

156. Müller-Erbach: Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme isomerer organischer Verbindungen von ihrer Dichtigkeit.

(Eingegangen am 28. März.)

Ogleich gelegentlich auf die Bedeutung der grösseren Bildungswärme chemischer Verbindungen für die grössere Dichtigkeit wie für die geringere Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit hingewiesen wird, so stellt es doch Berthelot¹⁾ für isomere Körper von gleicher chemischer Funktion wenigstens als allgemeine Regel hin, dass sie bei ihrer Bildung aus den Elementen nahezu dieselben Wärmemengen ausscheiden oder dass gleiche Derivate unter fast gleicher Wärmetönung aus ihnen entstehen. Eine nähere Prüfung aber ergiebt, dass die dabei beobachteten Abweichungen regelmässig in einem Sinn zu deuten sind, dass nämlich unter mehreren isomeren Körpern demjenigen eine grössere Umsetzungswärme oder geringere Bildungswärme zugeschrieben werden muss, der ein geringeres Volumgewicht besitzt. Obwohl die Umsetzungswärme von der specifischen Wärme abhängt, so würde bei einer Vergleichung mehrerer Körper der Einfluss der letzteren ausgeschlossen sein, wenn sie in allen Fällen bei den Umsetzungstemperaturen gleich wäre. Das konnte nun nicht festgestellt werden, weil die Grösse der specifischen Wärme selbst für gewöhnliche Temperatur vielfach unbekannt war, doch zeigten sich da, wo die Bestimmungen der specifischen Wärme ausgeführt sind, keine beträchtlichen Abweichungen, und deshalb ist als wahrscheinlich vorausgesetzt, dass für die hier in Betracht kommende Vergleichung ein störender Einfluss der specifischen Wärme überhaupt nicht vorliegt.

Die Volume der Körper bei ihrer Umsetzungstemperatur, z. B. bei der Verbrennung, sind uns ebenfalls unbekannt, deshalb erschien es nothwendig und zugleich ausreichend, jene Volume bei ein und derselben Temperatur zu vergleichen. Als solche ist gewöhnlich die von 0° gewählt, und es sind noch statt der Volume einfach die specifischen Gewichte angegeben, weil die verglichenen isomeren Körper mit gleichen Molekulargewicht der Umsetzung unterworfen sind. Eine weitere Auswahl als nach der Vollständigkeit der erforderlichen experimentellen Bestimmungen ist unter den mitgetheilten Beispielen nicht getroffen, ich habe sie genommen, wie ich jene Angaben vorfand. Die Reihenfolge zusammengehöriger isomerer Verbindungen ist zunächst nach der für das Molekül beobachteten Verbrennungswärmen mit der Einheit von 1000 Kalorien bestimmt, die Reihenfolge der Dichten giebt dann leicht die Uebereinstimmung oder Abweichung zu erkennen.

¹⁾ Comptes rendus 1876, 83, 415.

N a m e der Verbindung	Formel	Verbrennungs- wärme	Beobachter	Volumgewicht	Beobachter
Amylen	$C_5 H_{10}$	804	Favre & Silbermann	0.663 bei 0° 0.652 bei 16 $\frac{1}{2}$ °	Buff, Bauer Mendelejeff
Diamylen	$(C_5 H_{10})_2$	791 für $\frac{1}{2}$ Mol.	»	0.778 bei 0°	Bauer
Ceten	$C_{16} H_{32}$	774 für $\frac{5}{16}$ Mol.	»	0.789 bei 15°	Mendelejeff
Tetramylen	$(C_5 H_{10})_4$	765 für $\frac{1}{4}$ Mol.	»	0.871 bei 0°	Bauer
Citronenöl	$C_{10} H_{16}$	1490	»	0.84 — 0.86	Kolbe nach Clarke
Terpentinöl	$C_{10} H_{16}$	1476	»	0.857 0.890 bei 0° 0.880	Frankland Blanchet & Sell
Tereben	$C_{10} H_{16}$	1450	»	0.860 bei 20° 0.858 bei 20° 0.872	Gladstone Gladstone Pierre
Ameisens. Methyl	$C_2 H_4 O_2$	252	»	0.998 bei 0°	Kopp
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	210	»	1.080 bei 0°	Kopp
Essigäther	$C_4 H_8 O_2$	554	»	0.905 bei 0° 0.907 bei 0° 0.910 bei 0°	Frankenheim Pierre Kopp
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	497	»	0.960 bei 0° 0.989 bei 0° 0.982 bei 0°	Markownikoff Kopp Pierre

Name der Verbindung	Formel	Verbrennungs- wärme	Beobachter	Vollgewicht	Beobachter
Essigs. Methyl . . .	$C_3H_6O_2$	395	Favre & Silbermann	0.933—0.956 bei 0° 0.867	Kopp Pierre
Ameisens. Aethyl .	$C_2H_6O_3$	391	»	0.939—0.945 bei 0° 0.936—0.958	Kopp Pierre
Propionsäure . . .	$C_3H_6O_2$	346	Berthelot	1.016 bei 0°	Kopp
Valerians. Methyl .	$C_6H_{12}O_2$	856	Favre & Silbermann	0.901 bei 0°	Kopp, Pierre & Puchot
Butters. Aethyl . . .	$C_6H_{12}O_2$	823	»	0.902 bei 0° 0.904 bei 0°	Pierre Kopp
Aceton	C_3H_6O	424	Berthelot	0.814 bei 0°	Kopp
Propylaldehyd . . .	C_3H_6O	420	»	0.828 bei 0° 0.832 bei 0°	Michaelson Pierre & Puchot
Aether	$C_4H_{10}O$	668	Favre & Silbermann	0.736 bei 0°	Kopp, Pierre
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	617	Berthelot	0.824—0.826 bei 0°	Lieben & Rossi, Saytzeff
Isopropylalkohol .	C_3H_8O	Umwandl. in Pro- pylalkohol + 16.5	»	0.791 bei 15° 0.792 bei 16 $\frac{1}{2}$ ° 0.812 bei 16° 0.812 bei 10°	Linnemann Siersch Chapman & Smith Pierre & Puchot
Propylalkohol	C_3H_8O	—	Favre & Silbermann	0.877—0.884 bei 0° 0.883 bei 0° 0.886 bei 0°	Kopp Kopp Pierre & Puchot
Essigs. Amyl	$C_7H_{14}O_2$	103.6	»		
Valerians. Aethyl .	$C_7H_{14}O_2$	101.9			

Alle einzelnen Gruppen gleich oder ähnlich konstituierter Verbindungen zeigen, von einer unbedeutenden Abweichung zwischen Terpeninöl und Terebin abgesehen, bei geringerem spezifischen Gewicht eine grössere Verbrennungswärme. Zusammengesetzte Aether und Säuren erweisen sich als direkt vergleichbar, ebenso Aceton und Propylaldehyd nach bekannter mehrfacher Aehnlichkeit, während die beiden letzteren mit dem Polymeren aber abweichend konstituirten valeriansauren Methyl der vorhergehenden Gruppe nach den gegebenen Beobachtungen der Regel nicht folgen. Unter den 24 Beispielen finden sich zwei Gruppen von drei und eine von vier Verbindungen, welche nach ihrem Volumgewicht eine 6 fach und die letztere eine 24 fach verschiedene Reihenfolge zulassen, und von all' diesen Möglichkeiten ist jedesmal diejenige thatsächlich beobachtet, welche den Wärmemengen entspricht. Auch wachsen die Unterschiede in der Verbrennungswärme mit dem Unterschied in der Dichtigkeit, und so bietet sich in diesem Verhalten der organischen Verbindungen ein neues Beweismaterial für die aus den Volumverhältnissen der verschiedensten Klassen unorganischer Körper von mir gefolgerte Behauptung, dass die durch die chemische Verwandtschaft herbeigeführten Umsetzungen nach dem Grundsatz des kleinsten Raumes die wirksamen Massen unter stetiger Vergrösserung der mittleren Dichtigkeit mehr und mehr zusammendrängen.

Bei dieser Gelegenheit sei noch hervorgehoben, dass der bekannten Berechnung des Volums flüssiger organischer Verbindungen bei ihrem Siedepunkt nach Kopp ¹⁾ für die Volume von Chlor, Brom und Jod die Zahlen 22.8—27.8 und 37.5 zu Grunde gelegt sind, während man die Volume für die drei Elemente im freien Zustand ziemlich gleich gefunden hat. Nach Kopp's eigenen Angaben finden sich zwischen Rechnung und Beobachtung bedeutende Abweichungen bis zu mehr als 5 pCt. und die Annahme, dass demselben Element allgemein in den Verbindungen ein konstantes Volum zukomme, wird vielfach bestritten ²⁾, aber es ist doch für alle Fälle charakteristisch, dass das von einer Verbindung aufgenommene Chlor unter den drei Halogenen den kleinsten und Jod den grössten Raum einnimmt, oder nach anderer Auffassung, dass Chlor die stärkste und Jod die geringste Contraction hervorruft. Die grosse Reihe jener organischen Haloidverbindungen bestätigt demnach die Behauptung, dass durch den Verwandtschaftsgrad der in eine Verbindung eintretenden Elemente die Stärke der erfolgenden Contraction oder die Grösse des resultirenden Volums bestimmt wird.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 96, 153.

²⁾ Unter anderen Lossen, Ann. Chem. Pharm. 214, 81.