

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 Terpen-
tinöl und Terebin abgesehen, bei geringerem spezifischen Gewicht eine
grössere Verbrennungswärme. Zusammengesetzte Aether und Säuren
erweisen sich als direkt vergleichbar, ebenso Aceton und Propylal-
dehyd nach bekannter mehrfacher Aehnlichkeit, während die beiden
letzteren mit dem Polymeren aber abweichend konstituirten valerian-
sauren Methyl der vorhergehenden Gruppe nach den gegebenen Beob-
achtungen 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 Wärme-
mengen entspricht. Auch wachsen die Unterschiede in der Ver-
brennungswärme 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 be-
kannten 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, wäh-
rend man die Volume für die drei Elemente im freien Zustand ziem-
lich 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 all-
gemein 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 Haloid-
verbindungen bestätigt demnach die Behauptung, dass durch den Ver-
wandtschaftsgrad 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.