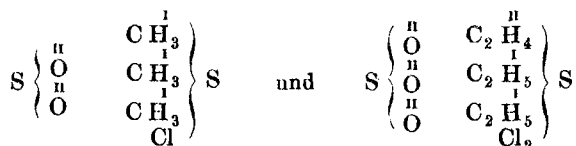


Eine Verbindung von der Zusammensetzung, die der Formel Cahours' entspricht, existirt nach meinen Versuchen nicht, und beruhen die Angaben dieses Forschers möglicherweise auf einer mangelhaften Analyse.

Was die Constitution der Sulfinverbindungen betrifft, so lassen sich beide Formen, wie schon Cahours angiebt, mit der schwefligen und der Schwefel-Säure vergleichen.

Der schwefligen Säure würden die einatomigen Sulfinverbindungen entsprechen, in denen an Stelle von $2\overset{\text{II}}{\text{O}}$ drei einatomige Radikale und 1 Atom eines einatomigen Elementes lagern, während sich die zweiatomigen Sulfinverbindungen mit der Schwefelsäure vergleichen lassen.



Die Ansichten Kolbe's*) über die Aethylen-haltenden Sulfinverbindungen sind jedenfalls nur theoretische, denen ich bis jetzt nicht beitreten kann.

Durch Berufsgeschäfte genöthigt, für jetzt die weitere Untersuchung dieser Körper abzuschliessen, sei hier noch kurz ein Verfahren zur leichten Darstellung des Triäthylsulfinjodürs angegeben. Starke Flaschen von 400—500 Cubikcentim. Inhalt füllt man zu $\frac{2}{3}$ mit einer Mischung von gleichen Mol. Schwefeläthyl und Jodäthyl unter sehr schwachem Vorwalten des ersteren, erhitzt die Flaschen auf dem Dampfbad bis zum beginnenden Sieden der Mischung, setzt dann rasch einen Kork fest auf, überbindet denselben und überlässt die Flaschen im Dampfschrank sich selbst, bis die ganze Mischung in eine feste Krystallmasse umgewandelt ist, welche nach völligem Erkalten mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether gewaschen und nöthigenfalls aus heissem Weingeist umkrystallisirt wird. Aus der alkoholisch-ätherischen Waschflüssigkeit setzen sich beim Stehen noch kleine Mengen von oft sehr schön ausgebildeten Krystallen ab.

166. Jul. Thomsen: Ueber Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen.

Hr. L. Hermann hat im Chemischen Centralblatt 1869 No. 34—35 die von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen der

*) Dessen Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, S. 818.

Verbrennungswärme einiger organischer Verbindungen einer Berechnung unterworfen, um etwaige Gesetzmässigkeiten nachzuweisen. Die Grundlage seiner Berechnungen bilden die Ansichten der modernen Chemie: die Bindung der Atome und der Valenzen. Die erreichten Resultate scheinen beim ersten Anblick den neueren Ansichten eine bedeutende Stütze zu liefern, aber bei einer genaueren Kritik zeigt das Ganze sich als eine Illusion.

Hr. H. nimmt an, dass den einzelnen Valenzpaaren eine bestimmte Verbrennungswärme entspricht, und kommt dann, weil stets in homologen Reihen ein constanter Unterschied in der Zusammensetzung, also auch in den Valenzpaaren besteht, zu dem Schluss, dass in homologen Reihen die Differenzen zwischen den Verbrennungswärmen der Molecüle der einzelnen Glieder den Differenzen in der Zusammensetzung proportional sind. Dieses ist aber ein Irrthum. Dass die Differenzen zwischen den physischen Eigenschaften der Glieder homologer Reihen den Differenzen zwischen der Zusammensetzung derselben approximativ proportional sind, ist schon lange erkannt; aber eine vollständige Proportionalität findet nicht statt; es zeigt dieses sowohl der Versuch als die Theorie. Die Sache lässt sich folgendermassen sehr leicht überschauen.

Wenn A das erste Glied einer homologen Reihe und B die constante Differenz zwischen zwei nach einander folgenden Gliedern bezeichnet, dann hat ein willkürliches Glied der Reihe, z. B. das n^{te} , die Zusammensetzung

$$A_n = A + (n - 1) B.$$

Wenn nun a_1 die Verbrennungswärme eines Molecüls der Verbindung A oder des ersten Gliedes der homologen Reihe und b die Verbrennungswärme der constanten Differenz B bezeichnet, wenn ferner die Wärmetönung*) bei der Bildung der Verbindung A_n aus den Bestandtheilen A und $(n-1) B$ durch $f[A, (n-1) B]$ bezeichnet wird, dann ist, übereinstimmend mit den jetzt überall, auch von Hrn. Hermann anerkannten Grundsätzen der Thermochemie, wie ich sie schon vor 15 Jahren entwickelt habe**), die Verbrennungswärme des Molecüls der Verbindung A_n durch

$$a_n = a_1 + (n - 1) b - f[A, (n - 1) B] \quad (1)$$

auszudrücken.

Da nun die Verbrennungswärme des ersten Gliedes der Reihe

*) Das Wort Wärmetönung habe ich schon seit Jahren benutzt, um gleichzeitig Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption zu bezeichnen.

**) Pogg. Ann. Bd. 88 p. 349.

gleich a_1 ist, wird die Differenz zwischen der Verbrennungswärme des n^{ten} und 1sten Gliedes

$$a_n - a_1 = (n - 1) b - f[A, (n - 1) B] \dots (2)$$

Hieraus folgt nun ganz einfach, dass die Differenzen zwischen der Verbrennungswärme der Molecüle zweier Glieder einer homologen Reihe **nur dann** proportional mit der Differenz in der Zusammensetzung der Glieder sind, wenn

$$\left. \begin{array}{l} \text{entweder } f[A, (n - 1) B] = 0 \\ \text{oder } f[A, (n - 1) B] = (n - 1) d \end{array} \right\} \dots (3)$$

das ist in Worten: wenn das Hinzutreten der constanten Differenz B entweder ohne Wärmetönung geschieht, oder die Wärmetönung stets dieselbe ist, wenn die Zusammensetzung der Verbindung um B wächst.

Vergleichen wir jetzt die empirischen Resultate mit dem oben Entwickelten. Ich benutzte die von Hrn. Hermann in der Tabelle I durch W bezeichneten Grössen, welche die Verbrennungswärme für die Gewichtseinheit der Körper im dampfförmigen Zustande bezeichnete. Multipliciren wir diese Grössen mit der Molecularzahl, so erhalten wir die Verbrennungswärme des Molecüls. Da diese Zahlen alle sehr gross sind, habe ich sie alle mit 1000 dividirt, und es bezeichnen demnach die Zahlen in der Spalte a_n , wie viele Kilogramm Wasser um einen Grad Celsius erwärmt werden können durch die Verbrennung eines Molecüls der Verbindung A_n , wenn die Atomzahl des Wasserstoffs gleich 1 Gramm gesetzt wird.

A_n	n	a_n	$a_n - a_1$	$\frac{a_n - a_1}{n - 1}$
Alkohole $C_n H_{2n+2} O$	1	160		
	2	309	149	149
	5	735	575	144
	16	2405	2245	150
Zusammengesetzte Aetherarten $C_{n+1} H_{2n+2} O_2$	1	240		
	2	370	130	130
	3	521	281	140
	4	650	410	137
	5	802	562	140
	6	964	724	145
	9	1374	1134	142
	31	4639	4399	147

In der Reihe der fetten Säuren und der Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n}$ fehlt uns das erste Glied. Freilich geben Favre und Silbermann eine Zahl für die Ameisensäure, sie ist aber durchaus falsch. Für diese Verbindungen haben wir:

A_n	n	a_n	$a_n - a_2$	$\frac{a_n - a_2}{n - 2}$
Säuren $C_n H_{2n} O_2$	2	199		
	4	465	266	133
	5	614	415	138
	16	2227	2028	145
Kohlen- wasserstoffe $C_n H_{2n}$	2	310		
	5	756	446	149
	10	1487	1177	147
	11	1628	1318	146
	16	2318	2008	143
	20	2859	2549	142

Von den Aethern sind nur zwei untersucht und für diese erhielt man folgende Zahlen:

A_n	n	a_n	$a_n - a_3$	$\frac{a_n - a_3}{n - 3}$
Aether $C_{n+1} H_{2n+4} O$	3	622		
	9	1501	879	146

Alle diese Verbindungen gehören der grossen Gruppe der fetten Körper an; einige andere isolirt stehende Verbindungen, deren Homologe nicht untersucht worden sind, müssen wir ausser Acht lassen.

Der in der letzten Spalte dieser Tabellen enthaltene Werth ist zufolge Formel (2)

$$\frac{a_n - a_1}{n - 1} = b - \frac{f[A, (n - 1) B]}{n - 1} = \varphi_1$$

Dass φ_1 keine constante Grösse ist, zeigt schon ein flüchtiger Blick auf die erhaltenen Zahlen. In der Gruppe der zusammengesetzten Aetherarten variirt sie von 130 bis 147, steigt demnach gleichzeitig mit n oder mit der grösseren Molecularzahl der Verbindung. In der Gruppe der Alkohole variirt wohl der Werth von 144 bis 150, scheint aber von der Molecularzahl ziemlich unabhängig. In der Gruppe der Säuren und Kohlenwasserstoffe, für welche der Ausdruck

$$\frac{a_n - a_2}{n - 2} = b - \frac{f[A_2, (n - 2) B]}{n - 2} = \varphi_2$$

geschrieben werden muss, steigt der Werth von 133 bis 145 mit wachsender Molecularzahl, während er von 149 bis 142 regelmässig abnimmt in der Gruppe der Kohlenwasserstoffe. Dass der Werth φ keine constante Grösse ist und dass er von der Molecularzahl abhängig ist, geht demnach deutlich aus den Versuchen hervor.

Hr. Hermann nimmt aber den Werth φ als constant an; es ist in seiner Tabelle 2

$$\varphi = 2u + v = 147$$

(oder richtiger 147000, weil da alle Zahlen das Tausendfache sind); dieses ist aber im Widerspruch mit den experimentellen Resultaten und kann nicht gestattet werden.

Die Variationen der Grösse φ sind nicht solche, dass sie allein als Beobachtungsfehler betrachtet werden können, denn es zeigen die Variationen eine bestimmte Regelmässigkeit, welche an ähnliche Verhältnisse in andern Gebieten der Thermochemie erinnern.

Die Grösse φ variirt von 130 bis 150; als Mittel von allen obigen Specialwerthen erhält man 143, während Hr. H. 147 als Mittelwerth annimmt. Da die Abweichungen vom Mittel nicht sehr bedeutend sind, kann man, den Werth als constant betrachtend, mit einer gewissen Approximation die Verbrennungswärme berechnen, wenn man diejenige eines Gliedes der homologen Reihe kennt.

Was ist nun aber die Verbrennungswärme des Molecüls? Bisher haben wir nämlich nur die muthmassliche Gesetzmässigkeit in den Differenzen der Verbrennungswärme betrachtet.

In den von Hrn. H. berechneten Verbrennungswärmen der ersten Glieder der homologen Reihen haben wir den besten Beweis für die Unhaltbarkeit seiner Theorie. Er findet nämlich (Tabelle 2), dass die Verbrennungswärme des Molecüls Holzgeist, Ameisensäure-Methyläther und Grubengas sich wie 3:4:4 verhalte. Die Verbrennungswärme der Ameisensäure wollen wir ganz ausser Acht lassen, weil der Versuch mit einem enormen Fehler behaftet ist. Für das Grubengas ist die Verbrennungswärme 187, und wir haben dann nach den oben stehenden Zahlen für

Holzgeist	$3u = 160$	$u = 53$
Ameisensäure-Methyläther	$4u = 240$	$u = 60$
Sumpfgas	$4u = 187$	$u = 47$

Die Abweichungen sind hier so bedeutend, dass von keiner Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung die Rede sein kann. Hr. H. ist deshalb genöthigt, der Theorie mehrere Correctionen einzuverleiben; aber hier befindet er sich ganz auf dem Gebiete der Willkür, und es lohnt sich nicht, ihm auf diesem Gebiete weiter zu folgen.

Ich werde dagegen jetzt die Gelegenheit benutzen, darauf aufmerksam zu machen, wie viel oder wie wenig sich aus den von Favre u. Silbermann gemachten Bestimmungen der Verbrennungswärme bezüglich der Gesetzmässigkeiten in den Wärmephänomenen bei organischen Körpern mit Sicherheit ableiten lässt.

Erstens folgt aus diesen Zahlen, dass die Differenzen der Ver-

brennungswärmen homologer Körper approximativ den Differenzen in der Zusammensetzung proportional sind.

Man kann demnach mit einer gewissen Approximation die fehlenden ersten Glieder in den Reihen der fetten Säuren und der entsprechenden Kohlenwasserstoffe berechnen. Es wird demnach die Verbrennungswärme des Molecüls der Ameisensäure

$$(\text{C H}_2 \Theta_2, \Theta) = 199 - 132 = 67^*).$$

Der Werth φ steigt nämlich in der Reihe der fetten Säuren von 133 bis 145; die Differenz zwischen den beiden ersten Gliedern wird demnach sehr wahrscheinlich 132.

Die Verbrennungswärme eines Molecüls Methylen wird, indem der Werth von φ regelmässig von 149 bis 142 abnimmt und deshalb für die beiden ersten Glieder sehr wahrscheinlich 150 sein wird,

$$(\text{C H}_2, \Theta_3) = 310 - 150 = 160.$$

Da nun die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds per Molecül

$$(\text{C O}, \Theta) = 67$$

ist, oder soweit die Genauigkeit der Versuche sich erstreckt, genau gleich derjenigen der Ameisensäure, folgt, dass die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser ohne Wärmetönung stattfindet.

Ganz dasselbe Verhältniss findet sich zwischen dem Methylalkohol und dem Methylen, es ist die Verbrennungswärme per Molecül ganz dieselbe, nämlich 160; und es folgt daraus, dass die Bildung des Methylalkohols aus Methylen und Wasser ohne Wärmetönung stattfindet. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch die übrigen Alkohole, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

n	$\text{C}_n \text{H}_{2n+2} \Theta$	$\text{C}_n \text{H}_{2n}$	Differenz
1	160	160	0
2	309	310	+ 1
5	735	756	+ 21
16	2405	2318	- 87

Die Zahlen für die beiden ersten Glieder stimmen völlig überein; bei den beiden letzten tritt eine Differenz von 2,8 und 3,6 Proc. in verschiedener Richtung auf; dass hier Beobachtungsfehler eine bedeutende Rolle spielen, ist von vorn herein einleuchtend; denn eine solche Unregelmässigkeit, wie die Differenzen zeigen, ist nicht naturgemäss. Es lässt sich aus diesen Zahlen weiter nichts ableiten, als dass wahrscheinlich

$$(\text{C}_n \text{H}_{2n}, \text{H}_2 \Theta) = 0$$

*) Die Verbrennungswärme für die Gewichtseinheit Ameisensäure wird demnach

$\frac{67}{46} \cdot 1000 = 1457.$

oder dass die Bildung des Alkohols aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ohne Wärmetönung geschieht.

Für die Aether zeigt sich ein ähnliches Phänomen, aber nur zwei Glieder sind untersucht:

n	$C_{2n} H_{4n-2} O$	$2 C_n H_{2n}$	Differenz
2	622	620	— 2
5	1501	1512	+ 11

Die Uebereinstimmung ist grösser als die Genauigkeit der Versuche erwarten lässt, und ist demnach wahrscheinlich

$$(2 C_n H_{2n}, H_2 O) = 0$$

oder dass die Bildung der Aether aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ohne Wärmetönung stattfindet.

Eine unmittelbare Folge der beiden letzten Resultate wird dann, dass die Bildung der Aether aus den entsprechenden Alkoholen durch Austreten von Wasser ohne Wärmetönung stattfindet.

Es ist bei weitem meine Meinung nicht, dass diese Reactionen ohne Wärmetönung stattfinden, sondern dass die bekannten Versuche von Favre u. Silbermann darüber durchaus keine Auskunft geben.

Vergleichen wir ferner die Verbrennungswärme der zusammengesetzten Aetherarten mit denjenigen der Alkohole und Säuren, aus welchen sie durch Austreten von Wasser gebildet werden können, so erhalten wir die folgenden Resultate:

r	s	$C_r H_{2r+2} O$	$C_s H_{2s} O_2$	Summa	$C_{r+s} H_{2(r+s)} O_2$	Differenz
1	1	160	67	227	240	— 13
1	2	160	199	359	372	— 13
2	1	309	67	376	368	+ 8
2	2	309	199	508	521	— 13
1	4	160	465	625	650	— 25
1	5	160	614	774	802	— 28
2	5	309	614	923	954	— 31
5	2	735	199	934	972	— 38
5	5	735	614	1349	1374	— 25
16	16	2405	2227	4632	4639	— 7

Die fünfte Spalte enthält die Summe der Verbrennungswärme des Molecüls der Säure und des Alkohols, welche unter Austreten von Wasser die zusammengesetzte Aetherart bilden, deren Verbrennungswärme in der 6ten Spalte enthalten ist. Die letzten Zahlen

sind alle mit einer Ausnahme grösser als die eben besprochene Summe, und wären die Versuche hinlänglich genau, so wird man daraus schliessen können, dass die Bildung der zusammengesetzten Aetherarten aus den entsprechenden Säuren und Alkoholen unter Austreten von Wasser von einer Wärmeabsorption begleitet ist, deren Grösse höchstens 6 Procent von der Verbrennungswärme des Molecüls beträgt.

Eben dieser Umstand, dass die Verbrennungswärme sehr bedeutend gegen die wahrscheinliche Absorption bei der Bildung der zusammengesetzten Aetherarten auf die angegebene Weise ist, erlaubt keine weiteren Schlüsse; man kann die Absorption per Molecül als constant oder mit der Molecularzahl als wachsend annehmen; aber aus den Versuchen lässt sich bezüglich darauf durchaus nichts ableiten, denn die Versuche besitzen die Genauigkeit nicht, dass man aus den nur wenige Procente der beobachteten Grössen betragenden Differenzen etwas Specielleres ableiten kann. Nur soviel scheint festgestellt zu sein, dass für die fetten Körper

- 1) das erste Glied der Säuren, Alkohole und Aether aus den Radikalen $\text{C}\Theta$, CH_2 und $\text{H}_2\Theta$ ohne erhebliche Wärmetönung gebildet werden;
- 2) die zusammengesetzten Aether aus den entsprechenden Säuren und Alkoholen unter Wärmeabsorption gebildet werden;
- 3) dass die Bildung der Glieder einer homologen Reihe auf dem ersten Gliede durch Hinzutreten von CH_2 von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, die für jedes hinzutretende Molecül CH_2 etwa 10—30 beträgt, und
- 4) dass die Verbrennungswärme des Molecüls der Ameisensäure 67 und diejenige des Methylens 160 Wärmeeinheiten beträgt.

Es lässt sich leicht zeigen, dass mehrere muthmassliche Gesetzmässigkeiten, wie z. B. diejenige, dass die Verbrennungswärme der zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffmenge proportional sei u. s. w., nur ganz approximativ sind und ihren wahren Grund in dem oben entwickelten haben, aber durchaus nichts über die die Bildung der Verbindungen begleitende Wärmeentwicklung lehren, und es ist eben nur diese, welche über die Constitution der Verbindungen Auskunft zu geben vermag.

Universitäts-Laboratorium in Kopenhagen, 30. Septbr. 1869.