

Sektion der Naturforscher-Versammlung zu Danzig am 22. September d. J. zur Sprache brachte, lenken.

Die Trehalose, die Arabinose und das Saccharin krystallisiren nämlich alle im rhombischen System und besitzen einen Prismenwinkel, der bei

der Trehalose zu $111^{\circ} 31'$ (Bodewig)
 der Arabinose zu $111^{\circ} 44'$ (P. Groth)
 und dem Saccharin zu $111^{\circ} 16'$ (Des Cloizeaux ¹⁾)

gefunden wurde. Das Axenverhältniss in den Krystallen dieser Kohlehydrate ist für a : b nahezu dasselbe, während das Verhältniss zur Verticalaxe c ein verschiedenes ist.

Giebt man dem von mir ²⁾ neuerdings untersuchten Saccharin die verdoppelte Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$, so hat man:

	Axenverhältniss a : b : c	Optische Drehkraft
Trehalose $C_{12}H_{26}O_{13}$	0.6814 : 1 : 0.4171	$[\alpha]_D = +199$ (Berthelot)
Arabinose $C_{12}H_{24}O_{12}$	0.6783 : 1 : 0.4436	$[\alpha]_D = +118$ (Scheibler ³⁾)
Saccharin $C_{12}H_{20}O_{10}$	0.6815 : 1 : 0.7413	$[\alpha]_D = +93.8$ (Scheibler)

Es findet sich also entsprechend einer Abnahme von Wasser in der chemischen Zusammensetzung, bei einem unveränderten Axenverhältniss a : b, eine Zunahme der Verticalaxe c in den Krystallen, neben einer Abnahme der optischen Drehkraft, welche nicht zufällig, sondern der Ausdruck einer gesetzmässigen Beziehung zu sein scheint.

549. Julius Thomsen: Ueber Verbrennungswärme organischer Körper.

(Eingegangen am 28. November.)

Die bekannten, zahlreichen Versuche, welche Favre und Silbermann über die Verbrennungswärme der organischen Körper durchgeführt haben, haben ein Material herbeigeschafft, welches öfters benutzt worden ist, um muthmassliche Regelmässigkeiten in der Verbrennungswärme nachzuweisen und die Ursache derselben zu deuten.

Die Grundlage derartiger Berechnungen bildet stets die von Favre und Silbermann selbst aus ihren Versuchen abgeleitete, wahrscheinliche Constanz der Differenz zwischen der Verbrennungswärme

¹⁾ Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie Bd. IV, S. 94.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1685.

³⁾ Diese Berichte VI, 612.

zweier benachbarten Glieder einer homologen Reihe von organischen Körpern.

Angenommen, dass eine solche constante Differenz in der Verbrennungswärme der Glieder homologer Verbindungen existire — die genannten Versuche stellten eine solche als wahrscheinlich heraus, sind aber nicht entscheidend — ist der Werth der aufgestellten Theorien bezüglich der Verbrennungswärme der Körper in der Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung bezüglich der Verbrennungswärme des ersten Gliedes jeder Reihe homologer Körper zu erkennen und zu prüfen.

Ich werde hier zwei derartige Versuche die Abhängigkeit der Verbrennungsräume von der Zusammensetzung der Körper abzuleiten näher besprechen. Der erste Versuch wurde von Hrn. L. Hermann im Jahre 1869, der zweite von Hrn. Qu es neville vor einigen Wochen veröffentlicht.

Die Abhandlung von Hrn. L. Hermann (Vierteljahrsschrift der Naturforscher-Gesellschaft in Zürich 1869, auch Chemisches Centralblatt 1869, N. 34—35) habe ich schon vor 11 Jahren einer eingehenden Kritik unterworfen (siehe diese Berichte II, 482 ff.), und mit dem Resultate meiner damaligen Kritik derselben bin ich noch jetzt völlig im Einklang; hier werde ich mich deshalb auf wenige Worte beschränken.

Die Verbrennungswärme der Glieder einer Reihe homologer Körper ist nach dem von Favre und Silbermann aufgestellten Principe $A + nB$, wenn A die Verbrennungswärme des ersten Gliedes und B die constante Grösse bedeutet, um welche die Verbrennungswärme für jedes eintretende CH_2 vermehrt wird.

Als Verbrennungswärme der ersten Glieder findet Hr. Hermann nach seinen Principen folgende Werthe:

Holzgeist	$\text{CH}_4\text{O} ::= 3u$
Ameisensäure	$\text{CH}_2\text{O}_2 --- u$
Dimethyläther	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} --- 6u^1)$
Ameisens.methyläther	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 ::= 4u$
Methan	$\text{CH}_4 ::= 4u.$

Dieses Resultat ist aber in Worten, dass die Verbrennungswärme der ersten Glieder proportional sei mit der zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffmenge sei; denn die zur vollständigen Verbrennung nöthige Sauerstoffmenge beträgt für diese 5 Verbindungen bezugsweise 3, 1, 6, 4 und 4 Atome. Dieses ist eine alte Regel, die man vor Jahren für praktische Zwecke benutzt hat (z. B. zur Berechnung des Wärmeeffekts des Brennmaterials); aber in

1) Aus dem Diäthyläther berechnet; nämlich B ist bei Hrn. Hermann $2u + v$, Diäthyläther giebt $10u + 2v$; demnach Dimethyläther $10u + 2v - 2(2u + v) = 6u$.

der That stimmt diese Regel nur approximativ mit der Erfahrung bei den höheren Gliedern, d. h. bei Körpern, deren Molekül eine grössere Anzahl Kohlenstoffatome enthält; für die ersten Glieder der homologen Reihen trennt sich dagegen das Resultat der Versuche völlig von demjenigen der Theorie. Anstatt einer constanten Grösse erhält man für u wechselnde Werthe von 47—60000 Wärmeeinheiten.

Um nun diese Differenzen zum Verschwinden zu bringen, benutzt Hr. Hermann verschiedene Ergänzungen in seinen Berechnungen, zu deren Durchführung fernere 3 Constante nothwendig werden, und selbst nach diesen Berichtigungen findet noch eine Abweichung zwischen den berechneten und gefundenen Werthen statt, die z. B. für Holzgeist und Methylformiat 2—3 pCt. der Verbrennungswärme beträgt, d. h. 4—7000 Wärmeeinheiten. Hier befindet man sich ganz auf dem Gebiete der Willkür; denn etwaige Unübereinstimmungen zwischen Berechnung und Theorie können leicht als Beobachtungsfehler erklärt werden, wenn man den Resultaten der Versuche eine hinlängliche Unsicherheit beilegt.

Hr. Quesneville verfährt in ähnlicher Art (*Moniteur scientifique*, Novembre 1880). Auch in dieser Arbeit bildet die constante Differenz der Verbrennungswärme homologer Glieder, wie sie von Favre und Silbermann nachgewiesen ist, die Grundlage seiner Berechnung, aber er hat ausser dem von den genannten Forschern gegebenen Material noch einige neuere Messungen anderer Forscher benutzt.

Während in den Berechnungen Hrn. Hermann's die Gruppierung der Bestandtheile des Moleküls eine Hauptrolle spielte, legte Hr. Quesneville ein besonderes Gewicht auf das Molekulargewicht der Verbindungen oder deren Bestandtheile, d. h. auf die Masse der Elemente, die sich zu einer bestimmten Verbindung vereinigen.

Nach Hrn. Quesneville ist die Wärmetönung bei der Bildung des Methans CH_4 gleich $(12 + 4) 1000$ Wärmeeinheiten, weil das Molekulargewicht des Methans $12 + 4 = 16$ ist. Für den Methylalkohol ist die Bildungswärme dagegen $2(12 + 16 + 4) 1000^\circ$; während das Molekül CH_4O nur $12 + 16 + 4 = 32$ ist, wird die Bildungswärme der Verbindung hier $64 \cdot 1000^\circ$; der Einfluss des Molekulargewichtes ist demnach doppelt so stark, als beim Methan. Weshalb dieser so sein muss, ist sehr schwer einzusehen. In anderen Fällen zeigen die reagierenden Atomgewichte einen negativen Einfluss auf die Bildungswärme, z. B. wird dieselbe für Aethylen, C_2H_4 , nicht $(24 + 4) 1000^\circ$ in Uebereinstimmung mit derjenigen des Methans, auch nicht $2(24 + 4) 1000^\circ$ in Uebereinstimmung mit der Berechnung beim Methylalkohol, sondern $-(12 + 4) 1000^\circ$, d. h. sie wird negativ, und das eine Kohlenstoffatom ist ausser Einfluss auf die Bildungswärme. Der Einfluss der Atomgewichte auf die Bildungswärme ist

demnach entweder positiv, negativ oder Null, entweder gleich der Atomzahl mal 1000 Wärmeeinheiten oder gleich ein Vielfaches dieser Werthe.

Vielleicht wird man gegen dieses Urtheil erwiedern, dass die von Hrn. Quesneville berechneten Verbrennungswerthe mit den bekannten Daten gut übereinstimmen. Ich erlaube mir deshalb hier einige Beispiele zu geben, wie man derartige Uebereinstimmungen hervorbringen kann, und ich werde die Beispiele sowie die Zahlenwerthe aus der Abhandlung wählen.

Erstes Beispiel: Die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds ist 68.3 (d. h. 68300 Wärmeeinheiten); wie lässt sie sich aus den Bestandtheilen des Kohlenoxyds berechnen? Bekanntlich ist die Wärmetönung bei der Bildung einer Verbindung gleich der Differenz zwischen der Verbrennungswärme und derjenigen der Verbindung. Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ist 94, diejenige des Sauerstoffs ist Null, und die Bildung des Kohlenoxyds ist demnach von einer Wärmeentwicklung von $94 - 68.3 = 25.7$ begleitet. Wie ist nun die Zahl 25.7 als ein Multiplum der Atomzahlen $C = 12$, $O = 16$ oder der Molekülzahl $CO = 28$ abzuleiten? Hr. Quesneville schreibt Seite 1180:

	Berechnet	Gefunden
O --- C	$2 \times 12 = 24$	25.7

d. h. man lässt hier die Masse des Sauerstoffatoms keinen Einfluss auf die Bildungswärme ausüben. Wäre die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds nicht 68.3 sondern 67, wie sie bis vor einem Jahre angenommen war, hätte man ebenso folgerecht diesen Werth ableiten können, nämlich:

	Berechnet	Gefunden
$\begin{array}{c} C \\ \vdots \\ O \end{array} \text{ --- } \text{ --- } \left. \begin{array}{l} 12 \\ 16 \end{array} \right\} = 28$		27;

die Uebereinstimmung wäre dieselbe, aber die Grundlage eine ganz andere.

Zweites Beispiel: Die Verbrennungswärme des Methans ist 213.5, diejenige seiner Bestandtheile 232, demnach die Bildungswärme des Methans $232 - 213.5 = 18.5$. Nun ist die Molekülzahl des Methans $CH_4 = 16$, und Hr. Quesneville setzt demnach Seite 1156 die Bildungswärme desselben zu 16. Aber die Abweichung zwischen 18.5 und 16 d. h. 2500^c darf keineswegs den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden, nachdem die Verbrennungswärme des Methans mit völlig identischen Resultaten von Hrn. Berthelot und mir gemessen worden ist.

Drittes Beispiel: Die Ableitung der Verbrennungswärme der Ameisensäure bildet ein höchst interessantes Beispiel bezüglich der

Willkür in diesen Berechnungen. Seite 1171 steht Folgendes:
 „Wenn man den Sauerstoff der Ameisensäure als Attraktionscentrum
 wählt und der Säure die Constitution $O_2 \leftarrow \begin{matrix} C \\ H_2 \end{matrix}$ giebt, erhält man,
 indem man in der allgemeinen Formel $T = +5$ setzt:

	Berechnet	Gefunden (F. u. S.)
$O_2 \leftarrow \begin{matrix} C \\ H_2 \end{matrix}$	$\frac{94 - 5 \cdot 12}{69 - 5 \cdot 2}$	
	$163 - 5 \cdot 14 = 93$	92.“

Die zwei Atome Sauerstoff haben demnach keinen Einfluss auf die Bildungswärme, dagegen treten hier C und H_2 mit ihrem fünf-fachen Atomgewichte auf, und die Bildungswärme ist demnach $5 \cdot 14 = 70$, wonach die Verbrennungswärme $163 - 79 = 93$, während der Versuch 92 gegeben hat. Hier ist ja die schönste Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch. Leider findet aber hier ein grober Irrthum statt. Hr. Quesneville hat nämlich für die Verbrennungswärme den von Favre und Silbermann angegebenen Werth, den sie selbst als höchst unsicher erklären, benutzt. Schon vor 8 Jahren habe ich diesen Werth genauer gemessen und einen um etwa 30 kleineren Werth erhalten; Hr. Berthelot's spätere Untersuchungen gaben einen um etwa 24 geringeren Werth. Die Verbrennungswärme der Ameisensäure wäre demnach etwa 65 anstatt 93 zu setzen, und die Bildungswärme wird dann 98 anstatt 70, wodurch jede Uebereinstimmung verschwindet. Man kann sie aber wieder zum Vorschein bringen, wenn man anstatt das 5-fache ein 7-faches Multiplum einführt, oder wenn man die Formel der Säure in anderer Art zusammenstellt.

Wenn man nun ferner bedenkt, dass Hr. Quesneville hier die Verbrennungswärme der Körper ohne Rücksicht auf den Aggregatzustand derselben benutzt, mag es wohl nach dem oben Entwickelten als völlig erwiesen sein, dass Hr. Quesneville durch diese Arbeit durchaus keinen brauchbaren Beitrag zur Lösung der Aufgabe, die Abhängigkeit der Verbrennungswärme von der Zusammensetzung der fraglichen Verbindungen nachzuweisen, geliefert hat.

Um eine solche Aufgabe lösen zu können, ist es durchaus nothwendig, nur hinlänglich genaue Messungen der Verbrennungswärme zu benutzen und nicht als Beobachtungsfehler solche Unübereinstimmungen zu erklären, welche die Grenze der Beobachtungsfehler überschreiten. Im entgegengesetzten Falle werden die Resultate der theoretischen Untersuchungen ganz und gar illusorische.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, November 1880.