörolja, hvilken verksamt reglerar värmeöfverföringen, besitter egenskapen att icke blanda sig med vatten eller däri nämnvärdt lösa sig, har en högre kokpunkt än detta och är billig.

Vattengasens transport från destillations- till kondensationsapparaten underlättas genom en tillsats af bestämda mängder terpentinolja och toluol, hvilka hafva en lägre kokpunkt än vattnet.

Den nya undersökningsmetoden eger flera fördelar framför den brukliga. Främst behöfver maltet icke krossas, så att de härvid uppstående felen bortfalla, någon omräkning ifrågakommer icke, emedan 100 gr ämne på en gång undersökes och procenthalten direkt afläses, vägningsfelen reduceras till ett minimum, luftens oxiderande inverkan bortfaller och materialets halt af oljor och fett utdrifves icke med vattnet, hvilket däremot vid behandlingen i torkskåp förekommer och ökar vattenhalten.

Undersökningsmetoden har visat sig användbar för alla sädesslag, potatis, jäst, humla, stärkelse, mjöl, socker och dess lösningar, dextrin och dess lösningar, mjölk och många andra kroppar.

Analysen utföres på följande sätt: 200 ccm god smörjolja och 10 ccm terpentintoluolblandning (1:1) hällas i destillationskärlet. 100 gr malt afväges och intömmes. Alltsammans skakas kraftigt, så att maltet blandar sig väl med vätskan, kylröret påskruivas och fylles med vatten och en asbestplatta placeras emellan kylare och panna.

50 ccm terpentintoluolblandning fylles i tratten och termometern insättes. Nu upphettar man innehållet med kraftig låga på c:a 8 min. till 160° C., hvilken temperatur bibehålles 15 minuter. Härpå påsläppes terpentintoluollösningen från tratten hastigt och innehållet upphettas till 175° C.

Brännaren borttages så fort denna temperatur uppnåtts och innehållet får afsvalna till 160° C., då vattenhalten omedelbart kan afläsas å det graderade röret.

Slutligen är för ljust malt ett korrektur, för det i oljan lösta vattnet, att bifoga, utgörande, vid noggrant iakttagande af koktid och temperaturer, 0,2 ccm, hvilka adderas till de funna talen.

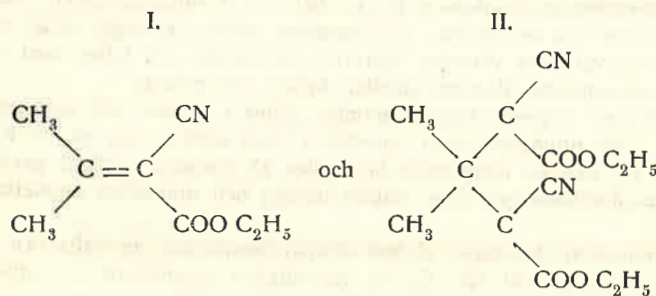
*E. W. Lindewald.*

## Finska kemistsamfundets möte

den 13 mars 1903.

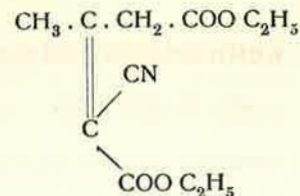
Programmet öppnades med en af ingenjör *B. Rosenius* utförd föreläsning af *svetsning medels thermit*. Thermiten utgöres som bekant af en blandning aluminiumpulver och en metalloxid — den vanliga thermiten innehåller järnoxid — som antändes med tillhjälp af en tändsats, bestående af bariumsuperoxid och aluminium. En gång antänd, förbrinner massan utan yttre värmetillförsel, hvarvid aluminiummetallen öfvergår i oxid och därvid beröfvar järnoxiden dess syre. Vid reaktionen utvecklas en temperatur af ca 3000° C., som vid försöket användes till upphettning och sammansvetsning af tvenne järnrör af omkring 5 cm diameter och 4 mm godstjocklek. Demonstrationen, hvilken åtföljdes af orienterande upplysningar om denna aluminothermiska metods användbarhet m. m., omfattades af de närvarande med odeladt intresse.

Dr *G. Komppa* delgaf resultaten af sina fortsatta undersökningar öfver *ketonkondensationer*, tidigare behandlade i ett föredrag vid samfundets novembermöte år 1900. — Den då beskrifna, mellan aceton och cyanättiksyreetyler i närvaro af dietylamin eller piperidin genomförda reaktionen, hvilken fört till föreningarna

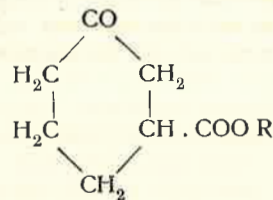


har numera blifvit utsträckt till en mängd andra ketoner i och för utvärderande af reaktionens allmänna användbarhet. — Härvid visade det sig att äfven andra *alifatiska* ketoner under förut iakttagna försöksbetingelser låta kondensera sig till estrar af analog sammansättning med de under I och II anförda. Utbytet är dock väsentligt sämre än aceton gifvit. — Hvad *aromatiska* ketoner beträffar, undergå dessa icke en analog kondensation, hvaremot de *cykliska* ketonerna mycket lätt kondensera sig med en med cyanättiketer. De ur dessa framställda cyansyreestrarna har man t. v. ej lyckats förtvåla eller öfverföra i motsvarande enbasiska syror.

Analogt med ketoner reagera *ketonsyreestrar*. Den ur acetättiketer och cyanättiketer framställda föreningen



ger efter förtvålning och afspjälkning af koldioxid  $\beta$ -metylglutakonsyra:  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Såsom af formeln framgår, bör denna syra existera i två geometriskt isomera modifikationer, och har det i själfva verket lyckats föredragaren att genom fraktionerad kristallisation af reaktionsprodukten från hvarandra isolera de två isomererna. Utom acetättiketer har lävulinsyreester och den cykliska estern



kommit till användning och visat sig lätt kondenserbara.

Af denna undersökning framgår således, att den af föredragaren upptäckta kondensationsreaktionen mellan cyanättiketer och ketoner eger allmän karaktär.

Direktör *E. W. Lindewald* beskref *I. F. Hoffmans metod* för vattenbestämning samt utförde vid mötet med användning af den Hoffman'ska apparaten en bestämning af vatten i kornmalt. Meddelandet kommer att ingå i samfundets publikation.

Mag. *M. H. Palomaa* beskref en af honom utarbetad metod för bestämning af vätskors spec. vikt med användning af magnetism samt framvisade en för ändamålet konstruerad apparat. En af huvudbeständsdelarna i denna apparat utgöres af en glassimmare, i hvilken ett stycke fin järntråd inneslutits och som bör vara så lätt, att den flyter på ytan af den vätska, hvars spec. vikt skall fastställas. Denna simmare fasthålls vid vätskebehållarens botten af en stafmagnet. Genom att aflägsna denna, hvilket sker med tillhjälp af en med mikrometeraf läsning försedd skruf, kan man noga bestämma den punkt, då simmaren lösgör sig från kärlets botten. — Hvarje försök kombineras med en jämförande bestämning med destilleradt vatten, hvarpå resultatet beräknas ur korrektionstabell och diagram. — Analoga försök med elektromagnet ställas i utsikt.

## Finska kemistsamfundets möte

den 17 april 1903.

Till medlemmar i samfundet invaldes ingenjörerna *D. Lagerlöf* och *A. Grönqvist*.

Professor *E. Hjelt* refererade den fermentativa fettspjälkningen i hufvudsak i anslutning till en uppsats af *Connstein*, *Hoyer* och *Wartenberg* i «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft» för senaste år. I diskussionen efter referatet, hvilket kommer att ingå i «Meddelandena», deltog förutom föredragaren herrarna *J. Eichinger* och *A. Rindell*.

Ingenjör *D. Lagerlöf* delgaf de hufvudsakligaste resultaten af sina termokemiska studier. Föredraget kommer att publiceras i «Meddelandena».

Dr *O. Aschan* förevisade en degel af bergkristall, levererad af *W. C. Heraeus*, *Hanau*, samt en vismutstaf med radiotelluröfverdrag.

Bestämmandet af rum och tid för majmötet öfverlämnades åt bestyrelsen.

---

## Fermentativ fettspjälkning.

Meddelande vid Finska kemistsamfundets möte den 17 april 1903  
af *Edv. Hjelt*.

De af vårt samfunds medlemmar, hvilka närmare följa med den vetenskapligt kemiska litteraturen, hafva säkert lagt märke till en afhandling i tyska kemiska sällskapets «Berichte» vid slutet af senaste år, i hvilken redogöres för undersökningar öfver fetternas hydrolytiska spjälkning på fermentativ väg. De resultat, hvilka här meddelas, äro icke blott i vetenskapligt hänseende högst intresseväckande utan innebära äfven, som det synes, ett nytt uppslag för den kemiska fettindustrin, hvarför ett meddelande härom inför samfundet synes mig vara på sin plats.

Genom tidigare undersökningar af *Green* och *Sigmund* har ådagalagts, att vid fettförande växtfröns sammanrifning med vatten sur reaktion i följd af fettsyrebildning inträder, hvarför nämnde forskare sluta till förhandenvaron af ett fettspjälkande ferment i fröna. Emellertid kunde härvid bildning af endast en mycket ringa mängd fri syra konstateras, hvarför också *Green* antager, att redan små mängder häraf hämma fermentets vidare verkan. Frågan har nu ånyo experimentellt upptagits af *W. Connstein*, *E. Hoyer* och *H. Wartenburg*, för hvilkas undersökningar jag här i korthet skall redogöra.

Omrör man pulveriserade ricinusfrön med vatten, så bildar sig omedelbart något fri fettsyra, hvars mängd dock efter 24 timmar endast föga ökas. Men låter man blandningen stå en längre tid, inträder plötsligt, språngvis, en stark stegring af den bildade syramängden. Vid en

temperatur af 15—20° inträffade detta «språng» efter fyra à fem dagar, vid högre temperatur, 35—40°, efter två à tre dagar. Följande försöks-serier åskådliggöra detta egendomliga förhållande:

	Vid 16°	Omedelbart	Efter 2	4	6	8 dagar
Proc. ricinoljsyra . . . . .	1		3	52	59	59
	Vid 35°	Omedelbart	Efter 1	2	3	4 dagar
Proc. ricinoljsyra . . . . .	3		5	58	85	95

Vid alla dessa försök hade tillsatts kloralhydrat, hvarför en inverkan af mikroorganismer var utesluten. Reaktionsmassan visade sig också under försökens gång fullkomligt steril.

Såsom ett första resultat af försöken framgick således, att en intensivare spjälkning af fett inträder först då en viss tillräcklig mängd syra är förhanden. Långt ifrån att verka hämmande på processen utgör således syrans närvaro en betingelse för dess vidare och raska fortskridande. Tillsätter man från början fri syra, t. ex. ättliksyra, svafvelsyra eller ett surt salt, så inträder omedelbart intensiv spjälkning af fett, och redan efter några timmar är den bildade fettsyremängden lika stor som vid de tidigare försöken först efter några dagar.

Genom särskilda kontrollförsök ådagalades, att hvarken ljus, värme eller fri syra här äro orsaksmoment, utan att den nämnda spjälkningen betingas af ett i ricinusfröna jänte fett förekommande ämne, hvilket har fermentativ inverkan och således måste betraktas såsom ett enzym. Sedan undersökte förff. huruvida äfven andra fetter än det i ricinusfröna förekommande kunde af detta ferment spjälkas och erhöllo härvid positiva resultat. Det visade sig vara likgiltigt antingen det tillsatta fettet var detsamma som det i fröna förekommande eller ett annat. Försöken omfattade alla i tekniskt afseende viktigare fetter, såsom olivolja, sesamolja, bomullsfröolja, linolja, rofolja, jordnötsolja, mandelolja, tran, palmolja, kokosolja, kakaosmör, talg m. fl. Alla dessa spjälktes i närvaro af ricinusfrön utan svårighet. Tillsattes icke från början fri syra, inträdde äfven här det ofvannämnda språngfenomenet, d. v. s. den plötsliga stegringen af bildad fri syra, under det att i närvaro af fri syra vid försökens början en intensiv fettspjälkning omedelbart begynte.

Det ferment, hvilket har denna egendomliga inverkan, förekommer icke blott i ricinusfröna utan äfven i andra fettförande frön, dock äro de sistnämnda, eller rättare öfverhufvud Euphorbiaceernas frön, de mest verk-samma, hvarför också författarna vid sina försök uteslutande använde dessa. Denna omständighet har teknisk betydelse såtillvida, som de utpressade ricinusfröna utföra en i stora mängder tillgänglig och ganska värdelös produkt. Det visade sig vidare, att de från skal befriade och från fett utpressade fröna voro de verkammaste, hvarjämte processen underlättades om fröna användes i fint pulveriseradt tillstånd. Genom torkning till 100° förlorade de väsentligen i kraft. Groningen utöfvade däremot hvarken en hämmande eller påskyndande verkan. Med mängden af tillsatt fermentativt verkande massa ökades äfven spjälkningens intensitet och snabbhet, dock icke aldeles proportionellt.

Ehuru fermentet sönderdelar alla fetter, så försiggår dock processen med olika lätthet och intensitet hos olika slag af dem. Förff. iakttago särskildt, att kokosolja och palmkärnolja och framför allt smör sönderdelades vida svårare än andra fetter. Antagandet låg nära till hands, att detta förhållande skulle bero på de nämnda fetternas jämförelsevis stora halt af lägre fettsyror glycerider, hvilka måhända visade en större resistens mot fermentativ spjälkning. Försök med kemiskt rena glycerider, närmast triacetin, tributyrin och triolein, visade riktigheten af detta antagande. Så t. ex. var af med svafvelsyra ansyrad triacetin efter 24 tim. endast 0,4 % och af tributyrin 9,5 % spjälkt, under det utt af triolein under samma förhållanden 50,6 % hade undergått spjälkning. Alkyl-estrarna visade samma förhållande. Under det t. ex. oljasyrans metylester energiskt angreps af fermentet, kunde detsamma icke spjälka ättiksyran, de aromatiska syrorna och mineralsyrorna estrar. De starka syrorna göra således uppenbarligen här ett större motstånd än de svaga.

Äfven andra betingelser för reaktionens gynnsamma förlopp äro nödiga, såsom närvaron af en viss mängd vatten, samt af någon syra, svafvelsyra, fosforsyra eller ättiksyra, dock icke i starkare koncentration, vidare fettets förefintlighet i god emulsion samt en viss temperatur. Reaktionsintensiteten tilltager ända till 40°. Högre temperatur, öfver 50°, verkar hämmande.

Huruvida denna fermentativa fettspjälkning spelar någon roll i växtfysiologiskt afseende, därom våga förff. tillsvidare icke uttala någon säker mening, däremot kan knappast råda något tvifvel om, att dessa företeelser kunna erhålla en vidtgående betydelse för tekniken. Fetternas spjälkning i sina komponenter, fettsyra och glycerin, kommer till användning dels vid stearinindustrin, dels vid tvålberedningen, i det man i sistnämnda fall numera försökt inslå den väg, att först spjälka fett och sedan behandla de fria fettsyror med soda eller pottaska, hvarigenom å ena sidan glycerinet kan tillgodogöras, å den andra det dyrare kaustiska natronet eller kalit undvikas. Fettspjälkningen, vare sig den företages i autoklaver eller med tillhjälp af utspädd svafvelsyra, är emellertid en ganska kostsam och besvärlig process och förer icke till rena produkter. Däremot är det nyupptäckta förfarandet billigt, i det de nästan värdelösa återstoderna af ricinolja pressningen här komma till användning och emedan det erfordrar hvarken hög temperatur, alltså obetydligt brännmaterial, samt inga särskilda kostsamma apparater, utan kan utföras i hvilka öppna kärl som helst. Af ännu större vikt än billigheten är emellertid de erhållna produkternas beskaffenhet. De afskilda fettsyror äro, såväl med hänsyn till färg, som till lukt och förtvålbarhet, de på annan väg vunna betydligt öfverlägsna. De ur de fasta fetterna genom fermentspjälkning erhållna syror äro kristalliniska och genom kallpressning kan den tekniska stearinsyran omedelbart skiljas från den tekniska oljasyran. Den förra är bländande hvit, den senare vida ljusare än de vanliga produkterna. Glycerinet erhålles omedelbart i en koncentration af 40 till 50 procent och innehåller endast obetydligt föroreningar.

Förfarandet har blifvit patenteradt i alla kulturländer, och påkallar utan tvifvel den största uppmärksamhet från fett-teknikernas sida.

## Katatypi.

Föredrag vid Finska kemistsamfundets möte den 21 maj 1903,  
af D. Nyblin.

Fotografien har ånyo riktats med en uppfinning, ett nytt uppslag, i sig innebärande de mest vidtgående möjligheter för vidare utveckling, hvilka — om de hålla hvad de lofva — kunna komma att totalt revolutionera hela det nu använda fotografiska kopieringsförfarandet och framställningsmetoderna för fotografiska tryckklischeer. Metoden är utarbetad af dr Gros efter anvisning af prof. Ostwald i Leipzig och har erhållit namnet *katatypi*.

Dr Gros har hållit ett föredrag om saken; dess innehåll är ungefär följande:

Den roll ljuset spelar i de fotografiska processerna är icke den egentliga orsaken till de fotografiska reaktionerna, utan består uti ett påskyndande af dessa reaktioner. En liknande påskyndan kan under vissa förhållanden äfven åstadkommas genom värme. Likaså kan den vid konstant temperatur frambringas genom katalyse. Här af kan man draga den slutledningen, att man i stället för ljus kan använda värme eller katalyse för att åstadkomma de s. k. fotografiska reaktionerna. För framställandet af bilder egnar sig värmets emellertid icke, emedan värmeinstrålningen och kroppars värmeledningsförmåga sätta hinder i vägen för bestämd begränsning af värmets verkningar, utan hvilken man icke kan åstadkomma sådana lokala reaktioner, som betinga framställandet af bilder. Katalyse däremot tillåter detta, emedan å ena sidan katalysatorerna låta fördela sig på villkorligt sätt, och å andra sidan emedan intensiteten af deras verkan å de ifrågakommande reaktionerna stå i direkt förhållande till deras koncentration, och alltså på samma sätt som med ljuset — deras verkan är beroende af deras fördelning och deras styrka (resp. deras mängd).

Vätesuperoxid sönderdelas särdeles lätt och sönderfaller frivilligt i vatten och syre, hvarvid det senare in statu nascendi är af synnerligt energisk verkan. På vätesuperoxiden inverka såväl metalliskt silfver som platina katalytiskt. Om man t. ex. sätter en af dessa metaller till en lösning af vätesuperoxid i vatten, så afgår syre under stark uppbrusning, hvilket senare icke är fallet om man till en sådan lösning sätter något icke-katalytiskt verkande ämne.

Fotografiplåtar bestå, som bekant, af metalliskt silfver och gelatin. Mest silfver finnes i plåten å de mörkare (tätare) ställena, minst silfver däremot i de genomslinligare delarna.

Öfvergiuter man nu en sådan s. k. silfverbild med vätesuperoxid, så sönderdelas denna hastigast och fullständigast där, hvarest det finnes mera silfver i negativet, och långsammare och ofullständigare i de klara partierna. Det uppstår således på plåten ett skikt af mera eller mindre sönderdelad vätesuperoxid, och den mindre sönderdelade vätesuperoxiden

motsvarar i sina sönderdelningsnyanser precis den positiva bild, som genom vanlig kopiering kan erhållas af negativet. Lägges nu ett papper i kontakt med negativet och pressas mot detsamma några sekunder, så överföres vätesuperoxidbildens på pappret. Denna vätesuperoxidbild är visserligen osynlig, men kan framkallas på det sätt, att man lägger pappret i någon lösning, på hvilken vätesuperoxiden verkar oxiderande, så att färgad oxid fälls på de ställen af pappret, där vätesuperoxiden finnes. Behandlas vätesuperoxidbildens t. ex. med en lösning af manganklorur eller mangansulfat och ammoniak, så uppstår en brun bild af mangandioxid, behandlas den med silfverniträt och ammoniak, så erhålles en grå bild af metalliskt silfver. Lägges pappret i en lösning af svafvelsyrligt järnoxidul-ammoniak, så bildas först svafvelsyrligt järnoxid, hvilken emellertid också är osynlig, emedan det har nästan samma färg som pappret, men behandlas denna osynliga ferrisulfatbild med en lösning af gallussyra, så framträder en violett bild.

Äfven på alla de metoder, hvilka bero på att gelatin eller gummi göres olösligt genom kromsyradt kali och ljusverkan, kan katatypin tillämpas. Om gummitryckspapper sammanpressas med en på förut nämndt sätt åstadkommen vätesuperoxidbild och därefter behandlas med en lösning af svafvelsyrligt järnoxidul-ammoniak, så olösliggöres gummiskiktet å de ställen, där vätesuperoxiden inträngt i detsamma, och bilden kan framkallas med vatten. Genom detta förfarande kan äfven framställas plåtar för ljustryck, fotolitografi, relieftryck o. s. v.

Dr Gros avslutade sitt föredrag med följande anmärkning: »Den vidtgående betydelse denna metod har i jämförelse med de hittills använda fotografiska tryckmetoderna illustreras bäst därigenom, att det gifves högst få reaktioner, på hvilka ljuset utöfvar inverkan, medan det däremot — enligt prof. Ostwalds åsikt — knappast gifves någon reaktion, som icke kan påverkas katalytiskt, och knappast något ämne, som icke på ett eller annat sätt vore i stånd att verka som katalysator».

Dessa äro de nog knapphändiga upplysningar, som hittills blifvit synliga angående den s. k. katatypin. Det oakadt vågade jag försöket att söka åstadkomma katatypier och vill här framlägga mina rön på detta område.

Vanliga bromsilfvergelatinnegativ äro mindre användbara för denna reproduktionsmetod, emedan gelatinskiktet angripes, ifall vätesuperoxidlösningen är stark. Svag lösning angriper visserligen icke gelatinet, men har å andra sidan icke förmåga att gifva kraftiga bilder. Negativet måste vara kraftigt och framför allt klart. Det får icke vara förstärkt (med kvicksilfver), ej heller härdadt med formalin, men däremot tyckes det vara en fördel, om det är svagt härdadt med kromalun. Efter första övergjutningen med vätesuperoxidlösningen \*) erhålles alltid endast ett svagt aftryck. Efter andra eller tredje övergjutningen erhålles kraftigare bilder, men redan efter 15:de å 20:de afdraget erhålles icke mera tillfredsställande resultat, ity att skiktet då redan är så impregneradt med vätesuperoxid, att silfret ej mera har förmåga att sönderdela densamma. Plåten måste då uttvättas väl i vatten och torkas innan den åter kan användas. Däri-

\*) Vätesuperoxiden bör vara kemiskt ren. Jag har använt 30 procentig (den starkaste) från Merk i Darmstadt, 1 å 2 volymprocent i eter.

genom att silfret (i gelatinnegativ) icke har förmåga att för hvarje övergjutning (resp. för hvarje afdrag) fullständigt sönderdela vätesuperoxiden, och emedan icke hela den å plåten utbredda vätesuperoxidmängden för hvarje afdrag fullständigt överföres å tryckpappret, samlas en allt större och större mängd vätesuperoxid på och i negativskiktet. Följden häraf är att hvarje aftryck utfaller olika, tills slutligen ingen bildverkan mera erhålles. Vätesuperoxidbildens lagrar sig icke endast på tryckpapprets yta, utan intränger äfven i pappersmassan, så att, ifall pappret är tunnt och gelatinskiktet (å tryckpappret) är svagt, bilden blir synlig tvärs igenom, alltså äfven på baksidan. Men icke nog med att vätesuperoxiden intränger i tryckpappret, den aflagrar sig äfven på kopieramens bakbräde, d. v. s. uti filtbeläggningen, så att man kan få ett tryck på hvardera sidan af pappret. Första gången jag observerade detta var då jag utbytte en negativplåt mot en annan; jag fick då ett fruntimmersporträtt på framsidan och ett herrporträtt (den tidigare använda plåten) på baksidan. Orsaken till denna företeelse var den, att kopieramen mellan de skilda aftrycken varit slutet, och vätesuperoxidbildens hade aftryckts på och inträngt i kopieramens filtbeläggning och därifrån åter aftryckt sig på papprets baksida.

Detta bevisar huru ofullständigt vätesuperoxidbildens överföres från negativet på tryckpappret. Faktum är också att man efter en och samma övergjutning kan taga aftryck efter aftryck, hvilka emellertid blifva svagare och svagare. Af största vikt är att vätesuperoxiden har lagom styrka. Är den för stark angriper den plåtens gelatinskikt, är den för svag blir äfven dess verkan så svag, att bildens detaljer i halftonen uteblifva. Huru stark vätesuperoxidlösningen bör vara har jag icke ännu med full säkerhet kunnat utröna. Är lösningen stark, så flyter den dessutom ojämnt öfver plåten och efterlämnar ett ojämnt, randigt skikt, som är tjockare och ojämnare åt afloppshörnet till. Att övergjuta plåten mera än en gång (med olika afloppshörn) för hvarje aftryck låter ej göra sig, emedan den andra övergjutningen delvis upplöser och bortsköljer det efter den första övergjutningen bildade vätesuperoxidskiktet; dessutom angripa flera omedelbart på hvarandra följande övergjutningar med svag lösning plåten på samma sätt som övergjutning med stark lösning, d. v. s. plåten får blåsor i skiktet. Dessutom bildar sig i det negativa bildskiktet efter flere övergjutningar (resp. flere afdrag) mjölklignande fläckar, i synnerhet på det ställe där strålen från förrådsflaskan träffar skiktet.

Summan af dessa mina erfarenheter är att vanliga negativ å bromsilfvergelatinplåtar icke egna sig som tryckplåtar för katatypi. Med platinapappersnegativ är förhållandet annorlunda, ty här bortfalla gelatinskiktets alla olägenheter. Platina är dessutom en mycket starkare katalysator än silfver och sönderdelar vätesuperoxiden fullständigare, hvilket äfven underlättas därigenom, att platinabilden ligger på ytan och sålunda kommer till fullständigare verkan, hvilket icke är fallet med silfver i gelatinnegativ, ty gelatinet hindrar silfret i dess katalytiska verkan.

Vätesuperoxidbildens, som genom trycket i kopieramen överföres å pappret, är synnerligen lätt sönderdelad i vatten. Detta är en mycket stor olägenhet, ty de vattenlösningar, i hvilka bilden framkallas, upplösa bilden delvis och göra konturerna osäkra och suddiga. Denna olägenhet gör sig i synnerhet gällande vid framkallandet i järnoxidul-ammoniakbad

med efterföljande gallussyrebad, men icke nog med att den ursprungliga (vätesuperoxid-)bilden blir suddig, äfven den bildade produkten är synnerligen lättlöslig i vatten, och följden är att hela pappret färgas, så att bilden knappast framträder. Denna metod är alltså oanvändbar. Något bättre blir resultatet, om man i stället för gallussyrebad använder en lösning af gult blodlutsalt såsom andra bad. Däremot ger manganklorur med ammoniak bättre verkan, men äfven denna metod är behäftad med vissa brister. Mangansalt och ammoniak bilda ögonblickligen en stark fällning, så att enbart dessa ämnen icke kunna användas till framkallningsbad. Genom att tillsätta klorammonium kan emellertid erhållas en lösning, som åtminstone en tid håller sig klar. Detta framkallningsbad består af:

25 procentig klorammoniumlösning . . . . .	100 ccm
Ammoniak . . . . .	20 »
10 procentig manganklorurlösning . . . . .	15 »

Sammanblandandet bör försiggå i den uppgifna ordningsföljden, och manganlösningen bör tillsättas i små portioner. I detta bad framträder en brun bild, bestående af mangandioxid. Redan efter framkallningen af en enda bild uppstår i badet en svag fällning af mangandioxid på grund af den vätesuperoxid, som löser sig från bilden och stannar i badet. Detta tycks dock till en början ej inverka menligt, hvarför man utan olägenhet kan framkalla några aftryck i samma bad.

De resultat till hvilka jag hittills kommit, tåla ej att jämföras med dagsljusbilder, och för mina ögon ser det ut som om metoden icke skulle kunna blifva mera praktisk än de hittills i fotografien använda kopieringsmetoderna. För att metoden skall få praktisk användbarhet är det nödvändigt, att negativet är af sådant material att det icke angripes af vätesuperoxidlösningen, och att det har så starka katalytiska egenskaper, att vätesuperoxiden fullständigt sönderdelas å de ställen, som skola vara hvita i aftrycket. För detta ändamål äro gelatinnegativ icke egnade, men möjligen kunna platinapappersnegativ hafva de erforderliga egenskaperna. Ännu är emellertid min erfarenhet med platina-negativ för ringa för att jag skulle våga göra något uttalande angående deras möjligen praktiska användbarhet. Alltid kommer dock den olägenheten att kvarstå, att originalnegativet icke kan användas som tryckplåt, ty någon förstärkning, någon retusch eller dylikt får icke förefinnas å trycknegativet. Man är alltså tvungen att från originalplåten med tillhjälp af diapositiv framställa ett platinanegativ. Dessa omgångar göra emellertid, att metoden ej kan löna sig för små upplagor. För stora upplagor beror det å andra sidan på, om pappersnegativet för hvarje aftryck afger hela den på och i pappret samlade vätesuperoxidmängden, så att den ej samlar sig i pappret och efter ett antal aftryck hindrar katalysatorn att verka.

## Summarisk redogörelse för tillverkningen af och handeln med brännvin i Finland under år 1902.

### I. Tillverkningen af brännvin.

Tillverkning af brännvin har under året 1902 bedrifvits i landets samtliga åtta län och utöfvats i enlighet med föreskrifterna i nämnda förordningen af den 9 juni 1892 och ordningsstadgan af den 10 oktober samma år. Tillverkningsskatten har, jämlikt stadgandet i nämnda förordningen af 21 december 1900, uppdebiterats med 85 penni för hvarje liter af normalstyrka. För öfverträdelse af berörda lagrum, begånget af tillverkare, har ett åtal blifvit väckt, men slutlig dom i målet har ännu icke fallit.

Tillverkningens myckenhet under år 1902, äfvensom fördelningen af densamma på de särskilda länen, framgår af följande sammanställning, som jämväl angifver bränneriernas antal:

L ä n	Antal igångvarande brännerier,	Produktionens myckenhet; liter af normalstyrka	Procent af hela produktionen
Nylands län . . . . .	5	1 865 305,06	28,62
Åbo och Björneborgs län . . . . .	10	1 609 417,16	24,69
Tavastehus län . . . . .	3	1 484 208,63	22,77
Vasa län . . . . .	3	635 512,43	9,75
S:t Michels län . . . . .	1	304 534,42	4,67
Kuopio län . . . . .	1	302 072,44	4,64
Viborgs län . . . . .	1	182 025,79	2,79
Uleåborgs län . . . . .	1	135 478,52	2,07
Summa	25	6 518 554,45	100,00

Divideras den tillverkade myckenheten 6 518 554,45 liter med bränneriernas antal, fås såsom årlig medeltillverkning vid hvarje bränneri 260 742,18 liter. Från detta medeltal afvek det producerade literalet vid de skilda brännerierna likväl ansenligt och uppgick högst till 941 477,88 liter vid Hyvinge fabrik i Nylands län och lägst till 42 155,32 liter vid Kairis bränneri i Åbo län.

Grupperar man brännerierna efter tillverkningens omfång, finner man att flertalet af dem producerat emellan 100 000 och 300 000 liter och att därefter i ordning följa små brännerier med en årsproduktion af mindre

än 100 000 liter och lika många, hvilka tillverkat mellan 300 000 och 400 000 liter. Af stora brännerier, med en tillverkning af mellan 400 000 och 500 000 liter, finnas tre, och endast två, hvilka tillika fabricera pressjäst, hafva att uppvisa en ännu högre årsproduktion, hvilket allt närmare framgår ur följande sammanställning:

Tillverkningsbeloppet, liter							Summa brännerier
under 100 000	100 000—200 000	200 000—300 000	300 000—400 000	400 000—500 000	600 000—700 000	900 000—1 000 000	
4	7	5	4	3	1	1	25
Kairis Amalienborg Nådendal, nya Sjöman, B:borg	Lovisa Nådendal Nystad Raumo Viborg G. Karleby Uleåborg	Kiala Nääs Petrell, B:borg Pohjola Långvik	Borgå Lundo Heinola Kuopio	Aura T:fors Lahtis	Virala	Hyvinge	

Till jämförelse meddelas följande uppgifter beträffande bränneriernas i landet verksamhet under de närmast gångna sju åren:

Tillverkningsår	Antal igångvarande brännerier	Årsproduktions myckenhet; liter à 50 %	Medeltillverkning per bränneri
1896 . . . . .	27	6 076 905,60	225 072,44
1897 . . . . .	31	8 311 694,38	268 119,17
1898 . . . . .	26	6 768 286,79	260 318,72
1899 . . . . .	28	8 598 305,93	307 982,35
1900 . . . . .	29	10 017 696,78	345 437,82
1901 . . . . .	26	7 682 486,09	295 480,23
1902 . . . . .	25	6 518 554,45	260 742,18

Ofvanstående sammanställning utvisar att brännvinsproduktionen under året 1902 väsentligen aftagit mot förhållandet under de nästföregångna tre åren. I detta afseende står året 1902 på ungefär samma låga nivå som åren 1896 och 1898. Man kan väl icke antaga att denna produktionsminskning härrör af en emotsedd inskränkning af konsumtionen, utan bör den fastmer betraktas såsom en naturlig reaktion mot den abnormt höga tillverkning, som egde rum under år 1900, hvilken såsom bekant påverkades af en emotsedd höjning af tillverkningsskatten. Oaktadt 1902 års tillverkning antagligen ej förslår för fyllande af årets behof af varan, kommer någon brist däraf dock ej att yppas, då ju lagerbehållningen från år 1901 utgör ett reservförråd, tillräckligt stort att motsvara äfven högt stigande efterfrågan.

Enligt de vid brännerierna förda inmäskningsjournalerna hafva följande kvantiteter råemnen inmäskats vid samtliga brännerier under tillverkningsåret 1902:

Torkadt malt af korn . . . . .	1 211 103	kg
» » » råg . . . . .	46 195	»
	<b>Summa</b>	<b>1 257 298</b>
Säd till otorkadt malt af korn . . . . .	1 082 976	kg
» » » » råg . . . . .	635 985	»
» » » » hafra . . . . .	54 649	»
	<b>Summa</b>	<b>1 773 610</b>
Omältad säd: majs . . . . .	3 862 364	kg
» » råg . . . . .	3 860 557	»
» » bohvete . . . . .	112 580	»
» » korn . . . . .	68 900	»
» » hafra . . . . .	43 430	»
» » ris . . . . .	49 700	»
	<b>Summa</b>	<b>7 997 531</b>

Summa säd 11 028 439 kg.

Dessutom har förbrukats:

Potäter . . . . .	17 066	hl
Sirap . . . . .	726	kg
Öi . . . . .	15 000	liter

Reduceras uppgifterna beträffande de särskilda slagen af spannmål från vikt till rymdmätt, erhålles nedanstående kvantiteter:

majs . . . . .	55 177	hl
råg . . . . .	62 801	»
korn . . . . .	38 001	»
hafra . . . . .	2 001	»
bohvete . . . . .	1 816	»
ris . . . . .	710	»

Vid denna reduktion har antagits att vikten af en hektoliter är den följande för de särskilda slagen af spannmål:

majs . . . . .	70	kg
råg . . . . .	72	»
korn . . . . .	62	»
hafra . . . . .	49	»
bohvete . . . . .	62	»
ris . . . . .	70	»

Afkomsten af brännvin af de vid de skilda brännerierna använda råmaterialerna har utfallit mycket olika, och uppgår enligt tillgängliga

uppgifter till följande litertal, beräknadt efter 100 kilogram säd, hvarvid 1 hektoliter potatis antagits motsvara 20 kilogram sädesvärde, medan ölet, hvaraf 15 000 liter användts blott vid Amalienborgs bränneri, gifvande 1 000 liter brännvin, frånräknats.

Af 100 kg säd erhöles vid:

Heinola bränneri, St Michels län . . . . .	70,90
Tammerfors bränneri, Tavastehus län . . . . .	70,00
Nääs (Mariefors) bränneri, Nylands län . . . . .	69,63
Gamlakarleby bränneri, Vasa län . . . . .	68,95
Lundo bränneri, Åbo län . . . . .	67,05
Raumo » D:o » . . . . .	66,79
Nystads » D:o » . . . . .	66,50
Pohjola » Vasa » . . . . .	66,01
Aura nya » Åbo » . . . . .	65,89
Långviks » Vasa » . . . . .	65,39
Kuopio » Kuopio län . . . . .	64,82
Borgå » Nylands » . . . . .	62,65
Lovisa » D:o » . . . . .	60,42
Amalienborgs bränneri, Åbo län . . . . .	59,75
Viktor Sjömans, Björneborg, bränneri, Åbo län . . . . .	59,27
F. W. Petrells D:o » D:o » . . . . .	58,88
Kiala bränneri, Nylands län . . . . .	58,28
Nådendals nya bränneri, Åbo län . . . . .	56,98
Viborgs bränneri, Viborgs län . . . . .	53,59
Nådendals ångbränneri, Åbo län . . . . .	53,23
Hyvinge pressjästfabrik, Nylands län . . . . .	52,32
Vivala D:o Tavastehus län . . . . .	48,80
Maikkala bränneri, Uleåborgs län . . . . .	47,51
Kairis bränneri, Åbo län . . . . .	45,23
Lahtis pressjästfabrik, Tavastehus län . . . . .	38,78

## II. Spritfabrikationen.

Antalet s. k. spritfabriker har allt sedan «fabriksbränningen» år 1865 infördes i landet varit anmärkningsvärdt stort, i det att de flesta af landets städer hade att uppvisa en eller flere sådana inrättningar. Verksamheten vid desamma var i början af enklaste slag. Den bestod för det mesta i kallrening af det brännvin, som inköptes från brännerierna.

Destillation af brännvinet, eller fabrikation af ren sprit i egentlig mening, kom blott undantagsvis ifråga, hufvudsakligen af orsak att användbar destillationsredskap ej blifvit fabriksinnehafvarena beviljad, af fruktan för att dylikt redskap komme att missbrukas till olofliga ändamål. Denna misstro gaf dock med tiden vika och efter år 1878 hafva tidsenligt inrättade spritfabriker, försedda med för ändamålet fullt användbar redskap, blifvit i landet anlagda. Allt fortfarande är dock antalet spritfabriker jämförelsevis stort, och uppgår för det närvarande till ej mindre än 42. Ett färretal af dem, eller högst 12, äro så inrättade att de kunna syssla med destillering i större omfång, de öfriga 30 nöjas fortfarande

med hufvudsakligen kallrening af brännvinet. Detaljerna af destilleringsverksamheten framgå ur bilagda tabell N:o I.

Följande fjorton af landets städer sakna för det närvarande destilleringsverk: Brahestad, Hangö, Idensalmi, Jakobstad, Joensuu, Kajana, Kaskö, Kemi, Kexholm, Kolka, Mariehamn, Nykarleby, Sordavala, Torneå.

## III. Pressjästfabrikationen.

Af rättigheten att under tiden emellan den 1 juni och 15 september utöfva brännvinstillverkning i förening med pressjästfabrikation begagnade sig under år 1902 tre brännerier, nämligen Hyvinge fabrik i Nurmijärvi socken af Nylands län, Virala bränneri i Janakkala socken af Tavastehus län samt Lahtis bränneri invid köpingen af samma namn, jämväl i Tavastehus län.

Afkomsten af ren pressjäst har utgjort:

vid Hyvinge fabrik . . . . .	235 370 kg
» Virala » . . . . .	142 393 »
» Lahtis » . . . . .	101 054 »
Summa	478 817 kg

Per 100 kg säd har erhöles:

vid Hyvinge fabrik	52,32 liter brännvin och	13,08 kg jäst
» Virala »	48,80 » »	11,47 » »
» Lahtis »	38,78 » »	8,32 » »

## IV. Statsverkets inkomster af brännvinstillverkningen, från destilleringsverken och för denatureringen af brännvin.

För det brännvin, som producerats under år 1902, har tillverkare påförts skatt efter 85 penni för hvarje liter af normalstyrka. Däraf följer dock icke att det sålunda debiterade skattebeloppet äfven bör hafva under året influtit i länens ränterier. Tvärtom förekommer vanligen en rätt beaktansvärd differens emellan debiterad skatt och influten sådan, härrörande däraf att producenten efter vanligheten insätter sin vara obesattad i nederlagsmagasinet, därifrån han uttager det i mån af behof och mot erläggande af skatten.

Denna differens påverkas ytterligare däraf att det vid brännerierna denaturerade brännvinet är skattefritt, samt att under år 1902 ur nederlagen uttogs ett parti af 268 232,59 liter brännvin, tillverkad under år 1900, för hvilket erlagts en skatt af endast 75 penni per liter.

Under år 1902 uppgingo de uppdebiterade och i verkligheten influtna skattemedlen till följande belopp:

<i>debiterad skatt</i>	<i>influten skatt</i>
Fmk 5 540 771: 28.	Fmk 5 446 033: 22.

Enligt lagerjournalerna var behållningen i brännvinsnederlagen:

den 1 januari 1902 . . . . .	2 631 109,31 liter
1902 års tillverkning . . . . .	6 518 554,45 »
	Summa 9 149 663,76 liter

Afdrages härifrån:

Lagerbehållningen den 31 december 1902 . . . . .	2 570 121,84 »
Så återstår till förbrukning under år 1902	6 579 541,92 liter

Skatten därå beräknades:

för . . . . .	268 232,59 liter	à 75 penni per liter	Fmk	201 174: 44
» . . . . .	6 170 519,61 »	» 85 » » »	»	5 244 941: 66
		denaturerade vid bränneri		
» . . . . .	140 789,72 »	utan skatt		
	Summa 6 579 541,92 liter		Fmk	5 446 116: 10 *)

Från destilleringsverken hafva influtit:

Stadgad afgift för bestridande af kontrollkostnaden .	Fmk	21 000: —
D:o d:o à 1 penni per liter ink. brännvin . . . . .	»	58 464: 34
	Summa Fmk	79 464: 34

Lägges härtill kronans andel i denatureringsavgifterna »	7 708: 76
Så uppgår statsverkets inkomst under år 1902 till . . . . .	» 5 533 289: 24

## V. Kontrollen öfver tillverkningen af och handeln med brännvin.

Kontrollen öfver brännvinstillverkningen och handeln med denna vara har handhafs af åtta öfverkontrollörer. Den omedelbara tillsynen öfver bränneriernas verksamhet äfvensom fastställandet af produktionens myckenhet har utföfvats af 25 brännerikontrollörer och lika många vittnen. Under sommarmånaderna hafva varit anställda 15 nederlagskontrollörer.

Mekaniska kontrollapparater hafva icke varit i bruk under år 1902.

Vid destilleringsverken, som voro 42 till antalet, hafva varit anställda 34 kontrollörer.

För utföfvande af tillsyn öfver handeln med brännvin och andra spirituosa voro i landets städer anställda 36 kontrollörer.

## VI. Handeln med brännvin och andra spritdrycker.

### a. Partihandel.

Partihandel af den art, som nådiga förordningen af den 9 juni 1892 förutsätter, innefattande jämväl möjlighet till hypotiserande af denna

\*) Differensen emellan den beräknade och den i verkligheten influtna skatten, uppgående till 82 mk 88 penni, härrör af bristande uppmärksamhet vid uträknandet af skattebeloppen, hvarigenom vid en del brännerier uppkommit öfverskott, vid andra åter brist i leveransen, men kommer utjämning att ske vid nederlagsjournalernas afslutande.

vara, såsom säkerhet för penningelån, har icke utföfvats i landet. Af handlande i Åbo stad ha dock några engrosaffärer i brännvin och andra spirituosa af inhensk tillverkning idkats.

Exporten af brännvin till utlandet har varit betydelselös; endast 5 889 liter hafva utskeppats till utlandet.

### b. Minuthandel.

Minuthandeln med brännvin har i alla af landets städer handhafs af bolag med uppgifvet ändamål att i sedlighetens och nykterhetens intresse ordna och öfvervaka denna detaljhandel inom kommunerna, och hafva bolagen varit till antalet 38.

Angående bolagssystemets omfång inom landet må ännu nämnas att:

1:o) fullständigt monopol på all handel med spirituosa, innefattande ej allenast brännvin utan äfven alla andra brända eller destillerade drycker, varit infördt i 28 städer, nämligen: Brahestad, Ekenäs, Gamlakarleby, Hangö, Heinola, Idensalmi, Jakobstad, Joensuu, Jyväskylä, Kajana, Kemi, Kexholm, Kotka, Kristinestad, Kuopio, Mariehamn, Nykarleby, Nyslott, Nystad, Nädendal, Raumo, St Michel, Sordavala, Tammerfors, Tavastehus, Torneå, Uleåborg, Villmanstrand;

2:o) att monopol på handel med brännvin, jämte tillstånd att jämväl försälja andra brända eller destillerade drycker, men utan hinder för andra personer att vinna rättighet till minuthandel med nästnämnda drycker, varit infördt i 4 städer, nämligen: Borgå, Fredrikshamn, Lovisa, Åbo;

3:o) att monopol på handel med brännvin, men ej med andra starka drycker, hvilka till salu hållas af därtill berättigade köpmän, varit infördt i 5 städer, nämligen: Björneborg, Helsingfors, Kaskö, Nikolaistad, Viborg.

Minuthandeln med andra spritvaror än brännvin har handhafs af 80 köpmän, fördelade på landets 37 städer.

Specialförhållandena angående minuthandeln framgå ur bilagda tabell II.

### c. Utskänknigen.

Detaljuppgifter öfver utskänknigen framgå ur tabell III. Särskildt utvisar denna tabell att konsumtionen af spirituosa å utskänkningslokaler i flertalet af Finlands städer synes hålla sig inom måttliga gränser, i det att den rör sig emellan 0,33 och 1,81 liter per person och år. Ett undantag härifrån göra endast städerna Mariehamn (2,87), Jyväskylä (3,18), Sordavala (2,19) och Lahtis köping (3,82).

Beträffande de för motarbetande af dryckenskapen organiserade bolagens verksamhet må här nämnas, att utskänkningslokaler för de egentliga kroppsarbetarna icke äro inrättade i alla städer. Sådana lokaler saknas nämligen i följande 14 städer:

Nylands län: Hangö.

Åbo och Björneborgs län: Mariehamn, Nystad, Raumo.

Vasa län: Gamlakarleby, Jakobstad, Jyväskylä, Nykarleby.

Kuopio län: Idensalmi, Joensuu.

Uleåborgs län: Brahestad, Kajana, Kemi, Torneå.

**VII. Den årliga förbrukningen af spirituosa till förtäring.**

Den årliga förbrukningen af spirituosa inom landet eller rätteligen den till förtäring disponibla myckenheten däraf kan ej härledas ur tabellerna I, II eller III, emedan många af de där uppförda posterna återfinnas i alla tre tabellerna. Minutförsäljarna inköpa sin vara dels direkt från brännerierna, dels också från destilleringsverken, och utskänkarena hämta sitt behof af spirituosa allt efter omständigheterna dels från destilleringsverken, dels också från minutförsäljningslokalerna.

En någorlunda tillförlitlig föreställning om förbrukningens omfång erhålles däremot om till den beskattade inhemska tillverkningen summeras årets import af utländska spirituosa och om från denna summa afdrages myckenheten exporteradt och denatureradt brännvin.

Sålunda erhålles:

Under år 1902 beskattadt brännvin af inhemska tillverkning . . . . . 6 579 541,92 liter

1902 års import från utlandet:

konjak . . . . .	483 780 liter	
rom . . . . .	60 897 »	
arrak . . . . .	46 127 »	
likör . . . . .	41 790 »	632 594 »

Summa 7 212 135,92 liter

Därifrån afgår:

Exporteradt brännvin . . . . .	5 889 liter	
Denatureradt d:o . . . . .	385 438,50 »	391 327,50 »

Till förtäring disponibel myckenhet 6 820 808,42 liter

På enhvar af landets 2 744 952 innebyggare (den 31 december 1901), belöpa sig sålunda 2,48 liter spirituosa.

Under de fem nästförlidna åren har förbrukningen af spirituosa per person efter enahanda beräkningsgrunder uppgått till:

1897 . . . . .	3,11 liter
1898 . . . . .	3,15 »
1899 . . . . .	3,35 »
1900 . . . . .	3,46 »
1901 . . . . .	2,82 »

hvilket utvisar en icke obetydlig minskning af konsumtionen under år 1902

Helsingfors den 1 maj 1903.

*E. Qvist.*

## Redogörelse för denatureringen af sprit i Finland under år 1902.

Under de tio år, under hvilka denatureringen af sprit utöfvats i landet i enlighet med föreskrifterna i nämnda förordningen af den 2 februari 1893, hafva följande partier sprit, angifna i liter af normalstyrka, denaturerats, nämligen till beredning af:

År	Bränn-sprit	Ättika	Spritlack och polityr	Eter	Parfymers	Summa
1893	23 339,21	49 463,76	53 957,10	—	998,51	127 758,38
1894	19 817,01	71 727,32	89 963,72	19 878,40	525,39	201 911,84
1895	46 617,00	71 519,50	110 984,05	23 094,20	1 535,88	253 750,13
1896	51 508,43	79 077,88	132 966,90	35 167,36	2 138,10	300 858,67
1897	77 997,84	78 232,19	88 438,82	21 772,80	2 853,34	269 294,99
1898	114 408,59	62 745,36	95 003,78	37 111,68	3 785,21	307 700,09
1899	157 343,91	74 724,69	98 962,31	31 272,00	5 609,95	367 912,86
1900	183 666,75	73 930,99	88 887,42	21 795,20	3 412,90	371 693,26
1901	207 775,02	61 819,88	110 908,02	41 678,40	6 190,10	428 371,42
1902	168 237,60	65 386,20	116 669,88	31 009,60	4 135,04	385 438,50

Förestående sammanställning lämnar en öfverskådlig bild af denatureringsverksamheten i landet, sådan den gestaltat sig under de tio nästföregångna åren, och utvisar tillika att förbrukningen af denaturerad sprit i allmänhet varit stadd i jämn om och långsamt fortgående tillväxt. Undantag härifrån utgöra blott åren 1897 och 1902, hvilka hvardera utvisa en nedgång af förbrukningen mot närmast föregående år. Under det förra, eller år 1897, står, såsom af ofvanstående sammanställning framgår, nedgången i samband med minskad tillverkning af spritlack och polityr, under det senare härrör densamma åter af minskad förbrukning af brännspirit.

Hvad särskildt vidkommer de olika ändamålen, för hvilka denaturering påkallats, observeras i första kolumnen brännspiriten. Förbrukningen af denna vara har under ett hvar af de nio första åren tillvuxit ansenligt, utvisande att brännspiriten blifvit en nödvändighetsartikel, som väl försvarar sin plats i den allmänna varukonsumtionen. Anmärkningsvärdt förefaller det därför, att såsom ofvan anförts, året 1902 har att uppvisa en rätt afsevärd minskning i tillverkningen af denna vara. Att med anspråk på tillförlitlighet yttra sig om anledningen till detta oväntade förhållande, är naturligtvis vanskligt. Men osannolikt förefaller det icke att årets knappa penningtillgång och minskade arbetsförtjänst hos en stor del af befolkningen haft någon del i förbrukningens aftagande.

För beredning af ättika har förbrukningen af sprit varit anmärkningsvärdt konstant. Från medeltalet för de sist förlidna tio åren, hvilket medeltal uppgår till 69 249 liter brännvin, förekomma afvikelser uppåt och nedåt till belopp af endast bortåt 10 000 liter, utvisande detta att konsumtionen af ättika i landet icke företer några synnerliga variationer.

Importen af ättika från utlandet omfattar icke några större partier. Under de senaste åren har inhämtats c:a 20 000 kg ättika årligen, representerande ett värde af c:a 6 000 mk och motsvarande en förbrukning af omkring 5 000 liter brännvin.

I fråga om förbrukningen af sprit till lack- och polityrberedning företer ofvannämnda sammanställning anmärkningsvärda växlingar. Efter det produktionen af dessa varor under de fyra första åren varit stadd i oafbruten och liflig tillväxt, inträffade under år 1897 en plötslig nedgång, hvarefter åter en långsam stegring varit att anteckna, utan att dock 1896 års anseliga förbrukning ännu uppnåtts. Den lifliga tillökningen under den förstnämnda perioden tillskrifves vanligen, och måhända med rätta, den omständigheten att polityr förmenas hafva haft vidsträckt användning jämväl såsom rusdryck under den tid då terpentindenaturerad vara ännu fanns tillgänglig i handeln. Den plötsliga minskningen under år 1897 skulle då hafva varit en naturlig följd af den i förordningen af den 28 november 1895 påbjudna användningen af pyridin såsom denatureringsmedel i stället för terpentinolja, hvarigenom polityren gjorts onjutbar såsom dryck äfven för eljes föga nogräknade smakorgan. Är denna förutsättning riktig, hvilket statistiken synes bekräfta, skulle alltså missbruk af polityr till berusningsändamål ej vidare vara att befara, åtminstone så vidt frågan gäller polityr af inhemsk tillverkning. Däremot är från utlandet importerad spritlack och polityr icke i samma grad onjutbar som den inhemska varan, på grund af den lindrigare denaturering med endast träsprit, som därstädes i allmänhet är medgifven, och påkallar denna importerade vara därför särskildt beaktande. Enligt tullstyrelsens statistiska uppgifter omfattade importen af spritlack och polityr:

	Från Ryssland	Från utlandet	Summa
år 1893 . . . . .	1 312 kg	2 100 kg	3 412 kg
» 1894 . . . . .	817 »	2 925 »	3 742 »
» 1895 . . . . .	2 564 »	4 617 »	7 181 »
» 1896 . . . . .	843 »	5 504 »	6 347 »
» 1897 . . . . .	6 082 »	7 090 »	13 172 »
» 1898 . . . . .	11 118 »	9 201 »	20 319 »
» 1899 . . . . .	5 126 »	10 199 »	15 325 »
» 1900 . . . . .	5 853 »	9 298 »	15 151 »
» 1901 . . . . .	6 417 »	8 953 »	15 370 »

För år 1902 äro officiella siffror ännu icke tillgängliga.

Af dessa siffror framgår nu visserligen att importen under de sex första åren, eller från 1893 till och med 1898, varit stadd i ständig tillväxt, men att den sedermera eller under åren 1899—1901 varit anmärkningsvärdt konstant. Vidare finner man att denna import icke heller antagit sådana dimensioner, att varan kunde anses tjäna till rusdrycksbegärets tillfredsställande hos ett nämnvärdt antal af landets innebyggare.

Förbrukningen af sprit till beredning af eter har under de gångna åren hållit sig någorlunda konstant, hvilket utvisar att produktion och konsumtion hålla hvarandra i jämnvikt.

Vidkommande slutligen beredningen af parfym, finner man ur ofvanstående sammanställning att användningen af sprit äfven för detta

behof småningom ökats. Men de för detta ändamål använda spritpartierna äro dock så oansenliga, att de i praktiskt afseende kunna lämnas obeaktade, så vidt nämligen frågan gäller aktgifvande på tilläfvarens förekommande missbruk af parfym till berusningsändamål.

Närslutna tabell N:o I öfver verkställd denaturering af sprit under år 1902 är afsedd att lämna en öfverskådlig bild af denatureringens omfång i landets skilda län och städer, af ändamålet för hvilket denaturering verkställts äfvensom af antalet rättighetsinnehafvare. Ur denna tabell, som bland annat utvisar att hela den myckenhet brännvin af 50 % styrka, som underkastas denaturering, uppgått till 385 438,50 liter, kunna en del mera i detalj gående förhållanden härledas och må i sådant afseende framhållas följande:

Denatureringsrättighet har under år 1902 varit medgifven åt 26 särskilda yrkesidkare eller bolag, däraf i:

Nylands län . . . . .	14
Åbo och Björneborgs län . . . . .	5
Viborgs län . . . . .	2
Tavastehus län . . . . .	2
Kuopio län . . . . .	1
Vasa län . . . . .	2

Summa 26

Denaturering har verkställts i 13 särskilda denatureringsdistrikt och handhafs i ett hvar af dem af en kontrollant och ett vittne, hvilkas arbetsomfång och uppburna godtgörelse belysas af följande sammanställning:

Kontrollantsdistrikt	Antal denature-ringsställen	Antal förrättningar	Denature-radt brännvin liter à 50 % styrka	Kontrollants- och vittnesarvodet			
				In summa		Per förrättning	
				Fmk	p.	Fmk	p.
Helsingfors stad . . . . .	11	88	96 366,73	4 295	72	48	81
Ekenäs » . . . . .	1	51	44 992,46	750	—	14	70
Borgå » . . . . .	1	3	4 014,29	200	71	66	90
Lovisa » . . . . .	1	1	833,46	41	67	41	67
Åbo » . . . . .	4	24	36 971,37	1 488	41	62	17
Björneborgs » . . . . .	1	3	9 160,00	458	—	152	66
Viborgs » . . . . .	2	10	16 711,63 *)	821	14	82	11
Tammerfors » . . . . .	1	6	23 040,00	750	—	125	—
Kuopio » . . . . .	1	1	3 596,00	179	80	179	80
Vasa—Brändö . . . . .	1	1	353,40	17	67	17	67
Vasa—Pohjola . . . . .	1	6	5 404,00	270	20	45	33
Lahtis köping . . . . .	1	15	33 554,20	750	—	50	—
Hyvinge fabrik i Nurmi-järvi . . . . .	1	94	110 440,96	750	—	7	97
Summa	27	303	385 438,50	10 773	32	35	55

\*) Håri ingå 288,89 liter i beslagtaget brännvin, för hvilket beräknats hvarken skatt eller denatureringsafgift.

Enligt föreskriften § 18 mom. 1 och 3 i gällande förordning angående denaturering af sprit tillkommer kontrollant såsom arvode fyra penni för hvarje liter brännvin af normalstyrka som af honom denaturerats, och vittnet en penni för enahanda belopp; dock att arvodet för kalenderår till hvardera ej må öfverstiga ett visst maximibelopp, som handels- och industriexpeditionen eger fastställa. Uti cirkulär af den 16 maj 1893 fastställde expeditionen detta maximibelopp för år till 600 mk åt kontrollanten och 150 mk åt vittnet, och har denna bestämning varit gällande äfven under år 1902.

I anseende därtill att denatureringen vid Hyvinge tekno-kemiska fabrik från och med år 1899 så betydligt ökats, att det fastställda arvodet ej mer kunde anses utgöra skäligen godtgörelse för kontrollpersonalens arbete, höjdes dessa arvoden vid Hyvinge fabrik, genom handels- och industriexpeditionens förfogande af den 11 september 1900, med 300 mk åt kontrollanten och 150 mk åt vittnet, sålunda att, då det denaturerade brännvinets litertal komme att öfverstiga 150 000, hvarje liter därutöver skulle godtgöras med 2 penni till kontrollanten och 1 penni åt vittnet, dock icke för mer än 165 000 liter, hvarefter all vidare ersättning borde upphöra. Denna arvodesförhöjning, som under åren 1900 och 1901 äfven uppbars af kontrollpersonalen vid berörda fabrik, har under året 1902 icke kommit densamma till del, då denatureringen därstädes icke uppgått till det fastställda minimibeloppet af 150 000 liter.

Tillverkningskatten, som dels afförts ur bränneriernas afräkningslängder för denaturerad brännvin, dels restituerats åt rättighetsinnehafvarena, uppgick för år 1902 till följande belopp:

vid bränneri	för 148 842,91 liter à 85 p. . . . .	Fmk 126 516: 47
på annat ställe	» 235 953,30 » » 85 » . . . . .	» 200 560: 31
» » » »	353,40 » » 75 » . . . . .	» 265: 05
i beslag taget brännvin utan skatt	288,89 »	
Summa 385 438,50 liter		Fmk 327 341: 83

Af denna summa hafva disponerats:

Till arvoden åt kontrollpersonalen . . . . .	Fmk 10 773: 32
» fördelning emellan rättighetsinnehafvare . . . . .	» 308 865: 52
Statsverkets andel i denatureringsafgifterna . . . . .	» 7 702: 99
Summa Fmk 327 341: 83	

Af förenämnda myckenhet denaturerad sprit har producerats:

Brännspirit . . . . .	c:a 100 000 liter à 85—96 % styrka
Ättika . . . . .	» 170 000 » » 10—12 » »
Polityr . . . . .	» 29 300 » » » » »
Parfym . . . . .	» 2 300 » » 90—91 » »
Spritlack . . . . .	» 36 200 kg
Eter . . . . .	» 8 240 »
Parfymrad tvål . . . . .	» 450 »

Af de särskilda slagen denaturerad sprit är det brännsprit som enligt sin natur och sitt ändamål får den vidsträcktaste spridning bland alla lager af befolkningen. Under sådant förhållande och då möjligheten af densammans renaturering och missbrukande till berusningsändamål icke är helt och hållet utesluten, har handeln med denna vara städse gjorts till föremål för särskild uppmärksamhet från min sida.

Här ofvan har jag framhållit att förbrukningen af brännsprit under år 1902 ansevärt aftagit, och tillika har jag uttalat den förmodan att minskad köpförmåga hos en del af befolkningen utgjort anledningen till detta oväntade förhållande. För det närvarande eger dock frågan om anledningen härtill föga intresse, men så mycket större betydelse har själfva minskningen, isynnerhet för dem, som på grund af tjänstebefattning hafva att med uppmärksamhet iakttaga dylika växlingars inträdande.

Själfta det faktum att brännsprittförbrukningen aftagit, ådagalägger nämligen otvetydigt att denna vara icke, eller åtminstone icke allmänt, missbrukats till berusningsändamål, ty skulle sådant hafva egt rum, så hade äfven detta år tvifvelsutan haft att uppvisa ökning i stället för minskning. Men om det också är ådagalagt att allmänt missbruk ej förekommit, kunde dock lokalt sådant hafva egt rum, och har jag fördenskull i likhet med hvad härförinnan varit öfligt upprättat tabellen N:o II, hvilken utvisar myckenheten brännsprit, som rättighetsinnehafvarena sändt till rekvirenterna i de särskilda städerna och till landsorten, äfvensom förhållandet emellan myckenheten inköpt brännsprit och folkmängden i städerna. Primäruppgifterna härstamma från vederbörande kontrollanter, hvilka hämtat dem ur denatureringsböckerna.

Ur denna tabell framgår vidare att brännsprits förnämsta afnämre äro landets apotekare och drogister, hvilka inköpt sammanlagt 102 769 liter. Däreft följa utminuteringsbolagen, hvilkas konsumtion uppgår till 48 883. Till särskilda yrken hafva förbrukats 13 593 och i vetenskapliga institutioner hafva funnit användning 2 306 liter.

Hvilken del apotekarena och drogisterna å ena sidan och utminuteringsbolagen å den andra under de senaste tio åren tagit i förbrukningen och försäljningen af brännsprit framgår af följande sammanställning öfver af dem inköpt myckenhet af varan, angifven i liter af normalstyrka:

	Apotekare och drogister	Utminuteringsbolag
År 1893 . . . . .	8 532 liter	8 646 liter
» 1894 . . . . .	11 983 »	5 291 »
» 1895 . . . . .	22 664 »	7 732 »
» 1896 . . . . .	31 501 »	9 096 »
» 1897 . . . . .	47 250 »	15 702 »
» 1898 . . . . .	77 285 »	24 555 »
» 1899 . . . . .	114 044 »	26 305 »
» 1900 . . . . .	106 786 »	35 193 »
» 1901 . . . . .	107 109 »	48 044 »
» 1902 . . . . .	102 769 »	48 883 »

De tal i tabellen, som angifva förbrukningens myckenhet per person af befolkningen, göra själfallet icke anspråk på absolut riktighet, men sakna därför icke allt värde, då de utgöra lämpligt material för jämförelsens anställande, och anmärkningsvärdt är, att de sig emellan förete mycken öfverensstämmelse, i det att differenserna icke äro större än 0,81 emellan det högsta och lägsta talet.

Den myckenhet brännsprit, som rekvirerats till landskommuner, uppgick sammanlagdt till 16 058 liter. Fördelas detta parti på de 73 rekvi- renterna, så belöper sig i det närmaste 220 liter på enhvar af dem. Bilagda tabell N:o III utvisar att flertalet af rekvirenterna utgöras af lands- apotekare, men att ett färretal af dem består af bruksförvaltningar. Dessa sistnämndas förbrukning af brännsprit är delvis icke obetydlig, men kan dock förklaras genom den omständigheten, att vid dessa industriella in- rättningar säkert finnes användning för denna vara till det med densamma afsedda ändamålet. Hvad beträffar apotekarena, har flertalet af dem stannat långt under berörda medeltal. Sju hafva öfverskridit detsamma med en obetydlighet, men åtta hafva inköpt däraf något mera än hvad som kan antagas vara erforderligt för eget bruk. Sannolikt synes därför vara att de föryttrat varan till hugade afnämare, hvarom ju icke är något att anmärka, blott den användes till det med densamma afsedda ända- målet och ej för tillfredsställande af rusdrycksbegäret. En sådan rikligare förbrukning af brännsprit kan dock äfven här nöjaktigt förklaras däri- genom att de åtta apotekare, hvilka anmärkningen här gäller, utöfva sin verksamhet i landsorter, som dels äro tätt bebyggda och befolkade, dels också under någon tid af året besökas af tillfälliga beboare, de där kunna antagas förbruka brännsprit till kokning eller annan uppvärmning i större mängd.

Till denaturering af förenämnda parti brännsprit hafva författnings- enligt användts 2 187,09 liter af träsprit-pyridinblandningen, innehållande 1 682,37 liter af det förra och 504,71 liter af det senare ämnet, och hafva hvardera dessa materialier hämtats från Tyskland.

För denatureringen af de särskilda slagen af yrkessprit hafva användts 1 961,59 liter ättiksyrehydrat, 583,35 liter pyridin, 4 651,44 liter råeter och 62,03 liter diverse eteriska oljor.

Det af handels- och industriexpeditionen den 16 maj 1893 till veder- börande kontrollanter och vittnen utfärdade cirkuläret, innefattande sär- skilda föreskrifter angående tillämpningen af denatureringslagen i en del detaljfrågor, har under år 1902 noga iakttagits.

Det allmänna denatureringsmedlets tvenne beståndsdelar, träspriten och pyridinen, hafva blifvit vid särskilda tillfällen af mig undersökta och därvid befunnits till sin beskaffenhet motsvara föreskrifterna angående dessa medels sammansättning och egenskaper.

Helsingfors den 16 februari 1903.

---

---

## Termokemiska studier.<sup>\*)</sup>

Af Daniel Lagerlöf.

Meddelande vid Finska kemistsamfundets möte den 17 april 1903.

### Inledning.

Efterföljande meddelanden utgöra den första i något så när utförlig form offentliggjorda redogörelsen för resultaten af mina termokemiska studier. Det var i början af år 1901 som jag genom en tillfällighet fick intresse för de termokemiska frågorna, särskildt beräkningen af förbränningsvärmets och det senares sammanhang med konstitutionen, och mina första resultat meddelade jag i största korthet på Nordiska Naturforskare- och Läkaremötet i Helsingfors sommaren 1902 i form af ett föredrag inför den kemiska sektionen. Detta föredrag belystes genom några tabeller, upptagande beräkning och experimentellt förbränningsvärme för trenne kolväteserier, enligt Berthelots värden.

Då jag senare fick tillgång till facklitteratur och bl. a. gjorde bekantskap med Thomsens: «Thermochemische Untersuchungen», upptäckte jag där de härledningsfel, hvilka i det följande äro föremål för kritik. Denna kritik, hand i hand med utvecklingen af ämnet, har omöjliggjort en planmässig framställning af det senare.

I en följande uppsats skall härledningen af de termokemiska fundamentalkonstanterna visas samt redogörelse lämnas för härledningen af ekvationen för beräkning af kolvätenas af fettserien förbränningsvärme.

### 1. Kritik af Thomsens härledningar af de termokemiska fundamentalkonstanterna.

I fjärde bandet af Thomsens bekanta: «Thermochemische Untersuchungen», Leipzig 1886, ingår å pagg. 249—263, särskildt å pagg. 253, 258, 260 och 262, en följd af viktiga härledningar af termokemiska fundamentalkonstanterna, hvilka härledningar äro af den beskaffenhet, att de påkalla en rättelse.

<sup>\*)</sup> Inlämnadt till tryckning den 30 juni 1903. Red.

Det var mot slutet af förlidet år som jag för första gången uppmärksamt genomläste kap. 3 å pagg. 249—253: «Einfluss des Kohlenstoffes auf die Verbrennungswärme» och därvid lade märke till ekv. (38) å pag. 253:  $fc = 121\ 090^\circ + \nu_2$ , i hvilken ekvation kvantiteten  $\nu_2$  (Thomsens uttryck för den dubbla kolbindningens värmevärde) under inga förhållanden får ingå såsom skild term. Vid fortsatt läsning fann jag å pag. 258 men isynnerhet å pag. 262 så graverande felaktigheter, att det med ens blef begripligt, hur Thomsen kunnat erhålla sina egendomliga och oriktiga värden för de 3 kolbindningarnas värmeekvivalenter, hvarjämte en förklaring erhöles öfver det anmärkningsvärda faktum, att den termokemiska forskningen på senare tider råkat i misskredit och numera, på några få lysande undantag när, blifvit så godt som undanträngd af de öfriga forskningsmetoderna på det fysikaliskt-kemiska forskningsområdet.

Det är emellertid ej Thomsens härledningsmetoder, som här åsyftas, tvärtom synas de vara delvis goda, och tillåter jag mig begagna såväl dem som Thomsens bekväma beteckningssätt för min egen härledning af samma fundamentalvärden, utan det är på Thomsens hypoteser och slutledningar, som kritiken främst har att rikta sin uppmärksamhet.

Enligt hvad jag nyligen erfor, har en kritik af *Brühl* öfver Thomsens termokemiska resultat varit synlig någonstädes inom facklitteraturen, men trots flere försök har jag ännu ej lyckats få läsa densamma <sup>1)</sup>. Då jag emellertid gjort Thomsens härledningsmetoder till mina egna och därvid kommit till helt andra resultat än dem Thomsen själf erhållit, så fordrar en fullständig redogörelse för mina egna resultat med nödvändighet en kritik af Thomsens.

\* \* \*

I nyssnämnda kap. 3 (Th. U., IV, 249) visar Thomsen med stöd af sina experimentella data:

1) Att en ökning af kolatomernas antal i en molekyl medför en betydlig ökning af molekylens förbränningsvärme, samt

2) Att den genom upptagande i en molekyl af 1 atom kol framkallade ökningen af förbränningsvärmets, oberoende af föreningens aggregationsform, är större än förbränningsvärmets för 1 atom amorft kol i fritt tillstånd (12 viktsdelar amorft kol), hvilket förhållande förklaras sålunda, att den genom förbränning af amorft kol framkallade spjälkningen af kolmolekylen i atomer erfordrar en vida större kraftförbrukning än afspjälkningen af samma antal kolatomer ur en kemisk förening. Thomsen påpekar därefter, att de mättade föreningarna genom upptagande af 1 atom kol i regel öfvergå till omättade föreningar (af paraffinerna och deras derivater uppkomma sålunda olefinerna och deras derivater), och med begagnande af sitt rikhaltiga experimentella material betjänar sig Thomsen af denna omständighet för härledning af den isolerade kolatomens förbränningsvärme och den dubbla kolbindningens värmeekvivalent, i det

<sup>1)</sup> Få dagar sedan detta nedskrefs lyckades jag i ett privat bibliotek komma öfver *Brühls* utförliga kritik af Thomsen i *Journal f. pr. Chemie*, Leipzig 1887, 35, pp. 181—204 o. 209—236.

han att börja med uträknar differenserna mellan 14 st. omättade kolväten (resp. derivat) och motsvarande mättade föreningar, innehållande 1 atom kol mindre. Inalles jämföras sålunda 28 föreningar, 2 och 2, och medeltalet af alla 14 differenserna befinnes vara  $+121\ 090^\circ$ . Thomsen säger nu (pag. 252):

«Der so gefundene Werth  $121\ 090^\circ$  ist die Verbrennungswärme eines in einer gasförmigen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatoms *um diejenige Grösse vermindert, die zur Abspaltung derselben aus der Verbindung erforderlich ist* <sup>2)</sup>. In allen Beispielen der Tabelle wird das hinzutretende Kohlenstoffatom die gesättigte Verbindung in eine ungesättigte Verbindung verwandeln, und es wird, der herrschenden Anschauungen zufolge, durch eine doppelte Bindung an ein anderes Kohlenstoffatom geknüpft. Die Grösse der durch diese Bindung *entwickelten* <sup>2)</sup> Wärmemenge ist eben der Unterschied zwischen der wahren Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms und der eben gefundenen Grösse  $121\ 090^\circ$ . Wird nun jene durch  $fc$ , die durch die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome *entbundene* <sup>2)</sup> Wärmemenge durch  $\nu_2$  bezeichnet, so wird:

$$fc = 121\ 090^\circ + \nu_2 \dots \dots \dots 38)$$

d. h. *die wahre Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms ist gleich  $121\ 090^\circ$ , vermindert um die Wärmetönung der sogenannten doppelten Bindung.*»

Thomsen visar sedan, att skillnaden mellan det dubbelt omättade allylenets och det enkelt omättade etylenets förbränningsvärme är  $134\ 200^\circ$ , och säger därpå: — — — «dieser Werth wird dann die wahre Verbrennungswärme des isolirten Kohlenstoffatoms um die Wärmetönung der dreifachen und einfachen Bindung vermehrt und um diejenige der doppelten Bindung vermindert, d. h.

$$fc = 134\ 200^\circ + \nu_1 + \nu_3 - \nu_2.$$

\* \* \*

Af dessa utläggningar och särskildt af de gjorda understrykningarna framgår med all önskvärd tydlighet, att Thomsen anser den dubbla och likaså den enkla och den 3-dubbla kolbindningen vara *exotermiska* bindningar. Alltså bindningar, vid hvilkas uppkomst värme frigöres, hvilka alltså hafva ett *positivt* bildningsvärme. Hvilka skäl har nu Thomsen haft för ett sådant antagande? Såvidt vi kunna finna, inga. — Tvärtom borde ett närmare begrundande af det af Thomsen själf påpekade sakförhållandet, att den genom upptagande af 1 isolerad kolatom framkallade ökningen af en förenings förbränningsvärme är *större* än förbränningsvärmets för 1 atom (12 viktsdelar) amorft kol i fritt tillstånd, hafva ledt till ett motsatt antagande, eller att den dubbla kolbindningen vore en *endotermisk* bindning, vid hvars bildning alltså ett visst tillfördt värmeöfverskott bindes (magasineras) och vid hvars upphäfvande vid förbränningen samma värmemängd återigen frigöres. Det är ju just denna vid

<sup>2)</sup> Kurs. af undertecknad.

bindningens upplösning frigjorda värmemängd, som är orsaken till det *skenbart* större förbränningsvärmets hos kolatomen i bundet än i amorft obundet tillstånd. Hvar kunde vi spåra ändamålsenligheten af den isolerade kolatomens högre förbränningsvärme,  $fc$ , om vid densamma inträde i en mättad förening ej blott värmekvantiteten  $fc - fC$  bortginge obrukad, utan dessutom ytterligare värmemängden  $v_2$  skulle utsläppas i rymden, också den obrukad?

Vore förhållandet i verkligheten sådant, så skulle det utan tvifvel — vid jämförelse mellan en omättad förening och motsvarande mättade förening med 1 kolatom mindre — visa sig, att den i den omättade föreningen ingående kolatomen  $c$  hade ett *lägre* förbränningsvärme än den amorfa kolatomen  $C$ , och detta sålunda, att  $fc$  vore  $= fC - v_2$ . Och man skulle, långt ifrån att återfinna den annars så vanliga ändamålsenligheten i naturen, med skäl kunna tala om en brist på ändamålsenlighet och en misshushållning med energin.

Men vi behöfva ingalunda taga dylika spekulationer till hjälp för att inse, att kolbindningarna äro af *endotermisk* natur och alltså tjäna som de bästa uppsamlare och bevarare af ledig värmeenergi, i det de lösa problemet: *minsta materia, största möjliga energi.*

Vi utgå från antagandet, att kolets 4 valenser äro ej blott kemiskt utan äfven termokemiskt likvärda, hvilket antagande i själfva verket har den största sannolikhet för sig, och att sålunda ett kolvätes bildningsvärme vid konstant volym kan skrivas under formen:

$$(C_m, H_n) \text{ k.v.} = n \cdot \frac{1}{4} (C, H_4) \text{ k.v.} + \Sigma w_{Bw} \text{ eller}$$

$$\Sigma w_{Bw} = (C_m, H_n) \text{ k.v.} - n \cdot \frac{1}{4} (C, H_4) \text{ k.v.,}$$

i det vi begagna oss af Thomsens åskådliga beteckningssätt och observera, att  $(C_m, H_n)$  betecknar molekylärt bildningsvärme för en reaktion mellan  $m$  st. kolatomer i amorft tillstånd och  $n/2$  st. vätemolekyler. Då det här är fråga om summan af kolbindningarnas bildningsvärme, hvilken summa här ofvan betecknats med  $\Sigma w_{Bw}$  till skillnad från  $\Sigma w_{vw}$ , eller summan af kolbindningarnas förbränningsvärme (den vid förbränningen till följd af bindningarnes upphäfvande frigjorda värmemängden), så kommer tecknet för  $\Sigma w_{Bw}$  att lämna klart besked om resp. kolbindningars natur. Om  $\Sigma w_{Bw} > 0$ , så frigöres värme vid kolbindningens uppkomst och bindningen är *exotermisk*; är åter  $\Sigma w_{Bw} < 0$ , så bindes värme vid kolbindningens uppkomst och bindningen är *endotermisk*, d. v. s. den innehåller i senare fallet bunden (potentiell) energi, hvilken åter frigöres i form af värme vid föreningens förbränning, då bindningen upplöses. Häremot kunde möjligen invändas, att  $\Sigma w$  utgör den algebraiska summan af stundom ända till 3 olika slags bindningar, hvilka kunde hafva olika förtecken, så att man af tecknet för den algebraiska summan ej säkert kunde sluta till tecknet för hvarje särskild kolbindning. Men denna invändning förlorar all kraft inför det faktum, att  $\Sigma w$  för de mättade föreningarna är sam-

mansatt af endast enkla kolbindningar, och att den enkla kolbindningens värmeekvivalent är numeriskt så mycket lägre än resp. värmeekvivalenter för de högre kolbindningarna, att intet tvifvel om rätta förtecknet för  $\Sigma w$  eller för en enstaka bindning kan uppstå, äfven om de enkla och de högre kolbindningarna hade sinsemellan olika förtecken, hvilket nu ej är fallet.

En kolbindning, som har *negativt bildningsvärme*, måste hafva *positivt förbränningsvärme* och vice versa, hvaraf följer, att  $+\Sigma w_{Bw}$  är  $= -\Sigma w_{vw}$  och omvänt  $-\Sigma w_{Bw}$  är  $= +\Sigma w_{vw}$  för en viss förening.

För att sålunda erfara något närmare angående kolbindningarna ha vi att i ekvationen:

$$\Sigma w_{Bw} = (C_m, H_n) \text{ k.v.} - n \cdot \frac{1}{4} (C, H_4) \text{ k.v.}$$

insätta värdena för resp. bildningsvärme, uträknade enligt allmänna ekvationen:

$$(C_m, H_n) \text{ k.v.} = m (C, O_2) + n/2 (H_2, O) \text{ k.v.} - f C_m H_n$$

hvilken ekvation uttrycker den termokemiska satsen:

*En förenings bildningsvärme är = summan af beståndsdelarnas förbränningsvärme (förbränningsprodukternas bildningsvärme), minskad med föreningens förbränningsvärme.*

För metanets bildningsvärme finge vi sålunda uttrycket:

$$(C, H_4) \text{ k.v.} = (C, O_2) + 2 (H_2, O) \text{ k.v.} - f CH_4 \text{ k.v.}$$

Efter insättning af dessa värden på  $(C_m, H_n)$  k.v. och  $(C, H_4)$  k.v. i ekv.:  $\Sigma w_{Bw} = (C_m, H_n) \text{ k.v.} - n \cdot \frac{1}{4} (C, H_4) \text{ k.v.}$  få vi:

$$\Sigma w_{Bw} = m (C, O_2) + n/2 (H_2, O) \text{ k.v.} - f C_m H_n \text{ k.v.} - n/4 [(C, O_2) + 2 (H_2, O) \text{ k.v.} - f CH_4 \text{ k.v.}];$$

$$\Sigma w_{Bw} = (m - n/4) (C, O_2) + n/4 \cdot f CH_4 \text{ k.v.} - f C_m H_n \text{ k.v.}$$

af hvilken senare ekvation framgår, att  $\Sigma w$  ej direkt är beroende af värdet på vattnets bildningsvärme.

Men ur ofvanstående ekv. för  $(C, H_4)$  k.v. få vi omvänt:

$$f CH_4 \text{ k.v.} = (C, O_2) + [2 (H_2, O) \text{ k.v.} - (C, H_4) \text{ k.v.}].$$

Vi addera  $O = +2 w_{h,h} - (+2 w_{h,h})$  och erhålla sålunda:

$$f CH_4 \text{ k.v.} = (C, O_2) + 2 \cdot 2 fh \text{ k.v.} - (C, h_4) \text{ k.v.} = f C + 4 fh_c \text{ k.v.}$$

Genom addition af  $w_{h,h}$  (vätemolekylens dissociations- eller spjälkningsvärme) till hvarje molekyl  $H_2$  i uttrycken  $(H_2, O)$  k.v. och  $(C, H_4)$  k.v.

komma de senare att uttrycka resp. bildningsvärme för en reaktion af isolerade väteatomer. Och uttrycket  $fh_c$ , hvilket vi i det följande mycket ofta komma att använda, är liktydigt med förbränningsvärmets af en isolerad, kolbunden väteatom  $= fh - (C, h)$  eller förbränningsvärmets af en isolerad väteatom, minskadt med bindningsvärmets (affiniteten) mellan 1 isolerad väteatom och 1 atom amorft kol. Värdet af  $fh_c$  erhålles bäst ur ekv.:  $fCH_4 = fC + 4fh_c$ , hvaraf  $fh_c = 1/4 [fCH_4 - fC]$ .

Insätta vi därpå i uttrycket för  $\Sigma w_{Bw}$  nyss härledda värdet af  $fCH_4$  k.v., så få vi:

$$\Sigma w_{Bw} = (m - n/4) fC + n/4 fC + n \cdot fh_c \text{ k.v.} - fC_m H_n \text{ k.v.};$$

men  $fC_m H_n$  k.v. är  $= fC_m H_n$  k.t.  $- (n/2 + 2) 0,29^3$ , alltså, efter hyfsning:

$$\Sigma w_{Bw} = m \cdot fC + n \cdot fh_c \text{ k.v.} + (n/2 + 2) 0,29 - fC_m H_n \text{ k.t.},$$

ur hvilken sista ekv.  $\Sigma w_{Bw}$  bekvämast beräknas: Ur denna ekv. erhålla vi omedelbart:

$$\begin{aligned} fC_m H_n \text{ k.t.} &= m \cdot fC + n \cdot fh_c \text{ k.v.} + (n/2 + 2) 0,29 - \Sigma w_{Bw} = \\ &= m \cdot fC + n \cdot fh_c \text{ k.v.} + (n/2 + 2) 0,29 + \Sigma w_{Bw} \end{aligned}$$

medels hvilken ekv. ett kolvätes af fettserien förbränningsvärme kan beräknas, sedan vi med ledning af de exp. värdena på förbränningsvärmets lärt känna värdet af  $\Sigma w$  och infört en liten för några homologa serier behöflig korrektion.

\* \* \*

Vi härledde nyss ekvationen:

$$\Sigma w_{Bw} = m \cdot fC + n \cdot fh_c \text{ k.v.} + (n/2 + 2) 0,29 - \text{Exp. } fC_m H_n \text{ k.t.}$$

i hvilken ekv.

$$fh_c \text{ k.v.} \text{ är } = 1/4 (fCH_4 \text{ k.v.} - fC) = 1/4 (fCH_4 \text{ k.t.} - 4 \cdot 0,29 - fC)$$

och konstanterna alltså hafva följande värden:

Enligt Thomsen:

$$\begin{aligned} fC &= (C, O_2) = 96,96 \text{ cal.}^4) \\ fh_c \text{ k.v.} &= 1/4 (211,93^5 - 1,16 - 96,96) = \\ &= 28,4525^6 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Enligt Berthelot:

$$\begin{aligned} fC &= (C, O_2) = 97,6^6) \text{ cal.} \\ fh_c \text{ k.v.} &= 1/4 (213,5^7 - 1,16 - 97,6) = \\ &= 28,685 \text{ cal.} \end{aligned}$$

<sup>3)</sup> Se i det följande kap. om volymkorrigering.

<sup>4)</sup> Th. U., IV, 40.

<sup>5)</sup> Th. U., IV, 49.

<sup>6)</sup> Thermochemie, II, 38.

<sup>7)</sup> Thermochemie, II, 394.

Vi meddela här några exempel på användningen af ekvationen för beräkning af  $\Sigma w_{Bw}$ :

Ex.  $\Sigma w_{Bw}$  för acetylen,  $C_2H_2$ :

Enl. Thomsens värden:

$$\begin{aligned} 2 \cdot 96,96 &= 193,92 \text{ cal.} \\ 2 \cdot 28,4525 &= 56,91 \text{ »} \\ \text{vol. korr.} &= 0,87 \text{ »} \\ \hline &+ 251,70 \text{ cal.} \\ - fC_2H_2 \text{ k.t.} &= - 310,05 \text{ »} \\ \hline \Sigma w_{Bw} = w_3 &= - 58,35 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Enl. Berthelots värden:

$$\begin{aligned} 2 \cdot 97,6 &= 195,20 \text{ cal.} \\ 2 \cdot 28,685 &= 57,37 \text{ »} \\ \text{vol. korr.} &= 0,87 \text{ »} \\ \hline &+ 253,44 \text{ cal.} \\ - fC_2H_2 \text{ k.t.} &= - 315,70 \text{ »} \\ \hline \Sigma w_{Bw} = w_3 &= - 62,26 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Ex. Etan,  $C_2H_6$ :

$$\begin{aligned} 2 \cdot 96,96 &= 193,92 \text{ cal.} \\ 6 \cdot 28,4525 &= 170,72 \text{ »} \\ \text{vol. korr.} &= 1,45 \text{ »} \\ \hline &+ 366,09 \text{ cal.} \\ - fC_2H_6 \text{ k.t.} &= - 370,44 \text{ »} \\ \hline \Sigma w_{Bw} = w' &= - 4,35 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2 \cdot 97,6 &= 195,20 \text{ cal.} \\ 6 \cdot 28,685 &= 172,11 \text{ »} \\ \text{vol. korr.} &= 1,45 \text{ »} \\ \hline &+ 368,76 \text{ cal.} \\ - fC_2H_6 \text{ k.t.} &= - 372,30 \text{ »} \\ \hline \Sigma w_{Bw} = w' &= - 3,54 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Som vi finna, är den nyss härledda ekvationen synnerligen bekväm för uträkning af värdena på  $\Sigma w_{Bw}$ . Då vi emellertid i det följande komma att behöfva de numeriska värdena af kolvätenas bildningsvärme, så föredraga vi att använda den något omständligare metoden med uträkning af föreningarnas bildningsvärme och därpå följande användning af ekv.  $\Sigma w_{Bw} = (C_m, H_n) \text{ k.v.} - n \cdot 1/4 (C, H_4) \text{ k.v.}$ , helst som värdena på bildningsvärmets enligt Thomsens konstanter finnas på förhand uträknade<sup>8)</sup> och vi således blott behöfva uträkna bildningsvärmets med Berthelots värden. Vid uträkning af det senare komma följande konstanter till användning:  $(C, O_2) = 97,6$ ,  $(H_2, O) \text{ k.t.} = 69,0$ , alltså:  $(H_2, O) \text{ k.v.} = 69,00 - 0,87 = 68,13$  cal. och vid uträkning af  $\Sigma w_{Bw}$ :

$$\begin{aligned} \text{Enl. Thomsen: } (C, H_4) \text{ k.v.} &= 21,17 \text{ cal.}, \text{ alltså } 1/4 (C, H_4) \text{ k.v.} = 5,29 \text{ cal.} \\ \text{» Berthelot: } (C, H_4) \text{ k.v.} &= 21,52 \text{ » } \quad \text{» } 1/4 (C, H_4) \text{ k.v.} = 5,38 \text{ »} \end{aligned}$$

Vi sammanställa i följande tabell de af oss uträknade värdena på Berthelots  $(C_m, H_n) \text{ k.v.}$  samt  $\Sigma w_{Bw}$ , uträknad med såväl Berthelots som Thomsens termiska konstanter. För fullständighetens skull upptagas i

<sup>8)</sup> Th. U., IV, tab. 15, p. 268.

tabellen äfven de från Th. U. IV, 268, lånade värdena på Thomsens ( $C_m, H_n$ ) k.v. samt de resp. värden på förbränningsvärmets vid k.t.,  $fC_m H_n$  k.t., hvilka legat till grund för beräkning af det molekylära bildningsvärmets vid k.v., ( $C_m, H_n$ ) k.v.

Tabell, upptagande värdena i kilogramcalorier af molekylära bildningsvärmets och af  $\Sigma w$  för kolbindningarna hos kolväten, uträknade med såväl Thomsens som Berthelots konstanter.

	Enl. Thomsen			Enl. Berthelot		
	$fC_m H_n$ k.t.	( $C_m, H_n$ ) k.v.	$\Sigma w_{Bw}$	$fC_m H_n$ k.t.	( $C_m, H_n$ ) k.v.	$\Sigma w_{Bw}$
Metan, $CH_4$ . . . .	211,93	+ 21,17	± 0,0	213,5	+ 21,52	± 0,0
Etan, $C_2H_6$ . . . .	370,44	+ 27,40	— 4,34	372,3	+ 28,74	— 3,54
Propan, $C_3H_8$ . . . .	529,21	+ 33,37	— 8,95	528,4	+ 38,66	— 4,38
Trimetylmethan, $CH(CH_3)_3$ . . . .	687,19	+ 40,13	— 12,77	687,19 <sup>9)</sup>	+ 45,88 <sup>9)</sup>	— 7,92 <sup>9)</sup>
Tetrametylmethan, $C(CH_3)_4$ . . . .	847,11	+ 44,95	— 18,53	—	—	—
Dipropyl, $C_3H_7 \cdot C_3H_7$ . . . .	—	—	—	991,2 <sup>10)</sup>	+ 73,92 <sup>10)</sup>	— 1,40 <sup>10)</sup>
Diisopropyl, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot$ $CH \cdot (CH_3)_2$ . . . .	999,20	+ 57,60	— 16,46	—	—	—
Heptan, $C_7H_{16}$ . . . .	—	—	—	1 152,3 <sup>10)</sup>	+ 78,84 <sup>10)</sup>	— 7,24 <sup>10)</sup>
Hexadekan, $C_{16}H_{34}$ . . . .	—	—	—	2 558,6 <sup>11)</sup>	+ 166,72 <sup>11)</sup>	— 16,20 <sup>11)</sup>
Eikosan, $C_{20}H_{42}$ . . . .	—	—	—	3 182,5 <sup>11)</sup>	+ 206,9 <sup>11)</sup>	— 19,06 <sup>11)</sup>
Etylen, $C_2H_4$ . . . .	333,35	— 3,29	— 24,46	341,1	— 8,48	— 30,00
Propylen, $C_3H_6$ . . . .	492,74	+ 2,06	— 29,68	499,3	— 0,66	— 32,94
Trimetylen, $C_3H_6$ . . . .	499,43	—	—	507,0	— 8,36	— 40,64
Isobutylen, $(CH_3)_2 \cdot C : CH_2$	650,62	+ 8,92	— 33,40	650,62 <sup>9)</sup>	+ 14,06 <sup>9)</sup>	— 28,98 <sup>9)</sup>
Amylen, $C_5H_{10}$ . . . .	—	—	—	804,0	+ 26,68	— 27,12
Isoamylen, $(CH_3)_2 \cdot$ $C : CH \cdot CH_3$ . . . .	807,63	+ 16,65	— 36,25	—	—	—
Diallyl, $C_3H_5 \cdot C_3H_5$ . . . .	932,82	— 11,58	— 64,48	904,3	+ 23,98	— 29,82
Acetylen, $C_2H_2$ . . . .	310,05	— 47,77	— 58,35	315,7	— 51,50	— 62,26
Allylen, $C_3H_4$ . . . .	467,55	— 40,53	— 61,70	473,0	— 42,78	— 64,30
Dipropargyl, $CH :$ $C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ . . . .	—	—	—	—	—	—
$C : CH$ . . . . .	882,88	— 97,20	— 128,94	853,60	— 62,16	— 94,44
Benzol, $C_6H_6$ . . . .	799,35	— 13,67	— 45,41	784,10	+ 7,34	— 24,94
Toluol, $C_7H_8$ . . . .	955,68	— 5,26	— 47,58	933,80 <sup>10)</sup>	+ 23,66 <sup>10)</sup>	— 19,38 <sup>10)</sup>
Mesitylen, $C_9H_{12}$ (1, 3, 5) . . . .	1 282,31	— 2,41	— 65,89	1 251,60 <sup>10)</sup>	+ 37,90 <sup>10)</sup>	— 26,66 <sup>10)</sup>
Pseudocumol, $C_9H_{12}$ (1, 3, 4) . . . .	1 281,51	— 1,59	— 65,07	—	—	—

<sup>9)</sup>  $f$  af Thomsen.  
<sup>10)</sup> Flytande,  $f$  af Stohmann.  
<sup>11)</sup> Fast form,  $f$  af Stohmann.

Till förklaring af de stora afvikelserna i värdena för  $\Sigma w_{Bw}$  hos Thomsen och Berthelot — äfven hos sådana kolväten, hvilkas förbränningsvärme i likhet med trimetylmethan och isobutylen bestämts af samme experimentator (Th.) — tjänar följande ekvation:

$$\Sigma w_{Bw}^{Th} - \Sigma w_{Bw}^B = -0,64 (m + n/2) + 0,09 n - [fC_m H_n^{Th} - fC_m H_n^B],$$

hvilken härledts ur ekv.:

$$\Sigma w^{Th} - \Sigma w^B = m [(C, O_2)^{Th} - (C, O_2)^B] + n/2 [(H_2, O)^{Th} - (H_2, O)^B] - [f^{Th} - f^B] - n/4 [(C, H_4)^{Th} - (C, H_4)^B].$$

Ex. Dipropargyl,  $C_6 H_6$ :

$$\begin{aligned} \text{Enl. tab.: } \Sigma w^{Th} &= -128,94 \text{ cal.} \\ - \Sigma w^B &= + 94,44 \text{ »} \\ \hline \text{Diff.} &= - 34,50 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Å andra sidan ger ekv. här ofvan:

$$\Sigma w^{Th} - \Sigma w^B = -0,64 \cdot 9 + 0,09 \cdot 6 - [882,88 - 853,6] = - 34,50 \text{ cal.}$$

Här är Thomsens värde på förbränningsvärmets, 882,88 cal.<sup>12)</sup>, ett mycket godt värde, under det att Berthelots värde: 853,6 cal. gaz.<sup>13)</sup>, är ca: 29 cal. för lågt, antagligen till följd af ofullständig förbränning och renhet. Berthelot säger själf å anförda ställe om dipropargylen: «Ce corps est liquide sour la pression normale. Il est extrêmement altérable et mêlé de produits de condensation. Sa combustion s'opère mal. D'après M. Griner c'est un mélange de deux isomères.»

Ex. Trimetylmethan,  $C_4 H_{10}$ :

$$\begin{aligned} \text{Enl. tab.: } \Sigma w^{Th} &= -12,77 \text{ cal.} \\ - \Sigma w^B &= + 7,92 \text{ »} \\ \hline \text{Diff.} &= - 4,85 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Å andra sidan ger ekv.:

$$\Sigma w^{Th} - \Sigma w^B = -0,64 \cdot 9 + 0,09 \cdot 10 \pm 0 = - 4,86 \text{ cal.}$$

Att differensen i detta fall blir nära 5 cal., oaktadt Thomsens  $f$  legat till grund för beräkningen af  $\Sigma w$  i hvardera fallet, visar tydligt, af hvilken stor betydelse det är, att riktiga värden på fundamentalkonstanterna (här  $fC$ ,  $fH_2$  och  $fCH_4$ ) komma till användning. Som vi i det följande skola finna, ligger det sannolikt riktiga värdet af  $fC$  emellan Ths

<sup>12)</sup> Th. U., IV, pp. 76 och 222, tab. I.  
<sup>13)</sup> Thermochemie, II, 416.

och B:s värden, något närmare Th:s värde. Det sannolikt rätta värdet af  $fH_2$  däremot öfverskjuter Th:s  $fH_2$  med ca 1,3 cal., B:s med ca 0,3 cal. Sannolikt rätta värdet för den tredje konstanten är  $fCH_4$  k.t. = 213,56 cal., hvilket värde är nästan identiskt med B:s år 1881 medels explosionsmetoden erhållna 213,5<sup>14)</sup> cal. och med Th:s ungef. samtidigt erhållna 213,53 cal.<sup>15)</sup> Däremot afviker det betydligt från Th:s 211,93 cal.<sup>16)</sup>, hvilket värde, medeltal af 9 bestämningar, med diff. af ända till 2,1 cal., Thomsen antagit såsom det definitivt riktiga, oaktadt han tidigare hade erhållit ofvan angifna resultat, 213,53, och 5 år senare erhöill värdena 214,29 och 213,29, medeltal: 213,79 cal.<sup>17)</sup> Värdet 211,93 erhöills med metan, framställd genom försiktig upphettning af natriumacetat med natronkalk och gasens rening medels koncentrerad svafvelsyra, salpetersyra och kopparklorur. Värdet 213,79 åter med metan, framställd ur zinkmetyl med utspädd salt-syra och rening som i föregående fall.

\* \* \*

Ofvanstående tabell erbjuder rätt mycket af intresse, och vi skola längre fram återkomma till densamma. Nu var det emellertid vår afsikt att erfa något närmare om kolbindningarna. Vi framställa frågan: Af hvilken natur äro kolbindningarna, är  $\Sigma w_{Bw}$  positiv eller negativ? Och svaret har, såframt de antaganden äro riktiga, på hvilka vår kalkyl grundar sig, blifvit så tydligt som möjligt:  $\Sigma w_{Bw}$  är negativ inom alla serierna och kolbindningarna, såväl de enkla som den dubbla och 3-dubbla bindningen, äro alla *endotermiska*, åtminstone hos kolvätena. Och ingen anledning finnes för ett antagande, att desamma ej äfven för öfriga ämnesgrupper vore af samma natur.

Men af kolbindningarnas endotermiska natur följer, att vid förbränningsprocessen den i kolbindningarna samlade energin måste frigöras i form af värme, och sålunda måste med nödvändighet detta kolbindningsvärme utgöra en del af det observerade förbränningsvärmets och alltså ligga inneslutet i det siffervärde, som angifver förbränningsvärmets kalorital.

Strängt taget utgör detta resultat en del af vårt ursprungliga antagande. Ty då vi antogo  $(C_m, H_n) = n^{1/4} (C, H_4) + \Sigma w_{Bw}$ , så antogo vi därmed också, att  $\Sigma w_{Bw}$  ligger inneslutet i talvärdet för det mol. bildningsvärmets. Men däraf följer, att  $\Sigma w_{Bw}$  äfven ligger inneslutet i talvärdet för förbränningsvärmets, emedan enligt ekv.  $fC_m H_n = m (C, O_2) + n^{1/2} (H_2, O) - (C_m, H_n)$  förbränningsvärmets är en funktion af bildningsvärmets och står till det senare i ett omvänt aritmetiskt förhållande.

Men om  $\Sigma w_{Bw}$  ligger inneslutet i talvärdet för förbränningsvärmets, så följer däraf som korollarium, att diff.  $\Sigma w_{Bw}$  äfven ligger inneslutet i differensen mellan talvärdena för tvenne förenings förbränningsvärme, således också i diff.  $fC_m H_n - fC_{m-1} H_n$ , och att alltså Thomsens ekv.:

$$fc = 121\,090^c + v_2$$

<sup>14)</sup> Annales [5], XXIII, 178.

<sup>15)</sup> Z. pr. Ch. #31 (23), 1881, p. 158.

<sup>16)</sup> Th. U., IV, 49.

<sup>17)</sup> Th. U., IV, 49.

är oriktig och måste ersättas af ekv.  $fc = a$ , om  $a$  är = rätta värdet för medeltalet af diff.  $fC_m H_{2m} - fC_{m-1} H_{2m}$ . Med andra ord: *värmequantiteten  $v_2$ , eller den dubbla kolbindningens värmeekvivalent, får under inga förhållanden synas såsom skild term i uttrycket för  $fc$ .*

På samma grunder måste äfven Thomsens ofvan<sup>18)</sup> citerade ekv.:

$$fc = 134\,200^c + v_1 + v_3 - v_2$$

förkastas såsom oriktig och ekvationen skrivas:  $fc = b$ , om  $b$  är = rätta medeltalet af differenserna  $fC_m H_{2m-2} - fC_{m-1} H_{2m-2}$ .

\* \* \*

Af det ofvan sagda följer, då  $fc = a = fC_m H_{2m} - fC_{m-1} H_{2m}$  och å andra sidan  $fc$  är =  $b = fC_m H_{2m-2} - fC_{m-1} H_{2m-2}$  — om  $fc$  är konstant, hvilket väl måste antagas — att diff.  $fC_m H_{2m} - fC_{m-1} H_{2m}$  blefve = diff.  $fC_m H_{2m-2} - fC_{m-1} H_{2m-2}$ . Huruvida denna öfverensstämmelse också eger rum i verkligheten, det skola vi erfa i det följande.

Närmast skola vi nu undersöka betydelsen af några olika uttryck för bildningsvärmets, då det senare redan i och för sig, men isynnerhet såsom hjälpkvantitet i den termokemiska kalkylen, är af mycket stor betydelse. Därtill bifoga vi ett kort kapitel angående volymkorrigering af såväl förbrännings- som bildningsvärmets.

## 2. Olika uttryck för bildningsvärmets. Vätemolekylens dissociationsvärme.

Se vi närmare på de i högra membrum af ekvationen:

$$(C_m, H_n) = m (C, O_2) + n^{1/2} (H_2, O) - fC_m H_n$$

ingående kvantiteterna, så finna vi, att vattnets bildningsvärme  $(H_2, O)$ , uttrycker förbränningsvärmets för 1 molekyl vätgas, under det att i vattnet själf liksom i kolvätet  $C_m H_n$  ingå från hvarandra isolerade väteatomer. Det bildningsvärme, som på detta sätt erhålles, det s. k. *molekylära* bildningsvärmets, borde rätteligen betecknas med:  $(C_m, n^{1/2} H_2)$ , ehuru man för korthets och bekvämlighets skull oftast skrifer:  $(C_m, H_n)$ . Från det molekylära bildningsvärmets  $(C_m, n^{1/2} H_2)$  eller  $(C_m, H_n)$ , kunna vi, såsnart vi lärt känna rätta värdet af kolmolekylens dissociations- eller spjälkningsvärme per atom, lätt öfvergå numeriskt till bildningsvärmets  $(c_m, H_n)$ , hvilket vi kunde kalla det *halfsanna* bildningsvärmets och hvilket uttrycker värmetoningen<sup>19)</sup> — här värmealstringen — vid en reaktion mellan  $n^{1/2}$  st. vätemolekyler och  $m$  st. isolerade kolatomer.

<sup>18)</sup> Th. U., IV, p. 253.

<sup>19)</sup> Af det tyska *Wärmetönung*, hvilken kan vara såväl positiv som negativ.

Beteckna vi kolmolekylens dissociationsvärme per atom (12 vikts. delar) med  $w_{c,c}$ , så ha vi nämligen:

Molek.  $(C_m, H_n) + m \cdot w_{c,c} = (c_m, H_n) =$  det *halfsanna*<sup>20)</sup> bildningsvärmets för kolväte  $C_m H_n$ . Det *helsanna* bildningsvärmets eller *affinitetsvärmets*  $(c_m, h_n)$ , hvilket uttrycker värmetoningen vid en reaktion mellan  $n$  st. isolerade väteatomer och  $m$  st. isolerade kolatomer, kunna vi tyvärr ej numeriskt härleda, emedan vi ej känna storleken af vätemolekylens dissociationsvärme. Beteckna vi den senare med  $w_{h,h}$  per molekyl väte, så blefve det analytiska uttrycket för affinitetsvärmets  $(c_m, h_n)$ :

$$(c_m, h_n) = \text{Molek. } (C_m, H_n) + m \cdot w_{c,c} + \frac{n}{2} \cdot w_{h,h} = \\ = \text{Halfsanna } (c_m, H_n) + \frac{n}{2} \cdot w_{h,h}$$

Omvändt kunna vi naturligtvis analytiskt öfvergå från *affinitetsvärmets*  $(c_m, h_n)$  till det *halfsanna* eller till det *molekylära* bildningsvärmets enligt ekvationerna:

$$(c_m, h_n) - \frac{n}{2} \cdot w_{h,h} = (c_m, H_n) = \text{det halfsanna bildningsvärmets,} \\ \text{och } (c_m, h_n) - m \cdot w_{c,c} - \frac{n}{2} \cdot w_{h,h} = (C_m, H_n) = \text{det molekylära}$$

Då kändedomen om storleken af *vätemolekylens dissociations- eller spjälkningsvärme* vore af allra största betydelse, så hafva vi åt försök att på olika vägar härleda denna viktiga kvantitet egnat flere månader af intensivt arbete. Upprepade gånger och på olika vägar hafva vi därvid härledt värdet  $w_{h,h} = -3,6$  cal., men alltid har någon omständighet yppat sig eller någon lucka upptäckts i härledningens gång, som vället, att resultatet måst anses för felaktigt eller åtminstone osäkert. I alla händelser torde få anses ganska sannolikt, att vätemolekylens dissociationsvärme har ett lågt numeriskt värde, ej öfverstigande 5,4 cal.

Ehuru vi sålunda i allmänhet äro tillsvidare urständsatta att numeriskt öfvergå från det molekylära och från det halfsanna bildningsvärmets till affinitetsvärmets och omvänt, så finnas emellertid fall, då vi kunna göra en sådan öfvergång och hafva nytta däraf i kalkylen. Detta inträffar, då vi hafva att göra med differenser mellan bildningsvärmets för tvenne kolväten med samma antal väteatomer, emedan i dessa differenser  $w_{h,h}$  elimineras. Och detta inträffar ganska ofta i den termokemiska kalkylen, såsom vi i det följande skola finna.

### 3. Förbrännings- och bildningsvärmets volymkorrigering.

Vid de flesta kemiska reaktioner, i hvilka gasformiga ämnen deltaga, inträder en ej obetydlig förändring af volymen, åtföljd af en motsvarande värmetoning, för hvilken korrigering måste anbringas. Om sålunda

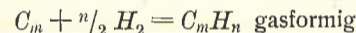
<sup>20)</sup> Enl. Thomsen: «reducerade» bildningsvärmets P. Se Th. U., IV, p. 263 och tab. 15 p. 268.

$v$  är = summan af de gasformiga agenternas och  $v'$  är = summan af de gasformiga produkternas volym, så utvisar förtecknet för diff.  $v - v'$ , huruvida reaktionen åtföljts af en *utvidgning* eller af en *sammandragning* af volymen. Är  $v - v' > 0$ , alltså  $v > v'$ , så har en kontraktion egt rum, hvarvid för hvarje försvunnen volymsenhet värmemängden 0,58 cal.<sup>21)</sup> utvecklats och ökat det observerade reaktionsvärmets. Den erforderliga korrektionen blir sål. =  $- [+ (v - v') 0,58] = - (v - v') 0,58$ .

Är åter  $v - v' < 0$ , alltså  $v < v'$ , så har en volymutvidgning inträdd, hvarvid för hvarje tillkommen volymsenhet värmemängden 0,58 cal. förbrukats för det yttre arbete, som volymutvidgningen representerar, och alltså det observerade reaktionsvärmets blifvit för lågt. Korrektionen blir i detta fall =  $+ [- (v - v') 0,58] = - (v - v') 0,58$  cal. Den korrektion, som måste anbringas å det observerade reaktionsvärmets, blir alltså i alla händelser =  $-(v - v') 0,58$  cal.

Då nu i regel alla termokemiska experimentella data angifvas vid konstant tryck, så sker den nödiga korrigeringen till konstant volym, eller med andra ord: *elimineringen af den för själfva reaktionsvärmets främmande värmetoning, som sammanhänger med volymändringen*, sålunda, att man från det angifna värdet vid konstant tryck subtraherar kvantiteten:  $(v - v') 0,58$  cal.

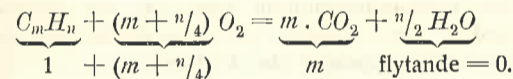
Antoge vi nu, att kolvätena kunde bildas direkt genom förening af kol och väte, så skulle sålunda kolväte  $C_m H_n$  bildas enl. reaktionsformeln:



$v$  motsvarar här  $\frac{n}{2}$  vol.,  $v'$  är = 1 vol. (molekyl). Bildningsvärmets vid konst. vol. blir alltså:

$$(C_m, H_n) \text{ k.v.} = (C_m, H_n) \text{ k.t.} - (\frac{n}{2} - 1) 0,58 = (C_m, H_n) \text{ k.t.} - (n - 2) 0,29.$$

Fullständiga *förbränningen* åter af kolväte  $C_m H_n$  i syrgas sker enligt reaktionsformeln:



Vid förbränningen bildas alltså  $\frac{n}{2}$  vol. (molekyler) gasformigt vatten, men då det senare kondenserar sig till flytande vatten, hvars volym kan försummas, så blir:

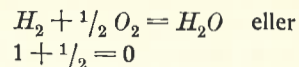
$$v = 1 + m + \frac{n}{4}, \quad v' = m, \quad \text{alltså } v - v' = (1 + \frac{n}{4}) \text{ vol.},$$

och volymkorr. blir alltså =  $-(\frac{n}{4} + 1) 0,58 = -(\frac{n}{2} + 2) 0,29$  cal., hvilken korr. måste anbringas å  $f$  k.t. för att erhålla  $f$  k.v., det riktiga uttrycket för reaktionsvärmets vid förbränningen. Vi hafva alltså:

$$f C_m H_n \text{ k.v.} = f C_m H_n \text{ k.t.} - (\frac{n}{2} + 2) 0,29.$$

<sup>21)</sup> Noga taget (enl. Berthelot: Thermochemie, II, 8):  $0,5424 + 0,002 \cdot t$ , om  $t$  är temp. i Celsius grader.

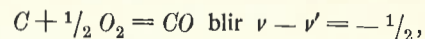
Då 1 mol. väte förbrinner till flytande vatten enl. reaktionsformeln:



blir således  $\nu = 1\frac{1}{2}$ ,  $\nu' = 0$ , alltså  $\nu - \nu' = 1\frac{1}{2}$ , och vi hafva:

$$(H_2, O) \text{ k.v.} = (H_2, O) \text{ k.t.} - 1\frac{1}{2} \cdot 0,58 = (H_2, O) \text{ k.t.} - 0,87.$$

Vid kolets förbränning till koloxid enl. reaktionsformeln:



och vi hafva alltså:

$$(C, O) \text{ k.v.} = (C, O) \text{ k.t.} + 0,29 \text{ cal.}$$

Vid kolsyrans bildning af amorft kol inträder ingen volymändring.

#### 4. Fortsatt kritik af Thomsen.

I kap. 5: «*Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms*» säger Thomsen <sup>22)</sup>:

«Oben fanden wir, dass das Eintreten von einem Atom Kohlenstoff in eine gesättigte Verbindung, wodurch dieselbe in eine ungesättigte Verbindung, d. h. eine Verbindung mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome, übergeht, die Verbrennungswärme um 121 090° vermehrt, und dass dieser Werth die Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms angiebt, vermindert um den Werth der sogenannten doppelten Bindung; wir werden jetzt versuchen, die absolute Grösse desselben zu ermitteln. Das Kohlensäuremolecül kann als ein gesättigtes Molecül angesehen werden; wenn dasselbe ein Atom Kohlenstoff aufzunehmen im Stande wäre, so würde dadurch die Verbindung



entstehen, und die Verbrennungswärme des neuen Molecüls würde dann um 121 090° grösser\*) als diejenige der Kohlensäure werden. Die Verbrennungswärme der Kohlensäure ist aber Null, und folglich sollte die des entstehenden Molecüls 121 090° werden\*). Nun spaltet sich aber ein Molecül Kohlensäure durch Aufnahme eines Atoms Kohlenstoff in zwei Molecüle Kohlenoxyd, wobei die doppelte Bindung aufgehoben wird, und das Volumen sich gleichzeitig auf das doppelte ausdehnt; die Ausdehnung nimmt 580° in Anspruch. Die Verbrennungswärme des entstandenen

<sup>22)</sup> Th. U., IV, 257.

\*) Hvarför ej:  $121\ 090^\circ + \nu_2 = fc$ ?

Ann. af förf.

Products muss folglich um den Werth der aufgehobenen doppelten Bindung plus 580° höher als 121 090° ausfallen. Thatsächlich ist nun die Verbrennungswärme zweier Molecüle Kohlenoxyd 135 920°, und folglich wird die *Verbrennungswärme eines isolirten Atoms Kohlenstoff*

$$fc = 121\ 090^\circ + \nu_2 = 135\ 920^\circ - 580^\circ \dots \dots \dots (41)$$

Diese Formel giebt un erstens den gesuchten Werth:

$$fc = 135\ 340^\circ,$$

d. h. die Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms erreicht den Werth von 135 340°; dann aber auch die *Grösse der sogenannten doppelten Bindung* zweier Atome Kohlenstoff

$$\nu_2 = 14\ 250^\circ$$

d. h. *zwei Kohlenstoffatome, welche mit einander durch eine sogenannte doppelte Bindung verknüpft werden, entwickeln durch diese Bindung eine Wärmemenge von 14 250°.*»

\* \* \*

Thomsen har i denna härledning gjort sig skyldig till tvenne nya fel, nämligen:

1:mo. *Grundat härledning*en, såsom Brühl i sin ofvannämnda kritik anmärkt, på det hittills obevisade antagandet, att syremolekylens båda atomer vore termiskt likvärdiga, hvaraf skulle följa, att  $fc$  vore  $= 2fCO$ , hvilken likhet Thomsen utan vidare lagt till grund för härledning af  $fc$ . Emellertid kan en valensförändring från IV (i kolsyra) till II (i koloxiden) omöjligt förbigås med tystnad i en termokemisk kalkyl, i hvilken valenser och mättningsförhållanden spela en så stor roll. Vi återkomma i det följande till denna fråga.

2:do. *Utfört volymkorrigeringen oriktigt*. Om 1 molekyl kolsyra vore i stånd att — om också blott momentant — utan sönderdelning i sig upptaga en isolerad kolatom,  $c$ , så skulle därigenom den hypotetiska föreningen  $OC : CO$  uppstå, hvilken emellertid genast skulle sönderfalla i 2 mol. koloxid.<sup>23)</sup> Thomsen har ej glömt att anbringa volymkorrektion för den senare processen, ehuru han infört korrektionen med orätt tecken, men den vid uppkomsten af den hypotetiska föreningen  $OC : CO$  nödiga volymkorrigeringen har han däremot alldeles förbisett.

En isolerad kolatom måste anses vara gasformig och således representera 1 volym. Förloppet blir alltså följande, om Berthelots betecknings-sätt användas:

<sup>23)</sup> Jmfr Thomsens framställning här ofvan.

$$\begin{array}{l} c + CO_2 = OC : CO \dots\dots + 0,58 \text{ cal. (Kontraktion)} \\ \underline{OC : CO = 2 \cdot CO \dots\dots - 0,58 \text{ » (Utvidgning)}} \end{array}$$

Alltså:  $c + CO_2 = 2 \cdot CO \dots\dots \pm 0$ , eller

$$fc + fCO_2 = 2fCO = fc, \text{ emedan } fCO_2 \text{ är } = 0.$$

Det enligt deduktionen verkliga värdet af  $2fCO$  är således  $fc$ , och detta senare värde skall jämföras med *det verkliga, alltså det volymkorrigerade*, experimentella värdet:  $2fCO$  k.v. och ej, såsom Thomsen gör, med  $2fCO$  k.t. Vi återkomma härtill i det följande.

Dessa Thomsens fel, nämligen 2 försummade och 1 oriktigt anbragt volymkorrigerings, råka händelsevis att kompensera hvarandra och Th. erhåller, som sig bör, slutresultatet:

$$fc = 2fCO \text{ k.t.} - 0,58 \text{ cal.} = 2fCO \text{ k.v.}$$

Detta i afseende å själfva volymkorrigeringen. Med ett fel af ca 7 cal. inverkar däremot, såsom vi i det följande skola finna, Thomsens oberättigade antagande, att  $fc$  vore  $= 2fCO$ , *N.B. oberättigadt, då ingen förklaring angående valens- och mätningsförhållandena inom koloxidmolekylen lämnas.* Och för härledningen af  $v_2$  är tydligen Thomsens förut påpekade slutledningsfel  $fc = 121\,090^\circ + v_2$ , hvilket fel här konsekvent upprepats \*) i afseende å hypotetiska föreningen  $OC : CO$ , af en ödesdiger inverkan.

Härtill kommer ytterligare, att medeltalet  $121\,090^\circ$  är ca 8,5 cal. för lågt, detta hufvudsakligen till följd af en alldeles särskild och genomgående felaktighet af experimentell natur hos hela grupper af Thomsens bestämningar.

Detta gäller särskildt Thomsens *olefiner*, men äfven, ehuru ej i så hög grad, *acetylenerna*, i allmänhet således de omättade serierna, resp. deras derivater. Vi skola här något närmare undersöka detta förhållande, i det vi anställa en

### 5. Jämförelse mellan Thomsens och Berthelots experimentella resultat för fettseriens kolväten.

Om man med hvarandra jämför Thomsens och Berthelots värden å kolvätenas förbränningsvärme uti ofvanstående tab. för  $\Sigma w_{Dw}$ , skall man lätt finna, att de få af båda experimentatorerna bestämde kolvätena af *paraffinserien* ej differera i afseende å förbränningsvärmets med mera än högst ca 2 cal., och att differenserna gå i olika riktning. Sålunda har Thomsen vid k.t. funnit: för metan och etan resp. 211,93 och 370,44 cal., under det att Berthelots resp. Berthelots och Matignons motsvarande värden äro: 213,5 och 372,3 cal. För propan har Th. funnit 529,21, B. och Mat. 528,4, allt vid k.t.

\*) Dock ej fullt konsekvent. Hade Thomsen varit alldeles konsekvent, så skulle han för den hypotet. föreningen  $OC : CO$  hafva erhållit förbränningsvärmets:  $(121\,090^\circ + v_2) + v_2 = 121\,090^\circ + 2v_2$ , oafsedt vol. korr., och hans värde:  $v_2 = 14\,250^\circ$  hade då blifvit ungefär hälften så stort, eller ca 7 cal.

Helt annorlunda ställer sig saken vid en jämförelse mellan värdena för *olefinseriens* kolväten. Sålunda fann Thomsen för etylen, propylen och trimetylen<sup>24)</sup> värdena: 333,35, 492,74 och 499,43, under det att motsvarande värden enligt Berthelot och Matignon äro: 341,1, 499,3 och 507,0 cal. Thomsens bestämningar af olefinseriens kolväten äro således tämligen konstant 6—8 cal. lägre än Berthelots och Matignons, och vi skola längre fram finna, att det är B:s och M:s värden, som äro de i det närmaste fram finna, att det är B:s och M:s värden, som äro de i det närmaste riktiga värdena. För diallylet med dess 2 dubbelbindningar har Thomsen funnit det högre värdet, 932,82 cal. vid k.t., under det att Berthelot och Ogier funnit endast 904,3 cal.<sup>25)</sup> Vore nu rätta värdet = 939,3 cal., såsom beräkningen ger vid handen, så skulle Thomsen äfven för denna förening hafva funnit ett ca 6,5 cal. för lågt värde, under det att B:s och O:s värde skulle vara 35—36 cal. för lågt, emedan den undersökta föreningen möjligen ej varit rent diallyl. Emellertid våga vi ej uttala oss säkert angående diallylets förbränningsvärde resp. angående Th:s eller B:s och O:s experimentella bestämningar af detsamma, emedan vi ännu ej afslutat vår undersökning af dylika föreningar.

Uppsöka vi därpå i tab. för  $\Sigma w_{Dw}$  de få af båda experimentatorerna utförda bestämningarna inom *acetylen-serien*, så finna vi, att äfven här Thomsens värden äro lägre, dock ej i lika hög grad. Sålunda har Thomsen funnit för acetylen och allylen resp. 310,05 och 467,55 cal. vid k.t., under det att Berthelot för acetylenet fann 315,7 samt Berthelot och Matignon för allylenet 473,0 cal. Sålunda äro här Thomsens värden ca 5,5 cal. lägre, och vi skola i det följande finna, att det äfven här är B:s resp. B:s och M:s bestämningar som representera de i det närmaste riktiga värdena.

I sammanhang med acetylen-gruppens kolväten förtjänar dipropargylen med 2 tredubbla bindningar ett omnämmande. För detta kolväte fann Thomsen ett förbränningsvärde af 882,88 cal. vid k.t., hvilket värde synes vara mycket godt. Däremot är Berthelots värde, 853,6 cal. k.t., såsom redan tidigare anmärkts, ca 29 cal. för lågt, hvarom B. själf synes hafva varit medveten (jmf. B:s eget uttalande, citeradt här ofvan).

Såsom vi funnit, är det således 3 kolväten af olefinserien<sup>24)</sup> och 2 af acetylen-serien samt dessutom möjligen ett 6:te (diallylet), alla omättade, hvilkas förbränningsvärme enligt Thomsens bestämningar utfallit mycket för lågt. Tyvärr äro endast få bestämningar å samma kolväten utförda af båda experimentatorerna, hvarigenom en jämförelse mycket försvåras och äfven bearbetningen af materialet i syfte att upptäcka de termokemiska lagarna och fastställa konstanternas värden. Önskligt hade sålunda varit, att butan, pentan och butylen hade blifvit undersökta äfven af Berthelot samt att inom acetylen-serien crotonylenets förbränningsvärme äfven hade blifvit bestämdt. *Emellertid synes det vara ställt utom allt tvifvel, att olefinerna (incl. trimetylenet), allt kolväten med dubbla bindningar<sup>26)</sup>, erhållit*

<sup>24)</sup> Trimetylenet bör egentligen ej räknas till etylen-serien, ehuru det här fått medfölja för formelns skull.

<sup>25)</sup> B. Thermochemie, II, 415.

<sup>26)</sup> Trimetylenet synes hafva, om ej dubbla så ändock högre bindningar, ehuru af annan natur än de vanliga dubbelbindningarna, såsom i det följande skall visas.

ett 6—8 cal. för lågt värde på förbränningsvärmets enl. Thomsens bestämmingar, under det att de 2 acetylenerna synas vara c:a 5,5 cal. för låga.

Frågar man sig nu, hvilken orsaken kan ha varit, att Thomsen i regel erhållit för låga värden för de omättade kolvätena, isynnerhet för olefinerna, under det att de mättade ej förete en sådan nära nog konstant afvikelse i samma riktning, så måste väl svaret blifva, att förbränningen af de omättade antagligen varit ofullständig, oaktadt Thomsen säger<sup>27)</sup>:

«Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, dass die Verbrennung bei meinen Versuchsbedingungen eine möglichst vollständige ist — — —» samt efteråt å samma pag.: «Ich habe deshalb in allen Versuchen die Verbrennung als vollständig betrachtet und die Wärmephenomene von dieser Voraussetzung aus berechnet».

Huruvida Thomsen genom särskilda försök (t. ex. ett absorptionsrör med ammoniakalisk silfverlösning) öfvertygat sig om, att ej t. ex. acetylen funnits bland de ur kalorimetern utsugna gaserna, säger han ej. Annars låge det nära till hands att misstänka något sådant, då man erinrar sig, att en framställningsmetod för acetylen just består i ofullständig förbränning af lysgas (etylen), och det just är etylenseriens kolväten, som hos Thomsen erhållit det lägsta förbränningsvärmets.

Acetylenets större motståndskraft emot hetta, bevisad redan genom ofvan påpekade framställningsmetod, stämmer för öfrigt väl öfverens med kolbindningarnas endotermiska natur. Den dubbla kolbindningen kan genom upptagande af värmeenergi öfverföras i en 3-dubbel bindning, under det att i den senare energin nått sitt maximum.

## 6. Fortsatt kritik af Thomsen.

Sedan Thomsen i kap. 6: «Wärmetönung der Bildung dess Kohlenstoffmolecils aus isolirten Atomen»<sup>28)</sup> med användning af det i kap. 5 härledda värdet:  $f_c = 135\,340^\circ$  funnit kolmolekylens dissociationsvärme per kolatom (12 viktsdelar) =  $38,38$  cal., enligt relationen:  $f_c - fC = w_{c,c}$  eller  $135\,340^\circ - 96\,960^\circ = 38\,380^\circ$ , så säger Thomsen i kap. 7: «Verschiedene Ausdrücke für die Grösse der Bildungswärme organischer Verbindungen»<sup>29)</sup>, att det termokemiska materialet lättare låter bearbeta sig, om man beräknar föreningarnas bildningsvärme för en reaktion af isolerade kolatomer, hvilket helt enkelt sker genom att till det molekylära bildningsvärmets vid konstant volym, sådant detta ingår i tabellerna å p. 221 och följande, för hvarje kolatom som föreningens molekyl innehåller addera talet  $38\,380^\circ$ . Efter att sålunda (p. 262) genom räkningen:

$$(C, H_4) \text{ k.v. } + w_{c,c} = 21\,170^\circ + 38\,380^\circ = 59\,550^\circ$$

hafva härledd värdet af metanets halfsanna («reducerade») bildningsvärme ( $c, H_4$ ), säger Thomsen:

<sup>27)</sup> Th. U., IV, 9.  
<sup>28)</sup> Th. U., IV, 259.  
<sup>29)</sup> Th. U., IV, 261.

«In derselben Weise wird die Bildungswärme der zwei Atome Kohlenstoff enthaltenden Aethylen um  $2 \cdot 38\,360^\circ$ <sup>30)</sup> grösser als die in der citirten Tabelle enthaltenen Grösse —  $3\,290^\circ$ , d. h. sie wird  $73\,470^\circ$ . Die für die beiden Körper gefundenen Werthe sind nun direkt vergleichbar<sup>31)</sup>; sie enthalten beide vier Atome Wasserstoff, aber im Aethan<sup>32)</sup> sind zwei Kohlenstoffatome zugegen, welche durch eine sogenannten doppelte Bindung verknüpft sind. Die Bildungswärme der beiden Körper muss folglich um die der doppelten Bindung entsprechende Wärmemenge, für welche wir oben S. 258  $14\,250^\circ$  fanden, verschieden sein<sup>33)</sup>. Nun ist aber der Unterschied

$$73\,470^\circ - 14\,250^\circ = 59\,220^\circ$$

die Reactionswärme der zwei Molecüle Wasserstoff auf zwei Atome Kohlenstoff, während die Bildungswärme des Methans  $59\,550^\circ$  diejenige von zwei Molecülen Wasserstoff auf ein Atom Kohlenstoff wird; die beiden Grössen sind als identisch anzusehen, und die Wasserstoffatome werden folglich mit gleicher Stärke gebunden, sie mögen alle vier an dasselbe Kohlenstoffatom geknüpft oder zwischen zweien vertheilt werden.»<sup>33)</sup>

Då man läser dessa utläggningar, måste man fråga sig själf: Hur är det möjligt, att Thomsen har kunnat alldeles förbise en så ytterst viktig omständighet, som att det halfsanna<sup>34)</sup> bildningsvärmets ( $c_m, H_n$ ), uttrycker affiniteten mellan isolerade kolatomer och molekylärt väte och därför ingalunda, ej direkt åtminstone, kan tjäna som underlag för en undersökning af kolkedjans bindningar. Redan å priori bör det ju vara klart för enhver, att några bindningar ej kunna existera mellan isolerade kolatomer. Att tala om bundna, isolerade kolatomer innebär ju en uppenbar motsägelse.

Det är ej diff. ( $c_m, H_n$ ) — ( $c_{m-1}, H_n$ ) utan diff. ( $C_m, H_n$ ) — ( $C_{m-1}, H_n$ ), som är numeriska värdet af  $v_2$ , såsom vi genast skola visa.

Betrakta vi de båda uttrycken ( $c_m, h_n$ ) och ( $c_{m-1}, h_n$ ), så finna vi, att de hvardera uttrycka samma affinitetsvärmets mellan  $n$  st. isolerade väteatomer och ett öfverskott<sup>35)</sup> af isolerade kolatomer. Dessa affinitetssummor, hvilkas storlek endast är beroende af antalet väteatomer, måste hvardera antagas vara =  $n(c, h)$  och således vara sinsemellan lika för alla kolväten med öppna kolkedjor, om ( $c, h$ ), eller affiniteten mellan 1 kol- och 1 vätevalens antages vara konstant vid viss temp. och tryck.

$$\text{Alltså: affin. s. } (c_m, h_n) = \text{affin. s. } (c_{m-1}, h_n).$$

$$\text{Vi addera ekv. } -\frac{n}{2} w_{h,h} = -\frac{n}{2} w_{h,h}$$

och erhålla: Halfsanna ( $c_m, H_n$ ) = ( $c_{m-1}, H_n$ ) eller: ( $c_m, H_n$ ) — ( $c_{m-1}, H_n$ ) = 0.

<sup>30)</sup> Läs:  $2 \cdot 38\,380^\circ$ .

<sup>31)</sup> Kurs. af undert.

<sup>32)</sup> Läs: Aethylen.

<sup>33)</sup> Kurs. af undert.

<sup>34)</sup> Enl. Thomsen «reducerade».

<sup>35)</sup> Endast i ( $c, h$ ) ingå ekvivalenta mängder kol och väte.

Vidare adderas ekv.  $-m \cdot w_{c,c} = -(m-1)w_{c,c} - w_{c,c}$ ,

då vi erhålla: Molek.  $(C_m, H_n) = \text{Molek. } (C_{m-1}, H_n) - w_{c,c}$ .

Men  $w_{c,c}$  är, såsom i det följande skall visas  $= w_2^{vw}$  eller vårt uttryck för den dubbla kolbindningens värmeekivalent, alltså:

$$\text{Molek. } (C_m, H_n) - \text{Molek. } (C_{m-1}, H_n) = -w_2^{vw} = -w_{c,c},$$

eller med ord uttryckt: *Skillnaden mellan det molekylära bildningsvärmets för ett kolväte  $C_m H_n$  och ett annat af samma klass,  $C_{m-1}, H_n$ , med en kolatom mindre, är lika med den dubbla kolbindningens bildningsvärme eller lika med kolmolekylens dissociationsvärme per atom, det senare taget med motsatt tecken.*

Fråga vi oss nu: *Hur har Thomsen egentligen kommit till sitt egendomliga resultat:  $(C_m, H_{2m}) - (C_{m-1}, H_{2m}) = v_2$ , så blir svaret:*

$$\text{Han har gjort }^{36)}: fc = 121,09 \text{ cal.} + v_2 \text{ eller } v_2 = fc - 121,09 \text{ cal.}$$

Men enl. Thomsen är:  $121,09 = fC_m H_{2m} - fC_{m-1} H_{2m}$  och enl. ekv.:

$$fC_m H_{2m} = m(C, O_2) + m(H_2, O) - (C_m, H_{2m})$$

$$\text{är: } fC_m H_{2m} - fC_{m-1} H_{2m} = (C, O_2) - [(C_m, H_{2m}) - (C_{m-1}, H_{2m})];$$

följaktligen blir diff.  $121,09 = (C, O_2) - [(C_m, H_{2m}) - (C_{m-1}, H_{2m})]$ . Insättes detta värde i ekv. för  $v_2$  här ofvan, så får man:

$$v_2 = fc - (C, O_2) + (C_m, H_{2m}) - (C_{m-1}, H_{2m});$$

men  $fc - (C, O_2)$  är  $= w_{c,c}$  ( $= 38,38$  cal. enl. Thomsen).

$$v_2 = w_{c,c} + (C_m, H_{2m}) - (C_{m-1}, H_{2m});$$

$$\text{men } O = -w_{c,c} + m \cdot w_{c,c} - (m-1)w_{c,c};$$

$$\text{Alltså (enl. Thomsen): } v_2 = (C_m, H_{2m}) - (C_{m-1}, H_{2m});$$

$$\text{Diff. } (C_m, H_{2m}) - (C_{m-1}, H_{2m}),$$

hvilken, såsom ofvan visats, är  $= 0$ , har således hos Thomsen, till följd af den oriktiga utgångspunkten:  $fc = 121,09 + v_2$ , erhållits  $= v_2 =$  den dubbla kolbindningens värmeekivalent.

<sup>36)</sup> Th. U., IV, 258.

Af den således oriktiga ekvationen:

$$v_2 = (C_m, H_{2m}) - (C_{m-1}, H_{2m}) \text{ skulle följa:}$$

$$(C_m, H_{2m}) - v_2 = (C_{m-1}, H_{2m}) \text{ eller, för } m=2:$$

$$(C_2, H_4) - v_2 = (C, H_4).$$

Att Thomsen sålunda får (se citatet från p. 262 här ofvan):

$$(C_2, H_4) - v_2 = 73\,470^\circ - 14\,250^\circ = 59\,220^\circ, \text{ under det att}$$

$$(C, H_4) \text{ är } = (C, H_4) + w_{c,c} = 21\,170^\circ + 38\,380^\circ = 59\,550^\circ \text{ (enl. Thomsen),}$$

*innebär endast en under de gjorda förutsättningarna alldeles nödvändig öfverensstämmelse, och denna senare kan således under inga förhållanden, såsom Thomsen likväl gör det, anföras som ett bevis — och därtill ett skenbart mycket vackert bevis — för att väteatomerna bindas med samma styrka, vare sig att de alla äro bundna vid samma kolatom, såsom i metanet, eller äro fördelade på 2 kolatomer, såsom i etylenet.*

\* \* \*

I omedelbar anslutning till sitt ofvan citerade, oriktiga bevis för kolväte-bindningarnas konstanta styrka, säger Thomsen <sup>37)</sup>:

*«Wird die Bildungswärme der Verbindungen in der besprochenen Weise ausgedrückt, so lassen sich, wie in diesem Beispiele, leicht aus derselben allgemeine Resultate über die Bindung der Atome im Molecul ableiten, und sind die folgenden Abschnitte einer Bearbeitung des vorliegenden Materials nach dieser Seite hin gewidmet.»*<sup>38)</sup>

Man kan lätt tänka sig, hurudant resultatet skall blifva af en sådan bearbetning, där till grund för studiet af *bindningsförhållandena mellan kolatomerna* i molekylen lägges ett bildningsvärme, beräknadt för en reaktion af *isolerade kolatomer*. Och huru Thomsens på detta stadium redan härledda kaloriska fundamentalkonstanter:  $fc = 135\,340^\circ$ ,  $d(w_{c,c}) = 38\,380^\circ$  och  $v_2 = 14\,250^\circ$  äro beskaffade, torde framgå af ofvan påpekade fel vid deras härledning.

Antagligen måste vi ännu allt som oftast, särskildt i fråga om vätets inflytande på förbränningsvärmets återkomma till Thomsens resultat. Men den egentliga kritiken af Thomsens termokemiska härledningar må härmed vara från vår sida slutförd, då en fortsättning af densamma kan anses öfverflödig i betraktande af de påpekade felens fundamentala beskaffenhet och då dessutom *Brühl* i sin utförliga kritik af Thomsen <sup>39)</sup> tagit vid på den punkt ungefär, där vi nu sluta. Beklagas måste i fråga om *Brühls* kritik, att B. icke blott icke påpekat Thomsens misstag med afseende på

<sup>37)</sup> Th. U., IV, 262.

<sup>38)</sup> Kurs. af undert.

<sup>39)</sup> J. p. Ch., 1887, 35, pp. 181—204 och 209—236.

användningen af det «reducerade» bildningsvärmets  $P$  utan till och med låtit förleda sig att själf använda samma slags bildningsvärme som *direkt* underlag för den termokemiska undersökningen.

Man må gerna välja det halfsanna eller «reducerade» bildningsvärmets  $(c_m, H_n)$  som *utgångspunkt* för undersökningen, och stundom är detta till och med det bästa sättet, men man måste nödvändigt med tillhjälp af kolets dissociationsvärme,  $w_{c.c}$  (Thomsens  $d$ ), öfvergå till *molekylärt bildningsvärme*, innan någon direkt slutledning kan göras i ena eller andra afseendet. *Ty det molekylära bildningsvärmets är det enda — det ligger i sakens natur — som kan ge upplysning om tillståndet inom molekylen.* Vi skola belysa detta med ett exempel, i det vi företaga en

*Undersökning af  $\Sigma_w$  för allylenets kolbindningar på basis af det molekylära bildningsvärmets.*

Antaget, att vi ville undersöka termiska summan af *allylenets* kolbindningar. Vi jämföra då allylenet med t. ex. *metanet*, som har lika antal väteatomer och  $\Sigma_w = 0$ .

Nu utgingo vi i början af vår uppsats från antagandet:

$$(C_m, H_n) = n \cdot \frac{1}{4} (C, H_4) + \Sigma w_{Bw}^{(m,n)}$$

hvaraf analogt:  $(C_{m \pm p}, H_n) = n \cdot \frac{1}{4} (C, H_4) + \Sigma w_{Bw}^{(m \pm p, n)}$ ;

alltså diff.:  $(C_m, H_n) - (C_{m \pm p}, H_n) = \Sigma w_{Bw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Bw}^{(m \pm p, n)}$ .

Denna ekvation är direkt användbar för vår jämförelse och innehåller molek. bildningsvärme. För  $m = 3, n = 4, p = 2$  samt undre tecken valda, få vi nämligen:

$$(C_3, H_4) - (C, H_4) = \Sigma w_{Bw}^{(3,4)} - \Sigma w_{Bw}^{(1,4)}$$

Men  $\Sigma w_{Bw}^{(1,4)}$  är = 0, emedan i metanet ej någon kolbindning förekommer. Alltså, om Berthelots värden användas (se tab. för  $\Sigma_w$ ):

$$\Sigma w_{Bw}^{(3,4)} = (C_3, H_4) - (C, H_4) = 42,78 - (+21,52) = -64,3 \text{ cal.}$$

i öfverensstämmelse med tab. för  $\Sigma w_{Bw}$ . Vi hafva alltså funnit, att summan af bildningsvärmets för allylenets kolbindningar är = -64,3 cal., och detta resultat hafva vi erhållit med tillhjälp af det *molekylära* bildningsvärmets.

Men vi kunde också utgå från det halfsanna bildningsvärmets  $(c_m, H_n)$ , om vi blott öfvergå till molekylärt bildningsvärme, och vi erhålla då ännu ett resultat, nämligen värdet af  $w_{c.c}$ . Vi skriva alltså:

Halfsanna  $(c_3, H_4) =$  halfsanna  $(c, H_4)$ .

Vi addera:  $-3 w_{c.c} = \quad - w_{c.c} - 2 w_{c.c}$

och erhålla: Molek.  $(C_3, H_4) =$  molek.  $(C, H_4) - 2 w_{c.c}$

$$2 w_{c.c} = - [(C_3, H_4) - (C, H_4)] = - [-42,78 - (+21,52)] = +64,3 \text{ cal.}$$

$$w_{c.c} = +32,15 \text{ cal.}$$

Men  $(C_3, H_4) - (C, H_4)$  är äfven =  $\Sigma w_{Bw}^{(3,4)} - \Sigma w_{Bw}^{(1,4)} = \Sigma w_{Bw}^{(3,4)}$ ;

$$\Sigma w_{Bw}^{(3,4)} = -64,3 \text{ cal.}$$

Vi erhålla alltså äfven här  $\Sigma w_{Bw}$  för allylenet = -64,3 cal., men därjämte — såsom det egentliga resultatet — det viktiga, approximativa värdet af *kolmolekylens dissociationsvärme per atom*.

Uträkna vi nu, med användning af nyss funna värdet på  $w_{c.c}$ , det halfsanna («reducerade») bildningsvärmets för *metan* och *allylen*, så finna vi:

Molek. $(C_3, H_4) = -42,78$	Molek. $(C, H_4) = +21,52$
<u>+ 3 \cdot 32,15 = +96,45</u>	<u>+ 1 \cdot 32,15 = +32,15</u>

halfsanna  $(c_3, H_4) = +53,67 \text{ cal.};$  halfsanna  $(c, H_4) = +53,67 \text{ cal.}$

För *etylenet* erhålla vi (Berthelots bildningsvärme ur tab. för  $\Sigma_w$ ):

$$\text{Molek. } (C_2, H_4) = -8,48$$

$$\text{+ 2 \cdot 32,15 = +64,30}$$

halfsanna  $(c_2, H_4) = +55,82 \text{ cal.}$

Egentligen skulle de tre uttrycken för halfsanna bildningsvärmets blifva lika. Att  $(c_3, H_4)$  och  $(c, H_4)$  äro *fullkomligt* lika, beror tydligen af härledningssättet för  $w_{c.c}$  här ofvan. Att däremot  $(c_2, H_4)$  öferskjuter de förras värde med 2,15 cal. beror hufvudsakligen därpå, att en för olefinserien behöflig korrektion här ännu ej blifvit anbragt.

\* \* \*

*Bevis, att  $fc = fC_m H_n - fC_{m-1} H_n$ .*

Vi göra med afsikt detta bevis så generellt som möjligt för att hafva största möjliga nytta af de härledda ekvationerna i det följande. Vi utgå ifrån:

Affinitetssumman  $(c_m, h_n) =$  affinitetssumman  $(c_{m \pm p}, h_n)$ ,

vi addera:  $-\frac{n}{2} \cdot w_{h,h} = \quad -\frac{n}{2} \cdot w_{h,h}$

och erhålla: halfsanna  $(c_m, H_n) =$  halfsanna  $(c_{m \pm p}, H_n)$ ;

men  $-m \cdot w_{c.c}$  är =  $-(m \pm p) w_{c.c} \pm p \cdot w_{c.c}$

Alltså: Molek.  $(C_m, H_n) =$  Molek.  $(C_{m \pm p}, H_n) \pm p \cdot w_{c.c}$

eller:  $(C_m, H_n) - (C_{m \pm p}, H_n) = \pm p \cdot w_{c.c}$ ;

men  $(C_m, H_n)$  är  $= m(C, O_2) + n/2(H_2, O) - fC_m H_n$

och  $(C_{m \pm p}, H_n) = (m \pm p)(C, O_2) + n/2(H_2, O) - fC_{m \pm p} H_n$

alltså: Molek.  $(C_m, H_n) - (C_{m \pm p}, H_n) = \mp p(C, O_2) - [fC_m H_n - fC_{m \pm p} H_n]$ .

Vi erhålla således (jmf. ofvan):

$\pm p \cdot w_{c.c} = \mp p(C, O_2) - [fC_m H_n - fC_{m \pm p} H_n]$ ;

eller:  $\mp p [(C, O_2) + w_{c.c}] = \mp p \cdot fc = + fC_m H_n - fC_{m \pm p} H_n$

Väljas de öfre tecknen och göres  $p = -1$ , så erhålles:

$fc = fC_m H_n - fC_{m-1} H_n$

och är det alltså bevisadt, att: *Den isolerade kolatomens förbränningsvärme, fc, är = differensen mellan förbränningsvärmets för 2:ne kolväten af fettserien med öppen kolkedja, C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> och C<sub>m-1</sub>H<sub>n</sub>.*

*Korollarium:* Då  $fc$  är  $= fC + w_{c.c}$  (enligt definitionen på  $w_{c.c}$ ), så följer, att:

$w_{c.c} = fC_m H_n - fC_{m-1} H_n - fC$ .

*Bevis, att  $w_{c.c}$  är lika med  $w_2^{Vw}$ .*

Redan i början af denna uppsats visades, att  $\Sigma w$  på grund af kolbindningarnas endotermiska natur måste ligga innesluten i talvärdet för förbränningsvärmets och att därpå följer, att i diff.  $fC_m H_n - fC_{m-1} H_n$  äfven diff. mellan  $\Sigma w$  hos kolvätena  $C_m H_n$  och  $C_{m-1} H_n$  ligger innesluten. Men då diff.  $fC_m H_n - fC_{m-1} H_n$  är  $= fc$  (enl. nyss gjord härledning), så måste alltså diff.  $\Sigma w$  ligga innesluten uti numeriska värdet af  $fc$ .

Då nu erfarenheten lär oss, att vid en isolerad kolatoms inträde i en mättad förening en omättad förening uppstår, i det den inträdande kolatomen bindes genom en dubbelbindning vid en förutvarande kolatom, hvilken dubbelbindning vid förbränningen upplöses, i det dess latent bildningsvärme frigöres, så måste alltså dubbelbindningens värmevärde ligga inneslutet uti  $fc$ . Nu visades äfven, att den förut isolerade kolatomen,  $c$ , sedan densamma inträdt i en kemisk förening och således ej längre är isolerad, sedermera endast *skenbart* hade ett högre förbränningsvärme än den *amorfa kolatomen*, i det att ökningen måste antagas bero just på värmekvantiteten  $w_2$ , aflämnad af  $c$  vid dess inträde i föreningen,

i latent form magasinerad i dubbelbindningen, och åter frigjord vid föreningens förbränning. Förhåller det sig i verkligheten så, hvilket synes vara ställt utom hvarje tvifvel, så skulle alltså:

$fc$  vara  $= fC + w_2^{Vw}$ ; men  $fc$  är också  $= fC + w_{c.c}$ .

Däraf följer då, ifall såväl  $fc$  som  $fC$  få antagas vara konstanta kvantiteter:

$w_2^{Vw} = w_{c.c} = \text{konst.}$

\* \* \*

Analytiskt kunna vi på ett enkelt sätt härleda denna ekvation:  $w_2^{Vw} = w_{c.c}$ . Ofvan härleddes redan:

$(C_m, H_n) - (C_{m \pm p}, H_n) = \Sigma w_{Bw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Bw}^{(m \pm p, n)}$ ;

alltså: för  $p = \mp 1$ :  $\Sigma w_{Bw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Bw}^{(m-1,n)} = (C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n)$ ,

eller:  $\Sigma w_{Vw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Vw}^{(m-1,n)} = - [(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n)]$ .

Nu lär oss erfarenheten, att vid en isolerad kolatoms inträde i kolvätet  $C_{m-1}, H_n$   $\Sigma w$  hos det senare ökas med en dubbelbindning; alltså måste:

$\Sigma w_{Vw}^{(m,n)} - \Sigma w_{Vw}^{(m-1,n)}$  vara  $= w_2^{Vw}$ ;

förut har visats, att:  $(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n) = - w_{c.c}$

$w_2^{Vw} = + w_{c.c} = - w_2^{Bw}$ .

Därmed är också det hittills felande beviset gifvet, att:

Mol.  $(C_m, H_n) - \text{mol. } (C_{m-1}, H_n)$  är  $= - w_2^{Vw} = + w_2^{Bw}$ .

### 7. Våra hittills härledda ekvationer.

Sammanfatta vi våra hittills erhållna resultat, så ha vi att erinra oss, att desamma blifvit härledda ur bildningsvärmets ekvation i förening med hufvudsakligen tvenne antaganden, nämligen:

1:mo.  $(C_m, H_n)$  k.v.  $= n \cdot 1/4 (C, H_4)$  k.v.  $+ \Sigma w_{Bw}$  . . . . . (1)

hvaraf härleddes följande ekvationer:

$\Sigma w_{Bw} = (C_m, H_n)$  k.v.  $- n \cdot 1/4 (C, H_4)$  k.v. . . . . . (2)

$\Sigma w_{Bw} = m fC + n \cdot f h_c$  k.v.  $+ (n/2 + 2) 0,29 - fC_m H_n$  k.t. . . . . (3)

fC\_m H\_n k.t. = mfC + nfh\_c k.v. + (n/2 + 2) 0,29 + \sum w\_{vw} . . . . . (4)

i hvilka senare: fh\_c k.v. = 1/4 (fCH\_4 k.v. - fC) . . . . . (5)

samt \sum w\_{Bw} = - \sum w\_{vw} . . . . . (6)

Ur bildningsvärmets ekvation:

(C\_m, H\_n) = m (C, O\_2) + n/2 (H\_2, O) - fC\_m H\_n . . . . . (7)

härleddes: fC\_m H\_n - fC\_{m \pm p} H\_n = \mp p \cdot fC - [(C\_m, H\_n) - (C\_{m \pm p}, H\_n)] . (8)

hvaraf för p = \mp 1: fC\_m H\_n - fC\_{m-1} H\_n = fC - [(C\_m, H\_n) - (C\_{m-1}, H\_n)] (8a)

Vidare härleddes: (C\_m, H\_n) - (C\_{m \pm p}, H\_n) = \sum w\_{Bw}^{(m, n)} - \sum w\_{Bw}^{(m \pm p, n)} (9)

hvaraf för p = \mp 1: (C\_m, H\_n) - (C\_{m-1}, H\_n) = \sum w\_{Bw}^{(m, n)} - \sum w\_{Bw}^{(m-1, n)} (9a)

2.do. Antagande: Affinitetssumman (c\_m, h\_n) = a. s. (c\_{m \pm p}, h\_n) (10)

hvaraf härleddes: Halvsanna (c\_m, H\_n) = h. s. (c\_{m \pm p}, H\_n) . . . . . (11)

Molek. (C\_m, H\_n) = Molek. (C\_{m \pm p}, H\_n) \pm p \cdot w\_{c.c} . . . . . (12)

(C\_m, H\_n) - (C\_{m \pm p}, H\_n) = \mp p \cdot fC - [fC\_m H\_n - fC\_{m \pm p} H\_n] . . (13)

för p = \mp 1: (C\_m, H\_n) - (C\_{m-1}, H\_n) = fC - [fC\_m H\_n - fC\_{m-1} H\_n] (13a)

\mp p \cdot fC = fC\_m H\_n - fC\_{m \pm p} H\_n . . . . . (14)

för p = \mp 1: fC = fC\_m H\_n - fC\_{m-1} H\_n . . . . . (14a)

w\_{c.c} = fC\_m H\_n - fC\_{m-1} H\_n - fC . . . . . (15)

Vidare: \sum w\_{Bw}^{(m, n)} - \sum w\_{Bw}^{(m \pm p, n)} = (C\_m, H\_n) - (C\_{m \pm p}, H\_n) . . . . (16)

för p = \mp 1: \sum w\_{Bw}^{(m, n)} - \sum w\_{Bw}^{(m-1, n)} = (C\_m, H\_n) - (C\_{m-1}, H\_n) (16a)

\sum w\_{vw}^{(m, n)} - \sum w\_{vw}^{(m-1, n)} = w\_2^{vw} . . . . . (17)

w\_2^{vw} = + w\_{c.c} = - w\_2^{Bw} . . . . . (18)

Obs. Ekvationerna: 8 (8a) och 13 (13a) äro identiska.

8. Numeriska värdet af den isolerade kolatomens förbränningsvärme.

Förr har visats, att:

f\_c är = fC\_m H\_{2m} - fC\_{m-1} H\_{2m} eller = fC\_m H\_{2m-2} - fC\_{m-1} H\_{2m-2}.

För att erhålla numeriska värdet af f\_c hafva vi således att taga medeltalet af nyssnämnda exp. differenser, hvarvid observeras, att korrigeringskonstant volym i detta fall är onödig, emedan de med hvarandra jämförda kolvätena alltid hafva samma antal väteatomer och korrigeringen således blefve lika och utan inverkan på differenserna.

Då Thomsens exp. bestämningar ej äro för ändamålet användbara på grund af hans förut anmärkta alltför låga värden för de omättade kolvätena, så hafva vi endast de relativt få af Berthelot resp. af B. och Matignon undersökta gasformiga kolvätena: metan, etan, etylen, propylen och allylen att hålla oss till. Inalles kunna vi af dessa erhålla endast 3 differenser f\_c, nämligen vid k.t. (se tab. för \sum w):

Table with 4 rows: Allylen, Etylen, Metan, Propylen, Etan. Columns: fC values, Diff. values, and Medeltal values.

Vi hafva här 2 differenser: Olefin - Paraffin och endast 1 differens: Acetylen - Olefin. Då det är rättvist, att hvardera slaget af differenser få inverka på värdet af f\_c lika mycket, så taga vi först medeltalet af differenserna 127,6 och 127,0 = 127,3, hvilket tal vi anse = diff. Olefin - Paraffin, samt taga därpå medeltalet af talen 127,3 och 131,9, då vi erhålla:

f\_c = 129,6 cal.

Detta tal är, såsom vi i det följande skola finna, nästan säkert det riktiga värdet af f\_c, och att detsamma genast erhöles som medeltal i ofvanstående lilla räkning, må anses som en lycklig slump, men vittnar också godt om Berthelots exp. bestämningar. Hade vi emellertid ej funnit just detta tal utan något annat i närheten liggande, så skulle vi i alla händelser - såsom förf. i själfva verket måste göra vid första härledningen - snart hafva letat oss fram till talet 129,6, sedan vi engång lyckats upptäcka de intressanta och tillika enkla numeriska relationer mellan kalorikonstanterna, för hvilka vi genast skola redogöra.

9. Relationer mellan kalorikonstanterna. Numeriska värdet af konstanterna:  $fC$ ,  $w_{c,c}$  och  $w_2$ ,  $w_1^1$ ,  $fH_2$  och  $fCH_4$ .

Utgående från nyss härledda värdet  $fc = 129,6$  cal., finna vi  $w_{c,c} (=w_2)$  enligt relationen:  $w_{c,c} = fc - fC$ . Det gäller nu att afgöra, hvilket värde som bör väljas för  $fC$ , den amorfa kolatomens förbränningsvärme. Berthelot använder som bekant värdet  $fC = 97,6$ , Thomsen åter det af Favre och Silbermann genom förbränning af träkol bestämda värdet:  $96,96$  cal.<sup>40)</sup> Själftva hafva vi tidigare med godt resultat användt värdet  $fC = 97,2$  cal., motsvarande 1 viktsdel kol = 81 K (8,1 cal.), hvilket värde af P. Klason blifvit begagnadt vid kalkyler af brännmaterialiers förbränningsvärme.<sup>41)</sup> De mot dessa värden på  $fC$  svarande värdena på  $w_{c,c}$  blefve:

$$\begin{aligned} fC = 97,6 \cdot w_{c,c} &= 129,6 - 97,6 = 32,0 \text{ cal.} \\ fC = 96,96 \cdot w_{c,c} &= 129,6 - 96,96 = 32,64 \text{ »} \\ fC = 97,2 \cdot w_{c,c} &= 129,6 - 97,2 = 32,4 \text{ »} \end{aligned}$$

Det är i ögonen fallande, att i den sista ekvationen såväl talet 129,6 som talet 97,2 äro multipler af 32,4, i det att 129,6 är = 4 · 32,4 och 97,2 = 3 · 32,4. Hvilket betyder, att:

$$fc \text{ är } = 4 w_{c,c} (= 4 w_2) \text{ och } fC = \frac{3}{4} fc = 3 w_{c,c} (= 3 w_2).$$

Detta synes oss vara vida mera än en tillfällighet, då kolet är ett konstant 4-värdt element, och vi tvekade — vid upptäckten af dessa talrelationer — ej ett ögonblick att från den stunden använda värdena:

$$fc = 129,6, \quad fC = 97,2, \quad w_{c,c} = w_2^{Vw} = 32,4 \text{ cal.,}$$

helst som värdet  $fC = 97,2$  ligger emellan de af Berthelot resp. af Favre och Silbermann funna värdena, alltså inom de exp. gränserna. Detta resultat formulera vi i följande sats:

*Kolmolekylens dissociationsvärme per atom resp. den dubbla kolbindningens förbränningsvärme är =  $\frac{1}{4}$  af den isolerade kolatomens eller =  $\frac{1}{3}$  af den amorfa kolatomens förbränningsvärme.*

Med ledning af det funna värdet på  $w_{c,c}$  och  $w_2$  kunna vi draga ytterligare en slutsats, till hvilken vi återkomma i ett följande kapitel.

Då så enkla relationer upptäckts för konstanterna  $fc$ ,  $fC$  och  $w_{c,c}$  (resp.  $w_2$ ), så ligger det nära till hands att undersöka, om ej äfven öfriga kaloriska konstanter eller rättare fundamentalkonstanter stå till de ofvannämnda och till hvarandra uti ett kanske lika enkelt talförhållande.

<sup>40)</sup> Th. U., II, 283.

<sup>41)</sup> Teknisk Tidskrifts Jubileumshäfte, Stockholm 1896, p. 63.

Först betrakta vi då den enkla kolbindningen hos etanet, för hvilken vi funnit värnevärde 3,54 cal. enl. Berthelot och 4,34 cal. enl. Thomsen (se tab. för  $\Sigma w$ ). Uträkna vi nu med användning af vårt senaste värde:  $fC = 97,2$   $\Sigma w$  för etanet, erinrande oss från det föregående, att:

$$\Sigma w_{Bw}^{(m,n)} \text{ är } = m \cdot fC + n \cdot fh_c \text{ k.v.} + (n/2 + 2) - \text{Exp. } fC_m H_n \text{ k.t.,}$$

$$\text{hvarvid: } fh_c \text{ k.v. är } = \frac{1}{4} [fCH_4 \text{ k.v.} - fC] = \frac{1}{4} [fCH_4 \text{ k.t.} - 1,16 - fC],$$

så finna vi med användning af Berthelots och Matignons värde  $fCH_4$  k.t. = 213,5 cal., för den i etanet ingående enkla kolbindningen värdet:

$$w' = 3,74 \text{ cal.}$$

Observeras bör i fråga om detta värde, att om Berthelots  $fCH_4$  k.t. är en obetydlighet, t. ex.  $a$  cal. för högt eller för lågt,  $w'$  därigenom blir omvänt  $\frac{1}{4} \cdot a$  cal. för lågt eller för högt, hvilket tydligast framgår af ekv.:

$$\Sigma w_{Vw} = \text{Exp. } fC_m H_n \text{ k.t.} - [m \cdot fC + n \cdot fh_c \text{ k.v.} + (n/2 + 2) 0,29]$$

i förening med ekv.:  $fh_c \text{ k.v.} = \frac{1}{4} [fCH_4 \text{ k.t.} - 1,16 - fC]$ .

Enligt Berthelot blir, som sagdt, etanets  $w' = 3,54$  cal., och med vårt nyss funna  $fC = 97,2$  samt Berthelots  $fCH_4$  k.t. = 213,5 erhöilo vi härofvän  $w' = 3,74$  cal.

Se vi nu närmare på talet 32,4, af hvilket  $fc$  och  $fC$  äro multipler, så finna vi lätt, att det har siffersumman 9, och att dess 2 sista siffror bilda ett med 4 jämnt delbart tal. Talet 32,4 måste således vara jämnt delbart med 4 · 0,9, och i själftva verket finna vi, att konstanterna  $w_{c,c}$ ,  $fc$  och  $fC$  äro multipler af 3,6, i det att  $w_{c,c}$  är = 9 · 3,6,  $fc = 36 \cdot 3,6$  och  $fC = 27 \cdot 3,6$ .

Under sådana förhållanden tveka vi här lika litet som i fråga om valet af konstanterna  $fc$ ,  $fC$  och  $w_{c,c}$ , och vi skola därför hädanefter i alla termokemiska kalkyler för den i etanet ingående enkla kolbindningen använda värdet:

$$w' = 3,6 \text{ cal.,}$$

valdt inom gränserna för de exp. bestämningarna och ur synpunkten af bestående talrelationer mellan de kaloriska fundamentalkonstanterna.

\* \* \*

Med hjälp af dessa «multipla proportioner», hvilkas realitet man med sådana siffror för ögonen ej gerna kan betvifla, går det, såsom det visar sig, ganska lätt att välja rätta värden för kalorikonstanterna. Då talet 3,6, hvilket vi kunna kalla det kaloriska grundtalet, har 1 decimal, så måste alla de större konstanterna (multipler) också hafva 1 decimal. Man har således blott att — om möjligt inom gränserna för de exp.

bestämningarna, omräknade till konstant volym — välja sådana tal med 1 decimal, hvilkas siffersumma är = 9 och hvilkas 2 sista siffror bilda ett med 4 jämnt delbart tal.

Det gäller närmast att söka rätta värdet för  $fH_2$  k.v. =  $(H_2, O)$  k.v. Tidigare hafva vi med tämligen godt resultat använt värdet 68,4 cal. vid k.t., motsvarande 1 viktsdel väte = 342 K (34,2 cal.), hvilket värde likasom värdet  $fC = 97,2$  tidigare användts af P. Klason.<sup>42)</sup> Som bekant använder Berthelot värdet:  $(H_2, O)$  k.t. = 69,0 cal., och enligt Thomsen har Th. själf jämt nedannämnda experimentatorer funnit följande värden vid konstant tryck<sup>43)</sup>, hvilka vi omräkna till konstant volym med bifogande af Berthelots värde:

	k.t.	korr.	k.v.
Dulong . . . . .	69486 <sup>c</sup>	— 870 <sup>c</sup>	= 68616 <sup>c</sup>
Hess . . . . .	69584 <sup>c</sup>	— 870 <sup>c</sup>	= 68714 <sup>c</sup>
Grassi . . . . .	69332 <sup>c</sup>	— 870 <sup>c</sup>	= 68462 <sup>c</sup>
Andrews . . . . .	68433 <sup>c</sup>	— 870 <sup>c</sup>	= 67563 <sup>c</sup>
Favre och Silbermann . . . . .	68924 <sup>c</sup>	— 870 <sup>c</sup>	= 68054 <sup>c</sup>
Thomsen . . . . .	68357 <sup>c</sup>	— 870 <sup>c</sup>	= 67487 <sup>c</sup>
Berthelot . . . . .	69000 <sup>c</sup>	— 870 <sup>c</sup>	= 68130 <sup>c</sup>

Såsom synes ha af 7 st. experimentatorer endast 2:ne (Andrews och Thomsen) erhållit värden för  $(H_2, O)$  k.v., understigande 68000<sup>c</sup> eller 68,0 cal. Antaga vi således de 2 första siffrorna, 6 och 8, vara riktiga, så blir den 3:dje siffran (decimal) tydligen 4, emedan  $6 + 8 + 4$  är = 2 . 9 och talet 84 är jämnt delbart med 4. Värdet 68,4 är således det rätta talet, och något annat värde kan ej ifrågakomma inom gränserna för de exp. bestämningarna. Faktiskt är  $68,4 = 19 . 3,6$ , och följaktligen tveka vi ej heller här utan skriva sålunda:

$$(H_2, O) \text{ k.v.} = 68,4 \text{ cal., hvilket värde, med tillägg af korrektionen } 3 . 0,29 = 0,87 \text{ »}$$

$$\text{ger: } (H_2, O) \text{ k.t.} = 69,27 \text{ cal.}$$

\* \* \*

Återstår nu af de konstanter vi här ville söka att finna rätta värdet för  $fCH_4$  k.v. I det föregående hafva vi redogjort för de olika värden, till hvilka Thomsen kommit, af hvilka ett, 213,53 vid k.t., är nästan identiskt med Berthelots och Matignons värde, 213,5 vid k.t. Tyvärr antog Thomsen senare definitivt det alltför låga värdet: 211,93 cal. vid k.t., motsvarande 210,77 cal. vid k.v., under det att B:s och M:s 213,5 vid k.t. motsvarar 212,34 cal. vid k.v.

<sup>42)</sup> Förut anf. ställe.  
<sup>43)</sup> Th. U., II, 53.

Antaga vi i detta Berthelots värde, 212,34, de 3 första siffrorna (212) vara riktiga, så är enligt vår nya regel det rätta värdet: 212,4, emedan  $2 + 1 + 2 + 4$  är = 9, och emedan de 2 sista siffrorna bilda talet 24, jämnt delbart med 4. Faktiskt är:  $212,4 = 59 . 3,6$ , och vi anteckna sålunda såsom det rätta värdet:

$$fCH_4 \text{ k.v.} = 212,4 \text{ cal., hvilket värde med tillägg af volymkorrektionen } 4 . 0,29 = 1,16 \text{ »}$$

$$\text{ger: } fCH_4 \text{ k.t.} = 213,56 \text{ cal.}$$

Även detta värde kan sägas vara valdt inom gränserna för de exp. bestämningarna, då det är så godt som identiskt med Berthelots och Matignons värde (213,5 cal.) och med Thomsens tidigare bestämning (213,53 cal.).

\* \* \*

Det låge här nära till hands att genom lämpligt valda räkneexempel söka öfvertyga läsaren om, att de på ett så bekvämt sätt härledda konstanterna:  $fc = 129,6$ ,  $fC = 97,2$ ,  $w_{c.c} = w_2^{V_0} = 32,4$ ,  $w'_1 = 3,6$ ,  $fH_2$  k.v. = 68,4 och  $fCH_4$  k.v. = 212,4 cal., verkligen äro riktiga och praktiskt användbara, men då vi få tillräckligt många tillfällen därtill i det följande, så skola vi här endast meddela ett litet räkneexempel. Vi uträkna nämligen på nytt det nyss härledda värdet af etanets  $w'$  (senast erhöles 3,74 cal.), men denna gång med användning af det nyss härledda värdet  $fCH_4$  k.v. = 212,4 cal. (förra gången användes B:s och M:s värde:  $213,5 - 1,16 = 212,34$ ). Vi finna sålunda (jmf det föreg.):

$$fh_c \text{ k.v.} = \frac{1}{4} [212,4 - 97,2] = 28,8 \text{ cal. samt}$$

$$\Sigma w_{vw} = 372,3 - [2 . 97,2 + 6 . 28,8 + 5 . 0,29] = 3,65 \text{ cal.,}$$

således i god öfverensstämmelse med nyss härledda  $w' = 3,6$  cal. Då nu det senare värdet är det riktiga, så följer däraf, att Berthelots och Matignons  $fC_2H_6$  k.t. = 372,3 cal. är endast 0,05 cal. för högt. Nyss funno vi, att B:s och M:s värde:  $fCH_4$  k.t. = 213,5 cal. var endast 0,06 cal. för lågt, emedan rätta värdet är: 213,56 vid k.t. Alltså 2:ne utmärkt vackra exp. resultat.

\* \* \*

I räkningen här ofvan framkom för första gången värmemåttet 28,8 cal. =  $fh_c$  k.v. Må vi lägga märke till detta tal, hvilket spelar en viktig roll i den termokemiska kalkylen.

\* \* \*

Innan vi gå vidare mot vårt mål, härledandet af en möjligast god ekvation för beräkning af kolvätenas af fettserien förbränningsvärme och utforskandet af de termokemiska lagarna, skola vi här, sedan vi numera lärt känna de otvivelaktigt rätta värdena af konstanterna  $fc$ ,  $fC$  och  $w_{c,c}$ , göra en afvikning, hvilken sammanhänger med Thomsens ofvan kritiserade härledning af  $fc$ , i det vi företaga en jämförande undersökning af

### 10. Koloxidens bildnings- och förbränningsvärme.

I vår föregående kritik af Thomsens härledning af  $fc$  och  $v_2$  visade vi, att denna härledning, rätt utförd, ger resultatet:  $2fCO = fc = 129,6$  cal., och att värdet  $129,6$  cal. måste jämföras med det ur affinitetssynpunkt verkliga, alltså med det volymkorrigerade, exp. värdet  $2fCO$  k.v. Vore nämligen syremolekylens båda atomer termiskt likvärda, så borde  $(c, O_2)$  eller  $(c, \frac{1}{2} O_2)$  k.v. +  $(CO, \frac{1}{2} O_2)$  k.v. vara =  $2(CO, \frac{1}{2} O_2)$  k.v.

Enligt Berthelots och Matignons bestämning är förbränningsvärmets vid konstant tryck af 2 mol. koloxid =  $2 \cdot 68,2$  cal.<sup>44)</sup>, alltså:  $2fCO$  k.v. =  $2(68,2 - 0,29) = 135,82$  cal. Differensen:  $135,82 - 129,6 = 6,22$  cal. för 2 mol. koloxid synes oss tvinga till antagandet: att uti koloxidmolekylen finnes ett latent värmeförråd, hvilket frigöres vid koloxidens förbränning.

Vore nu verkligen, såsom man vanligen antager, kolet uti koloxiden 2-värdt, så kunde man å ena sidan svårligen förklara tillvaron af detta latent värme; å andra sidan kunde en valensförändring hos kolatomen från IV (i kolsyran) till II (i koloxiden) omöjligt lämnas obeaktad, då i den termokemiska kalkylen liksom i konstitutionsfrågorna valenser och mättningsförhållanden utöfva ett suveränt inflytande. Men man behöfver ej antaga 2-värdt kol uti koloxidmolekylen, utan man kan gerna förutsätta, att kolet är 4-värdt uti denna som i alla andra kolföreningar, om man blott på termokemisk grund antog: att de 2 ej syrebundna valenserna hos kolatomen vore förenade sinsemellan genom en enkel inre själfbindning, af endotermisk natur liksom kolbindningarna mellan valenser, tillhörande 2 olika kolatomer.

Denna inre själfbindning, som vi kunde kalla  $b_s$  (jmf.  $b'$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ), skulle vid sin uppkomst förbruka bildningsvärmets  $w_s$  (latent), och omvänt skulle vid förbränningen samma värmemängd  $w_s$  åter igen frigöras. I det vi uppställa och för vår del antaga denna själfbindningshypotes i strängare mening, skriva vi sålunda differensen här ofvan:  $6,22$  cal. =  $2w_s$ , alltså — under förutsättning, att B:s och M:s  $fCO$  k.t. =  $68,2$  cal. vore det rätta värdet —  $w_s = 3,11$  cal.

\* \* \*

Se vi emellertid närmare på talet  $68,2$ , så finna vi genast, att det ej uppfyller de villkor, hvilka vi i det föregående, under förutsättning af befintliga talrelationer mellan kalorikonstanterna, lade till grund för valet af värden, om möjligt inom de exp. gränserna.

<sup>44)</sup> A. [6], XXX, 554, 1893.

Vi känna endast ett fåtal bestämningar af koloxidens förbränningsvärme, nämligen (vid k.t.):

Thomsen:  $67,96$  cal. (medeltal af 6 bestämningar)<sup>45)</sup>,  
Berthelot och Matignon:  $68,2$  à  $68,22$  cal.<sup>46)</sup>,  
Oss obekant experimentator:  $68,37$  cal.<sup>47)</sup>

Det sista värdet, angifvet med 1 decimal, ger talet  $68,4 = 19.3,6$ , antagligen dock vid konstant tryck. Då det emellertid ur synpunkten af vid konstant volym bestående talrelationer mellan kalorikonstanterna vore meningslöst och oberättigadt att antaga, att en af dessa konstanter, hvars värde ändock är beroende af volymkorrigerad, skulle med ett icke volymkorrigeradt, alltså med ett ur affinitetssynpunkt oriktigt värde, stå i num. relation till öfriga konstanter, så antaga vi — om också med en viss tvekan — värdet  $68,4$  såsom värmemått för  $(CO, O)$  vid konstant volym, och vi skriva alltså:

$$fCO \text{ k.v.} = 68,4 \text{ cal.}$$

hvilket tal uppfyller de uppställda fordringarna och motsvarar  $fCO$  k.t. =  $68,69$  cal. Vår tvekan beror endast på det stora förtroende vi i allmänhet hafva för Berthelots (resp. B:s och medhjälparens) exp. bestämningar. Enligt värdet  $fCO$  k.t. =  $68,69$  cal. skulle nämligen Berthelots och Matignons värde:  $68,2$  cal., vara  $0,49$  cal. för lågt, en något större afvikelse från riktiga värdet än man annars är van att finna hos Berthelots bestämningar. Med det sålunda antagna värdet:  $fCO$  k.t. =  $68,69$  cal., blir  $2w_s = 2(68,69 - 0,29) - 129,6 = 7,2$  cal., alltså:

$$w_s = 3,6 \text{ cal.}$$

\* \* \*

Som bekant beräknar man koloxidens bildningsvärme som differens mellan kolsyrans bildningsvärme af mol. syre med å ena sidan 1 atom amorft kol och å andra sidan 1 molekyll koloxid enligt relationen:  $(C, \frac{1}{2} O_2) = (C, O_2) - (CO, \frac{1}{2} O_2)$ , och vi erhålla alltså med våra värden:

$$(C, \frac{1}{2} O_2) \text{ k.t.} = 97,2 - 68,69 = 28,51 \text{ cal.} \text{ samt}$$

$$(C, \frac{1}{2} O_2) \text{ k.v.} = 97,2 - 68,4 = 28,8 \text{ » } 48).$$

Nu ligger det nära till hands att antaga, att syremolekylens båda atomer vore termiskt likvärda och att således koloxidens bildnings- och förbränningsvärme vid konstant volym borde vara lika. Att denna likhet faktiskt

<sup>45)</sup> Th. U., II, 288.

<sup>46)</sup> Anf. ställe.

<sup>47)</sup> v. Richter, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bonn 1889, p. 261.

<sup>48)</sup> Här återfinna vi för andra gången det betydelsefulla talet:  $28,8$  cal., enligt det föregående =  $fc$  k.v.

ej framträder, i det (med våra värden)  $(C, \frac{1}{2} O_2)$  k.v. blir = 28,8 cal., under det att  $(CO, \frac{1}{2} O_2)$  k.v. är = 68,4 cal.; har man med rätta ansett hufvudsakligen bero därpå, att koloxiden bildas genom syrsättning af amorft kol, under det att koloxiden själf innehåller från öfriga kolatomer *isoleradt* kol. Inseende, att en stor del af koloxidens verkliga bildningsvärme förbrukas för att ur kolmolekylen afspjälka den isolerade kolatomen, har man begagnat diff.  $(CO, \frac{1}{2} O_2) - (C, \frac{1}{2} O_2)$  för att beräkna kolmolekylen dissociationsvärme per atom,  $w_{c.c}$ , och således funnit (enl. v. Richter, anf. ställe):

$$w_{c.c} = 68,3 - 28,5 = 39,8 \text{ cal.},$$

motsvarande Thomsens värde  $d = 38,38$  cal. (jmf det föregående). Med Thomsen har man därvid delat felet att ej fästa något afseende vid kolets uti koloxiden valensvärde.

Som bekant sker koloxidens bildning af molekyllärt kol och molekyllärt syre enligt reaktionsformeln:  $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$  och kolsyrans bildning af 1 mol. koloxid och molekyllärt syre enligt formeln:  $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$ . I förra fallet eger volymutvidgning rum från  $\frac{1}{2}$  till 1 vol., i senare fallet en sammandragning från  $1\frac{1}{2}$  till 1 vol. Ändringen i vol. är i hvardera fallet  $\frac{1}{2}$  vol., och volymkorrektionen blir sål.: i förra fallet =  $+\frac{1}{2} \cdot 0,58$  cal., i senare fallet =  $-\frac{1}{2} \cdot 0,58$  cal. Vidare medför uppkomsten af den hypotetiska «inre själfbindningen»,  $b_s$ , hos koloxidmolekylen en förbrukning af energi, för hvilken korrektionen blir =  $+w_s$ . Vid koloxidens förbränning åter blir det observerade förbränningsvärdet för stort, emedan det latent  $w_s$  frigjorts och ökat detsamma, hvarför korr. här blir =  $-w_s$ .

Beräkna vi nu, med införande af dessa korrektioner, värmetoningen vid koloxidens och kolsyrans bildning för en reaktion mellan *isolerade kolatomer och molekyllärt syre*, hvilket sker genom addition till det amorf kolet af dissociationsvärdet  $w_{c.c}$  (per 12 viktsdelar kol), så blifva de termiska uttrycken jämförliga och koloxidens bildnings- och förbränningsvärme *sinssemellan lika*. Vi erhålla sålunda:

$$(C, \frac{1}{2} O_2) \text{ k.t. } + 0,29 + w_s + w_{c.c} = (CO, \frac{1}{2} O_2) \text{ k.t. } - 0,29 - w_s = \\ = \frac{1}{2} [(C, O_2) + w_{c.c}],$$

eller med insatta num. värden (jmf det föreg.):

$$28,51 + 0,29 + 3,6 + 32,4 = 68,69 - 0,29 - 3,6 = \frac{1}{2} [97,2 + 32,4];$$

$$\text{Alltså: } 64,8 = 64,8 = \frac{1}{2} \cdot 129,6 \text{ cal.},$$

$$\text{eller } (C, \frac{1}{2} O_2) \text{ k.v.} = (CO, \frac{1}{2} O_2) \text{ k.v.} = \frac{1}{2} (C, O_2).$$

Med stöd af föregående kalkyl, baserad på vår hypotes om en inre själfbindning hos koloxiden, våga vi här formulera följande sats:

I. Syremolekylen båda atomer äro termiskt likvärda.

II. Koloxiden, CO, innehåller 4-värdt kol liksom öfriga kolföreningar. De icke syrebundna 2 kolvalenserna äro förenade *sinssemellan genom en enkel inre själfbindning*,  $b_s$ , hvilken är *endotermisk liksom öfriga kolbindningar och hvars värmeekvivalent*,  $w_s$ , är lika med den enkla kolbindningens värmeekvivalent,  $w_1'$ .

I st. f. att använda Thomsens härledningsmetod hade vi också kunnat helt enkelt jämföra  $(C, O_2) + w_{c.c}$  med  $2fCO$  k.v., hvilka kvantiteter böra vara lika, om de båda syreatomerna äro termiskt likvärda. Man finner då diff.:  $2 \cdot 68,4 - (97,2 + 32,4) = 7,2$  cal., hvarefter kalkyl och resonnement blifva lika som här ofvan.

### 11. Tabell, upptagande molekyllära och halvesanna bildningsvärdet samt $\Sigma w$ , uträknade med de rätta konstanterna.

Sedan vi i det föregående med tillhjälp af den, som vi tro, betydelsefulla relationen mellan de kaloriska fundamentalkonstanterna lyckats för de senare på ett synnerligen enkelt sätt härleda talvärden, hvilka alla valdes inom gränserna för de exp. bestämningarna och hvilka på grund där af och på grund af sagda talrelation torde kunna antagas vara fullt pålitliga värden, så skola vi här med användning af dessa exakta värden uträkna en ny tabell för bildningsvärdet och  $\Sigma w$  för kolbindningarna, hvilken vi i det följande för korthets skull kalla: *tab. II för  $\Sigma w$* .

Utom det molekyllära bildningsvärdet och  $\Sigma w$  samt de till grund för beräkningen liggande exp. bestämningarna vid k.t. af förbränningsvärdet, hvilka ingingo i förra tabellen, skola vi i denna tabell införa värdena äfven för det *halvsanna bildningsvärdet*, emedan vi behöfva detta senare i det följande. Det halvsanna bildningsvärdet för Thomsens omättade kolväten hafva vi endast därför medtagit i denna tabell, att det halvsanna bildningsvärdet utgör den bästa prøfvoslenen på tillförlitligheten af de exp. bestämningarna och vi således blifva i tillfälle att styrka vårt tidigare påstående, att Thomsen i regel erhållit mycket för låga värden för de omättade kolvätena, isynnerhet för olefinerna. Uträkningen af det halvsanna bildningsvärdet har gjorts enligt den enkla relationen:

$$\text{Mol. } (C_m, H_n) \text{ k.v. } + 32,4 \text{ m} = \text{halvsanna } (c_m, H_n) \text{ k.v.}$$

Observeras bör, att i förra tab.  $\Sigma w_{Bm}$  för metanet enligt såväl Thomsen som Berthelot blef =  $\pm 0$ , emedan till grund för beräkningen lades deras egna värden för  $fCH_4$  k.t. Här åter, där beräkningen baserats på det numera kända, rätta värdet:  $fCH_4$  k.t. = 213,56 cal. (212,4 cal. vid k.v.), erhåller  $\Sigma w_{vm}$  för metanet från noll afvikande värden, mindre eller större afvikelser, beroende på graden af tillförlitlighet hos resp. exp. bestämningar af  $fCH_4$  k.t.

Tab. II. Molekylära och halfsanna bildningsvärmet samt  $\Sigma w_{vw}$  för kolbindningarna, uträknade med de rätta konstanterna på grund af såväl Thomsens som Berthelots exp. f. k.t. (Kolvätenas formier: se tab. I.)

Kolväte	Enl. Thomsen			Enl. Bethelot, resp. Stohmann		
	Exp. $fC_m H_n$ k.t.	$(C_{m_0} H_n)$ k.v.	$(C_m H_n)$ k.v.	Exp. $fC_m H_n$ k.t.	$(C_{m_0} H_n)$ k.v.	$(C_m H_n)$ k.v.
Metan	211,93	+ 23,23	55,63	213,5	21,66	54,06
Etan	370,44	+ 30,61	95,41	372,3	28,75	93,55
Propan	529,21	+ 37,73	134,93	528,4	38,54	135,74
Trimetylmethan	687,19	+ 45,64	175,24	—	—	—
Tetrametylmethan	847,11	+ 51,61	213,61	—	—	—
Dipropyl	—	—	—	991,2 <sup>1)</sup>	+ 73,41 <sup>1)</sup>	267,81 <sup>1)</sup>
Diisopropyl	999,20	+ 65,41	259,81	—	—	—
Heptan	—	—	—	1152,3 <sup>1)</sup>	+ 78,2 <sup>1)</sup>	305,0 <sup>1)</sup>
Hexadekan	—	—	—	2558,6 <sup>2)</sup>	+ 164,91 <sup>2)</sup>	683,31 <sup>2)</sup>
Eikosan	333,35	+ 0,99	63,81	341,1	8,74	50,06
Etylen	492,74	+ 5,51	102,71	499,3	1,05	96,15
Propylen	499,43	+ 1,18	96,02	507,0	8,75	88,45
Trimetylen	650,62	+ 13,52	143,12	—	—	—
Isobutylen	807,63	+ 22,40	184,40	—	—	—
Isoamylen	932,82	+ 5,59	188,81	904,3 <sup>3)</sup>	+ 22,93 <sup>3)</sup>	217,33 <sup>3)</sup>
Diallyl	310,05	+ 46,38	18,42	315,7	52,03	12,77
Acetylen	467,55	+ 37,99	59,21	473,0	43,44	53,76
Allylen	882,88	+ 93,03	101,37	853,6 <sup>3)</sup>	+ 63,75 <sup>3)</sup>	130,65 <sup>3)</sup>
Dipropargyl	799,35	+ 9,50	184,90	784,1	5,75	200,15
Benzol	955,68	+ 0,06	259,26	933,8 <sup>1)</sup>	+ 21,94 <sup>1)</sup>	248,74 <sup>1)</sup>
Mesitylen	1282,31	+ 5,21	296,81	1251,7 <sup>1)</sup>	+ 35,82 <sup>1)</sup>	327,42 <sup>1)</sup>
Pseudocumul	1281,51	+ 0,01	297,61	—	—	—

<sup>1)</sup> Flytande, <sup>2)</sup> af Stohmann. <sup>3)</sup> Fast form, <sup>4)</sup> af Stohmann. <sup>5)</sup> Gasform.

12. Den enkla kolbindningens värmevärde. Aftagande vid växande kolkedja. Hypotes behöflig.

Med hjälp af Berthelots och Matignons exp. bestämning af etanets förbränningsvärme och af sifferrelationen mellan kalorikonstanterna härledde vi i det föregående värmevärdet af den i etanet ingående enkla kolbindningen,  $w' = 3,6$  cal. Det gäller nu att undersöka: är den enkla kolbindningens värmevärde konstant inom en molekyl eller eger ett till- eller aftagande rum vid växande kolkedja?

Vi begagna oss vid denna undersökning af vår senast uträknade tab. II för bildningsvärmet och  $\Sigma w$  och observera, att de enkla kolbindningarnas antal i en molekyl är 1 mindre än kolatomernas antal och att

differensen mellan  $\Sigma w$  för 2 på hvarandra följande homologa kolväten med normal kolkedja utvisar storleken af den sista enkla kolbindningen i den större molekylen. Alltså:  $\Sigma w_{vw}^{(m,n)} - \Sigma w_{vw}^{(m-1,n-2)} = w'_{m-1}$ . Detta gäller äfven för de omättade kolvätena, emedan antalet upprepade bindningar (se följande kap.) är lika för homologa kolväten och de upprepade bindningarnas värmevärden alltså försvinna i differenserna.

Granska vi först värdena af  $\Sigma w$  i tab. II enligt Thomsens exp. bestämningar och uträkna differenserna  $\Sigma w$ , så blir resultatet följande:

$$\Sigma w_{vw} \text{ Diff.} = w'_{m-1}$$

Diisopropyl $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH \cdot (CH_3)_2$	+ 10,19	- 3,00 = 5:te $w'$
Tetrametylmethan $C(CH_3)_4$	+ 13,19	+ 4,83 = 4:de $w'$
Trimetylmethan $CH(CH_3)_3$	+ 8,36	+ 2,89 = 3:dje $w'$
Propan $C_3H_8$	+ 5,47	+ 3,68 = 2:dra $w'$
Etan $C_2H_6$	+ 1,79	+ 3,42 = 1:sta $w'$
Metan $CH_4$	- 1,63	
Propylen $C_3H_6$	+ 26,89	+ 4,30 = 2:dra $w'$
Etylen $C_2H_4$	+ 22,59	
Allylen $C_3H_4$	+ 59,59	+ 2,41 = 2:dra $w'$
Acetylen $C_2H_2$	+ 57,18	

Såsom synes af kolumnen:  $\text{diff.} = w'_{m-1}$ , äro värdena för en enstaka enkel kolbindning enligt Thomsen ganska växlande, och man får ingen klarhet om, huruvida alla  $w'$  i verkligheten äro lika stora, eller om ett till- eller aftagande eger rum vid växande kolkedja. Den 2:dra bindningen i propanet (3,68 cal.) är något större, den 4:de bindningen (4,83 cal.) betydligt större än den 1:sta (3,42 cal.), för hvilken rätta värdet är 3,6 cal. Den 5:te bindningen är däremot rent af negativ (-3 cal.). Och metanet, hvars  $\Sigma w$  borde vara = 0, har enligt Thomsen  $\Sigma w = -1,63$  cal., beroende på, att Thomsens  $fCH_4$  k.t. (211,93 cal.) är:  $213,56 - 211,93 = 1,63$  cal. för lågt. Vi erinra oss ekv.:  $\Sigma w_{vw} = fC_m H_n \text{ k.t.} - [m \cdot fC + n \cdot fh_0 \text{ k.v.} + (n/2 + 2) \cdot 0,29]$ , af hvilken framgår, att  $\Sigma w$  stiger eller faller med  $fC_m H_n$  k.t. För etanet är  $\Sigma w$  enligt Thomsen faktiskt blott +1,79 cal. (se tab. II), ehuru  $\text{diff.} 1,79 - (-1,63)$  ger det skenbara, approximativt riktiga värdet:  $w'_1 = 3,42$  cal.

Något inverkar i afseende å dessa oriktigheter den olika konstitutionen hos några af de jämförda föreningarna, men utan tvifvel är det otillförlitligheten hos de exp. bestämningarna, som bär största skulden. Ganska bestämdt kan detta sägas om den alltför stora  $\text{diff.} \Sigma w$  för tetra- och trimetylmethan (+ 4,83 cal.), emedan dessa föreningar hafva alldeles likartad konstitution. Och högst sannolikt bära de exp. bestämningarna eller bristande renhet hos kolvätena skulden i fråga om det negativa värdet (-3,0 cal.) för den 5:te bindningen, emedan  $\Sigma w$  för diisopropylen med dess 4 bundna metylgrupper och dessutom en 5:te bindning måste vara större än  $\Sigma w$  för tetrametylmethan, som blott har 4 bundna metylgrupper (= 4 bindningar  $C-CH_3$ ).

Emellertid skulle det — att döma af ett uttalande af Berthelot — ej gerna kunna begäras af exp. bestämningar, utförda enligt den äldre metoden medels vanlig förbränning i syrgas eller luft, att de skulle vara så exakta, att de lämpligen kunde tjäna som underlag för fastställandet af en enstaka enkel kolbindnings värmevärde. Efter att hafva meddelat de olika resultat, till hvilka olika experimentatorer kommit i afseende å etylenets förbränningsvärme, säger nämligen Berthelot<sup>49)</sup>: «Il résulte de là, que la limite d'erreur des chiffres obtenus par la combustion ordinaire d'un corps très pur, ou moyen de l'oxygène libre, approche d'un centième dans les expériences des opérateurs les plus habiles. Toute affirmation d'une certitude plus grande repose, je crois, sur une pure illusion.» Då nu 1 % af metanets, etanets, propanets o. s. v. förbränningsvärme utgör resp. 2,13, 3,72, 5,28 cal. o. s. v., så inses lätt, att exp. bestämningar, hvilka redan för kolväten med 1—3 kolatomer äro osäkra på minst 2—5 cal., ej kunna användas som tillförlitligt underlag för utforskandet af de enkla kolbindningarnas värmevärden, hvilka, om de äro aftagande, alla äro < 3,6 cal.

Vårt misslyckade försök här ofvan att med ledning af Thomsens exp. bestämningar härleda storleken af en enstaka enkel bindning synes rättfärdiga detta Berthelots uttalande, ja vi lyckades ej ens konstatera, om den enkla kolbindningens värmevärde är konstant eller ej vid växande kolkedja.

Ännu mindre kunna vi hoppas att af diff.  $\Sigma w$  för Thomsens omättade kolväten erfaras något angående de enkla kolbindningarna, då Thomsens bestämningar af de omättade, såsom tidigare påpekats, i regel äro mycket för låga, isynnerhet olefinernas förbränningsvärme.

Vi öfvergå därtför till Berthelots bestämningar, utförda enligt explosionsmetoden eller förbränning i bomb medels komprimerad syrgas, en metod, om hvilken B. själf ger omdömet<sup>50)</sup>: «— — — méthode bien plus correcte que la combustion ordinaire». Det visar sig emellertid genast, att endast kolväten med 1—3 kolatomer äro för vårt syfte användbara. Kolvätena med 4 och 5 kolatomer äro nämligen ej undersökta af Berthelot, *f*-dipropyl och *f*-heptan äro af Stohmann, båda i *flytande* form, och *f*-hexadekan och *f*-eikosan likaledes af Stohmann, båda i *fast* form. Inom de omättade serierna hafva vi diallylet och dipropargylet, af hvilka säkert *f*-dipropargyl och möjligen också *f*-diallyl äro oanvändbara bestämningar, af skäl som tidigare anförts.

Med hjälp af Berthelots resp. B:s och Matignons bestämningar af de 7 gasformiga kolvätena: metan, etan, propan, etylen, propylen, acetylen och allylen kunna vi hoppas få ett ganska godt approximativt medeltal för den 2:dra enkla kolbindningen, *men längre komma vi ej*. Ty vi känna ej de resp. värmekvantiteter, framförallt ej *det latentia ångbildningsvärmes*, hvilkas kännedom likväl vore nödvändig för omräkning af Stohmanns *f*-dipropyl, *f*-heptan, *f*-hexadekan och *f*-eikosan från flytande resp. fast till gasformigt aggregationsstillstånd, hvarigenom de blefve jämförliga sinsemellan och med Berthelots värden för de gasformiga. Denna omstän-

<sup>49)</sup> Annales (V) 23, 1881, p. 150.

<sup>50)</sup> Nyss anf. ställe.

dighet är så mycket beklagligare som Stohmanns exp. bestämningar hafva godt namn om sig, och det vore särskildt önskvärdt att hafva goda värden för  $\Sigma w$  hos normala kolväten med hög kolhalt, alltså med lång kolkedja.

Skulle det nu gälla att så noga som möjligt utröna num. värdet af  $\Sigma w'$  för kolväten med möjligast olika molekylarstorlek, så är den olika aggregationsformen utan tvifvel ett hinder för undersökningen i fråga. Men om vi — med undantag för den 2:dra kolbindningen, hvars approximativa storlek vi hoppas erhålla med hjälp af Berthelots och Matignons bestämningar — afstå från mer eller mindre exakta, *absoluta* värden och åtnöja oss med *relativa*, eller kännedomen om, huruvida den enkla kolbindningens termiska värde är *konstant eller ej*, och om vidare jämförelsen göres för *kortare intervaller*, hvarvid de med hvarandra jämförda kolvätena i några fall hänföra sig till samma aggregationsform, hvarigenom felet blir mindre, så torde undersökningen kunna försöksvis baseras äfven på Stohmanns ofvannämnda exp. värden. Med ledning af tab. II erhålla vi då följande jämförelsetabell (vi utesluta dipropylet):

	$\Sigma w_{vw}$	Diff. $\Sigma w = p \cdot (w'_{med})_m^{m+p}$
Eikosan (fast form) . . . . .	22,23	3,54 = 4 . 0,89
Hexadekan (fast form) . . . . .	18,69	10,49 = 9 . 1,16
Heptan (flytande) . . . . .	8,20	3,54 = 4 . 0,89
Propan . . . . .	4,66	1,01 = 1 . 1,01 = 2:dra $w'$
Etan . . . . .	3,65	3,71 = 1 . 3,71 = 1:sta $w'$
Metan . . . . .	— 0,06	
Propylen . . . . .	33,45	3,11 = 1 . 3,11 = 2:dra $w'$
Etylen . . . . .	30,34	
Allylen . . . . .	65,04	2,21 = 1 . 2,21 = 2:dra $w'$
Acetylen . . . . .	62,83	

Det är i denna tabell värdena å  $w'_{med}$  i kolumnen  $p \cdot (w'_{med})_m^{m+p}$  hvilka skulle tjäna som ledning för bedömande af den enkla kolbindningens förhållande vid växande kolkedja. Vi konstatera ett aftagande: 3,71, 1,01, 0,89, sedan åter ett tilltagande, 1,16, hvarpå för sista intervallen  $w'_{med}$  åter får värdet 0,89. Denna osannolika oregelbundenhet beror utan tvifvel därpå, att den felande korrekturen för heptan från flytande till gasform — i betraktande af den korta intervallen mellan propan och heptan — inverkat alltför mycket. Vi utesluta därför jämförelsen mellan  $\Sigma w$  för heptan och propan. Vidare hafva vi i afseende å det låga värdet, 1,01 cal., för propanets 2:dra bindning att observera, att vi hos propanet,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , som har en fullkomligt symmetrisk konstitution, måste antaga 2 lika stora enkla kolbindningar, då ingen anledning finnes för antagandet, att den ena bindningen skulle vara större än den andra. Storleken af  $\Sigma w$ , 4,66 cal., ger vid handen, att det högst sannolikt är 2 bindningar  $w'_2$  och ej 2 bindningar  $w'_1$  som ingå i propanet, emedan i senare fallet  $\Sigma w$  skulle vara = 2 . 3,6 = 7,2 cal., då vi för den 1:sta (i etanet ingående) kolbindningen  $w'_1$  härledt det säkra värdet: 3,6 cal., hvilket tal tillika utgör *det kaloriska grundtalet*.

Antaga vi alltså 2 lika bindningar  $w'_2$  hos propanet, så följer därpå:  $w'_2 = \frac{1}{2} \cdot 4,66 = 2,33$  cal. Införa vi i tabellen detta värde i stället för värdet 1,01 cal. och utelämna vi — på nyss anförda grunder — det säkert oriktiga värdet 0,89 för intervallen  $C_3$  till  $C_7$ , så får vår jämförelsetabell följande utseende:

	$\Sigma w_{v_0}$	Diff. $\Sigma w = p \cdot (w'_{med})_m^{m+p}$
Eikosan $C_{20}H_{42}$ (fast form) . . . . .	22,23	3,54 = 4 . 0,89
Hexadekan $C_{16}H_{34}$ (fast form) . . . . .	18,69	10,49 = 9 . 1,16
Heptan $C_7H_{16}$ (flytande) . . . . .	8,20	
Propan $C_3H_8$ . . . . .	4,66 =	= 2 . 2,33 = 2 . $w'_2$
Etan $C_2H_6$ . . . . .	3,65	3,71 = 1 . 3,71 = 1 . $w'_1$
Metan $CH_4$ . . . . .	-0,06	
Propylen $C_3H_6$ . . . . .	33,45	3,11 = 1 . 3,11 = 1 . $w'_2$
Etylen $C_2H_4$ . . . . .	30,34	
Allylen $C_3H_4$ . . . . .	65,04	2,21 = 1 . 2,21 = 1 . $w'_2$
Acetylen $C_2H_2$ . . . . .	62,83	

Jämförelsen har alltså lämnat följande resultat:

Den enkla kolbindningen, hvilken i etanet, alltså å intervallen  $C_1$  till  $C_2$ , har värdet 3,71 cal. (rätta värdet: 3,6 cal.) och å intervallen  $C_2$  till  $C_3$  värdet 2,33 cal., har å intervallen  $C_7$  till  $C_{16}$  medelvärdet: 1,16 cal. samt å intervallen  $C_{16}$  till  $C_{20}$  medelvärdet 0,89 cal., allt approximativt. Medeltalen 0,89 och 1,16 skulle, om de exp. bestämningarna kunde antagas vara fullt exakta, vara något för låga, emedan den felande korrekturen till gasform måste vara något större för eikosan än för hexadekan, som har mindre molekyl, och vidare ej obetydligt större för hexadekan (fast form, stor molekyl) än för heptan (flytande, mindre molekyl). Emellertid är i senare fallet intervallen mer än dubbelt så stor, hvarigenom den större korrekturen för hexadekan skulle inverka mindre.

För öfrigt är det i afseende å förbränningsvärdet hos eikosan och hexadekan fråga om så stora tal, att ett exp. fel af endast 0,1 % hos endera bestämningen skulle inverka på diff.  $\Sigma w$  med 2,6 — 3,2 cal., och om hos båda bestämningarna ett fel af  $\frac{1}{10}$  procent förefunnes, men i motsatt riktning, så skulle inverkan på  $\Sigma w$  blifva 5—6 cal. och på  $w'_{med}$  inom intervallen  $C_{16}$  till  $C_{20}$  ca 1,5 cal. Detta, om de exp. felen uppginge till endast  $\frac{1}{10}$  procent. Vi inse alltså, att de funna medeltalen äfven ur denna synpunkt äro endast approximativa.

Den svagaste punkten i fråga om vår jämförelse här ofvan skulle väl för öfrigt vara, att  $\Sigma w$  för hexadekan (fast form) jämförts med  $\Sigma w$  för heptan (flytande) i st. f. att båda hade bort korrigeras till gasform, men för att medeltalet ( $w'_{med}$ ) för intervallen  $C_7$  till  $C_{16}$  från det funna värdet 1,16 cal. skulle nå upp till värdet 3,6 cal. (etanets  $w'$ ) skulle erfordras, att den felande korrekturen för hexadekan vore:  $9 \cdot 3,6 - 10,49 = 21,9$  cal. större än korrekturen från flytande till gasform för heptanet, och så stor är ingalunda skillnaden mellan dessa korrekturen.

Trots de ofvan antydda inskränkningarna i en kalkyl som denna, där man har att räkna med olika aggregationsform hos flere af de jämförda föreningarna, anse vi likväl på anförda grunder undersökningen tydligt hafva ådagalagt, att den enkla kolbindningens värmevärde ej är konstant hos fettseriens kolväten med öppna kolkedjor utan aftager med växande normal kolkedja. Och vi anse det godt kunna antagas, att detta aftagande sker efter en bestämd lag för hvarje ny kolatom eller grupp  $CH_2$  i förkedningen.

Af detta resultat följer, att  $\Sigma w'$  för ett normalt kolväte af fettserien ej kan skrivas  $= (m-1)w'_1$ , hvilket skulle förutsätta, att  $w'$  vore konstant, utan måste skrivas:

$$\text{för kolvätet } C_m H_n: \Sigma w'_{(m-1)} = w'_1 + w'_2 + w'_3 + \dots + w'_{m-2} + w'_{m-1} \quad (w'_1 > w'_2 > \dots > w'_{m-1})$$

$$\text{» » } C_{m-1} H_{n-2}: \Sigma w'_{(m-2)} = w'_1 + w'_2 + \dots + w'_{m-3} + w'_{m-2} \quad (w'_1 > w'_2 > \dots > w'_{m-2})$$

$$\text{Alltså: } \Sigma w'_{m-1} - \Sigma w'_{m-2} = w'_{m-1}$$

Det är detta  $w'_{m-1}$ , utgörande diff. för  $\Sigma w'$  för 2 på hvarandra följande led i en homolog serie, som — för kolväten med 2 och 3 kolatomer — ingår i tab. här ofvan i kolumnen  $p \cdot (w'_{med})_m^{m+p}$ , i det för på hvarandra följande kolväten  $p$  är = 1 och  $w'_{med}$  alltså blir =  $w'_{m-1}$ .

På goda grunder antogo vi i det föregående för propanet 2 lika kolbindningar  $w'_2$ , hvardera = 2,33 cal. Genom jämförelse mellan  $\Sigma w$  för de omättade kolvätena med 2 resp. 3 kolatomer erhöles vi (se tab.) för  $w'_2$  värdena: 3,11 och 2,21 cal. Taga vi alltså medeltalet af de 3 värdena å  $w'_2$ , ett ur hvarje serie, så finna vi:

$$w'_2 = \frac{1}{3} (2,33 + 3,11 + 2,21) = 2,55 \text{ cal.}$$

Vi återkomma längre fram till granskningen af detta värde.

\* \* \*

Vi hade i föregående undersökning angående den enkla kolbindningens värmevärde vår tab. II att hålla oss till, hvilken upptager de på förhand uträknade värdena för  $\Sigma w$  för alla de ifrågakvarande föreningarna. Men i regel har man gifvetvis ej en sådan tabell att tillgå, och ville man därför undersöka diff.  $\Sigma w$  för 2:ne föreningar af samma homologa serie, så hade man att först uträkna  $\Sigma w$  för de ifrågakvarande föreningarna. Denna uträkning är visserligen lätt, om man blott håller i minnet ekvationen:  $\Sigma w = fC_m H_n$  kt. —  $[m \cdot fC + n \cdot fh_c \text{ k.v.} + (\frac{n}{2} + 2) 0,29]$  och konstanterna  $fC = 97,2$ ,  $fh_c \text{ k.v.} = 28,8$  cal. Vi skola emellertid här härleda en enkel ekvation, med hvars tillhjälp jämförelsen sker vida bekvämare, i det vi direkt erhålla  $w'_{med}$  för intervallen  $p$  utan att på förhand behöfva uträkna  $\Sigma w$  för de särskilda föreningarna.

Vi utgå från vårt ursprungliga antagande:  $(C_m, H_n)$  k.v. =  $n \cdot \frac{1}{4} (C, H_4)$  k.v. +  $\Sigma w_{Bw}$  eller  $\Sigma w_{Vw} = n \cdot \frac{1}{4} (C, H_4)$  k.v. -  $(C_m, H_n)$  k.v. Vi antaga, att jämförelsen gäller 2 homologa kolväten  $C_{m+p}H_{n+2p}$  och  $C_mH_n$ , hvilka differera med  $p$  grupper  $CH_2$ . Vi hafva då enligt ofvanstående ekvation:

$$\Sigma w_{Vw}^{(m+p, n+2p)} = (n+2p) \cdot \frac{1}{4} (C, H_4) \text{ k.v.} - (C_{m+p}, H_{n+2p}) \text{ k.v.}$$

samt  $\Sigma w_{Vw}^{(m, n)} = n \cdot \frac{1}{4} (C, H_4) \text{ k.v.} - (C_m, H_n) \text{ k.v.}$

Alltså:  $\Sigma w_{Vw}^{(m+p, n+2p)} - \Sigma w_{Vw}^{(m, n)} = 2p \cdot \frac{1}{4} (C, H_4) \text{ k.v.} - [(C_{m+p}, H_{n+2p}) \text{ k.v.} - (C_m, H_n) \text{ k.v.}]$

Men vänstra membrum är  $= p (w'_{med})_m^{m+p}$ , termen  $2p \cdot \frac{1}{4} (C, H_4)$  k.v. är  $= 10,8 p$  och parentesen [ ] är  $= p [fC + (H_2, O) \text{ k.v.} + 0,29] - (fC_{m+p}H_{n+2p} \text{ k.t.} - fC_mH_n \text{ k.t.})$ .

Alltså:  $p (w'_{med})_m^{m+p} = fC_{m+p}H_{n+2p} \text{ k.t.} - fC_mH_n \text{ k.t.} + 10,8 p - p [fC + (H_2, O) \text{ k.v.} + 0,29]$ ,

eller i hyfsad form:

$$(w'_{med})_m^{m+p} = \frac{1}{p} (fC_{m+p}H_{n+2p} \text{ k.t.} - fC_mH_n \text{ k.t.}) - 155,09.$$

Det är denna sista ekvation, som direkt ger värdet af  $w'_{med}$  för hvarje önskad intervall under förutsättning, att motsvarande exp. bestämningar af förbränningsvärdet finnas tillgängliga.

Ex. Sök  $w'_{med}$  å intervallen  $C_7$  till  $C_{16}$  inom paraffinserien, på basis af Stohmanns exp. bestämningar.

Vi hafva  $m = 7, n = 16, p = 9$ , alltså:

$$(w'_{med})_7^{16} = \frac{1}{9} (2558,6 - 1152,3) - 155,09 = 1,16 \text{ cal.}$$

i öfverensstämmelse med motsvarande värde i jämförelsetabellen här ofvan. Antaga vi, att summan af erforderliga korrektioner för öfverförande till gasformigt tillstånd vore: för hexadekan  $= +k_{16}$  och för heptan  $= +k_7$ , så blefve det rätta värdet af  $w'_{med}$ :

$$(w'_{med})_7^{16} = \frac{1}{9} [2558,6 + k_{16} - (1152,3 + k_7)] - 155,09 = 1,16 + \frac{1}{9} (k_{16} - k_7).$$

Ex. Sök  $w'_2$  för allylen på grund af Berthelots och Matignons exp. bestämningar.

Vi hafva:  $m = 2, n = 2, p = 1$ , alltså:

$$(w'_{med})_{2,2}^{3,4} = w'_2 = 473,0 - 315,7 - 155,09 = 2,21 \text{ cal.}$$

i öfverensstämmelse med motsvarande värde i jämförelsetabellen.

Om vi i ekvationen från senaste härledning:

$$\Sigma w_{Vw}^{(m+p, n+2p)} - \Sigma w_{Vw}^{(m, n)} = 2p \cdot \frac{1}{4} (C, H_4) \text{ k.v.} - [(C_{m+p}, H_{n+2p}) \text{ k.v.} - (C_m, H_n) \text{ k.v.}]$$

göra  $p = -1$ , så blir vänstra membrum  $= -w'_{m-1}$ , och ekvationen får följande utseende:

$$w'_{m-1} = \frac{1}{2} (C, H_4) \text{ k.v.} - [(C_m, H_n) \text{ k.v.} - (C_{m-1}, H_n) \text{ k.v.}].$$

I denna ekvation är termen:  $\frac{1}{2} (C, H_4) \text{ k.v.} = 10,8 \text{ cal.}$  och diff.  $(C_m, H_n) \text{ k.v.} - (C_{m-1}, H_{n-2}) \text{ k.v.}$  kan skrivas  $= (C, H_2)_{(m-1, n-2)}^{(m, n)} \text{ k.v.} =$  bildningsvärdet vid konstant volym för den sista gruppen  $CH_2$  i en normal kedja af  $m$  st. kolatomer eller grupper  $CH_2$ . Alltså få vi:

$$w'_{m-1} + (C, H_2)_{(m-1, n-2)}^{(m, n)} \text{ k.v.} = \text{konst.}$$

Denna ekvation, hvilken är en direkt följd och kan sägas utgöra en del af vårt ursprungliga antagande, är det analytiska uttrycket för följande sats: *Summan af bildningsvärdet för en grupp  $CH_2$  och af förbränningsvärdet för den närmast föregående enkla kolbindningen är konstant på hvarje punkt inom en normal kolkedja.*

Däraf följer, då den enkla kolbindningen aftager med växande kolkedja, att: *Affiniteten  $(C, H)$  tilltager, antagligen efter en bestämd lag, för hvarje ny kolatom eller grupp  $CH_2$  i den normala kolkedjan.*

Vi skola längre fram återkomma till dessa viktiga konsekvenser af vårt ursprungliga antagande.

\* \* \*

Till följd af bristen på tillförlitliga exp. bestämningar af förbränningsvärdet i gasformigt tillstånd för normala kolväten med flere än 3 kolatomer lyckades vi ej härleda det num. värdet för mera än (1) enkel kolbinding, nämligen den andra, för hvilken vi erhöello värdet  $w'_2 = 2,55 \text{ cal.}$  Och såvidt vi kunna finna, är det ej möjligt att med tillhjälp af de af oss kända exp. bestämningarna härleda värdet för de närmast följande kolbindningarna  $w'_3, w'_4$  o. s. v. Vi blifva därför i det följande tvungna att tillgripa en *hypotes* för härledning af de enkla kolbindningarnas värmevärden.

Det har visserligen lyckats oss att på rent spekulativ väg upptäcka en högst intressant relation, hvilken måste blifva af betydelse såväl för studiet af de enkla kolbindningarnas värmevärden som för fastställandet i tvifvelaktiga fall af de isomera kolvätenas konstitution, men vi hafva ännu ej hunnit längre, än att vi lyckats säkert konstatera tillvaron af relationen i fråga. Vi måste därför tillsvidare åtnöja oss med de hypotetiska värden för de enkla kolbindningarna, för hvilka i ett följande kapitel skall redogöras.

\* \* \*

### 13. Kolbindningarnas antal och beteckningssätt. Den upprepade kolbindningen. Den 3-dubbla kolbindningen m. m.

I ett kolväte  $C_mH_n$  har kolet såsom 4 — värdt element inalles 4  $m$  stycken valenser, af hvilka  $n$  stycken äro bundna vid hvar sin väteatom (valens.) De icke disponerade kolvalenserna, hvilka antagas vara inbördes bundna, äro således till antalet  $i = (4m - n)$  stycken. De nu till hvarje bindning åtgå 2 valenser, så blir totala antalet kolbindningar i ett kolväte  $= i/2 = (2m - n/2)$  stycken.

Nu är *antalet bindningsställen* mellan kolatomerna i ett kolväte  $C_mH_n$ :

- hos alifatiska kolväten:  $(m - 1)$  stycken,
- » cykliska, ej kondenserade kolväten:  $m$  stycken,
- » naftalin, fenantren o. s. v.  $\frac{3m - n}{2}$  stycken,

och då å hvarje bindningsställe alltid finnes en enkel bindning, blir således *antalet enkla bindningar* = *antalet bindningsställen*.

I kolvätet propan,  $C_3H_8$ , hvars kolatomer representera  $3 \cdot 4 = 12$  valenser, äro alla de 8 kolvalenser bundna vid väte, hvilka kvarstå såsom disponibla, sedan för de molekylens sammanhållande  $(m - 1)$  stycken enkla kolbindningarne  $2 \cdot 2 = 4$  valenser tagits i anspråk. Propanet säges därför vara ett *mättadt* kolväte.

I kolvätet propylen,  $C_3H_6$ , åter, som kan tänkas uppstå af propanet genom borttagande af 2 atomer väte och i hvilket likaledes  $m - 1 = 2$  stycken enkla kolbindningar erfordras för molekylens sammanhållning, äro endast 6 st. kolvalenser bundna vid väte, alltså 2 mindre än i det mättade propanet. Propylenet säges därför vara ett *omättadt* kolväte, och då fria valenser antages ej kunna existera, har man antagit, att de 2 ej disponerade kolvalenserna förena sig sinsemellan till en kolbindning, hvilken är af annan natur än de förut befintliga enkla bindningarna, men endotermisk liksom öfriga kolbindningar. Vi kalla en sådan kolbindning för en *upprepade* bindning och beteckna densamma med  $b_r$  ( $r$  = repeterad, repetirt, répété) till skillnad från de enkla kolbindningarna, som betecknas med  $b'_1, b'_2, b'_3$  o. s. v. Benämningen *upprepade* syftar tydligen därpå, att å något bindningsställe inom molekylens denna nya kolbindning måste uppträda vid sidan af en förut befintlig enkel bindning, ty hvarje bindningsställe inom kolkärnan var redan upptaget af en enkel bindning, då antalet enkla bindningar är = antalet bindningsställen. På endera bindningsstället måste alltså i propylenet förekomma 2 kolbindningar, 1 enkel och 1 upprepade, och dessa utgöra tillsammans hvad vi vanligen kalla för en *dubbelbindning*. Denna senare beteckna vi med  $b_2$ , och propylenets kolbindningar äro alltså:  $b_2 + b'_2$  eller, om vi så vilja,  $b_r + b'_1 + b'_2$ , emedan  $b_2$  är =  $b_r + b'_1$ .

Gå vi nu vidare och tänka oss, att 2 atomer väte borttagas från propylenet,  $C_3H_6$ , så skulle kolvätet allylen,  $C_3H_4$  uppkomma, i hvilket

finnas 4 stycken ej disponerade kolvalenser, hvarför allylenet säges vara ett *dubbelt omättadt* kolväte. Dessa 4 ej disponerade valenser måste då analogt gifva upphof till 2 *stycken upprepade bindningar*, och man kan tänka sig, att dessa 2 bindningar antingen uppträda å samma eller fördela sig på 2 olika bildningsställen. I senare fallet uppkomma 2 dubbla kolbindningar = 2 upprepade + 2 enkla, i förra fallet åter komma å något bindningsställe 3 stycken kolbindningar, att uppträda vid sidan af hvarandra, och dessa utgöra då en s. k. *tredubbel* bindning. Denna beteckna vi med  $b_3 = 2b_r + b'_1$ , och allylenets kolbindningar vore sålunda antingen  $2b_2$  eller  $b_3 + b'_2$  eller  $2b_r + b'_1 + b'_2$ , hvilket senare beteckningssätt vi använda. Detta under förutsättning, att förlusten af 2 väteatomer vore af samma verkan vid öfvergång från  $C_3H_8$  till  $C_3H_6$  som vid öfvergång från  $C_3H_6$  till  $C_3H_4$ . Ty annars vore olika beteckningar behöfliga för de båda  $b_r$ .

Utgående från de analytiska uttrycken härofvan för *totala antalet kolbindningar* och för *antalet enkla kolbindningar* (= antalet bindningsställen), kunna vi lätt beräkna bindningarnas karaktär och antal i ett kolväte. Antaga vi, att  $x$  och  $y$  beteckna antalet dubbla resp. 3-dubbla bindningar, och erinra oss, att  $x$  sålunda representerar  $x$  stycken,  $y$  däremot  $2y$  stycken *upprepade* (högre) bindningar, så hafva vi: antalet upprepade bindningar =  $x + 2y$  = *totala antalet kolbindningar*, *minskadt med de enkla*, hvilkas antal är = antalet bindningsställen, alltså (jämför det föregående):

- för *alifatiska kolväten*:  $x + 2y = 2m - n/2 - (m - 1) = (m + 1 - n/2) b_r$ ;
- » *cykliska, ej kondens. kolväten*:  $x + 2y = 2m - n/2 - m = (m - n/2) b_r$ ;
- » *naftalin, fenantren* o. s. v.  $x + 2y = 2m - n/2 - \frac{3m - n}{2} = n/2 \cdot b_r$ .

Ex. *Dipropargyl*,  $C_6H_6$ , *alifatiskt*.

Vi hafva  $m = 6, n = 6$ , alltså:

$$x + 2y = (m + 1 - n/2) b_r = 4 \text{ upprepade bindningar,}$$

$$x + 2y = 4; x = 2(2 - y). \text{ Villkor: } y \leq 2; \text{ för } y = \begin{matrix} \pm 1 \\ \pm 2 \end{matrix} \text{ blir } x = \begin{matrix} \pm 2 \\ \pm 0 \end{matrix}$$

På grund af dipropargylets *symmetriska* konstitution måste värdena  $\left\{ \begin{matrix} y = 1 \\ x = 2 \end{matrix} \right\}$  uteslutas. Alltså  $\left\{ \begin{matrix} y = 2 \\ x = 0 \end{matrix} \right\}$ , d. v. s. 2 st. 3-dubbla bindningar.

Ex. *Valylen*,  $C_3H_6$ , *alifatiskt*.

$$x + 2y = (m + 1 - n/2) b_r = 3 b_r; \text{ udda antal } b_r, \text{ alltså åtminstone 1 bubbelbindning.}$$

$$y = \frac{3 - x}{2}; \text{ då } x \text{ måste vara ett udda tal och } 0 < x \leq 3, \text{ så äro 2}$$

lösningar möjliga, nämligen  $\left\{ \begin{matrix} x = 1 \\ y = 1 \end{matrix} \right\}$  eller  $\left\{ \begin{matrix} x = 3 \\ y = 0 \end{matrix} \right\}$ , af hvilka det förra

paret värden, eller 1 dubbel och 1 tredubbel bindning, motsvarar den verkliga, asymmetriska konstitutionen:  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot C : CH$ .

Ex. Naftalin,  $C_{10}H_8$ , kondenserad benzolkärna.

$x + 2y = m/2 \cdot b_r = 5 b_r$ : udda antal  $b_r$ , alltså i hvarje fall någon dubbelbindning.

$$y = \frac{5-x}{2} \quad \text{Villkor: } x \text{ udda tal } \leq 5. \quad \text{För } x = \begin{matrix} +1 \\ +3 \end{matrix} \text{ blir } y = \begin{matrix} +2 \\ +1 \end{matrix}$$

Men ingendera paret värden passar till följd af naftalinets symmetriska konstitution. Alltså:  $\left\{ \begin{matrix} x=5 \\ y=0 \end{matrix} \right\}$ , d. v. s. 5 st. bubbelbindningar.

Vi finna alltså, att denna räknemetod ger entydiga lösningar, såsnart kolvävetets symmetriska eller icke-symmetriska konstitution är fastställd. Udda antal  $b_r$  bevisar närvaron af någon bubbelbindning.

\* \*

Sedan vi numera funnit, att kolbindningarna, äfven den upprepade  $b_r$ , och den hos kolet i koloxiden hypotetiskt antagna inre själfbindningen,  $b_s$ , alla äro endotermiska, sammanställa vi här uttrycken för deras bildnings- och förbränningsvärme:

Kolbindning	Bildningsvärme	Förbränningsvärme
$b'_{m-1}$	$-w'_{m-1}$	$+w'_{m-1}$
$b_2$	$-w_2$	$+w_2$
$b_3$	$-w_3$	$+w_3$
$b_r$	$-w_r$	$+w_r$
$b_s$	$-w_s$	$+w_s$

\* \*

#### 14. Förbränningsekvationen med uttryck för olika slags kolbindningar.

Sedan vi i det föregående lärt känna:

1. Att kolbindningarnas bildningsvärme är negativt, alltså deras förbränningsvärme positivt,
2. Att de enkla kolbindningarnas värmevärde ej är konstant utan aftager, antagligen efter en bestämd lag, för hvarje ny kolatom i den normala kolkedjan,
3. Att de dubbla och 3-dubbla kolbindningarna kunna anses vara sammansatta af en enkel bindning jämte 1 resp. 2 st. upprepade bindningar, af annan natur än de enkla kolbindningarna, samt
4. Att antalet upprepade bindningar för de alifatiska kolvätena är =  $(m + 1 - n/2)$  st.,

så kunna vi, om värmevärdet af  $b_r$ , betecknas med  $w_r$  (jmf. ofvan), för  $\Sigma w$  använda följande uttryck:  $\Sigma w = \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2) w_r$ . Införes detta uttryck i den förut härledda förbränningssekvationen (se kap. 1):

$$fC_m H_n \text{ k.t.} = m \cdot fC + n \cdot fh_c \text{ k.v.} + (n/2 + 2) 0,29 + \Sigma w_v w$$

så får densamma följande utseende:

$$fC_m H_n \text{ k.t.} = m \cdot fC + n \cdot fh_c \text{ k.v.} + (n/2 + 2) 0,29 + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2) w_r$$

hvilken ekvation gäller för fettseriens kolväten med öppen kolkedja. Ännu fattas emellertid kännedomen om de enkla kolbindningarnas värmevärden, värmevärdet  $w_r$ , samt en liten korrektion, hvilken måste anbringas å olefinseriens och acetylen-seriens kolväten.

#### 15. Vätets inverkan på förbränningsvärmets. Den upprepade och den 3-dubbla kolbindningens värmevärden.

Om ett enkelt omättadt kolväte (olefin) upptager 2 väteatomer, så öfvergår detsamma till ett mättadt kolväte, i det den dubbla kolbindningens upprepade bindning upphäves och en enkel bindning ( $w_1$ ) kvarstår. Analogt öfvergår ett dubbelt omättadt kolväte, genom upptagande af 2 väteatomer i ett enkelt omättadt kolväte, i det att en af de upprepade bindningarna upphäves och en dubbelbindning återstår. Sålunda öfvergår etylen i etan, acetylen i etylen vid upptagandet af 2 väteatomer, under det att förbränningsvärmets ökas.

Vid förlust åter af 2 väteatomer blir förhållandet tydligen omvänt, och motsvarande minskning af förbränningsvärmets utrona vi, om vi uträkna de resp. differenserna:  $fC_m H_n - fC_m H_{n-2}$  och observera, att korrigering till konst. vol. i denna kalkyl är nödvändig. Med användning af Berthelots exp. bestämningar erhålla vi:

$$fC_2 H_6 \text{ k.v.} = 372,3 - 5 \cdot 0,29 \quad \text{Differens} = 2 fh_c \text{ k.v.}$$

$$fC_2 H_4 \text{ k.v.} = 341,1 - 4 \cdot 0,29 \quad \dots \dots \dots 31,2 - 0,29$$

$$fC_2 H_2 \text{ k.v.} = 315,7 - 3 \cdot 0,29 \quad \dots \dots \dots 25,4 - 0,29$$

$$fC_3 H_8 \text{ k.v.} = 528,4 - 6 \cdot 0,29$$

$$fC_3 H_6 \text{ k.v.} = 499,3 - 5 \cdot 0,29 \quad \dots \dots \dots 29,1 - 0,29$$

$$fC_3 H_4 \text{ k.v.} = 473,0 - 4 \cdot 0,29 \quad \dots \dots \dots 26,3 - 0,29$$

Medeltalet af de 4 differenserna blir:  $(28,0 - 0,29)$  cal. Då emellertid fpropan är relativt lägre än öfriga  $f$ , emedan, ss. tidigare anmärkts, på grund af propanets fullt symmetriska konstitution  $\Sigma w'_2$  måste antagas vara =  $2w'_2$  i st. f. det normala värdet:  $w'_1 + w'_2$  (4,8 cal. i st. f. 6,0 cal.), så utesluta vi diff.:  $f$  propan -  $f$  propylen. Af de öfriga differenserna erhålles medeltalet:

$$1/2 [31,2 - 0,29 + 1/2 (25,4 - 0,29 + 26,3 - 0,29)] = 28,53 - 0,29 = 28,24 \text{ cal.}$$

Detta ur de exp. *f*k.v. härledda värde uppfyller emellertid ej de fordringar, hvilka vi tidigare uppställde för de rätta kaloriska konstanterna. Betrakta vi de 2 första siffrorna, 2 och 8, ss. varande riktiga, så måste den 3:dje siffran (decimal) blifva = 8, emedan  $2 + 8 + 8$  är = 2.9 och talet 88 är jämnt delbart med 4. Det rätta värdet är alltså:

$$2 f_{h_c} \text{ k.v.} = 28,8 \text{ cal.}$$

En förlust af 2 kolbundna väteatomer medför sålunda en minskning i förbränningsvärme af endast 28,8 cal., oaktadt vi tidigare vid uträkning medels de rätta konstanterna af etanets enkla kolbindning funnit, att *f*<sub>h<sub>c</sub></sub> k.v. är = 28,8 cal. *En förlust af 2 väteatomer borde sålunda medföra en minskning i förbränningsvärme af 2.28,8 cal. men medför i verkligheten en minskning af endast 28,8 cal. Halfva energin måste sål. i latent form kvarstanna i den nya, vätefattigare molekylen.*

Detta öfverensstämmer fullkomligt med erfarenheten, hvilken lär oss, att då ett kolväte förlorar 2 väteatomer, en högre kolbindning uppstår i den nya molekylen, i det att ett mättadt kolväte öfvergår till ett enkelt omättadt och ett enkelt omättadt till ett dubbelt omättadt. Af etanet, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, med 1 enkel kolbindning, *b*'<sub>1</sub>, uppstår sålunda etylenet, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, med en dubbelbindning *b*<sub>2</sub> = *b*'<sub>1</sub> + *b*.. *Då det sålunda är en upprepad kolbindning, b<sub>r</sub>, som uppkommer ss. en direkt följd af väteborttagningen, så ega vi full rätt att antaga, att dess latent värme, w, är identisk med det värmemått: 28,8 cal. som i latent form kvarstannar i den vätefattigare molekylen, och vi anteckna således:*

$$w_r = f_{h_c} \text{ k.v.} = 28,8 \text{ cal.}$$

Detta resultat hafva vi i själfva verket redan tidigare erhållit. Vi härledde näml.:  $w_2^{vw} = w_{c.c} = +32,4 \text{ cal.}$ , och då  $w_2$  är  $w'_1 + w_r$ , blir alltså:  $w_r = 32,4 - 3,6 = 28,8 \text{ cal.}$ , bekräftande riktigheten af vår nyss gjorda härledning.

Om åter etylenet, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, förlorar 2 atomer väte, så uppkommer acetylenet, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, i det att ss. en följd af väteborttagningen en ny upprepad bindning uppkommer med ett latent värmevärde af 28,8 cal. Acetylenets 3-dubbla bindning, *b*<sub>3</sub>, är sål. =  $b_2 + b_r = b_1^1 + 2 b_r$ , och den 3-dubbla kolbindningens värmevärde är alltså:

$$w_3^{vw} = w_1^1 + 2 w_r = 3,6 + 2 \cdot 28,8 = 61,2 \text{ cal.}$$

\* \* \*

Genom jämförelse mellan förbr.värmet för paraffiner (resp. derivater) och olefiner (resp. derivater) med samma antal kolatomer härleder *Thomsen* i kap. 4: «Einfluss des Wasserstoffs aus die Verbrennungswärme»<sup>51)</sup> den mot förlusten af 2 väteatomer svarande minskningen i

<sup>51)</sup> Th. U. IV, p. 253—257.

förbr.värme och får ss. medeltal af 9 differenser:  $fH_2 = 37\ 340^\circ = 37,34 \text{ cal.}$ , motsv. vårt 2 *f*<sub>h<sub>c</sub></sub> k.v. = 28,8 cal.

Vi erinra oss från det föreg., att *Thomsen* för *f*<sub>c</sub>, den isolerade kolatomens förbränningsvärme, härledde värdet:  $121\ 090^\circ + v_2$ <sup>52)</sup>. För att nu visa, att  $f_c + fH_2$  är =  $fCH_2$ , eller den mot diff. CH<sub>2</sub> svarande skillnaden i förb.v. för 2 homologa, på hvarandra följande, kolväten, skriver *Thomsen* (pag. 256):  $121\ 090^\circ + 37\ 340^\circ = 158\ 430^\circ$  och ändrar sål. utan vidare sitt funna värde på *f*<sub>c</sub>, i det han helt enkelt bortlemnar värmevärdet *v*<sub>2</sub>, hvilket här tydligen ej passar i kalkylen. Å följande pag. däremot (pag. 257) inför *Thomsen* i en annan kalkyl *f*<sub>c</sub> med värdet:  $121\ 090^\circ + v_2$ . Det vill häraf synas, som om *Thomsens f*<sub>c</sub> ej hade något konstant värde. Som motivering i förra fallet säger Th. (pag. 256): . . . «während wir vorher 121 090° als Vermehrung der Verbrennungswärme für die Aufnahme eines Kohlenatoms gefunden hatten»<sup>53)</sup> och i senare fallet (p. 257): «Nun sahen wir oben, dass die Verbrennungswärme durch ein hinzutretendes Atom Kohlenstoff um

$$f_c - v_2 = 121\ 090^\circ$$

vermehrte wind, wenn dadurch z. B. Paraffine in Olefine übergeführt werden»<sup>54)</sup> Den sista vilkorssatsen: «wenn dadurch» etc. tyder verkl. på, att *Thomsen* på fullaste alvar vill inrymma åt *f*<sub>c</sub> 2 olika värden, det ena med, det andra utan *v*<sub>2</sub> (!).

Hålla vi oss nu till det först nämnda värdet, eller  $f_c = 121\ 090^\circ$ , hvilket åtminstone ur teoretisk synpunkt är ett riktigt värde ehuru exp. felaktigt, så finna vi af följande sammanställning, att goda tabellariska resultat kunna erhållas äfven med mycket felaktiga värden:

	Enl. <i>Thomsen</i> (medeltal).	Enl. <i>Berthelot</i> (medeltal).	Differens.
a)                      b)	$fC_m H_{2m} - fC_{m-1} H_{2m}$	$fC_m H_{2m} - fC_{m-1} H_{2m}$	. . . 121,09 cal. . . . 129,6 cal. . . . — 8,51 cal.
b)                      a)	$fC_{m-1} H_{2m} - fC_{m-1} H_{2m-2}$	$fC_{m-1} H_{2m} - fC_{m-1} H_{2m-2}$	37,34 „ . . . 28,8 „ . . . + 8,54 „
	Exp. $fCH_2 = 158,43 \text{ cal.} \dots 158,4 \text{ cal.} \dots + 0,03 \text{ cal.}$		

*a* = Olefin, *b* = Paraffin.

Öfverensstämmelsen mellan *Berthelots* och *Thomsens* exp.  $fCH_2$  är nämligen, trots *Thomsens* exp. fel, så godt som fullkomlig. Detta beror tydligen därpå, att *Thomsens f*<sub>c</sub> till följd af härledningssättet (jmf. ofvan) är precis lika mycket för lågt som hans  $fH_2$  är för högt, ss. också synes af differenserna i sista kolumnen. Af sammanställningen framgår för öfrigt, att *Thomsens* olefiner, ss. redan tidigare anmärkts, hafva ett alltför lågt förbränningsvärme.

<sup>52)</sup> Th. U. IV, p. 253.

<sup>53)</sup> Kurs. af und.

<sup>54)</sup> Kurs. af und.

**16. Syremolekylens dissociationsvärme. Hypotes ang. de enkla kolbindningarnas värmevärden.**

Vid vår föregående undersökning af vätets inverkan på förbränningsvärmets funno vi, att om ett kolväte  $C_m H_n$  förlorar 2 väteatomer, därvid ej hela utan endast halfva den däremot svarande förbränningsenergin går förlorad, i det att den andra hälften af energin öfvergår i en upprepad bindning och således blir latent hos det vätefattigare kolvätet  $C_m H_{n-2}$ .

Den frågan ligger nu nära till hands: Hvilken användning får den bortgående halfva energien (28,8 cal.)? Måste vi antaga, att densamma onyttigt utsläppes i rymden, eller kunna vi upptäcka någon nyttig användning för densamma? För att möjligen finna svaret på dessa frågor måste vi noga klargöra för oss, hvad saken egentligen gäller. Vi komma då till följande förklaring: Ett kolväte  $C_m H_n$  undergår en partiell oxidation eller en anhydrisk process, i det att 2 af dess kolbundna, från hvarandra isolerade, väteatomer förbrinna till 1 molekyll vatten. I förbränningsögonblicket, eller strängt taget innan förbränningen kan ega rum, måste syrets molekyll spjälkas i atomer. Den därför erforderliga energien kalla vi  $w_{o.o}$ . Då nu vid de 2 väteatomernas förbränning halfva energin, 28,8 cal., blir disponibel, så ligger det närmast till hands att antaga, att dessa 28,8 cal. just utgöra den värmeenergi,  $1/2 w_{o.o}$ , som erfordras för frigörandet ur syremolekylen af 1 atom, den för förbränningen erforderliga syremängden.

Delta antagande finner ett kraftigt stöd i det kända faktum, att osymmetriskt diklor- och dibrometylen upptaga syrgas redan vid vanlig temperatur. Sålunda upptager 1 molekyll osymmetriskt dibrometylen,  $H_2C: CBr_2$  vid vanlig temp. 1 atom syre under bildning af bromacetyl-bromid,  $H_2CBr. COBr$ .<sup>55)</sup> Denna spontana oxidation beror högst sannolikt därpå, att den endotermiska dubbla kolbindningen ( $w'_1 + w_r$ ) aflemnar den för spjälkningen af  $1/2$  mol. syre erforderliga värmemängden  $w_r = 28,8$  cal., i det en mättad förening ( $w'_1$ ) uppstår. Så länge alltså ej kraftiga skäl tala emot en sådan hypotes, antaga vi på ofvan anförda grunder:

1). Att syremolekylens dissociationsvärme  $w_{o.o}$  är  $= 2 w_r = 57,6$  cal.

2). Att vid borttagande af väte ur en kolvätemolekyll hälften af den borttagna energin åtgår till dissociation af det. för vätets förbränning erforderliga antalet syremolekyler, och att den andra hälften blir latent i form af en eller flere upprepade kolbindningar hos den vätefattigare molekylen.

Obs!  $f h c$  k.v.  $= w_r = 28,8$  cal.

Exx.  $f C_2 H_6$  k.v.  $- 2 f h c$  k.v.  $= f C_2 H_4$  k.v.; 1  $w_r$  spjälker  $1/2$  mol.  $O_2$ , 1  $w_r$  blir latent i etylenets  $b_2$ .

<sup>55)</sup> van't Hoff. Vorlesungen III, 1900, pag. 135.

$f C_2 H_6$  k.v.  $- 4 f h c$  k.v.  $= f C_2 H_2$  k.v.; 2  $w_r$  spjälka 1 mol.  $O_2$ , 2  $w_r$  blifva latent i acetylenets  $b_3$ .

$f C_3 H_6$  k.v.  $- 2 f h c$  k.v.  $= f C_3 H_4$  k.v.; 1  $w_r$  spjälker  $1/2$  mol.  $O_2$ , 1  $w_r$  + propylenets  $w_2 =$  allylenets  $w_3$ .

I samtliga dessa processer fanns  $\Sigma w'_{m-1}$  redan färdigbildad i det kolväte, från hvilket vi utgingo. Annorlunda ställer sig saken, om vi härleda kolvätena — äfven de mättade — ur  $m$  molekyler metan genom borttagande af  $(4 m - n)$  st. väteatomer. Denna härledning sker enligt formeln:

$$m \cdot C H_4 - (4 m - n) h = C_m H_n.$$

Motsvarande termokemiska förlopp blir:

$$m \cdot f C H_4 \text{ k.v.} - (4 m - n) f h c \text{ k.v.} = f C_m H_n \text{ k.v.}$$

Då nu  $(4 m - n)$  st. väteatomer vid förbränning bilda  $(2 m - n/2)$  mol. vatten, hvilken reaktion förutsätter spjälkningen af  $(m - n/4)$  st. syremolekyler, och då vidare den i latent form hos den nybildade molekylen kvarstannande energin enl. det föreg. (se kap. om kolbindningarna) är:  $(m + 1 - n/2) w_r$ , så uppstår här ett disponibelt öfverskott af energi = borttagen energi — [spjälkningsenergi + latent energi]  $= (4 m - n) w_r - [1/2 (4 m - n) w_r + (m + 1 - n/2) w_r] = (m - 1) w_r$ .

Vi hafva en allt för hög tanke om naturens ekonomi för att ens ett ögonblick ge rum åt en förmodan, att denna stora värmemängd skulle obrukad utsläppas i rymden. Några räkneförsök skola måhända hjälpa oss att finna förklaringen öfver dess användning.

Vi grunda dessa räkneförsök på ofvanstående termokemiska formel, men observera, att då värmemängden  $(m + 1 - n/2) w_r$  kvarstår i latent form i den nya molekylen, den faktiskt borttagna värmemängden är endast:  $[(4 m - n) - (m + 1 - n/2)] w_r = (3 m - 1 - n/2) w_r$ . Räkneformeln får sål. följande utseende:

$$m \cdot f C H_4 \text{ k.v.} - (3 m - 1 - n/2) = f C_m H_n \text{ k.v.}, \text{ eller bekvämare:}$$

$$f C_m H_n \text{ k.t.} = m \cdot f C H_4 \text{ k.v.} + (n/2 + 2) 0,29 - (3 m - 1 - n/2) w_r;$$

Vi beräkna enl. denna formel förbr. värmets för några kolväten och jämföra resultaten med de exp.  $f$  k.t.:

Exx.	$f C_2 H_6$ k.t.
	2. 212,4 = 424,8
	+ 5. 0,29 = + 1,45
	+ 426,25
	- 2 $w_r$ = - 57,60
	+ 368,65
	- exp. $f$ k.t. = - 372,3 (B. och M.)
	Brist: + 3,85 cal.

$fC_6H_6$ k.t. (Dipropargyl)	
6 . 212,4	= 1 274,4
+ 5 . 0,29	= + 1,45
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	+ 1 275,85
- 14 $w_r$	= - 403,20
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	+ 872,65
- exp. f k.t.	= - 882,88 (Th.)
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	Brist: + 10,23 cal.

I båda dessa kalkyler uppstår en energibrist, motsvarande  $\Sigma w'_{m-1}$ , nämligen: hos etanet: af 3,65 cal. ( $\Sigma w'_1 = w'_1$ ) och hos dipropargylet af 10,23 cal. ( $\Sigma w'_5$ ).

Å ena sidan finnes alltså ett öfverskott af energi:  $(m-1) w_r$ , för hvars användning vi ej kunna redovisa, och å andra sidan förefinnes en brist på energi:  $-\Sigma w'_{m-1}$ . Hvad ligger väl närmare till hands, än att vi låta öfverskottet utfylla bristen? Vi förutsätta alltså det disponibla energiförrådet  $(m-1) w_r$  ss. upphof till kolbindningsenergien  $\Sigma w'_{m-1}$ , i det vi antaga:

$$w'_{m-1} = \frac{w_r}{4 \cdot m}$$

Den vid härledning af kolvätet  $C_m H_n$  ur  $m$  mol.  $CH_4$  borttagna energien skulle sål. få följande användning:

$$\begin{aligned} (2m - n/2) w_r & \text{ spjälka } (m - n/4) \text{ mol. } O_2, \\ (m-1) w_r & \text{ alstra } \Sigma w'_{m-1}, \\ (m+1 - n/2) w_r & \text{ blifva latent i } b_2 \text{ resp. } b_3. \end{aligned}$$

Såma  $(4m - n) w_r =$  den borttagna energien.

Exx.

- 2  $fCH_4 - 2 fh_c$  k.v. =  $fC_2H_6$ ; 1  $w_r$  spjälker  $1/2 O_2$ , 1  $w_r$  alstrar  $\Sigma w'_1$ .
  - 2  $fCH_4 - 4 fh_c$  » =  $fC_2H_4$ ; 2  $w_r$  spjälka  $O_2$ , 1  $w_r$  alstrar  $\Sigma w'_1$ , 1  $w_r$  blir latent i  $b_2$ .
  - 2  $fCH_4 - 6 fh_c$  » =  $fC_2H_2$ ; 3  $w_r$  spjälka  $1 1/2 O_2$ , 1  $w_r$  alstrar  $\Sigma w'_1$ , 2  $w_r$  blifva latent i  $b_3$ .
  - 3  $fCH_4 - 4 fh_c$  k.v. =  $fC_3H_8$ ; 2  $w_r$  spjälka  $O_2$ , 2  $w_r$  alstra  $\Sigma w'_2$ .
  - 3  $fCH_4 - 6 fh_c$  » =  $fC_3H_6$ ; 3  $w_r$  spjälka  $1 1/2 O_2$ , 2  $w_r$  alstrar  $\Sigma w'_2$ , 1  $w_r$  blir latent i  $b_2$ .
  - 3  $fCH_4 - 8 fh_c$  k.v. =  $fC_3H_4$ ; 4  $w_r$  spjälka  $2 \cdot O_2$ , 2  $w_r$  alstra  $\Sigma w'_2$ , 2  $w_r$  blifva latent i  $b_3$ .
  - 6  $fCH_4 - 18 fh_c$  k.v. =  $fC_6H_6^*$ ; 9  $w_r$  spjälka  $4 1/2 O_2$ , 5  $w_r$  alstra  $\Sigma w'_5$ , 4  $w_r$  blifva latent i  $2 b_3$ .
- o. s. v. \*) (Dipropargyl.)

Denna hypotes:  $w'_{m-1} = \frac{w_r}{4m}$  förutsätter, att hvarje enkel kolbindning för sin uppkomst tager i anspråk värmekvantiteten:  $w_r = 28,8$  cal. Tidigare funno vi, att de enkla kolbindningarnas värmevärde ej är konstant, utan att  $w'_{m-1}$  aftager med växande kolkedja. Detta aftagande öfverensstämmer med ofvanstående uttryck, enligt hvilket  $w'_{m-1}$  minskas, då  $m$  ökas.

Någon närmare förklaring, motiverande uttrycket  $\frac{w_r}{4m}$ , kunna vi nu ej lemna. Uttrycket innebär tydligen, att energien  $w_r$  fördelar sig lika på alla kolvalenserna i en kolkedja, och denna fördelning af energien synes vid hvarje förstoring eller förminskning af kolkedjan förutsätta en uppluckring af densamma, alltså ett inre arbete. Allt tyder på, att en elektrokemisk hypotes vore af behovet påkallad för förklaring af de enkla kolbindningarnas aftagande värmevärden, af omlagningarna inom molekylerna, väteatomernas vandringar, den behöfliga korrektionen för olefin- och acetylsenserien o.s.v. Vi böra hoppas, att uppställandet af en dylik hypotes i någon mån skall underlättas därigenom, att de numeriska värdena för de termiska faktorer, med hvilka en sådan hypotes har att räkna, äro — åtminstone delvis — på förhand kända.

Serien  $\Sigma w'_{m-1} = w'_1 + w'_2 + w'_3 + \dots + w'_{m-1}$  är tyvärr, med värdet  $w'_{m-1} = \frac{w_r}{4m}$ , en divergent serie, hvilken alltså ej kan summeras. Emellertid är uttrycket:  $\Sigma w'_{m-1}$  ett ganska bekvämt betecknings-sätt, och med en på förhand uträknad och summerad tabell för  $w'_{m-1}$ , uträknad för värdena på  $m$  från t. ex. 1 intill 30, reder man sig godt vid de flesta termokemiska kalkyler.

Påpekas bör, att vi vid härledningen af uttrycket  $\frac{w_r}{4m}$  hade ett godt stöd uti de tidigare härledda num. värdena:  $w'_1 = 3,6$  cal. och  $w'_2 = 2,55$  cal. Det senare värdet afrundade vi näml. till  $2,4$  cal., och det visade sig sedan, att:

$$w'_1 \text{ är } = \frac{28,8}{4 \cdot 2} \text{ cal.}$$

$$\text{samt } w'_2 \text{ är } = \frac{28,8}{4 \cdot 3} \text{ cal.}$$

$$\text{hvaraf analogt: } w'_{m-1} \text{ är } = \frac{28,8}{4m} \text{ cal.}$$

Vi meddela här de numeriska värdena af  $w'_{m-1}$  och  $\Sigma w'_{m-1}$  för värden på  $m$  från 1 intill 30:

Tabell för  $w'_{m-1}$  och  $\Sigma w'_{m-1}$ .

	$w'_{m-1} = \frac{w_r}{4m} = \frac{7,2}{m}$		$\Sigma w'_{m-1}$
$m = 2$	$w'_1 = 3,6$	cal. . . .	3,6 cal. = $\Sigma w'_1$
3	$w'_2 = 2,4$	» . . . .	6,0 » = $\Sigma w'_2$
4	$w'_3 = 1,8$	» . . . .	7,8 » = $\Sigma w'_3$
5	$w'_4 = 1,44$	» . . . .	9,24 » = $\Sigma w'_4$
6	$w'_5 = 1,20$	» . . . .	10,44 » = $\Sigma w'_5$
7	$w'_6 = 1,03$	» . . . .	11,47 » = $\Sigma w'_6$
8	$w'_7 = 0,90$	» . . . .	12,37 » = $\Sigma w'_7$
9	$w'_8 = 0,80$	» . . . .	13,17 » = $\Sigma w'_8$
10	$w'_9 = 0,72$	» . . . .	13,89 » = $\Sigma w'_9$
11	$w'_{10} = 0,66$	» . . . .	14,55 » = $\Sigma w'_{10}$
12	$w'_{11} = 0,60$	» . . . .	15,15 » = $\Sigma w'_{11}$
13	$w'_{12} = 0,55$	» . . . .	15,70 » = $\Sigma w'_{12}$
14	$w'_{13} = 0,51$	» . . . .	16,21 » = $\Sigma w'_{13}$
15	$w'_{14} = 0,48$	» . . . .	16,69 » = $\Sigma w'_{14}$
16	$w'_{15} = 0,45$	» . . . .	17,14 » = $\Sigma w'_{15}$
17	$w'_{16} = 0,42$	» . . . .	17,56 » = $\Sigma w'_{16}$
18	$w'_{17} = 0,40$	» . . . .	17,96 » = $\Sigma w'_{17}$
19	$w'_{18} = 0,38$	» . . . .	18,34 » = $\Sigma w'_{18}$
20	$w'_{19} = 0,36$	» . . . .	18,70 » = $\Sigma w'_{19}$
21	$w'_{20} = 0,343$	» . . . .	19,043 » = $\Sigma w'_{20}$
22	$w'_{21} = 0,327$	» . . . .	19,370 » = $\Sigma w'_{21}$
23	$w'_{22} = 0,313$	» . . . .	19,683 » = $\Sigma w'_{22}$
24	$w'_{23} = 0,300$	» . . . .	19,983 » = $\Sigma w'_{23}$
25	$w'_{24} = 0,288$	» . . . .	20,271 » = $\Sigma w'_{24}$
26	$w'_{25} = 0,277$	» . . . .	20,548 » = $\Sigma w'_{25}$
27	$w'_{26} = 0,267$	» . . . .	20,815 » = $\Sigma w'_{26}$
28	$w'_{27} = 0,257$	» . . . .	21,072 » = $\Sigma w'_{27}$
29	$w'_{28} = 0,248$	» . . . .	21,320 » = $\Sigma w'_{28}$
30	$w'_{29} = 0,240$	» . . . .	21,560 » = $\Sigma w'_{29}$

Vid ytterligare växande  $m$  aftager tydligen  $w'_{m-1}$  allt långsammare. Så är t. ex. för  $m = 40$ :  $w'_{39} = 0,18$  cal., för  $m = 60$ :  $w'_{59} = 0,12$  cal. samt för  $m = 100$ :  $w'_{99} = 0,072$  cal.

Vi böra göra klart för oss, att detta aftagande af värmevärdet ingalunda betecknar ett aftagande af bindningens styrka utnå tvärtom en starkare bindning, emedan kolbindningarna äro endotermiska. Vore de åter exotermiska, så skulle sannolikt bindningens styrka stå i direkt förhållande till dess värmevärde och alltså aftaga med växande normal kolkedja.

Införa vi i vår ofvan använda räkneformel den felande termen  $\Sigma w'_{m-1}$  och beräkna vi på nytt förbränningsvärdet för etan och dipropargyl, så blir resultatet följande:

Räkneformel:  $fC_mH_n$  k.t. =  $m \cdot fCH_4$  k.v. +  $(n/2 + 2) 0,29 + \Sigma w'_{m-1} - (3m - 1 - n/2) w_r$ .

$fC_2H_6$  k.t.  
 $2 \cdot 212,4 = 424,8$   
 $+ 5 \cdot 0,29 = + 1,45$   
 $+ \Sigma w'_1 = + 3,6$   


---

 $+ 429,85$   
 $- 2 w_r = - 57,60$   


---

Ber.f.k.t. = 372,25  
Exp.f.k.t. = 372,30 (B. och Mat.)  
Exp. f — Ber. f = + 0,05 cal.

$fC_6H_6$  k.t. (Dipropargyl)  
 $6 \cdot 212,4 = 1274,40$   
 $+ 5 \cdot 0,29 = + 1,45$   
 $+ \Sigma w'_5 = + 10,44$  (se tab. för  $w'_{m-1}$ )  


---

 $+ 1286,29$   
 $- 14 w_r = - 403,20$   


---

Ber.f.k.t. = 883,09  
Exp.f.k.t. = 882,88 (Th.)  
Exp. f — Ber. f = - 0,21 cal.

Såsom synes af dessa kalkyler och redan i det föregående framhållits, är Berthehots Exp.  $fC_2H_6$  ett utmärkt och Thomsens Exp.  $f$  Dipropargyl ett mycket godt värde.

Den använda räkneformeln här ofvan utgör en fullt användbar form för förbränningsekvationen, så när som på korrektionen — 1,8 cal. för olefiner och + 1,8 för acetylen, hvilka korrektioner ännu ej blifvit anbragta, emedan de ännu ej erhållit sin motivering. Emellertid är ekvationen redan i sitt nuvarande skick fullt användbar för beräkning af förbränningsvärdet för mättade kolväten och sådana omättade, hvilka ej tillhöra olefin- eller acetylen-serien. Dock gäller den blott för fettseriens kolväten med öppna, normala kolkedjor. För isomera kolväten är den tydligen också användbar, om blott deras  $\Sigma w'$  är till sitt numeriska värde känd och införes i ekv. i st. f. ofvan uträknade  $\Sigma w'_{m-1}$ , hvilken är afsedd för normala kolkedjor.

\* \* \*

**17. Den olika betydelsen af beräknadt och reduceradt förbränningsvärme.**

För att bekvämt kunna behandla den termokemiska kalkylen och på kortaste väg göra vissa viktiga termokemiska härledningarna är det lämpligt och behöfligt att i kalkylen införa begreppet *reduceradt förbränningsvärme* och att noga definiera detsammans åtskilnad från det beräknade förbränningsvärdet. Denna definition är helt enkel: *Vi förstå med reduceradt förbränningsvärme det beräknade förbränningsvärdet vid konst. vol. med afdrag af  $\Sigma w_{vw}$  och event. korrekationer, alltså:*

$$\text{red. } f \text{ k.v.} = \text{ber. } f \text{ k.v.} - [\Sigma w'_{m-1} + (m+1 - n/2) w_r + \text{korr. } (\mp 1,8)] = \\ = mfC + nfh_c \text{ k.v.} \text{ Af uttrycket: } \text{red. } fC_m H_n \text{ k.v.} = mfC + nfh_c \text{ k.v.}$$

följer, att det red. *f* k.v. endast beror af antalet kol- och väteatomer men är oberoende af kolbindningarnas beskaffenhet och num. värden, och att således alla kolväten red. *f* k.v. äro med hvarandra direkt jämförliga.

Detta förhållande framträder ännu tydligare, om vi i ekvationen:  $\text{red. } f \text{ k.v.} = m \cdot fC + n \cdot fh_c \text{ k.v.}$  införa värdena  $fC = 27 w'_1$ ,  $fh_c \text{ k.v.} = w_r = 8 w'_1$ , då vi erhålla:  $\text{red. } f \text{ k.v.} = (27m + 8n) w'_1$ , af hvilken ekvation framgår, att alla red. *f* k.v. äro multipler af det kaloriska grundtalet 3,6 cal.

Begreppen red. *f* k.v. och ber. *f* k.v. äro således bestämdt åtskilda genom termiska summan:  $\Sigma w'_{m-1} + (m+1 - n/2) w_r + \text{korr. } (\mp 1,8)$ , men däraf följer åter, att för sådana kolväten eller grupper, hvilka ej hafva några kolbindningar eller korrekationer, denna åtskilnad bortfaller (ex.  $CH_4$ ,  $CH_2$ ), och att man för sådana föreningar erhåller:

$$\text{red. } f \text{ k.v.} = \text{ber. } f \text{ k.v.}$$

Uttrycken red.  $fCH_2$  och ber.  $fCH_2$  hafva alltså samma betydelse och kunna användas om hvarandra, och vi anteckna alltså:

$$\text{red. } f CH_2 \text{ k.v.} = \text{ber. } fCH_2 \text{ k.v.} = fC + 2fh_c \text{ k.v.} = 154,8 \text{ cal.}$$

**18. Homologiens inflytande på förbränningsvärdet. Exp. diff.  $fCH_2$  ej konstant inom en homolog-serie. Tilltagande affinitet (C, H) vid växande kolkedja.**

I kap.: «Vätets inverkan på förbränningsvärdet» visade vi, att det exp.  $fCH_2$  k.v. är  $= fc + fh_c \text{ k.v.}$  Men  $fc$  är  $= fC + w_2^{vw} = fC + w'_1 + w_r = fC + fh_c \text{ k.v.} + w'_1$ .

Vi erhålla alltså (jmf. föreg. kapitel):

$$\text{exp. } fCH_2 \text{ k.v.} = \text{ber. } fCH_2 \text{ k.v.} + w'_1.$$

Göra vi åter samma härledning med tillhjälp af förbränningsekvationen, i det vi skriva: Ber.  $fC_m H_n = \text{Exp. } fC_m H_n$  <sup>56)</sup>, så hafva vi:

$$\text{Exp. } fC_m H_n \text{ k.v.} = mfC + nfh_c \text{ k.v.} + \Sigma w'_{m-1} + (m+1 - n/2) w_r + \\ + \text{korr. } (\mp 1,8)$$

och analogt:

$$\text{Exp. } fC_{m-1} H_{n-2} \text{ k.v.} = (m-1)fC + (n-2)fh_c \text{ k.v.} + \Sigma w'_{m-2} + \\ + (m - n/2 + 1) w_r + \text{korr. } (\mp 1,8).$$

$$\text{Alltså: Exp. } f(CH_2)_{m-1} \text{ k.v.} = fC + 2fh_c \text{ k.v.} + w'_{m-1}. \text{ Men } fC + \\ + 2fh_c \text{ k.v. är} = \text{ber. } fCH_2 \text{ k.v. (jmf. föreg. kap.)}$$

$$\text{Alltså: Exp. } f(CH_2)_{m-1} \text{ k.v.} = \text{ber. } fCH_2 \text{ k.v.} + w'_{m-1}.$$

$$\text{Här ofvan härleddes: Exp. } fCH_2 \text{ k.v.} = \text{ber. } fCH_2 \text{ k.v.} + w'_1.$$

Motsägelsen mellan dessa båda uttryck är endast *skenbar*, i det att  $w'_{m-1}$  för  $m=2$  öfvergår till  $w'_1$  och det först härledda uttrycket alltså kan betraktas som ett speciellt fall af det senast härledda. Vi anteckna alltså ss. det generella, med verkligheten öfverensstämmande uttrycket:

$$\text{exp. } f(CH_2)_{m-1} \text{ k.v.} = \text{ber. } fCH_2 \text{ k.v.} + w'_{m-1}.$$

Då ber.  $fCH_2$  k.v. är  $= fC + 2fh_c \text{ k.v.} = \text{konst.}$ , så följer:

$$\text{exp. } f(CH_2)_{m-1} \text{ k.v.} = \text{konst.} + w'_{m-1} \text{ eller med ord uttryckt:}$$

Differensen mellan förbränningsvärdet för 2 på hvarandra följande kolväten inom en homolog serie är ej konstant utan aftager med den enkla kolbindningens värmevärde för hvarje ny kolation eller grupp  $CH_2$  i den normala kolkedjan.

Tidigare härleddes vi (i kap.: Den enkla kolbindningens värmevärde) ekvationen:

$$w'_{m-1} + (C, H_2)_{m-1}^m \text{ k.v.} = 1/2 (C, H_4) \text{ k.v.} = \text{konst.}$$

Denna ekv. står i full öfverensstämmelse med ofvanstående och uttrycker satsen:

Det molekylära bildningsvärdet för exp. diff.  $(CH_2)_{m-1}^m$  k.v. [affiniteten (C,H)] är ej konstant inom en homolog serie utan tilltager, i samma mån som den enkla kolbindningens värmevärde aftager, för hvarje ny kolatom eller grupp  $CH_2$  i den normala kolkedjan.

<sup>56)</sup> Här ingå kolbindningar i det ber. *f*.

Mellan  $\text{exp. } f(CH_2)_{m-1}^m$  k.v. och  $\text{exp. } (C, H_2)_{m-1}^m$  råder sambandet:

$$\text{Exp. } f(CH_2)_{m-1}^m \text{ k.v.} = fC + (H_2, 0) \text{ k.v.} - \text{exp. } (C, H_2)_{m-1}^m \text{ k.v.},$$

$$\text{alltså: Exp. } f(CH_2)_{m-1}^m \text{ k.v.} + \text{exp. } (C, H_2)_{m-1}^m \text{ k.v.} = fC + (H_2, 0) \text{ k.v.} = 165,6 \text{ cal.} = k \text{ (konst.)}$$

$$\text{Men exp. } f(CH_2)_{m-1}^m \text{ k.v. visades vara} = \text{ber. } fCH_2 \text{ k.v.} + w'_{m-1} = 154,8 + w'_{m-1}.$$

$$\text{Alltså: exp. } (C, H_2)_{m-1}^m \text{ k.v.} = k - 154,8 - w'_{m-1} = 10,8 - w'_{m-1} = \text{ber. } (C, H_2) \text{ kv.} - w'_{m-1};$$

$$\text{för } m=2 \text{ få vi: exp. } f(CH_2)_1^2 \text{ k.v. (max.)} = 154,8 + w'_1 = 158,4 \text{ cal.}$$

$$\text{» » » exp. } (C, H_2)_1^2 \text{ k.v. (min.)} = 10,8 - w'_1 = 7,2 \text{ cal.}$$

På grund af ofvanstående ekvationer kunna vi lätt — med tillhjälp af tab. för  $w'_{m-1}$  — åskådliggöra *afstagandet* af  $\text{diff. } f(CH_2)_{m-1}^m$  k.v. och *tilltagandet* af bildningsvärmets  $(C, H_2)_{m-1}^m$  k.v. vid växande normal kolkedja. Vi uträkna alltså de rätta  $f(CH_2)_{m-1}^m$  och de rätta  $(C, H_2)_{m-1}^m$  k.v. för värden på  $m$  från 1 till 20 och sammanställa resultaten i nedanstående tabell, hvars 1:sta kolumn innehåller förkortade beteckningssätt. Så t. ex. betyder beteckningen  $\frac{3}{2}$ :

$$\text{rätta } f(CH_2)_2^3 \text{ k.v.} = fC_3H_n \text{ k.v.} - fC_2H_{n-2} \text{ k.v.} = \text{ber. } fCH_2 \text{ k.v.} + w'_2.$$

Tabell, utvisande rätta värdena hos normala kolkedjor af fettserien för  $\text{diff. } f(CH_2)_{m-1}^m$  k.v. och för bildningsvärmets  $(C, H_2)_{m-1}^m$  k.v.

	ber. $fCH_2$ k.v. + $w'_{m-1}$	= rätta $f(CH_2)_{m-1}^m$ k.v.	= konst.	Rätta $(C, H_2)_{m-1}^m$ k.v. = ber. $(C, H_2)_{m-1}^m$ k.v. - $w'_{m-1}$
$\frac{2}{1}$	154,8 + 3,6 =	158,4	165,6	7,2 = 10,8 - 3,6
$\frac{3}{2}$	154,8 + 2,4 =	157,2	165,6	8,4 = 10,8 - 2,4
$\frac{4}{3}$	154,8 + 1,8 =	156,6	165,6	9,0 = 10,8 - 1,8
$\frac{5}{4}$	154,8 + 1,44 =	156,24	165,6	9,36 = 10,8 - 1,44
$\frac{6}{5}$	154,8 + 1,2 =	156,00	165,6	9,60 = 10,8 - 1,2
$\frac{7}{6}$	154,8 + 1,03 =	155,83	165,6	9,77 = 10,8 - 1,03
$\frac{8}{7}$	154,8 + 0,90 =	155,70	165,6	9,90 = 10,8 - 0,90
$\frac{9}{8}$	154,8 + 0,80 =	155,60	165,6	10,00 = 10,8 - 0,80
$\frac{10}{9}$	154,8 + 0,72 =	155,52	165,6	10,08 = 10,8 - 0,72
$\frac{11}{10}$	154,8 + 0,66 =	155,46	165,6	10,14 = 10,8 - 0,66
$\frac{12}{11}$	154,8 + 0,60 =	155,40	165,6	10,20 = 10,8 - 0,60
$\frac{13}{12}$	154,8 + 0,55 =	155,35	165,6	10,25 = 10,8 - 0,55
$\frac{14}{13}$	154,8 + 0,51 =	155,31	165,6	10,29 = 10,8 - 0,51
$\frac{15}{14}$	154,8 + 0,48 =	155,28	165,6	10,32 = 10,8 - 0,48
$\frac{16}{15}$	154,8 + 0,45 =	155,25	165,6	10,35 = 10,8 - 0,45
$\frac{17}{16}$	154,8 + 0,42 =	155,22	165,6	10,38 = 10,8 - 0,42
$\frac{18}{17}$	154,8 + 0,40 =	155,20	165,6	10,40 = 10,8 - 0,40
$\frac{19}{18}$	154,8 + 0,38 =	155,18	165,6	10,42 = 10,8 - 0,38
$\frac{20}{19}$	154,8 + 0,36 =	155,16	165,6	10,44 = 10,8 - 0,36

Rätta  $f(CH_2)_{m-1}^m$  k.v. aftager alltså med växande normal kolkedja från maximivärdet 158,4 cal. och närmar sig alltmer — men uppnår aldrig — gränsvärdet 154,8 cal. (motsv.  $w'_{m-1} = 0$ ). Rätta  $(C, H_2)_{m-1}^m$  k.v. åter tilltager från minimivärdet 7,2 cal. och närmar sig alltmer — men uppnår aldrig — gränsvärdet 10,8 cal. (motsv.  $w'_{m-1} = 0$ ).

För jämförelses skull bifoga vi här nedan de  $\text{exp. } f(CH_2)_{m-1}^m$  k.v. enl. Berthelots resp. Berthelots och medhjälparens bestämningar:

Tab. Exp. diff.  $f(CH_2)_{m-1}^m$  k.v. enligt Berthelots bestämningar.

Exp. felet. *)	Exp. $fC_mH_n$ k.v.	Exp. $fC_mH_n$ k.f.	Diff. =	Rätta $f(CH_2)_{m-1}^m$ k.v.	$f(CH_2)_{m-1}^m$ k.v.
- 0,14	Exp. $fC_3H_8$ k.v. = 528,4	- 6 . 0,29			
+ 0,05	Exp. $fC_2H_6$ k.v. = 372,3	- 5 . 0,29	156,1 - 0,29 =	155,81	156 (157,2)
- 0,06	Exp. $fCH_4$ k.v. = 213,5	- 4 . 0,29	158,8 - 0,29 =	158,51	158,4
+ 0,45	Exp. $fC_3H_6$ k.v. = 499,3	- 5 . 0,29			
- 0,26	Exp. $fC_2H_4$ k.v. = 341,1	- 4 . 0,29	158,2 - 0,29 =	157,91	157,2
- 0,36	Exp. $fC_3H_4$ k.v. = 473,0	- 4 . 0,29			
- 0,17	Exp. $fC_2H_2$ k.v. = 315,7	- 3 . 0,29	157,3 - 0,29 =	157,01	157,2

I kolumnen till vänster här ofvan finnas de exp. felet \*) angifna. De rätta värdena i kolumnen till höger äro lånade från föreg. tabell. Exp. felet: - 0,14 cal. för  $f$ propan betyder, att exp.  $f$ propan är 0,14 cal. lägre än beräkn.  $f$ propan, och korrektion för felet anbringas genom addition till exp.  $f$ propan af motsatta kvantiteten: + 0,14 cal. Tänka vi oss motsvarande korrektioner anbragta å samtliga exp.  $f$ , så få differenserna här ofvan följande värden:

$$155,81 + 0,14 - (- 0,05) = 156,0 = \text{rätta värdet (se anm. här nedan)}$$

$$158,51 - 0,05 - (+ 0,06) = 158,4 = \text{» »}$$

$$157,91 - 0,45 - (+ 0,26) = 157,2 = \text{» »}$$

$$157,01 + 0,36 - (+ 0,17) = 157,2 = \text{» »}$$

Anm. Att rätta värdet för  $\text{diff. } fC_3H_8$  k.v. -  $fC_2H_6$  k.v. blir endast 156,0 cal. i st. 157,2 ( $\frac{3}{2}$ ) beror därpå, att  $\sum w'_2$  hos propanet är =  $2 w'_2$  i st.  $f. w'_1 + w'_2$ , ss. redan tidigare anmärkts.

\*) De exp. felet förutsättas här — något i förtid — såsom bekanta.

**19. De exp. resultaten pröfvade medels halvesanna bildningsvärmets. Korrektion för olefin- och acetylen-serien samt kolbindningskorrektion. Korrigerad och verkligt ( $c_m, H_n$ ).**

Vid beräkning af förbränningsvärmets enl. vår härledda ekvation:

$$fC_m H_n \text{ k.t.} = m f C + n f h_c \text{ k.v.} + (n/2 + 2) 0.29 + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2) w_r$$

har det vid jämförelse med de exp.  $f$  alltid visat sig, att *olefinkorrektionen*:  $-1,8 \text{ cal.}$  erfordras för etylen, propylen och trimetylen, *acetylenkorrektionen*:  $1,8 \text{ cal.}$  däremot för acetylen och allylen. Dessa korrektioner äro strängt taget tillsvidare endast *empiriska*, ehuru vid fastställandet af de num. värdena:  $\mp 1,8$  likväl vissa teoretiska synpunkter gjort sig gällande.

Vid granskning af det *exp. halvesanna bildningsvärmets* åter\*) föreföll det en lång tid obegripligt, att ej acetylenets halvesanna bildningsvärme vid jämförelse med metanets visade en sådan afvikelse som etylenets (ehuru i motsatt riktning), hvilket syntes antyda, att allylenet ej skulle behöva vid sin beräkning ofvannämnda korrektion ( $+1,8 \text{ cal.}$ ), hvilken — med motsatt tecken — visat sig behöflig för etylen, propylen och trimetylen. Klarast blir saken, om vi betrakta de ur tab. II lånade värdena (enl. Berthelot) för halvesanna bildningsvärmets. Vi anteckna alltså:

	<i>exp.</i> ( $c_m, H_n$ )	
för $CH_4$ . . . . .	54,06 cal.	
» $C_2H_4$ . . . . .	56,06 »	
» $C_3H_4$ . . . . .	53,76 »	
» $C_2H_6$ . . . . .	93,55 »	
» $C_3H_6$ . . . . .	96,15 »	
» $C_6H_6$ . . . . .	101,37 »	( $f$ af Thomsen)
(Dipropargyl).		

Som vi finna, är etylenets ( $c_2, H_4$ ) 2 cal. *högre* än metanets ( $c, H_4$ ), tydande på behöfligheten af olefinkorrektionen:  $-1,8 \text{ cal.}$ , och likaledes är propylenets ( $c_3, H_6$ ) *högre* än etanets ( $c_2, H_6$ ). Man skulle under sådana förhållanden vänta, att allylenets ( $c_3, H_4$ ) skulle vara ca  $1,8 \text{ cal.}$  *lägre* än metanets ( $c, H_4$ ), alltså ca  $52,2 \text{ cal.}$ , men finner i själfva verket ( $c_3, H_4$ ) =  $53,76 \text{ cal.}$ , alltså nästan lika med metanets halvesanna bildningsvärme. Likaledes skulle man, då dipropargylet ej skall hafva någon sådan korrektion som acetylenerna och då dess ber.  $f$  väl öfverensstämmer med dess exp.  $f$ , vänta, att dess exp. halvesanna bildningsvärme skulle visa god öfverensstämmelse med etanets halvesanna bildningsvärme. Vi finna emellertid dipropargylets ( $c_6, H_6$ ) =  $101,37 \text{ cal.}$ , under det att etanets ( $c_2, H_6$ ) är =  $93,55 \text{ cal.}$  Orsaken till dessa motsägelser upptäckta vi snart

\*) Det *verkliga* halvesanna bildningsvärmets visades i det föreg. (vid kritiken af Thomsens härledning) vara lika för isologa kolväten af samma klass.

om vi taga teorien till hjälp och jämföra de analytiska uttrycken för det halvesanna bildningsvärmets.

Utgående som vanligt från vårt ursprungliga antagande:

$$(C_m, H_n) \text{ k.v.} = n \cdot 1/4 (C, H_4) \text{ k.v.} - \Sigma w_{v_0}$$

och erinrande oss, att  $\Sigma w$  är =  $\Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2) w_r$ , hafva vi:

$$(c_m, H_n) = m \cdot w_{c.c} + n \cdot 1/4 (C, H_4) - \Sigma w'_{m-1} - (m + 1 - n/2) w_r$$

och analogt: ( $c_{m-p}, H_n$ ) =  $(m - p) w_{c.c} + n \cdot 1/4 (C, H_4) - \Sigma w'_{m-p-1} - (m - p + 1 - n/2) w_r$

$$\text{Alltså: } (c_m, H_n) - (c_{m-p}, H_n) = p \cdot w_{c.c} - (\Sigma w'_{m-1} - \Sigma w'_{m-p-1}) - p \cdot w_r$$

men  $p (w_{c.c} - w_r)$  är =  $p (w_{2-}^{v_0} - w_r) = p \cdot w'_1$  och  $p$  kan skrivas =

$$= (m - 1) + p - (m - 1) = (m - 1) - (m - p - 1). \text{ Alltså få vi:}$$

$$(c_m, H_n) - (c_{m-p}, H_n) = (m - 1) w'_1 - (m - p - 1) w'_1 - \Sigma w'_{m-1} + \Sigma w'_{m-p-1}$$

$$\text{eller: } (c_m, H_n) - [(m - 1) w'_1 - \Sigma w'_{m-1}] =$$

$$= (c_{m-p}, H_n) - [(m - p - 1) w'_1 - \Sigma w'_{m-p-1}].$$

Denna likhet visar oss tydligt orsaken, hvarför halvesanna ( $c_m, H_n$ ) ej är = halvesanna ( $c_{m-p}, H_n$ )<sup>57)</sup>. För att likhet skall uppstå måste korrektionen:  $-[(m - 1) w'_1 - \Sigma w'_{m-1}]$  anbringas å exp. ( $c_m, H_n$ ) och analogt korrektionen:  $-[(m - p - 1) w'_1 - \Sigma w'_{m-p-1}]$  å exp. ( $c_{m-p}, H_n$ ). Denna korrektion kalla vi: *korrektionen till konstanta bindningar*  $w'_1$  eller kort om godt: *kolbindningskorrektionen*, och dess behöflighet är tydligen en följd af, att de enkla kolbindningarnas värmevärden ej äro konstanta utan aftaga med växande normal kolkedja. Anbringa vi alltså å de exp. ( $c_m, H_n$ ) denna kolbindningskorrektion, så blir resultatet följande (jmf. tab. för  $w'_{m-1}$  och  $\Sigma w'_{m-1}$ ):

	<i>exp.</i> ( $c_m, H_n$ )	$- [(m - 1) w'_1 - \Sigma w'_{m-1}]$	= <i>korr.*</i> ( $c_m, H_n$ )	
för $CH_4$ . . . . .	54,06	—	( $\pm 0$ )	= 54,06
» $C_2H_4$ . . . . .	56,06	—	(3,6 — 3,6)	= 56,06
» $C_3H_4$ . . . . .	53,76	—	(7,2 — 6,0)	= 52,56
» $C_2H_6$ . . . . .	93,55	—	(3,6 — 3,6)	= 93,55
» $C_3H_6$ . . . . .	96,15	—	(7,2 — 6,0)	= 94,95
» $C_6H_6$ . . . . .	101,37	—	(18,0 — 10,44)	= 93,81
(Dipropargyl).				

<sup>57)</sup> Då i den föreg. kritiken af Thomsen ( $c_m, H_n$ ) — ( $c_{m-1}, H_n$ ) visades vara = 0, så bör observeras, att därvid var fråga om *verkligt* bildningsvärme (jmf. det följande).

\*) Läs: korrigerad.

Vore nu inga vidare korrekationer erforderliga, så skulle de sålunda korrigerade  $(c_m, H_n)$  representera de verkliga  $(c_m, H_n)$  och alltså för isologa  $(c_m, H_n)$  vara sinsemellan lika så när som på de oundvikliga exp. felen. Men en blick på talvärdena i sista kolumnen visar, att stora differenser mellan isologa  $(c_m, H_n)$  ännu förefinnas, hvilka göra ytterligare korrekationer nödvändiga. Så t. ex. är korr.  $(c_2, H_4)$  — korr.  $(c_3, H_4) = 56,06 - 52,56 = +3,5$  cal., hvilken differens ungefär motsvarar differensen:  $+1,8 - (-1,8) = +3,6$  cal., hänvisande på de felande korrekationerna:  $-1,8$  för etylen och  $+1,8$  för allylen. Likaså är korr.  $(c_3, H_6)$  — korr.  $(c_2, H_6) = 94,95 - 93,55 = +1,4$  också tydande på en felande korrekation:  $-1,8$  för propylenet. Anbringas alltså olefin- och acetylenkorrekationen jämt och samtidigt med kolbindningskorrekationen, så sker korrigeringen af de exp.  $(c_m, H_n)$  enl. följande formel:

$$\text{korr. } (c_m, H_n) = \text{exp. } (c_m, H_n) + 1,8 (-1)_{2m+2}^{m-1-n/2} \geq 2m-2 - [(m-1)w'_1 - \Sigma w'_{m-1}].$$

Uttrycket i denna formel:  $1,8 (-1)_{2m+2}^{m+1-n/2} \geq 2m-2$ , som är liktydigt med korrekationen:  $-1,8$  cal. för olefiner och  $+1,8$  för acetylen, ersätta vi i de flesta formler med det bekvämare uttrycket: korr.  $(\mp 1,8)$ .

I det föreg. anbragte vi kolbindningskorrekationen:  $-[(m-1)w'_1 - \Sigma w'_{m-1}]$  å isologa kolväten med 4 och 6 väteatomer och anbringa nu å samma kolväten den ännu felande olefin- och acetylenkorrekationen:  $\mp 1,8$  cal. För fullständighets skull anbringa vi dessutom enl. ofvanstående formel såväl kolbindningskorrekationen som korr.  $(\mp 1,8)$  äfven å acetylenets och propanets halvesanna bildningsvärme (se tab. II) men observera, att  $\Sigma w'_2$  för propanet enl. tidigare utredning ej är  $w'_1 + w'_2$  utan  $= 2w'_2 = 4,8$  cal. Vi sammanställa här nedan samtliga å Berthelots exp.  $(c_m, H_n)$  sålunda anbragta korrekationer och de erhållna korr.  $(c_m, H_n)$ ;

exp. $(c_m, H_n)$ + korr. $(\mp 1,8)$ — $[(m-1)w'_1 - \Sigma w'_{m-1}]$ = korr. $(c_m, H_n)$ .		
för $CH_4$	54,06	— $(\pm 0)$ = 54,06 cal.
» $C_2H_4$	56,06 — 1,8	— $(3,6 - 3,6)$ = 54,26 »
» $C_3H_4$	53,76 + 1,8	— $(7,2 - 6,0)$ = 54,36 »
» $C_2H_6$	93,55	— $(3,6 - 3,6)$ = 93,55 »
» $C_3H_6$	96,15 — 1,8	— $(7,2 - 6,0)$ = 93,15 »
» $C_6H_6$	101,37	— $(18,0 - 10,44)$ = 93,81 » (f af Thomsen)
(Dipropargyl)		
» $C_2H_2$	12,77 + 1,8	— $(3,6 - 3,6)$ = 14,57 »
» $C_3H_2$	135,74	— $(7,2 - 4,8)$ = 133,34 »
		(jmf. ofvan).

Samtliga sålunda korrigerade  $(c_m, H_n)$  representera de verkliga  $(c_m, H_n)$  sånär som på de exp. felen — under förutsättning att vår hypotes  $w'_{m-1} = \frac{w_r}{4m}$  är riktig — och med kannedom om Berthelots i regel mycket

goda, enligt explosionsmetoden utförda, exp. bestämningar kunna vi vänta, att de verkliga  $(c_m, H_n)$  skola hafva närmelsevis samma talvärden som de korrigerade. Med ledning af de korrigerade värdena skola vi därför härleda de verkliga, i det vi betjäna oss af samma bekväma metod, som kom till användning vid härledningen af de kaloriska fundamentalkonstanterna, och hvars användning grundade sig på de upptäckta multipelförhållandena hos kalorikonstanterna. De verkliga  $(c_m, H_n)$  måste nämligen likasom kalorikonstanterna vara multipler af det kaloriska grundtalet: 3,6 och hafva sål. 1 decimal. (0 räknas också som decimal). Vi välja några exempel:

Det korr.  $(c_2, H_4) = 54,26$  cal. motsvaras tydl. af verkliga  $(c_2, H_4) = 54,0$  cal., emedan  $5 + 4 + 0 = 9$  och talet 40 är jämt delbart med 4. Det korr.  $(C_6, H_6) = 93,81$  motsvaras af verkl.  $(C_6, H_6) = 93,6$ , emedan  $9 + 3 + 6 = 18$  och talet 36 är jämt delbart med 4 o. s. v. Vi sammanställa här nedan de i det föreg. beräknade korr.  $(c_m, H_n)$  jämt motsvarande verkliga  $(c_m, H_n)$ , härledda enl. multipelregeln:

korr. $(c_3, H_6) = 133,34$ ;	verkl. $(c_3, H_6) = 133,2$	Differens.
» $(c_2, H_6) = 93,55$ ;	» $(c_2, H_6) = 93,6$	39,6
» $(c_3, H_6) = 93,15$ ;	» $(c_3, H_6) = 93,6$	
» $(c_6, H_6) = 93,81$ ;	» $(c_6, H_6) = 93,6$	
» $(c, H_4) = 54,06$ ;	» $(c, H_4) = 54,0$	39,6
» $(c_2, H_4) = 54,26$ ;	» $(c_2, H_4) = 54,0$	
» $(c_3, H_4) = 54,36$ ;	» $(c_3, H_4) = 54,0$	
» $(c_2, H_2) = 14,57$ ;	» $(c_2, H_2) = 14,4$	39,6

Af diff.: verkliga  $(c_m, H_n)$  — korr.  $(c_m, H_n)$  ser man — under ofvan gjort förbehåll — på pricken, har mycket hvarje exp.  $f$  är för högt eller för lågt. Är diff.  $= a$  cal., så är motsvarande exp.  $f$   $a$  cal. för högt, om  $a > 0$ ,  $a$  cal. för lågt, om  $a < 0$ .

Vi härleda lätt en formel för beräkning af det verkliga  $(c_m, H_n)$ . Då diff., motsvarande  $2H$ , är  $= 39,6$  cal., blir tydligen: verkl.  $(c_m, H_n) = 14,4 + 39,6 (\frac{n}{2} - 1) = (5,5n - 7) 3,6$  cal.

Vi härledde här ofvan:

Korr.  $(c_m, H_n) = \text{exp. } (c_m, H_n) + \text{korr. } (\mp 1,8) - [(m-1)w'_1 - \Sigma w'_{m-1}]$ . Denna ekvation förutsätter tydl., att exp.  $(c_m, H_n)$  finnes på förhand uträknadt. Är detta ej fallet, så måste det först uträknas, och vi skola därför härleda en formel, med hvilken man kommer fortare till målet.

Vi införa i ofvanst. ekvation: exp.  $(c_m, H_n)$  k.v.  $= m \cdot fc + \frac{n}{2} (H_2, O)$  k.v.  $+ (\frac{n}{2} + 2) 0,29 - \text{exp. } fC_m H_n$  k.t.  $= 36m \cdot w'_1 + 9,5n \cdot w'_1 + (\frac{n}{2} + 2) 0,29 - \text{exp. } fC_m H_n$  k.t. och erhålla sålunda:

$$\text{Korr. } (c_m, H_n) \text{ k.v.} = (35m + 9,5n + 1) 3,6 + (\frac{n}{2} + 2) 0,29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{korr. } (\mp 1,8) - \text{exp. } fC_m H_n \text{ k.t.}$$

Önska vi beräkna det *exp. felet*, så erinra vi oss, att: *exp. felet* är = *verkl. (c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)* — *korr. (c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)*, och då *verkl. (c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)* är = (5,5 · n — 7) · 3,6 (jmf ofvan), så få vi:

$$\text{exp. felet} = (5,5 \cdot n - 7) 3,6 - (35m + 9,5n + 1) 3,6 - (\frac{n}{2} + 2) 0,29 - \Sigma w'_{m-1} - \text{korr. } (\mp 1,8) + fC_m H_n \text{ k.t.}$$

eller efter hyfsning:

$$\text{Exp. felet} = \text{exp. } fC_m H_n \text{ k.t.} - [(35m + 4n + 8) 3,6 + (\frac{n}{2} + 2) 0,29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{korr. } (\mp 1,8)].$$

Ex. Sök korrigerade halvesanna bildningsvärmets för propylenet och angif därjämte, hur mycket Berthelots och Matignons *exp. f* k.t. = 499,3 cal. avviker från rätta värdet

$$m = 3, n = 6.$$

$$\text{Korr. } (C_3, H_6) = (35 \cdot 3 + 9,5 \cdot 6 + 1) 3,6 + 5 \cdot 0,29 + 6,0 - 1,8 - 499,3 = 93,15 \text{ cal.}$$

Obs! Har man, ss. här, uträknat *korr. (c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)*, så är det — för uträkning af *exp. felet* — bekvämast att uträkna verkliga *(c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)* och därefter taga differensen, alltså: *verkl. (c<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>)* = (5,5 · 6 — 7) 3,6 = 93,6 samt *exp. felet* = 93,6 — 93,15 = + 0,45 cal. Vore åter det *korr. (C<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>)* ej på förhand uträknadt, så erhålles gen. insättning i ofvanst. formel:

$$\text{Exp. felet} = 499,3 - [(35 \cdot 3 + 4 \cdot 6 + 8) 3,6 + 5 \cdot 0,29 + 6,0 - 1,8] = + 0,45 \text{ cal. d. v. s.: Berthelots och Matignons } f \text{ k.t. är } 0,45 \text{ cal. för högt.}$$

\* \* \*

Parentesen [ ] i den senast härledda ekv. för beräkn. af *exp. felet* är tydl. (jmf ofvan) = *ber. f k.t.*, och vi hafva alltså erhållit en ny form för förbränningsekvationen, intressant därför, att den visar, *till huru stor del ett alifatiskt kolvätes af fettserien förbränningsvärme är multipel af det kaloriska grundalet 3,6*. Skrifva vi:

$$\text{Ber. } fC_m H_n \text{ k.t.} - (\frac{n}{2} + 2) 0,29 = (35m + 4n + 8) \cdot 3,6 + \Sigma w'_{m-1} + \text{korr. } (\mp 1,8), \text{ så uttrycker högra membrum det beräkn. förbr. värmet vid konst. vol., och vi finna alltså, att om vi från det senare subtrahera } \Sigma w'_{m-1}, \text{ samt för de 2 omättade serierna därjämte korr. } (\mp 1,8), \text{ så utgör den återstående delen af förbr. värmet en multipel af } 3,6.$$

Till samma resultat måste vi tydl. komma, om vi i vår vanl. förbr. ekv. vid k.v.:

$$fC_m H_n \text{ k.v.} = m fC + n f h c \text{ k.v.} + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - \frac{n}{2}) w_r + \text{korr. } (\mp 1,8) \text{ införa värdena: } fC = 27 \cdot 3,6, f h c \text{ k.v.} = w_r = 8 \cdot 3,6. \text{ Vi erhålla då:}$$

$$fC_m H_n \text{ k.v.} = (27m + 8n + 8m + 8 - 4n) 3,6 + \Sigma w'_{m-1} + \text{korr. } (\mp 1,8) = (35m + 4n + 8) 3,6 + \Sigma w'_{m-1} + \text{korr. } (\mp 1,8), \text{ alltså i full öfverensstämmelse med uttrycket här ofvan, bekräftande riktigheten af de senast gjorda härledningarna.}$$

\* \* \*

Känner man på förhand det *exp. felets* storlek, hvilket är fallet, om man beräknat förbränningsvärmets, så kan man på ett enklare sätt än genom den ofvan härledda formeln beräkna det korrigerade halvesanna bildningsvärmets. Vi hade: *verkl. (c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)* — *korr. (c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)* = *exp. felet*. För det *verkl. (c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)* härleddes uttrycket: (5,5 n — 7) 3,6. och det kända *exp. felet* kalla vi *a*. Man får då:

$$\text{korr. } (c_m, H_n) \text{ k.v.} = (5,5n - 7) 3,6 - a.$$

Ex. *Det exp. felet vid Thomsens bestämning af f Dipropargyl är: — 0,21 cal. Hur stort är det korrigerade halvesanna bildningsvärmets?*

$$\text{korr. } (c_6, H_6) = (5,5 \cdot 6 - 7) 3,6 - (-0,21) = 93,81 \text{ cal.}$$

\* \* \*

Såsom vi redan torde hafva insett, utgör *det korr. halvesanna bildningsvärmets* ett godt kriterium på tillförlitligheten hos de *exp. bestämningsarna*. Visserligen kunna de senare lika säkert och lika snabbt prövas genom uträkning af förbränningsvärmets och det senares jämförelse med det *exp. f*, men det *korr. halvesanna bildningsvärmets* har som pröfvosten det företrädet, att graden af tillförlitlighet blir så att säga *mera i ögonen fallande*, i det att de *korr. (c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)* för isologa kolväten alla mer eller mindre närma sig ett för hvarje grupp *konstant värde*, näml. det *verkl. (c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)*. Och det är just diff.: *verkl. (c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)* — *korr. (c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)*, som angifver det *exp. felet*, både till storlek och tecken, ss. vi funno af det föregående.

I vår tabell II ingå jämte *Berthelots* resp. *medhjälparens* samt *Stohmanns* värden äfven *Thomsens*, ehuru vi ej torde kunna — med undantag för *dipropargylet* — hafva någon nytta af desamma, och vi angäfvos som orsak för deras upptagande i tabellen, att vi med tillhjälp af halvesanna bildningsvärmets hoppades kunna styrka vårt tidigare påstående, att *Thomsens f* omättade i regel erhållit mycket för låga värden, is. olefinerna.

Vi skola nu söka infria detta löfte, i det vi å *Thomsens exp. (c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)* anbringa samma korrekationer som här ofvan å *Berthelots* och därpå med tillhjälp af de *verkl. (c<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>)* uträkna de *exp. felet* hos *Thomsens f k.t.* Resultaten sammanställa vi i nedanstående tabell, i

hvilken för jämförelses skull äfven de exp. felen hos Berthelots resp. B:s och medhjälparens bestämningar upptagas. Vi erhålla sålunda (jmf. tab. II) följande:

Tabell, utvisande de exp. felen i cal. hos Thomsens och Berthelots bestämningar af förbränningsvärmets för kolväten af fettserien.

	Enligt Thomsen				Enl. Berthelot
	exp. ( $C_m, H_n$ )	kor. ( $C_m, H_n$ )	verkl. ( $C_m, H_n$ )	Exp. felet	Exp. felet
för $C_2H_2$ . . . .	18,42	20,22	14,4	- 5,82	- 0,17
» $CH_4$ . . . .	55,63	55,63	54,0	- 1,63	- 0,06
» $C_2H_4$ . . . .	63,81	62,01	54,0	- 8,01	- 0,26
» $C_3H_4$ . . . .	59,21	59,81	54,0	- 5,81	- 0,36
» $C_2H_6$ . . . .	95,41	95,41	93,6	- 1,81	+ 0,05
» $C_3H_6$ . . . .	102,71	99,71	93,6	- 6,11	+ 0,45
» $C_6H_6$ . . . .	101,37	93,81	93,6	- 0,21	-
(Dipropargyl)					
» $C_3H_8$ . . . .	134,93	132,53	133,2	+ 0,67	- 0,14

Som vi finna, äro Thomsens olefiner och acetyleners betydligt för låga, olefinerna i medeltal ca 7 cal., acetylenerna: 5,8 cal. För Thomsens  $f$  etylen uppgår felet till 2,35 % af rätta förbränningsvärmets men är hos  $f$  Dipropargyl, Thomsens vackraste bestämning bland fettseriens kolväten, blott: 0,024 %. Hos Berthelot (explosionsmetoden) variera felen från 0,01 % till 0,09 % och felet uppgår ej för någon af ofvanstående bestämningar till 0,1 %.

För beräkning af det exp. felet härledde vi i det föreg. uttrycket:

$$\text{Exp. felet} = \text{Exp. } f \text{ k.t.} - [(35m + 4n + 8) 3,6 + (n/2 + 2) 0,29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{korr. } (\mp 1,8)].$$

Skrifva vi denna ekv. under formen:

$$\text{Exp. felet} = \text{Exp. } f \text{ k.t.} - [(n/2 + 2) 0,29 + \text{korr. } (\mp 1,8) + \Sigma w'_{m-1}] - (35m + 4n + 8) 3,6,$$

så anvisar detta uttryck ett ännu bekvämare sätt att uträkna exp. felet resp. att beräkna rätta förbränningsvärmets. Beräkningen sker då enligt schemat:

$$\text{korr. exp. } f \text{ k.t.} - \text{korr. ber. } f \text{ k.t.} = \text{exp. } f \text{ k.t.} - \text{ber. } f \text{ k.t.} = \text{exp. felet.}$$

$$\text{Ex. för } C_2H_6: \text{exp. felet} = 372,3 - (1,45 + 3,60) - [35 \cdot 2 + 4 \cdot 6 + 8] 3,6 = 367,25 - 367,2 = + 0,05 \text{ cal.}$$

Vore man tvungen att, ss. här gjordes, uträkna numer. värdet af uttrycket:  $(35m + 4n + 8) 3,6$ , så medför metoden ingen tidsvinst. Har man emellertid med goda exp. bestämningar att göra, hos hvilka ett fel af 1 cal. knappast förekommer, så kan man direkt ur det korr. exp.  $f$  k.t. enligt multipelregeln härleda värdet:  $(35m + 4n + 8) 3,6$ , om man först afrundrar det funna värdet till helt tal under iakttagande af vanlig korrektion för bortfallna decimaler. Sålunda erhöles vi här ofvan: korr. exp.  $f$  k.t. = 367,25. Antaga vi siffrorna 367 vara riktiga, så blir den felande decimalen tydl. 2, emedan  $3 + 6 + 7 + 2 = 2,9$  och talet 72 är jämt delbart med 4. Den multipla delen af förbränningsvärmets är alltså = 367,2 cal., dit exp. felet ( $a$ ) = 367,25 - 367,2 = + 0,05 cal. och det rätta förbränningsvärmets vid k.t. = 372,3 - (+ 0,05) = 372,25 cal. Emellertid måste metoden användas med en viss försigtighet och vid minsta osäkerhet kontrolleras genom uträkning af värdet:  $(35m + 4n + 8) 3,6$ .

Ex. Thomsens exp.  $f$  Dipropargyl k.t. är = 882,88 cal. Beräkna exp. felet och rätta  $f$ !

$$\text{Korr. exp. } f \text{ k.t.} = 882,88 - (1,45 + 10,44) = 870,99 \text{ (871), motsv. } 871,2 \text{ enl. multipelregeln. Alltså: Exp. felet} = 870,99 - 871,2 = - 0,21 \text{ cal.}$$

$$\text{och: Rätta } f \text{ k.t.} = 882,88 - (- 0,21) = 883,09 \text{ cal.}$$

Ex. Berthelots och Matignons exp.  $fC_2H_4$  k.t. är = 341,1 cal. Beräkna exp. felet och rätta  $f$  k.t.!

$$\text{Korr. exp. } f \text{ k.t.} = 341,1 + 1,8 - (1,16 + 3,6) = 338,14 \text{ (338), motsv. } 338,4 \text{ cal. enl. multipelregeln.}$$

$$\text{Alltså: Exp. felet} = 338,14 - 338,4 = - 0,26 \text{ cal.}$$

$$\text{och: Rätta } f \text{ k.t.} = 341,1 - (- 0,26) = 341,36 \text{ cal.}$$

Slutligen påpeka vi, att det allra bekvämaste eller åtminstone säkraste sättet är att hafva en på förhand uträknad tabell för värdet:  $(35m + 4n + 8) \cdot 3,6$ .

## 20. Den fullständiga förbränningsekvationen för fettseriens alifatiska kolväten. Beräknadt förbränningsvärme för paraffin-, olefin- och acetylen-serien.

Redan upprepade gånger hafva vi i de senaste kapitlens utvecklingar och härledningar haft behof af och sålunda använt den af oss

härledda förbränningsekvationen, hvilken i sin fullständiga form, alltså med korrektion för olefin- och acetylenserien, har följande utseende:

$$fC_m H_n \text{ k.t.} = mfC + nfh_c \text{ k.v.} + (n/2 + 2) 0,29 + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2) w_r + \text{korr. } (\mp 1,8).$$

Sista termen, korr.  $(\mp 1,8)$ , utgör ett förkortadt beteckningssätt i st. f. uttrycket:  $1,8 (-1)^{m+1-n/2} \geq 2m-2$ , liktydigt med korrekturen — 1,8 cal. för olefin- och + 1,8 för acetylenserien, ss. redan tidigare meddelats. Införa vi i ofvanst. ekv.:  $fh_c \text{ k.v.} = w_r$ , så får ekvationen efter verkställd hysning formen:

$$fC_m H_n \text{ k.t.} = mfC + (m + 1 + n/2) w_r + (n/2 + 2) 0,29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{korr. } (\mp 1,8),$$

hvilken form är något bekvämare att använda vid uträkning af förbr. värmet hos kolväten med känd konstitution. Gäller det åter att studera nya kolväten resp. att uträkna deras  $\Sigma w$ , så måste tydligen den förra ekv. användas, hvarvid man har:

Red. \*)  $f \text{ k.t.} = mfC + nfh_c \text{ k.v.} + (n/2 + 2) 0,29$

samt:  $\Sigma w = \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2) w_r + \text{korr. } (\mp 1,8)$ .

Vi hänföra näml. korr.  $(\mp 1,8)$  till  $\Sigma w$  och ej till red.  $f \text{ k.t.}$ , hvarigenom den fördelen vinnes, att red.  $f \text{ k.v.}$ , ss. sig bör, blir  $= mfC + nfh_c \text{ k.v.}$  och alltså en multipel af det kaloriska grundtalet 3,6.

Vi meddela här nedan 3 tabeller, upptagande det ber.  $f \text{ k.t.}$  för normala kolväten af paraffin-, olefin- och acetylenserien samt därjämte Berthelots och Stohmanns motsv. exp. bestämningar, diff.: exp.  $f$  — ber.  $f$  samt differenserna i  $\frac{0}{100}$  af det ber.  $f$ . I kolumnen: «Anmärkingar» angifvas de exp.  $f \text{ k.t.}$  för en del motsv. isomera resp. polymera kolväten.

Tabell III. Paraffinernas beräknade förbränningsvärme.

Om vi i ekvationen:

$$fC_m H_n \text{ k.t.} = mfC + (m + 1 + n/2) w_r + (n/2 + 2) 0,29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{korr. } (\mp 1,8)$$

införa värdena:  $n = 2m + 2$ ,  $fC = 97,2$ ,  $w_r = 28,8$  samt låta termen: korr.  $(\mp 1,8)$  försvinna, så erhålla vi för beräkning af förbränningsvärdet följande räkneformel

\*) Se kap. 17.

för Paraffinerna:  $fC_m H_{2m+2} \text{ k.t.} = 155,09 \cdot m + 58,47 + \Sigma w'_{m-1}$ ,

enligt hvilken formel nedanstående tabell är uträknad. (Alla ber.  $f \text{ gasf.}$ )

Normala kolväten	Diff. $CH_2$ motsvarar	$155,09 m + 58,47$	$\Sigma w'_{m-1}$	Ber. $f \text{ k. t.}$	Exp. $f \text{ k. t.}$	Exp. — Ber. Diff.	Diff. i $\frac{0}{100}$ af ber. $f$ .	Anmärkingar
$CH_4$	155,09	213,56	—	213,56	213,5	— 0,06	— 0,028	exp. $f$ af Berthelot
$C_2H_6$	155,09	368,65	3,6	372,25	372,3	+ 0,05	+ 0,013	exp. $f$ af B. och Matignon
$C_3H_8$	155,09	523,74	6,0(4,8)	528,54	528,4	— 0,14	— 0,027	exp. $f$ af B. och Matignon
$C_4H_{10}$	155,09	678,83	7,8	686,63				$f$ Trimetylmethan k. t. (Th.) = 687,2 cal. <sup>3)</sup>
$C_5H_{12}$	155,09	833,92	9,24	843,16				$f$ Dipropyl, flyt. (St.) = 991,2 cal. <sup>4)</sup>
$C_6H_{14}$	155,09	989,01	10,44	999,45				$f$ Diisopropyl, gasf. (Th.) = 998,9 cal. <sup>4)</sup>
$C_7H_{16}$	155,09	1144,10	11,47	1155,57	1152,3 <sup>1)</sup>			
$C_8H_{18}$	155,09	1299,19	12,37	1311,56				
$C_9H_{20}$	155,09	1454,28	13,17	1467,45				
$C_{10}H_{22}$	155,09	1609,37	13,89	1623,26				
$C_{11}H_{24}$	155,09	1764,46	14,55	1779,01				
$C_{12}H_{26}$	155,09	1919,55	15,15	1934,70				
$C_{13}H_{28}$	155,09	2074,64	15,70	2090,34				
$C_{14}H_{30}$	155,09	2229,73	16,21	2245,94				
$C_{15}H_{32}$	155,09	2384,82	16,69	2401,51				
$C_{16}H_{34}$	155,09	2539,91	17,14	2557,05	2558,6 <sup>4)</sup>			
$C_{17}H_{36}$	155,09	2695,00	17,56	2712,56				
$C_{18}H_{38}$	155,09	2850,09	17,96	2868,05				
$C_{19}H_{40}$	155,09	3005,18	18,34	3023,52				
$C_{20}H_{42}$	155,09	3160,27	18,70	3178,97	3182,5 <sup>4)</sup>			

Tabell IV. Olefinernas beräknade förbränningsvärme.

Om vi i ekvationen:

$$fC_m H_n \text{ k.t.} = mfC + (m + 1 + n/2) w_r + (n/2 + 2) 0,29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{korr. } (\mp 1,8)$$

införa värdena:  $n = 2m$ ,  $fC = 97,2$ ,  $w_r = 28,8$ , samt korr.  $(\mp 1,8) = -1,8$  cal., så erhålla vi för beräkning af förbränningsvärdet följande räkneformel

för Olefinerna:  $fC_m H_{2m} \text{ k.t.} = 155,09 m + 27,58 + \Sigma w'_{m-1}$ ,

enligt hvilken formel nedanstående tabell är uträknad. (Alla ber.  $f \text{ gasf.}$ )

<sup>1)</sup> flytande,  $f$ . af Stohmann. <sup>2)</sup> fast form,  $f$ . af Stohmann. <sup>3)</sup> B. Thermochimie, II, 409. <sup>4)</sup> B. Thermochimie, II, 414.

Normala kolväten	Diff. CH <sub>2</sub> motsvarar	155,09 m + 27,58	Σw' m - 1	Ber. f. k.t.	Exp. f. k.t.	Diff. Exp. - Ber.	Diff. i % af ber. f.	Anmärkingar
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	155,09	337,76	3,6	341,36	341,1	-0,26	-0,076	exp. f af Berthelot.
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	155,09	492,85	6,0	498,85	499,3	+0,45	+0,090	exp. f af B. och Mat.
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	155,09	647,94	7,8	655,74				f Isobutylen (Th.) = 650,2 cal. <sup>1)</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	155,09	803,03	9,24	812,27				f Trimetyletylen (Th.) = 807,6 cal. <sup>2)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	155,09	958,12	10,44	968,56				f Hexahydrobenzol (St. o. L.) = 932,2 cal. <sup>4)</sup>
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	155,09	1 113,21	11,47	1 124,68				f Isodibutylen (Malbot) = 1 252,5 <sup>3)</sup>
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	155,09	1 268,30	12,37	1 280,67				f Nonafthen = 1 383,2, Ossipoff <sup>4)</sup>
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	155,09	1 423,39	13,17	1 436,56				f Isononafthen = 1384,2, Ossipoff <sup>4)</sup>
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	155,09	1 578,48	13,89	1 592,37				f Diamylen (beräkn.) = 1 596,2 <sup>2)</sup>
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	155,09	1 733,57	14,55	1 748,12				f Isotributylen (Malbot) = 1 858,9 <sup>3)</sup>
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	155,09	1 888,66	15,15	1 903,81				
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	155,09	2 043,75	15,70	2 059,45				
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	155,09	2 198,84	16,21	2 215,05				
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	155,09	2 353,93	16,69	2 370,62				
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	155,09	2 509,02	17,14	2 526,16				
C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	155,09	2 664,11	17,56	2 681,67				
C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	155,09	2 819,20	17,96	2 837,16				
C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	155,09	2 974,29	18,34	2 992,63				
C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	155,09	3 129,38	18,70	3 148,08				f Tetramylen (Favre o. Silbermann) = 3 060 <sup>2)</sup>

Tabell V. Acetylenernas beräknade förbränningsvärme.

Om vi i ekvationen:

$$fC_m H_n \text{ k.t.} = mfC + (m + 1 + \frac{n}{2}) w_r + (\frac{n}{2} + 2) 0,29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{korr. } (\mp 1,8)$$

införa värdena:  $n = 2m - 2$ ,  $fC = 97,2$ ,  $w_r = 28,8$  samt korr.  $(\mp 1,8) = +1,8$  cal., så erhålla vi för beräkning af förbränningsvärdet följande räkneformel

för Acetylenerna:  $fC_m H_{2m-2}$  k.t. = 155,09 m + 2,09 + Σw' m - 1, enligt hvilken formel nedanstående tabell är uträknad. (Alla ber. f gasf.)

<sup>1)</sup> B. Thermochemie, II, 409. «L'expérience a été faite sur un produit impur, contenant un excès d'hydrogène» (B.)  
<sup>2)</sup> B. Thermochemie, II, 412. <sup>3)</sup> B. Thermochemie, II, 415.  
<sup>4)</sup> » » » 410. <sup>5)</sup> » » » 425.

Normala kolväten	Diff. CH <sub>2</sub> motsvarar	155,09 m + 2,09	Σw' m - 1	Ber. f. k. t.	Exp. f. k. t.	Diff. Exp. - Ber.	Diff. i % af ber. f.	Anmärkingar
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	155,09	312,27	3,6	315,87	315,7	-0,17	-0,054	exp. f af Berthelot
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	155,09	467,36	6,0	473,36	473,0	-0,36	-0,076	exp. f af B. och Mat.
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	155,09	622,45	7,8	630,25				
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	155,09	777,54	9,24	786,78				f Diallyl (gasf., B. och Og.) = 904,3 <sup>1)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	155,09	932,63	10,44	943,07				
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	155,09	1 087,72	11,47	1 099,19				
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	155,09	1 242,81	12,37	1 255,18				
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	155,09	1 397,90	13,17	1 411,07				f Menthen (flyt., St.) = 1 523,1 <sup>2)</sup>
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	155,09	1 552,99	13,89	1 566,88				
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	155,09	1 708,08	14,55	1 722,63				
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	155,09	1 863,17	15,15	1 878,32				
C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	155,09	2 018,26	15,70	2 033,96				
C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>	155,09	2 173,35	16,21	2 189,56				
C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	155,09	2 328,44	16,69	2 345,13				
C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	155,09	2 483,53	17,14	2 500,67				
C <sub>17</sub> H <sub>32</sub>	155,09	2 638,62	17,56	2 656,18				
C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	155,09	2 793,71	17,96	2 811,67				
C <sub>19</sub> H <sub>36</sub>	155,09	2 948,80	18,34	2 967,14				
C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	155,09	3 103,89	18,70	3 122,59				

21. Olika differenser mellan förbränningsvärdet för paraffiner, olefiner och acetylenor.

Jämföra vi det beräkn. förbränningsvärdet vid konst. vol. för kolväten med samma antal kolatomer. så finna vi:

$$\begin{aligned} \text{Paraffiner: } fC_m H_{2m+2} \text{ k.v.} &= mfC + (2m + 2) fh_c \text{ k.v.} + \Sigma w'_{m-1}; \\ \text{Olefiner: } fC_m H_{2m} \text{ k.v.} &= mfC + 2m \cdot fh_c \text{ k.v.} + \Sigma w'_{m-1} + w_r - 1,8; \\ \text{Acetylenor: } fC_m H_{2m-2} \text{ k.v.} &= mfC + (2m - 2) fh_c \text{ k.v.} + \Sigma w'_{m-1} + 2w_r + 1,8; \end{aligned}$$

Alltså:  $f \text{ Par.} - f \text{ Olef.} = 2 fh_c \text{ k.v.} - w_r + 1,8 = 30,6 \text{ cal. vid k.v.} = 30,89 \text{ cal. vid k.t.}$

och:  $f \text{ Olef.} - f \text{ Acet.} = 2 fh_c \text{ k.v.} - w_r - 3,6 = 25,2 \text{ cal. vid k.v.} = 25,49 \text{ cal. vid k.t.}$

Göra vi åter samma jämförelse för kolväten med samma antal väteatomer, så finna vi:

<sup>1)</sup> B. Thermochemie, II, 415.  
<sup>2)</sup> » » » 427.

Acetylen:  $fC_m H_{2m-2}$  k.v. =  $mfC + (2m-2)fh_c$  k.v. +  $\Sigma w'_{m-1} + 2w_r + 1,8$ ;

Olefiner:  $fC_{m-1} H_{2m-2}$  k.v. =  $(m-1)fC + (2m-2)fh_c$  k.v. +  $\Sigma w'_{m-2} + w_r - 1,8$ ;

Paraffiner:  $fC_{m-2} H_{2m-2}$  k.v. =  $(m-2)fC + (2m-2)fh_c$  k.v. +  $\Sigma w'_{m-3}$ ;

Alltså:  $f$  Acet. —  $f$  Olef. =  $fC + w'_{m-1} + w_r + 3,6 = 129,6 + w'_{m-1}$  (k.t. och k.v.)

och:  $f$  Olef. —  $f$  Paraff. =  $fC + w'_{m-2} + w_r - 1,8 = 124,2 + w'_{m-2}$  (k.t. och k.v.).

Vi hafva alltså funnit, att differenserna:  $f$  Par. —  $f$  Olef. och  $f$  Olef. —  $f$  Acet. vid lika antal kolatomer äro konstanta, ehuru sinsemellan olika. Olikteten beror uteslutande af korr. ( $\mp 1,8$ ), hvilken i den förra diff. förorsakar en böjning af  $+1,8$  cal., i den senare en sänkning af  $-3,6$  cal. Skilnaden emellan de 2 slagen af differenser blir alltså =  $+1,8 - (-3,6) = +5,4$  cal. (jmf ofvan:  $30,89 - 25,49$ ).

Vid lika antal väteatomer åter, alltså vid jämförelse mellan isologa kolväten, funno vi här ofvan:

$$f \text{ Olef.} - f \text{ Par.} = fC_{m-1} H_{2m-2} - fC_{m-2} H_{2m-2} = 124,2 + w'_{m-2}$$

$$\text{samt } f \text{ Acet.} - f \text{ Olef.} = fC_m H_{2m-2} - fC_{m-1} H_{2m-2} = 129,6 + w'_{m-1}$$

Då dessa differenser äro funktioner af  $w'_{m-1}$  resp.  $w'_{m-2}$ , så äro de ej såsom de förra differenserna konstanta utan aftaga med den enkla kolbindningens värmevärde, då  $m$  ökas. Deras konstanta tomer däremot (124,2 resp. 129,6) differera med:  $[126 - 1,8 - (126 + 2 \cdot 1,8)] = -5,4$  cal., motsv.  $-1,8 - [+1,8 - (-1,8)]$ , och hafva alltså samma på korr. ( $\mp 1,8$ ) beroende skilnad som de förra differenserna, ehuru med motsatt tecken.

Vi erinra oss, att vi vid härledning af det num. värdet af  $fc$  erhöillo ganska olika värden för differenserna utan att då lemna någon förklaring däröfver. Sålunda erhöillo vi (se kap. 8): diff.: exp.  $fC_3 H_4$  k.t. — exp.  $fC_2 H_4$  k.t. = 131,9 cal. samt ss. medeltal af 2 differenser: exp.  $f$  Olefin — exp.  $f$  Paraffin värdet: 127,3 cal. Göra vi nu samma kalkyl på basis af det beräkn.  $f$  k.t., så finna vi (jmf ofvan):

$$\left. \begin{array}{l} \text{för } m = 3: \text{ber. } fC_3 H_4 \text{ k.t.} - \text{ber. } fC_2 H_4 \text{ k.t.} = 129,6 + w'_2 = 132,0 \text{ cal.} \\ \text{» » »: ber. } fC_2 H_4 \text{ k.t.} - \text{ber. } fC H_4 \text{ k.t.} = 124,2 + w'_1 \\ \text{» } m = 4: \text{ber. } fC_3 H_6 \text{ k.t.} - \text{ber. } fC_2 H_6 \text{ k.t.} = 124,2 + w'_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Me-} \\ \text{deltal:} \\ 129,6 \\ 127,2 \end{array}$$

Den exp. diff. 131,9 i förra fallet motsvaras alltså af den ber. diff. 132,0 cal. här ofvan och den exp. diff. 127,3 i förra fallet (medeltal af 127,6 och 127,0) af den beräkn. diff. 127,2 här ofvan (medeltal af 127,8

och 126,6). Slutliga medeltalet af de 2 slagen af differenser blir i hvardera fallet = 129,6 cal., emedan tillfälligtvis äfven de exp. differenserna gäfvot detta exakta medeltal. Vi hafva sål. fått en förklaring öfver den stora olikheten hos de exp. differenserna vid härledningen af  $fc$  i kap. 8 och funnit, att denna olikhet sammanhänger med och bekräftar behöfligheten af korr. ( $\mp 1,8$ ) för olefin- och acetylen-serien.

\* \* \*

Vi afsluta här denna första följd af meddelanden ang. resultaten af våra termokemiska studier, väl medvetna om, att vår framställning så till form som innehåll varit i mångå afseenden bristfällig. Emellertid våga vi hoppas, att åtminstone några positiva resultat vunnits, hvilka kunna hålla stånd inför kritiken, och att det äfven lyckats oss att visa, att termokemin väl egnar sig för matematisk behandling.

Återstoden af 1903 års förhandlingar ingår i  
samfundets Meddelanden XIII.

1817  
1818  
1819  
1820  
1821  
1822  
1823  
1824  
1825  
1826  
1827  
1828  
1829  
1830  
1831  
1832  
1833  
1834  
1835  
1836  
1837  
1838  
1839  
1840  
1841  
1842  
1843  
1844  
1845  
1846  
1847  
1848  
1849  
1850  
1851  
1852  
1853  
1854  
1855  
1856  
1857  
1858  
1859  
1860  
1861  
1862  
1863  
1864  
1865  
1866  
1867  
1868  
1869  
1870  
1871  
1872  
1873  
1874  
1875  
1876  
1877  
1878  
1879  
1880  
1881  
1882  
1883  
1884  
1885  
1886  
1887  
1888  
1889  
1890  
1891  
1892  
1893  
1894  
1895  
1896  
1897  
1898  
1899  
1900