

Ueber Gesetzmässigkeiten und Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen.

Von

Dr. Ludimar Hermann,

Professor der Physiologie an der Universität zu Zürich.

Die bisherigen Versuche, Gesetzmässigkeiten der Verbrennungswärmen aufzustellen, sind grösstentheils deshalb misslungen, weil sie auf die Atomgruppierung keine Rücksicht nahmen; nur in vereinzelt Fällen (für die Ameisensäure von A. Oppenheim¹⁾, für das Aethylen von G. T. Foster²⁾) sind Betrachtungen auf die Constitution gegründet worden, die aber auch für diese Fälle nicht erschöpfend waren. Bei dem heutigen Stande der theoretischen Chemie wird es Niemand zweifelhaft sein, dass z. B. die verschiedene Verbrennungswärme isomerer Verbindungen nur unter Berücksichtigung der Molecularconstitution erklärt werden kann.

Das Folgende enthält einen möglichst kurzen Abriss der Resultate, zu welchen ich, von der heutigen Constitutionslehre ausgehend, gelangt bin; Veranlassung zu diesen Bemühungen bot mir das anerkannte Bedürfniss der Physiologie, Verbrennungswärmen berechnen zu können.³⁾

¹⁾ Comptes rendus 1864, 14 Nov.

²⁾ Watts, Dict. of Chemistry⁶, Bd. III. 1865. Art. „Heat“ S. 106.

³⁾ Vgl. z. B. Fick, medicinische Physik, 2. Aufl., p. 174 ff.

1. Die folgenden Betrachtungen fassen auf der jetzt bei der Mehrzahl der Chemiker geltenden Hypothese über die Constitution der Materie. Nach dieser nennt man Molecüle die kleinsten Theilchen eines homogenen Körpers, welche noch die chemische Zusammensetzung des Ganzen haben, Atome dagegen die chemisch verschiedenen Elementartheilchen, in welche sich das Molecül weiter zerlegen lässt; ferner wird angenommen, dass in jedem Molecül die Atome in bestimmter Verkettung an einander haften, so dass zwei Molecüle, welche aus genau denselben Atomen bestehen, dennoch durch verschiedenartige Verkettung der letzteren verschieden sein können (isomere Verbindungen).

Die Festigkeit, mit welcher im Molecül die Atome an einander haften, kann, ganz unabhängig von der Vorstellung, die man sich von der Natur dieser Haftung machen will, ausgedrückt werden durch die Arbeits- oder Wärmemenge, welche nöthig wäre, um die Haftung der Atome vollständig aufzuheben, oder — was dasselbe ist — durch die Wärmemenge, welche frei werden würde, wenn die Atome aus völlig freiem Zustande zu der gegebenen Verkettung sich vereinigten; wir nennen diese Wärmemenge die Verbindungs- oder kürzer die Haftwärme der gegebenen Atomverkettung, specieller die „Atomhaftwärme“ oder „intramoleculäre Haftwärme.“ — Auch die Molecüle haften mit bestimmter Festigkeit aneinander, welche unter anderm mit den Aggregatzuständen wechselt; auch diese Festigkeit findet, unabhängig von weiteren theoretischen Anschauungen, ihren Ausdruck in der zur vollständigen Trennung der Molecüle von ein-

ander erforderlichen Wärmemenge (welche bei Gasen negativ ist), welche ebenfalls als Haftwärme, specieller als „Molecülhaftwärme“ oder „intermoleculäre Haftwärme“ bezeichnet werden kann.

2. Führt man diese Bezeichnungen ein, so ist nach einem bekannten Princip die Wärmemenge V , welche bei irgend einem chemischen Process frei wird, gleich der Summe aller Haftwärmern der nach dem Process vorhandenen chemischen Producte (Σw_p), vermindert um die Summe der Haftwärmern der vor dem Process vorhandenen chemischen Ingredientien (Σw_j), also

$$V = \Sigma w_p - \Sigma w_j;$$

ist diese Differenz negativ, so wird bei dem Process Wärme absorhirt.

Bezeichnet man die intramoleculären oder Atom-Haftwärmern durch w_{ap} , w_{aj} , die intermoleculären oder Molecülhaftwärmern (welche bei Gasen negativ sind) durch w_{mp} , w_{mj} , so ist

$$\begin{aligned} V &= (\Sigma w_{ap} + \Sigma w_{mp}) - (\Sigma w_{aj} + \Sigma w_{mj}), \text{ oder} \\ &= (\Sigma w_{ap} - \Sigma w_{aj}) + (\Sigma w_{mp} - \Sigma w_{mj}). \end{aligned}$$

Das erste Glied dieses Ausdrucks $\Sigma w_{ap} - \Sigma w_{aj} = W$ bezeichnet die durch die Atomumlagerung innerhalb der Molecüle frei werdende Wärme oder die intramoleculäre Verbrennungswärme. Das zweite Glied bezeichnet die Wärmemenge, welche durch Veränderungen in der gegenseitigen Anziehung der Molecüle auftritt.

3. Nur für die intramoleculären Verbrennungswärmern (W) sind einfache Gesetzmässigkeiten zu erwarten. Man muss daher, um Gesetzmässigkeiten aufzustellen, jene zunächst aus den direct experimentell gefundenen Verbrennungswärmern V ableiten. Dies geschieht folgendermassen.

a. Wenn sowohl Ingredientien als Producte gasförmig sind und gleiches Volum einnehmen, ferner die Temperatur am Anfang und am Ende des Processes dieselbe ist (was bei calorimetrischen Bestimmungen annähernd der Fall ist), so ist das Glied $\Sigma w_{mP} - \Sigma w_{mJ} = 0$, also $W = V$. Denn da äquivalente Gasgewichte (welche also gleich viel Molecüle enthalten) bei gleicher Temperatur gleichen Raum einnehmen, so ist die abstossende Kraft der Gas-Molecüle unabhängig von der Beschaffenheit derselben und nur abhängig von der Temperatur; gleiche Gasvolumina von gleicher Temperatur haben also gleiche intermoleculäre Abstossung, also $\Sigma w_{mP} = \Sigma w_{mJ}$.

b. Wenn wiederum Ingredientien und Producte gasförmig sind, das Volum aber, d. h. (bei gleicher Temperatur) die Anzahl der Molecüle, sich ändert, so ist Σw_{mP} und Σw_{mJ} verschieden. Für den Fall, dass die specifische Wärme der Producte und Ingredientien dieselbe wäre, ist die Grösse $\Sigma w_{mJ} - \Sigma w_{mP}$, wie sich auf einfache Weise ableiten lässt, bei 760 Mm. Druck und t° , wenn das Gasvolum (für 0°) der Ingredientien $= x$, das der Producte $= x_1$ Ccm. ist, gleich $(x_1 - x) 0,02449 (1 + 0,003665 t)$ Caloris.¹⁾ Das Gasvolum lässt sich aber leicht aus der Verbrennungsgleichung (s.p.46) ableiten, in welcher jedes Molecül, wenn man darunter

¹⁾ Um diess abzuleiten, müssen wir, wie bemerkt, die Annahme machen (welche erst für so hohe Temperaturen, dass die Dämpfe den Zustand vollkommener Gase annehmen, annähernd gilt), dass die specifische Wärme eines Gases gleich sei der Summe der specifischen Wärmen seiner Elemente, dass demnach die specifische Wärme der Mischung, welche die gasförmigen Verbrennungsproducte bilden, gleich sei der specifischen Wärme der Ingredientienmischung (da beide

soviel Grm. versteht, als die Aequivalentzahl Einheiten hat, bei 0° den Raum von 22320 Ccm. einnimmt (der Raum von 1 Mol. oder 2 Grm. H_2). Ist daher a die Anzahl der Molecüle auf der Ingredientienseite der Verbrennungsgleichung, a_1 dieselbe auf der Productenseite,

Mischungen dieselben Elemente, nur anders vertheilt, enthalten). Der Fehler dieser Annahme ist, wie man sehen wird, von höchst geringfügigem Einfluss.

Wenn nun das Gasvolum der Ingredientien x (Ccm.) durch den Verbrennungsprocess auf das Volum x_1 (bei gleichbleibender Temperatur t) vergrößert wird, so wird es eine Temperatur t_1 geben, auf welche man das Volum x der Ingredientien erhitzen müsste, damit sie ebenfalls das Volum x_1 einnehmen. Die Temperatur t_1 ergibt sich aus der Gleichung

$$x_1 = x (1 + 0,003665 [t_1 - t]),$$

wonach

$$t_1 = t + \frac{x_1 - x}{0,003665 x}.$$

Die zu dieser Erhitzung erforderliche Wärmemenge ist, wenn p das Gewicht der Ingredientien in Grm., s die specifische Wärme ihrer Mischung:

$$p s (t_1 - t) \text{ Caloris.}$$

Mit einem Aufwande von $p s (t_1 - t)$ Caloris kann man also das Volum der Ingredientien auf dieselbe Grösse bringen, welche die Producte des chemischen Processes ohne Temperaturerhöhung einnehmen. Diese beiden, gleiches Volum einnehmenden Gasmischungen von verschiedener Temperatur unterscheiden sich aber (s. oben sub a) in ihrer intermoleculären Abstossung gerade so, wie ein und dasselbe Gas, wenn es einmal bei t° vorhanden ist, ein anderes Mal aber, ohne sich ausdehnen zu können, auf t_1° erhitzt ist. Im letztern Falle ist aber die ganze dem Gase übertragene Wärmemenge — nämlich $p \sigma (t_1 - t)$ Caloris, worin p das Gewicht in Grm., σ die specifische Wärme bei gleichbleibendem Volum — zur Vermehrung der intermoleculären Abstossungen verwandt worden, und die Vermehrung kann demnach durch die Grösse $p \sigma (t_1 - t)$ Cal. ausgedrückt werden. Die intermoleculäre Abstossung der auf t_1 Grad erwärmten Ingredientien ist also um $p \sigma (t_1 - t)$ Cal. grösser als die der Producte bei t° ; zur Erwärmung der ersteren wurden aber verbraucht $p s (t_1 - t)$ Cal., also übertrifft

so ist die mit dem Process verbundene Volumänderung $x_1 - x = (a_1 - a) 22320$, und für 1 Grm. einer Substanz berechnet, deren Mol.-Gewicht = m ist:

$$x_1 - x = \frac{a_1 - a}{m} 22320. \text{ Also ist } \Sigma W_{mJ} - \Sigma W_{mP} = \frac{a_1 - a}{m} \cdot 0,02449 \cdot 22320 (1 + 0,003665 t). \text{ Setzt man } t = 15^\circ (\text{s. unten}), \text{ so ist } \Sigma W_{mJ} - \Sigma W_{mP} = \frac{a_1 - a}{m} \cdot 576,6. \text{ Obwohl}$$

die intermoleculäre Abstossung der Ingredientien bei t° , die der Producte bei t° um

$$p \sigma (t_1 - t) - p s (t_1 - t) = p (\sigma - s) (t_1 - t) \text{ Caloris,}$$

oder die der Producte übertrifft die der Ingredientien um

$$p (s - \sigma) (t_1 - t) \text{ Caloris,}$$

oder, mit Einsetzung des obigen Werthes für t_1 , um

$$\frac{p (s - \sigma) (x_1 - x)}{0,003665 x} \text{ Caloris.}$$

Dieser Ausdruck ist, wenn $x_1 > x$, d. h. wenn der Process mit Volumzunahme verbunden ist, positiv (da $s' > \sigma$).

Bei Volumveränderungen ist also, sobald man bezüglich der specifischen Wärme die oben ausgesprochene Annahme macht,

$$\Sigma W_{mP} - \Sigma W_{mJ} = - \frac{p (s - \sigma) (x_1 - x)}{0,003665 x}$$

also
$$W = V + \frac{p (s - \sigma) (x_1 - x)}{0,003665 x},$$

worin x das Gasvolum der Ingredientien, x_1 das der Producte, s die specifische Wärme der Gasmischung bei constantem Druck, σ dieselbe bei constantem Volumen. Den Ausdruck $\frac{p (s - \sigma) (x_1 - x)}{0,003665 x}$ kann man

noch bedeutend vereinfachen, wenn man für $\frac{p}{x}$, das heisst Gewicht der Ingredientien durch ihr Volum dividirt, deren specifisches Gewicht π einsetzt; dasselbe ist (Luft = 1) = $\frac{770 p}{x}$, also

$$\frac{p}{x} = \frac{\pi}{770}; \text{ der Ausdruck wird also}$$

$$\frac{\pi (s - \sigma) (x_1 - x)}{770 \cdot 0,003665},$$

dieser Ausdruck nur für die Fälle gilt, wo die spezifische Wärme der Producte und Ingredientien gleich ist, werden wir ihn doch für alle Fälle beibehalten, da der hierdurch gemachte Fehler gegenüber den andern unvermeidlichen verschwindet.

worin π das spezifische Gewicht der Ingredientien-gase (Luft = 1). Nun ist aber $\pi (s - \sigma)$ eine Constante, nämlich = 0,0691 *); also haben wir

$$W = V + \frac{0,0691 (x_1 - x)}{770 \cdot 0,003665} = V + 0,02449 (x_1 - x).$$

Die Grösse $0,02449 (x_1 - x)$ erhält man fast übereinstimmend noch auf einem andern, viel einfacheren Wege als die Arbeit, welche bei der einfachen Ausdehnung eines Gasvolums von x Ccm. auf das Volum x_1 (unter gewöhnlichem Luftdruck) geleistet wird. Dies ergibt sich aus folgender bekannten Betrachtung: Denkt man sich die Gasmenge von x Ccm. in ein Rohr von $1 \square$ Cm. Querschnitt eingeschlossen, in welchem es also eine Länge von x Cm. einnimmt, und lässt das Gas bei seiner Ausdehnung auf x_1 Ccm. einen gewichtslosen Kolben vor sich her schieben, so beträgt der Weg des Kolbens offenbar $x_1 - x$ Cm. Auf dem Kolben ($1 \square$ Cm. Fläche) lastet nun ein Luftdruck von 1033,4 Grm. Die Arbeit des Fortschiebens beträgt also $(x_1 - x) 1033,4$ Centigrammmeter, oder $(x_1 - x) 10,334$ Grammmeter. Diese Arbeit ist aber in Wärmeeinheiten ausgedrückt (1 Grammmeter = $\frac{1}{425,5}$ Cal.) = $(x_1 - x) \frac{10,334}{425,5}$

= $(x_1 - x) 0,02429$, was vom obigen Werthe nur unbedeutend abweicht. Die Gesamtarbeit also, welche durch die Ausdehnung eines Gasvolums unter dem Einfluss chemischer Veränderungen geleistet wird, ist dieselbe, als wenn die Ausdehnung durch Erwärmung erfolgt wäre;

*) Die Ausdehnung eines Gasgewichts p bei der Erwärmung um 1° ist = einer Arbeit von $p (s - \sigma)$ Cal.; das Volum v dieses Gewichts ist = $\frac{p}{\pi}$,

worin π das spezifische Gewicht des Gases (Luft = 1); die Ausdehnung eines Gasvolums v bei der Erwärmung um 1° repräsentirt also die Arbeit $v\pi(s - \sigma)$. Da nun gleiche Volumina aller Gase bei der Erwärmung um einen Grad sich um gleich viel ausdehnen, so muss die Grösse $\pi (s - \sigma)$ für alle Gase gleich sein. Aus der Luft (wo $\pi = 1$, $s = 0,2377$, $\sigma = 0,1686$) berechnet sich $\pi (s - \sigma) = 0,0691$.

Tabelle I.

Ableitung der intramoleculären Verbrennungswärmen (W) aus den von Favre und Silbermann (Ann. de chimie et physique, 3^e série, XXXIV. 357—450, XXXVI. 5—47, XXXVII. 405—508) gefundenen totalen (V).

Gruppe.	Substanz.	Formel.	m	V	L_J	$\frac{a_1 - a}{m} \cdot 576,6$	L_P	W	Bemerkungen.
Alkohole $C_nH_{2n+2}O$	Holzgeist	CH_4O	32	5307,1	322,9	+ 9,0	634,5	5005	$a_1 - a = \frac{n}{2}$. — L_J aus der lat. Wärme des Alkohol- dampfs berechnet.
	Weingeist	C_2H_6O	46	7183,6	224,6	+ 12,5	700,3	6720	
	Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	88	8958,6	117,4	+ 16,4	732,2	8360	
	Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	242	10629,2	42,7	+ 19,1	754,4	9937	
Säuren $C_nH_{2n}O_2$	Ameisensäure	CH_2O_2	46	1900?*)	210,0	+ 6,3	233,4	1883?	$a_1 - a = \frac{n}{2}$. — L_J aus Wasserdampf berechnet.
	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	3505	161,0	+ 9,6	358,0	3318	
	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	5647	109,7	+ 13,1	488,1	5282	
	Baldriansäure	$C_6H_{10}O_2$	102	6439	94,7	+ 14,1	526,4	6021	
	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256	9316,5	38,5	+ 18,0	671,2	8702	
Aether $C_nH_{2n+2}O$	Aethyläther	$C_4H_{10}O$	74	9027,6	91,6	+ 15,6	725,6	8409	$a_1 - a = \frac{n}{2}$. — L_J aus Aetherdampf berechnet.
	Amyläther	$C_{10}H_{22}O$	158	10188	42,9	+ 18,2	747,6	9502	
Aether $C_nH_{2n}O_2$	Ameisensäure-Methyläther	$C_2H_4O_2$	60	4197,4	155,2	+ 9,6	358,0	4004	$a_1 - a = \frac{n}{2}$. — L_J aus Essigätherdampf berechnet.
	Essigsäure-Methyläther .	$C_3H_6O_2$	74	5344	112,3	+ 11,7	435,4	5033	
	Ameisensäure-Aethyläther	$C_3H_6O_2$	74	5279	112,3	+ 11,7	435,4	4968	
	Essigsäure-Aethyläther .	$C_4H_8O_2$	88	6293	105,8	+ 13,1	488,1	5924	
	Buttersäure-Methyläther .	$C_6H_{10}O_2$	102	6799	91,3	+ 14,1	526,4	6378	
	Baldriansäure-Methyläther	$C_6H_{10}O_2$	116	7376	80,3	+ 14,9	555,5	6916	
	Baldriansäure-Aethyläther	$C_7H_{14}O_2$	130	7884,9	71,6	+ 15,5	578,2	7344	
	Essigsäure-Amyläther .	$C_7H_{14}O_2$	130	7971,2	71,6	+ 15,5	578,2	7480	
	Baldriansäure-Amyläther	$C_{10}H_{20}O_2$	172	8543,6	54,1	+ 16,8	624,4	7990	
	Palmitinsäure-Cetyläther	$C_{32}H_{64}O_2$	480	10342,2	19,4	+ 19,2	715,9	9665	
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}	Grubengas	CH_4	16	13063	—	0	1342,3	11721	$a_1 - a = \frac{n-1}{2}$.
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}	Aethylen	C_2H_4	28	11857,8	—	0	767,1	11091	$a_1 - a = \frac{n}{2} - 1$. — L_J aus Terpenthinöl berechnet.
	Amylen	C_5H_{10}	70	11419	133,5	+ 12,4	767,1	10798	
	Decylen	$C_{10}H_{20}$	140	11303	66,8	+ 16,5	767,1	10619	
	Undecylen	$C_{11}H_{22}$	154	11262	60,7	+ 16,9	767,1	10573	
	Cetylen	$C_{16}H_{32}$	224	11055	41,7	+ 18,0	767,1	10348	
	Metamylen	$C_{20}H_{40}$	280	10928	33,4	+ 18,5	767,1	10213	
Acetone $C_nH_{2n}O$	Aceton	C_3H_6O	58	7803	116,8	+ 9,9	555,5	6874	$a_1 - a = \frac{n-1}{2}$. — L_J aus Aether berechnet.
Arom. Substanzen	Phenylsäure	C_6H_6O	94	7842,3	110,0	+ 6,1	342,7	7616	$a_1 - a = 1$.
Vermischte Substanzen	Kohlenoxyd	CO	28	2403	—	— 10,3	—	2393	$a_1 - a = -\frac{1}{2}$.
	Wasserstoffgas	H_2	2	34462	—	— 144,1	5369,4	28949	$a_1 - a = -\frac{1}{2}$.
	Kohlearten	C_x	12x	7295 bis 8080	?	$-\frac{48}{x}$	—	?	$a_1 - a = -1$.
	Cyngas (Dulong)	C_2N_2	52	5195	—	0	—	5195	$a_1 - a = 0$.
	Wasserstoffgas in Chlor .	H_2	2	23783,3	—	0	—	23783	$a_1 - a = 0$.

*) Diese Zahl ist nur eine Schätzung von Favre und Silbermann, da ihr einziger Versuch fast misslungen ist (vgl. Ann. de chimie et physique, 3^e série, XXXIV. 438).

c. Sind einzelne der Ingredientien oder Producte nicht gasförmig, sondern flüssig oder fest, so ist, wie eine einfache Ueberlegung ergibt, $\Sigma w_{mJ} - \Sigma w_{mP} = \frac{a_1 - a}{m} \cdot 576,6 + L_J - L_P$, worin L_J die Wärmemenge, welche die Verwandlung der nicht gasförmigen Ingredientien in Dampf von gleicher Temperatur erfordern würde, L_P die Wärmemenge, welche bei der Condensation der nicht gasförmigen Producte aus Dampf von gleicher Temperatur frei werden würde.

d. Ist also V die bei der Verbrennung von 1 Grm. irgend einer Substanz erhaltene Wärmemenge, so ist die intramoleculäre Verbrennungswärme (W):

$$W = V + \frac{a_1 - a}{m} \cdot 576,6 + L_J - L_P.$$

Mittels dieser Gleichung sind die intramoleculären Verbrennungswärmen aus den von Favre und Silbermann gefundenen in **Tabelle 1¹⁾** abgeleitet. Als Temperatur ist stets 15° angenommen (die mittlere in den Versuchen von F. und S.). — Die Grösse L_J ist, wo sie nicht experimentell bekannt ist, aus der ungefähren Regel abgeleitet, dass die latenten Wärmen der Dämpfe ihren Dichtigkeiten umgekehrt proportional

dies gilt aber nur unter der Voraussetzung (s. oben), dass die spezifische Wärme der Gasmischung sich durch die chemische Veränderung nicht ändert.

Endlich ist noch der obige Ausdruck, wenn die Volume x und x_1 für 0° gelten, für t° zu multipliciren mit $(1 + 0,003665 t)$, so dass wir also für Volumveränderungen haben:

$$\Sigma w_{mJ} - \Sigma w_{mP} = 0,02449 (1 + 0,003665 t) (x_1 - x),$$

worin x das Volum der Ingredientien, x_1 das der Producte, bei 0° gemessen.

¹⁾ Siehe Beilage A.

sind; als Grundlage der Berechnung für eine Substanz diente stets die latente Wärme einer möglichst nahe stehenden Substanz, wodurch der Fehler möglichst verkleinert wird; — die Schmelzwärmen fester Substanzen, welche bei dem hohen Atomgewicht derselben vermuthlich sehr klein sind, mussten ganz vernachlässigt werden. Bei L_p handelt es sich hier nur um Wasser, dessen Condensationswärme für 1 Grm. (bei 15°) zu 595,5 Cal. angenommen ist.

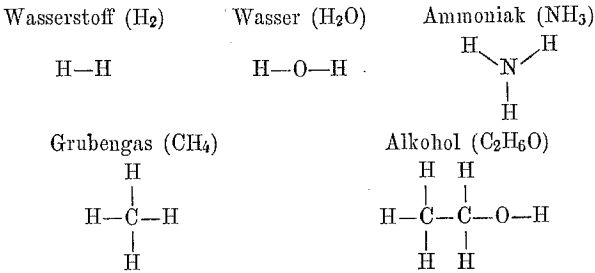
4. An den so ermittelten empirischen Werthen der intramoleculären Verbrennungswärmen W kann man nun die auf theoretische Annahmen gegründeten Berechnungen prüfen. Diese Annahmen betreffen natürlich die Grössen der intramoleculären Haftwärmern, aus denen sich dann W sofort ergibt nach der Gleichung $W = \Sigma W_{ap} - \Sigma W_{aj}$.

Die einfachste, znnächst zu prüfende Annahme betreffs der intramoleculären Haftwärme einer Verbindung ist folgende: Wir betrachten diese Haftwärme als eine Summe von Haftwärmern der einzelnen sich sättigenden Valenzenpaare, und nehmen zunächst an, dass jedem bestimmten Valenzenpaar, so oft es vorkommt, stets dieselbe Haftwärme zukommt. So ist z. B. im Alkoholmolecül 5 mal eine C-Valenz mit einer H-Valenz verbunden, mit andern Worten 5 C-H-Valenzenpaare vorhanden, deren Haftwärmern wir vorläufig in jedem Falle als gleich annehmen und mit ch bezeichnen; ferner ist im Alkoholmolecül 1 C-C-Valenzenpaar, 1 C-O- und 1 H-O-Paar vorhanden, deren Haftwärmern wir mit cc , co , ho bezeichnen. Die Haftwärme des Alkoholmolecüls bezeichnen wir demnach mit $5ch + cc + co + ho$ und

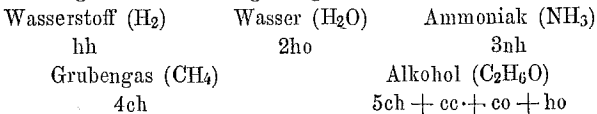
zwar gilt diese Bezeichnung für so viel Grm. Alkohol als die Moleculargewichtszahl Einheiten hat; es ist also $5ch + cc + co + ho$ die intramoleculäre Haftwärme von 46 Grm. Alkohol; ebenso ist die intramoleculäre Haftwärme von 1 Molecül oder 16 Grm. Grubengas (CH_4) = $4ch$, die von 18 Grm. Wasser (H_2O) = $2ho$, von 2 Grm. Wasserstoffgas (H_2) = hh , u. s. w.¹⁾

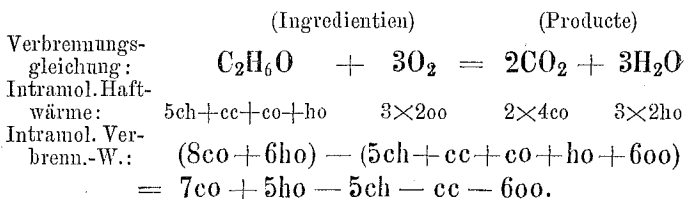
Aus dieser Annahme ergibt sich die intramoleculäre Verbrennungswärme eines Körpers von bekannter Constitution, z. B. des Alkohols, folgendermassen:

1) Für solche, welche mit der neueren chemischen Constitutionellehre weniger vertraut sind, sei bemerkt, dass nach dieser Lehre jedes Atom mit einer bestimmten Anzahl von Affinitätseinheiten oder Valenzen begabt ist, und dass in den Molecülen einer Verbindung die Atome mittels der Haftung von je zwei Valenzen zusammenhängen. Man nimmt an, dass jedes H-Atom mit 1, jedes O-Atom mit 2, jedes N-Atom mit 3, jedes C-Atom mit 4 Valenzen begabt ist, u. s. w. Chemische Verbindungen lassen sich hiernach in folgender Weise schematisiren:



Hiernach ergeben sich als zugehörige Haftwärmen:



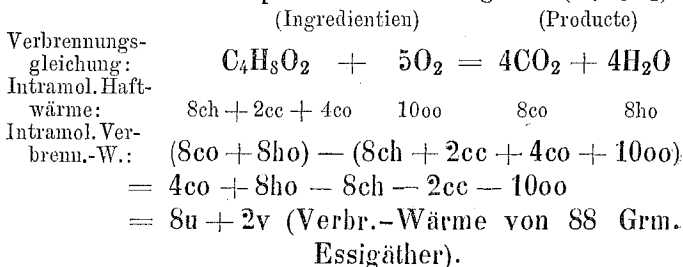


Setzt man hierin $co + ho - ch - oo = u$

$$2co - cc - oo = v$$

so wird die intramoleculäre Verbrennungswärme für
46 Grm. Alkohol = $5u + v$.

Als zweites Beispiel diene der Essigäther ($C_4H_8O_2$):



Die Grösse u ist offenbar die Verbrennungswärme eines ch -Valenzenpaars, die Grösse v die eines cc -Valenzenpaars. In den gesättigten Verbindungen von C, H, O kommen ausser diesen Valenzenpaaren nur noch co und ho vor, welche nach der obigen Annahme keine Verbrennungswärme haben können. Man kann also nach dieser Annahme die Verbrennungswärme eines Molecüls, ohne erst die Verbrennungsgleichung und die Haftwärmen von Producten und Ingredientien aufzustellen, einfach ableiten, wenn man für jedes ch -Valenzenpaar des verbrennenden Körpers die Grösse u , für jedes cc -Valenzenpaar die Grösse v hinsetzt und diese

addirt. — So ergeben sich als (intramoleculäre) Verbrennungswärmen der

Alkohole $C_nH_{2n+2}O$: $-CH_2O$: $3u$, C_2H_6O : $5u+v$,
 C_3H_8O : $7u+2v$, $C_nH_{2n+2}O$: $(2n+1)u+(n-1)v$.

Säuren $C_nH_{2n}O_2$: $-CH_2O_2$: u , $C_2H_4O_2$: $3u+v$,
 $C_3H_6O_2$: $5u+2v$, $C_nH_{2n}O_2$: $(2n-1)u+(n-1)v$.

Aether $C_nH_{2n+2}O$: $(2n+2)u+(n-2)v$.

Säureäther $C_nH_{2n}O_2$: $2nu+(n-2)v$.

Aceton C_3H_6O : $6u+2v$.

Oxalsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$: $(2n-4)u+(n-1)v$.

U. s. w.

Man sieht, dass in jeder homologen Reihe die Verbrennungswärme für jedes zukommende C-Atom um $2u+v$ zunimmt (was sich auch daraus ergibt, dass durch Eintritt von CH_2 2 ch- und 1 cc-Valenzenpaar hinzukommen). In Oxydationsreihen (z. B. Aethylwasserstoff, Alkohol, Aldehyd, Essigsäure, Glycolsäure, Glyoxalsäure, Oxalsäure) nimmt die Verbrennungswärme mit jedem Glied um u ab ($6u+v$ bis v). — Man sieht ferner, dass isomere Verbindungen ungleiche Verbrennungswärmen haben können (Propionsäure $5u+2v$, Essigsäure-Methyläther $6u+v$).

5. Berechnet man aus dieser Annahme die Verbrennungswärmen, indem man für $2u+v$ den Werth 147000, für u den Werth 55000 (also $v=37000$) einführt¹⁾, so ergibt sich die folgende Tabelle, in welcher die berechneten und gefundenen intramoleculären Verbrennungswärmen zusammengestellt sind.

¹⁾ 147000 ist die mittlere Differenz der Verbrennungswärmen pro 1 Molecül Substanz in homologen Reihen. — 55000 ist die halbe Differenz der Verbrennungswärme von 1 Molecül oder 46 Grm. Alkohol ($5u+v$) und 1 Molecül oder 60 Grm. Essigsäure ($3u+v$). (Die Werthe sind aus Tabelle 1 entnommen).

Tabelle 2.

Gruppe.	Substanz.	Formel.	Molecular-Gew.	Theoret. intra- mol. Verbr.-W. pro Molecül.	Theoret. intra- mol. Verbr.-W. pro Grm.	Gefundene in- tramol. V.-W. pro Grm. (Tab. I)	Differenz zwischen ber. u. gef. Verbr.-W.	
							absol.	in % d. gef.
1. Alkohole	Holzgeist	CH ₄ O	32	3u	5156	5005	+ 151	3,0
	Weingeist	C ₂ H ₆ O	46	5u+v	6783	6720	+ 63	0,9
	Amylalkohol	C ₆ H ₁₂ O	88	11u+4v	8557	8360	+ 197	2,3
	Cetylalkohol	C ₁₆ H ₃₄ O	242	33u+15v	9793	9937	- 144	1,4
2. Fette Säuren	Ameisensäure	CH ₂ O ₂	46	u	1196	1883?	- 687?	36,52*
	Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	60	3u+v	3367	3318	+ 49	1,5
	Buttersäure	C ₄ H ₈ O ₂	88	7u+3v	5636	5282	+ 354	6,7
	Baldriansäure	C ₆ H ₁₀ O ₂	102	9u+4v	6304	6021	+ 283	4,7
	Palmitinsäure	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	31u+15v	8828	8702	+ 126	1,4
3. Aether. a. den Alkoholen isomere	Aethyläther	C ₄ H ₁₀ O	74	10u+2v	8432	8409	+ 23	0,3
	Amyläther	C ₁₀ H ₂₂ O	158	22u+8v	5532	9502	+ 30	0,3
b. den Säuren isomere	Ameis.-Methyläther	C ₂ H ₄ O ₂	60	4u	3667	4004	- 337	8,4
	Essigs.-Methyläth.	C ₃ H ₆ O ₂	74	6u+v	4959	5033	- 74	1,4
	Ameis.-Aethyläther	C ₃ H ₆ O ₂	74	6u+v	4959	4968	- 9	0,2
	Essigs.-Aethyläther	C ₄ H ₈ O ₂	88	8u+2v	5841	5924	- 83	1,4
	Butters.-Methyläth.	C ₆ H ₁₀ O ₂	102	10u+3v	6480	6378	+ 102	1,6
	Baldr.-Methyläther	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	12u+4v	6966	6916	+ 50	0,7
	Baldr.-Aethyläther	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	14u+5v	7346	7344	+ 2	0,0
	Essigs.-Amyläther	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	14u+5v	7346	7480	- 134	1,8
	Baldr.-Amyläther	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	20u+8v	8116	7990	+ 126	1,6
	Palmit.-Cetyläther	C ₃₂ H ₆₄ O ₂	480	64u+30v	9644	9665	- 21	0,2
4. Gesättigte- Kohlenwasser- stoffe	Grubengas	CH ₄	16	4u	13750	11721	+2029	17,3
5. Aceton	Aceton	C ₃ H ₆ O	58	6u+2v	6966	6874	+ 92	1,3

* S. die Anmerkung zu Tabelle 1 (Beilage A).

6. Die Tabelle zeigt, dass für die meisten Substanzen die gefundenen und berechneten Werthe sehr nahe übereinstimmen, wenn man bedenkt, dass die gefundenen Werthe selbst so ungenau sind, dass die Einzelversuche derselben, noch mehr diejenigen verschiedener Beobachter ungemein differiren, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

1 Grm.	Favre u. Silbermann.	Dulong.	Andrews.	Differenz zwischen	
				Maxim. u. Minim.	
				absol.	pCt. d. Max.
Wasserstoff	34350 bis 34540	34601	33808	793	2,3
Kohlenoxyd	2388,8 „ 2416,6	2490	2413	101	4,1
Holzgeist	5229,7 „ 5380,3	—	—	151	2,8
Weingeist	7112,2 „ 7247,3	6962	6850	397	5,5
Amylalkohol	8889 „ 9022	—	—	133	1,5
Aether	8981,6 „ 9052,2	9431	—	449	4,8
Baldriansäure	6377 „ 6510	—	—	133	2,0
Grubengas	13030 „ 13081	13350	13108	320	2,4

Abweichungen bis zu 5 Proc. könnten also durch Ungenauigkeiten der empirischen Daten erklärt werden. Die Abweichungen in Tab. 2 betragen nun in den meisten Fällen weniger als 2, ja als 1 Proc.

Einige Substanzen, wie Grubengas, Ameisensäure, Ameisensäure-Methyläther, also gerade solche von einfacher Constitution, weichen jedoch so bedeutend ab, dass die sub 4 aufgestellte einfachste Annahme nicht streng richtig sein kann.

7. Es folgt hieraus, dass die Haftwärme eines Valenzenpaars nicht bloss von der Natur der beiden Valenzen abhängt, also nicht in allen Fällen gleich gross ist. Hiefür sprechen auch gewisse chemische Thatsachen, so die grössere Anziehung eines O-haltigen Atomcomplexes zu O, im Vergleich zu demselben

Atomcomplexe, wenn O durch H_2 vertreten ist. Die Haftwärme beispielsweise eines C-H-Valenzenpaars wird also durch die übrigen Bestandtheile der Atomgruppe beeinflusst. Diesem höchst complicirten Sachverhalt kann man sich nun schrittweise annähern, und stets das Resultat jeder Annäherung an der Berechnung der Verbrennungswärme prüfen.

Die erste Annäherung lässt die eben angedeuteten Einflüsse zunächst nur im Bereiche eines Atoms wirken, d. h. für die Haftwärme eines C-H-Valenzenpaares seien nur von Einfluss die anderen Verbindungen des betreffenden C-Atoms, nicht die übrige Zusammensetzung des Molecüls. Hiernach kann die Haftwärme ch folgende verschiedenen Werthe in den fetten C-H-O-Verbindungen haben¹⁾: $c_{h_3}h$ (im Grubengas), $c_{h_2}oh$, $c_{ho_2}h$, $c_{o_3}h$, $c_{ch_2}h$, $c_{c_2}hh$, $c_{co}hh$, $c_{c_2o}h$. Aehnliche Verschiedenheiten erlangt der Werth co , nur ist hier die Complicirtheit noch grösser, weil streng genommen auch vom O-Atom die zweite Valenz in Betracht kommt, von der wir aber zunächst absehen; auch beschränken wir uns vor der Hand auf die Variationen der Werthe ch und co . Die Haftwärme des Alkohols ist also jetzt: $3c_{ch_2}h + 2c_{c_2}hh + cc + c_{ch_3}o + ho$, und seine Verbrennungswärme = $8c_{o_3}o - c_{ch_2}o + 5ho - 3c_{ch_2}h - 2c_{c_2}hh - cc - 600$. Setzen wir nun

$$u = c_{o_3}o + ho - c_{c_2}hh - oo,$$

und $v = 2c_{o_3}o - cc - oo,$

d. h., wie man leicht sieht, u die Verbrennungswärme

¹⁾ Die kleinen Buchstaben deuten an, wie die 3 übrigen Affinitäten des betreffenden C-Atoms gesättigt sind.

einer ch-Verbindung in den mittleren C-Atomen der fetten Gruppe, v die Verbrennungswärme einer cc-Verbindung, so ist die Verbrennungswärme des Alkohols statt wie bisher $5u + v$, jetzt:

$$5u + v + (c_{o_2o} - c_{ch_2o}) + 3(c_{c_2hh} - c_{ch_2h}).$$

Auf diese Weise erhält man jetzt folgende Werthe:
Alkohole $C_nH_{2n+2}O$:

$$(2n+1)u + (n-1)v + (c_{o_2o} - c_{ch_2o}) + 3(c_{c_2hh} - c_{ch_2h}).$$

Dagegen Holzgeist CH_4O abweichend:

$$3u + (c_{o_2o} - c_{h_3o}) + 3(c_{c_2hh} - c_{h_2oh}).$$

Säuren $C_nH_{2n}O_2$:

$$(2n-1)u + (n-1)v + 3(c_{o_3o} - c_{co_2o}) + 3(c_{c_2hh} - c_{ch_2h}).$$

Dagegen Ameisensäure CH_2O_2 abweichend:

$$u + 3(c_{o_3o} - c_{ho_2o}) + (c_{c_2hh} - c_{o_2h}).$$

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} :

$$(2n+2)u + (n-1)v + 6(c_{c_2hh} - c_{ch_2h}).$$

Dagegen Grubengas CH_4 abweichend:

$$4u + 4(c_{c_2hh} - c_{h_3h}).$$

Hieraus ergibt sich, dass a) für jede Reihe ein constanter Summand hinzukommt, dessen Einfluss auf die Verbrennungswärme von 1 Gm. Substanz also um so unmerklicher wird, je höher das Moleculargewicht; dass b) das erste Glied jeder Reihe eine Ausnahme bildet, also von den übrigen in besonderer Weise abweicht. Dies stimmt mit der oben gemachten Erfahrung.

8. Die Grösse der hinzugekommenen Summanden ist vor der Hand unbekannt, und nur aus genauen Versuchen abzuleiten. Indessen lässt sich für annähernde Berechnungen von Verbrennungswärmen zu practischen Zwecken noch ein Schritt weiter thun. Macht man nämlich die Annahme, dass die Grösse ch

nur durch die Anzahl der H-Atome beeinflusst wird, die an dem betreffenden C-Atom haften, und dass die Haftwärme ch mit der Anzahl dieser H-Atome stetig um die Grösse β zunimmt, dass ebenso die Haftwärme co mit der Anzahl der an dem betreffenden C-Atom haftenden O-Valenzen stetig um die Grösse α zunimmt, so kann man jetzt setzen: $c_{o_3}o - c_{ch_2}o = +3\alpha$; $c_{o_2}h - c_{ch_2}h = -\beta$; $c_{o_3}o - c_{ho_2}o = +\alpha$, u. s. w., und man erhält nunmehr für:

Alkohole $C_nH_{2n+2}O$: $(2n+1)u + (n-1)v + 3\alpha - 3\beta$
(auch für Holzgeist).

Säuren $C_nH_{2n}O_2$: $(2n-1)u + (n-1)v + 3\alpha - 3\beta$,
aber Ameisensäure CH_2O_2 : $u + 3\alpha + \beta$.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} : $(2n+2)u + (n-1)v - 3\beta$,
aber Grubengas CH_4 : $4u - 8\beta$.

Säureäther $C_nH_{2n}O_2$: $2nu + (n-2)v + 6\alpha - 6\beta$,
aber die Ameisensäureäther $2nu + (n-2)v + 6\alpha - 2\beta$.

Gerade die 3 oben am meisten abgewichenen Substanzen werden also jetzt am erheblichsten, und zwar, wie man sogleich findet, im richtigen Sinne verändert. — Man findet nämlich (aus Grubengas) $\beta = 4000$, und (aus Alkohol) $\alpha = 3500$; und es wird nun die Verbrennungswärme für Grubengas 11750 (Abweichung 0,2 Proc., früher 17,3 Proc.), für Ameisensäure 1511 (Abw. 19,8 Proc.?¹⁾), früher 36,5 Proc.?), für Ameisensäure-Methyläther 3884 (Abw. 3,0 Proc., früher 8,4 Proc.); für die übrigen Körper werden die Werthe nur sehr wenig und fast stets im richtigen Sinne verändert.

9. Für die annähernde Berechnung der Verbrennungswärmen pro 1 Mol. ergibt sich hiernach folgende

¹⁾ S. die Anmerkung zu Tabelle 1 (Beilage A).

Tabelle 3.

Berechnung der intramolekulären Verbrennungswärmen einiger Substanzen und Vergleichung mit den empirischen.

Gruppe.	Name der Substanz.	Formel.	Mol.-Gew.	Berechnete intramolekuläre Verbrennungswärme		Gefundene intramol. V.-W. (s. Tab. 1)	Differenz		Gruppe.	Name der Substanz.	Formel.	Mol.-Gew.	Berechnete intramolekuläre Verbrennungswärme		Gefundene intramol. V.-W. (s. Tab. 1)	Differenz		
				pro Molecül.	pro Grm.		abs.	in pCt. d. gef.					pro Molecül.	pro Grm.		abs.	in pCt. d. gef.	
1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.	Grubengas	CH ₄	16	4 u	- 8 β	11750	11721	+ 29	0,2	12. Oelsäuren.	Acrylsäure	C ₃ H ₄ O ₂	72	3 u + 3 v + cc + 3 α + β	4257			
	Aethylwasserstoff	C ₂ H ₆	30	6 u + v	- 6 β	11433					Oelsäure	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	33 u + 18 v + cc + "	8906			
	Propylwasserstoff	C ₃ H ₈	44	8 u + 2 v	- 6 β	11136					Erucasäure	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338	41 u + 22 v + cc + "	9170			
	Butylwasserstoff	C ₄ H ₁₀	58	10 u + 3 v	- 6 β	10983				13. Säureäther (1 atomig).	Ameisensäure-Methyläther	C ₂ H ₄ O ₂	60	4 u + 6 α - 2 β	3888	4004	- 121	3,0
	Amylwasserstoff	C ₅ H ₁₂	72	12 u + 4 v	- 6 β	10889					Essigsäure-Methyläther	C ₃ H ₆ O ₂	74	6 u + v + 3 (α - β)	4919	5033	- 114	2,3
	Cetylwasserstoff	C ₁₆ H ₃₄	226	34 u + 15 v	- 6 β	10624					Propionsäure-Methyläther	C ₃ H ₈ O ₂	88	8 u + 2 v + 6 "	5807			
2. Alkohole.	Holzgeist	CH ₄ O	32	3 u	+ 3 (α - β)	5109	5005	+ 104	2,1		Buttersäure-Methyläther	C ₄ H ₁₀ O ₂	102	10 u + 3 v + 6 "	6451	6378	+ 73	1,1
	Weingeist	C ₂ H ₅ O	46	5 u + v	+ 3 "	6750	6720	+ 30	0,4		Baldriansäure-Methyläther	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	12 u + 4 v + 6 "	6940	6916	+ 24	0,3
	Propylalkohol	C ₃ H ₇ O	60	7 u + 2 v	+ 3 "	7625					Ameisensäure-Aethyläther	C ₃ H ₈ O ₂	74	6 u + v + 6 α - 2 β	5135	4968	+ 167	3,4
	Pseudopropylalkohol	C ₃ H ₈ O	60	7 u + 2 v	+ 3 α - 5 β	7492				Essigsäure-Aethyläther	C ₄ H ₈ O ₂	88	8 u + 2 v + 6 (α - β)	5807	5924	- 117	1,9	
	Butylalkohol	C ₄ H ₁₀ O	74	9 u + 3 v	+ 3 (α - β)	8169				Buttersäure-Aethyläther	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	12 u + 4 v + 6 "	6940				
	Amylalkohol	C ₅ H ₁₂ O	88	11 u + 4 v	+ 3 "	8540	8360	+ 180	2,1	Baldriansäure-Aethyläther	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	14 u + 5 v + 6 "	7323	7344	- 21	0,3	
3. Mehratomige Alkohole.	Cetylalkohol	C ₁₆ H ₃₄ O	242	33 u + 15 v	+ 3 "	9787	9937	- 150	1,5	Ameisensäure-Amyläther	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	12 u + 4 v + 6 α - 2 β	7078				
	Glycol	C ₂ H ₆ O ₂	62	4 u + v	+ 6 α	4484				Essigsäure-Amyläther	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	14 u + 5 v + 6 (α - β)	7323	7480	- 157	2,1	
4. Aether.	Glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	92	5 u + 2 v	+ 9 α + β	4179				Baldriansäure-Amyläther	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	20 u + 8 v + 6 "	8099	7990	+ 109	1,3	
	Methyläther	C ₂ H ₆ O	46	6 u	+ 6 (α - β)	7109				Palmitinsäure-Cetyläther	C ₃₂ H ₆₄ O ₂	480	64 u + 30 v + 6 "	9640	9665	- 25	0,3	
	Aethyläther	C ₄ H ₁₀ O	74	10 u + 2 v	+ 6 "	8392	8409	- 17	0,2	14. Glyceride (Triglyceride).	a) Fette.							
	Methyl-Propyläther	C ₄ H ₁₀ O	74	10 u + 2 v	+ 6 "	8392					Acetin	C ₆ H ₁₂ O ₆	218	14 u + 5 v + 18 α - 8 β	4523			
Amyläther	C ₁₀ H ₂₀ O	158	22 u + 8 v	+ 8 "	9513	9502	+ 11	0,1	Palmitin		C ₃₂ H ₆₄ O ₆	806	98 u + 47 v + "	8883				
5. Aldehyde.	Aldehyd	C ₂ H ₄ O	44	4 u + v	+ 4 α - 2 β	5977					Stearin	C ₁₇ H ₃₄ O ₆	890	110 u + 53 v + "	9036			
	Acetone	C ₃ H ₆ O	58	6 u + 2 v	+ 4 α - 6 β	6793	6874	- 81	1,2	b) Oele.								
7. Fette Säuren.	Olein	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	884	104 u + 56 v	+ 3 cc + 18 α + 4 β	8958				Olein	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	884	104 u + 56 v + 3 cc + 18 α + 4 β	8958				
	Ameisensäure	CH ₂ O ₂	46	u	+ 3 α + β	1511	1883?*	- 372?	19,8?	Erucin	C ₃₅ H ₇₀ O ₆	1052	128 u + 68 v + 3 cc + "	9204				
	Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	60	3 u + v	+ 3 (α - β)	3342	3318	+ 24	0,7	15. Cyanabkömmlinge.	Cyngas	C ₂ N ₂	52	v + 6 s	5212	5195	+ 17	0,3
	Propionsäure	C ₃ H ₆ O ₂	74	5 u + 2 v	+ 3 "	4696					Blansäure	CNH	27	u + 3 s + β	6519			
	Buttersäure	C ₄ H ₈ O ₂	88	7 u + 3 v	+ 3 "	5619	5282	+ 337	6,4		Cyansäure	CNHO	43	3 s + 3 α	2965			
	Baldriansäure	C ₆ H ₁₀ O ₂	102	9 u + 4 v	+ 3 "	6289	6021	+ 268	4,4	16. Amine.	Aethylamin	C ₂ H ₇ N	45	5 u + v + s + 2 t - 3 β	7978			
Palmitinsäure	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	31 u + 15 v	+ 3 "	8522	8702	+ 120	1,3	Propylamin		C ₃ H ₉ N	59	7 u + 2 v + s + 2 t - 3 β	8576				
Stearinsäure	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	35 u + 17 v	+ 3 "	8988				Trimethylamin		C ₃ H ₉ N	59	9 u + 3 s - 9 β	9763				
8. Oxydirte Fettsäuren.	Glycolsäure	C ₂ H ₄ O ₃	76	2 u + v	+ 6 α	2211				17. Aminsäuren u. Amide.	Acetamid	C ₂ H ₅ NO	59	3 u + v + s + t + 3 (α - β)	4229			
	Fleisch-Milchsäure	C ₃ H ₆ O ₃	90	4 u + 2 v	+ 6 α	3500					Carbaminsäure	CH ₂ NO ₂	61	s + 2 t + 3 α	1139			
	Gew. Milchsäure	C ₃ H ₆ O ₃	90	4 u + 2 v	+ 6 α - 2 β	3413					Carbamid (Harnstoff)	CH ₄ N ₂ O	60	2 s + 4 t + 4 α	2200	2206 (total) (Frankl.)	- 6	0,3
	Leucinsäure	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	10 u + 5 v	+ 6 α	5727				Oxaminsäure	C ₂ H ₅ NO ₃	89	v + s + 2 t + 7 α	1354				
	Glyoxalsäure	C ₂ H ₂ O ₃	74	u + v	+ 7 α + β	1628				Oxamid	C ₂ H ₄ N ₂ O ₂	88	v + 2 s + 4 t + 8 α	2080				
	Glycerinsäure	C ₃ H ₆ O ₄	106	3 u + 2 v	+ 9 α + β	2590				18. Amidosäuren.	Glycocoll	C ₂ H ₅ NO ₂	75	2 u + v + s + 2 t + 3 α	2887			
9. Oxalsäuren.	Oxalsäure	C ₂ H ₂ O ₄	90		v + 6 α	644					Sarcosin	C ₃ H ₇ NO ₂	89	5 u + v + 2 s + t + 3 (α - β)	4478			
	Malonsäure	C ₃ H ₄ O ₄	104	2 u + 2 v	+ 6 α	1971					Alanin	C ₃ H ₇ NO ₂	89	4 u + 2 v + s + 2 t + 3 α	4084			
	Bernsteinsäure	C ₄ H ₆ O ₄	118	4 u + 3 v	+ 6 α	2983					Leucin	C ₆ H ₁₃ NO ₂	131	10 u + 5 v + s + 2 t + 3 α	6141			
10. Oxydirte Oxalsäuren.	Tartronsäure	C ₄ H ₄ O ₅	120		u + 2 v + 9 α + β	1371					Kreatin (nach Volhard)	C ₄ H ₉ N ₃ O ₂	131	4 u + 2 v + 5 s + 4 t + 3 α	4118			
	Aepfelsäure	C ₄ H ₆ O ₅	134		3 u + 3 v + 9 α + β	2325			19. Aromatische Substanzen.	Benzol	C ₆ H ₆	78	6 u + 9 v + 3 cc + 6 β	9423				
	Weinsäure	C ₄ H ₆ O ₆	150		2 u + 3 v + 12 α + 2 β	1807					Phenylsäure	C ₇ H ₆ O	94	5 u + 9 v + 3 cc + 3 α + 5 β	7303	7616	- 313	4,1
	Citronensäure	C ₆ H ₈ O ₇	192		4 u + 5 v + 16 α + 2 β	2443					Oxyphensäure	C ₆ H ₆ O ₂	110	4 u + 9 v + 3 cc + 6 α + 4 β	5300			
11. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.	Aethylen	C ₂ H ₄	28	4 u + 2 v	+ cc	11072	11091	- 19		0,2	Pyrogallussäure	C ₆ H ₆ O ₃	126	3 u + 9 v + 3 cc + 9 α + 3 β	4655			
	Amylen	C ₅ H ₁₀	70	10 u + 5 v	+ cc - 2 β	10614	10798	- 184		1,7	Benzoessäure	C ₇ H ₆ O ₂	122	5 u + 10 v + 3 cc + 3 α + 5 β	5930			
	Decylen	C ₁₀ H ₂₀	140	20 u + 10 v	+ cc "	10557	10619	- 62		0,6	Bittermandelöl	C ₇ H ₈ O	106	6 u + 10 v + 3 cc + 4 α + 6 β	7415			
	Undecylen	C ₁₁ H ₂₂	154	22 u + 11 v	+ cc "	10552	10573	- 21	0,2	Phthalsäure	C ₈ H ₆ O ₄	166	4 u + 11 v + 3 cc + 6 α + 4 β	4313				
	Cetylen	C ₁₆ H ₃₂	224	32 u + 16 v	+ cc "	10536	10348	+ 188	1,8	Hippursäure	C ₉ H ₈ NO ₃	179	7 u + 11 v + 3 cc + 2 s + t + 7 α + 5 β	5433	5383 (total) (Frankl.)	+ 50	0,9	
	Metamylen	C ₂₀ H ₄₀	280	40 u + 20 v	+ cc "	10529	10213	+ 316	3,1	Anilin	C ₆ H ₇ N	93	5 u + 9 v + 3 cc + s + 2 t + 5 β	7903				
Acetylen	C ₂ H ₂	26	2 u + 3 v	+ 2 cc + 2 β	10039													
Allylen	C ₃ H ₄	40	4 u + 4 v	+ 2 cc - 2 β	9300													

*) Vgl. die Anmerkung zu Tabelle 1 (Beilage A).

Regel: Für jede ch-Verbindung ist die Grösse u , für jede cc-Verbindung die Grösse v zu addiren, ferner a) für jedes C-Atom, das nur mit 1 oder mit 3 O-Valenzen verbunden ist, zu addiren 3α , b) für jedes C-Atom mit 2 O-Valenzen zu addiren 4α , c) für jedes mit 1 H-Verbindung zu addiren β , d) für jedes mit 3 H-Verbindungen zu subtrahiren 3β , e) für jedes mit 4 H-Verbindungen (nur im Grubengas vorkommend) zu subtrahiren 8β . — Solche Berechnungen sind in der Schlusstabelle (Beilage B) ausgeführt.

10. H-ärmere Verbindungen. Je nachdem man annimmt, dass in diesen ungesättigte C-Valenzen enthalten sind, oder dass die C-Atome sich an den betreffenden Stellen mit mehrfachen Valenzen binden, ergibt die Berechnung verschiedene Verbrennungswärmen, und es lassen sich aus den empirischen Verbrennungswärmen Rückschlüsse auf die Constitution ziehen.

a) Dem Aethylen homologe Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} . Nach der zweiten Ansicht (keine freien Valenzen) wäre ihre Verbrennungswärme: für C_2H_4 $4u + 2v$, für die übrigen $2nu + nv - 2\beta$; also für 1 Grm. (Mol.-Gewicht = $14n$) $\frac{2u+v}{14} - \frac{\beta}{7n}$ (für C_2H_4 fällt das letzte Glied fort). Die Verbrennungswärme pro 1 Grm. wäre also für alle annähernd dieselbe, sie würde mit zunehmendem C-Gehalt (abgesehen von C_2H_4) ein wenig zunehmen, weil $\frac{\beta}{7n}$ immer kleiner wird. — Nach der ersten Ansicht (2 freie Valenzen) ist dagegen, wie man durch Aufstellung der Haftwärmen für die Verbrennungsgleichung findet (s. oben sub 4), die Verbrennungswärme = $2nu$

+ nv - 2β + cc (für C₂H₄ fällt das Glied - 2β fort), also pro 1 Grm. = $\frac{2u+v}{14} - \frac{\beta}{7n} + \frac{cc}{14n}$. Die

Verbrennungswärme pro Grm. nimmt also hier mit zunehmendem C-Gehalt beständig ab. — Dies letztere ist nun in der That bei den von Favre und Silbermann verbrannten 6 Gliedern dieser Reihe der Fall.

Um cc zu finden, benutzen wir die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds (intramol. pro Grm. = 2393, siehe Tabelle 1). Dieselbe ist pro 1 Molecül CO = $2c_{o_2}o - oo + 4\alpha^1) = 28.2392 = 67004$; da nun $v = 2c_{o_2}o - cc - oo = 37000$, und $\alpha = 3500$, so ergibt sich $cc = 16000$.

Die Uebereinstimmung der nach der ersten Ansicht berechneten mit den gefundenen Werthen (s. d. Schlusstabelle sub 11) zeigt nun, dass entweder diese Körper 2 freie C-Valenzen haben, oder dass, wenn eine doppelte Bindung der C-Atome vorhanden ist, wofür gewisse Gründe sprechen, diese doch nur mit der Kraft geschieht, welche sonst die einfach sich bindenden C-Atome zusammenhält.

b) Aromatische Substanzen. Man kann hier dieselbe Betrachtung für das Benzol anstellen. Jedoch fehlt es hier an Material zur Beurtheilung, da man nur für Eine aromatische Substanz von bekannter Constitution, für die Phenylsäure C₆H₆O, durch F. u. S. die Verbrennungswärme kennt. Dieselbe wäre nach der Kekulé'schen Gruppierung $5u + 9v + 3\alpha + 5\beta$, also

¹⁾ $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$. Haftwärme der Ingredientien = $2c_{o_2}o + oo$, des Productes = $4c_{o_2}o$; Differenz = $4c_{o_2}o - 2c_{o_2}o - oo = 2c_{o_2}o + 4\alpha - oo$.

pro Grm. 6782; dagegen mit 6 freien C-Valenzen; $5u + 9v + 3cc + 3\alpha + 5\beta$, also pro Grm. 7303. Die gefundene Verbrennungswärme ist (Tabelle 1) 7616; die Abweichung des ersteren Resultats beträgt 11,0, die des zweiten nur 4,1 Proc. Auch hier also ist es wahrscheinlich, dass im Benzol entweder 6 freie Valenzen sind, oder dass — bei Kekulé'scher Gruppierung — die doppelten Bindungen nur mit einfacher Kraft stattfinden.

c) Kohle. Auch die Kohlearten (C_x) sind Körper von unbekannter Constitution; man wird einsehen, wie fehlerhaft es war, auf die Verbrennungswärme der Kohle Berechnungen für andere Körper zu gründen. — Hätte die Kohle nur vollgesättigte C-Verbindungen von der Kraft cc , so wäre die Verbrennungswärme von $C_x = 2xv$, also pro Grm. $= \frac{2xv}{12x} = \frac{1}{6}v = 6167$. — Die gefundene Verbrennungswärme ist aber für verschiedene Gattungen (Holzkohle, Graphit, Diamant) 7295 bis 8080, allerdings die totale (intramoleculäre nicht ableitbar); es ist also wahrscheinlich, dass auch in der Kohle freie oder locker gesättigte Valenzen vorkommen.¹⁾

¹⁾ Nimmt man an, dass jedes C-Atom 2 freie (oder locker gesättigte) Valenzen hat, denkt man sich z. B. im Benzol-Molecul einfach die H-Atome entfernt, so ergibt sich die Verbrennungswärme von C_x zu $x(2v + cc)$, und für 1 Grm. zu $\frac{2v + cc}{12} = 7500$, was den wirklichen Werthen ungemein nahe liegt. Man kann also vermuthen, dass in den Kohlearten die C-Atome geschlossene Kreise bilden, in denen je 2 Atome mit der Kraft cc zusammengehalten werden. (Näheres s. in den Berichten der deutschen chem. Ges. zu Berlin. 1868. S. 84.)

d) Regel für die annähernde Berechnung der Verbrennungswärmen H-ärmerer Substanzen ist also, für jedes an der Sättigung fehlende H-Atom zu dem nach 9. gefundenen Werthe noch $\frac{1}{2}v + \frac{1}{2}cc$ zu addiren.

11. N-haltige Verbindungen, in welchen der N in der Cyan- oder Ammoniakgruppe vorkommt. Ausser den bisher vorgekommenen verbrennbaren Valenzenpaaren cc und ch (s. sub 4) kommen hier noch hinzu: cn und nh. Setzt man voraus, dass der N bei den vollkommenen Verbrennungen stets als Gas auftritt (die Verbindungen mit der Gruppe NO_2 vor der Hand ausgeschlossen), so ist die Verbrennungswärme

$$\text{des cn-Paares: } \frac{2co + mn - 2cn - oo}{2} = s,$$

$$\text{„ nh- - : } \frac{2ho + nn - 2nh - oo}{2} = t.$$

Wir müssen hier von den sub 7 angedeuteten genaueren Annäherungen vorläufig absehen. Die Regel also ist, dass man für die hier in Rede stehenden Verbindungen zu den nach den bisherigen Regeln (9. und 10 d) aufgestellten Werthen noch für jede cn-Verbindung die Grösse s, für jede nh-Verbindung die Grösse t zu addiren hat.

Man findet s aus der Verbrennungswärme des Cyangases C_2N_2 ; dieselbe ist $= v + 6s = 52.5195$ (Tab. 1), also $s = \text{rot. } 39000$. -- t findet man aus der Verbrennungswärme des Harnstoffs CH_4N_2O (von Frankland¹⁾ zu 2206 pro Grm. gefunden); es ist $2s + 4t + 4\alpha = 60.2206$, also $t = \text{rot. } 10000$.

¹⁾ Philosoph. Magazine. 1866 Sept.

Als Beispiel der Berechnung wählen wir die Hippursäure, als sehr complicirte Substanz. Ihre Verbrennungswärme ergibt sich nach den gegebenen Regeln zu $7u + 11v + 3cc + 2s + t + 7\alpha + 5\beta = 972500$, also pro Grm. (Mol.-Gew. = 179) 5433. Frankland fand die beiden Werthe 5330 und 5437 (med. 5383), was überraschend nahe stimmt.

12. Wärmebildung bei unvollkommenen Verbrennungen, Spaltungen, Synthesen etc. Man kann entweder hier wiederum die Haftwärmen der Ingredientien von denen der Producte subtrahiren, oder bequemer dasselbe Resultat erlangen, wenn man die Verbrennungswärme der Producte von der der Ingredientien subtrahirt. Der letztere Weg ist schon von Berthelot¹⁾ u. A. eingeschlagen worden.

13. Grenzwerte der Verbrennungswärmen pro Grm. N-freier organischer Verbindungen. Lässt man in der allgemeinen Formel für die Verbrennungswärme einer homologen Reihe (pro Grm.) n so lange wachsen, bis seine constanten Summanden dagegen verschwinden, so erlangt man bei

allen ohne Ausnahme den Grenzwert $\frac{2u + v}{14}$; z. B.

Alkohole $C_nH_{2n+2}O$: $\frac{(2n+1)u + (n-1)v + 3(\alpha-\beta)}{14n+18}$; Grenz-

wert: $\frac{2nu + nv}{14n} = \frac{2u + v}{14}$. — Fette $C_nH_{2n-4}O_6$:

$\frac{(2n-4)u + (n-4)v + 18\alpha - 8\beta}{14n+92}$; Grenzwert: $\frac{2u + v}{14}$. —

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} : $\frac{2nu + nv + cc - 2\beta}{14n}$;

¹⁾ Ann. de chimie et phys. 4e série. VI. 290—464. — Revue des cours scientif. 1865. Nr. 27—35. — Journ. de l'anat. et de la physiol. 1865. p. 652—671. — Gaz. méd. de Paris. 1865. Nr. 31.

Grenzwert: $\frac{2u+v}{14}$. Während aber die Verbrennungswärmen aller aus C und H, oder aus C, H und O bestehenden Verbindungen (pro Grm.) mit zunehmendem n anfangs schnell, später langsamer zunehmen, ist bei den Kohlenwasserstoffen der Grubengas- und der Aethylenreihe das Umgekehrte der Fall. Hieraus ergibt sich, da $\frac{2u+v}{14} = 10500$, dass

- a) keine aus C, H und O zusammengesetzte Substanz und kein Kohlenwasserstoff, mit Ausnahme der sub b) genannten, pro Grm. eine grössere Verbrennungswärme haben kann als 10500;
- b) kein Kohlenwasserstoff der Grubengas- und der Aethylenreihe pro Grm. eine kleinere Verbrennungswärme haben kann als 10500;
- c) die Verbrennungswärme der verschiedenen Verbindungen von gleichem C-Gehalt um so ähnlicher (von O- und H-Gehalt und Constitution unabhängiger) werden, je höher der C-Gehalt. Aehnlich verhalten sich bekanntlich auch die andern Eigenschaften (Schmelzpunkt, Siedepunkt, etc.).

14. Absolute Grössen der Haftwärmen.

Ausser der Grösse cc (s. sub 10) haben wir bisher keines solchen Werthes bedurft; auch lassen sich solche nur ausnahmsweise und stets nur sehr ungenau ableiten, weil die Fehler der Versuche multiplicirt in den Werth eingehen. Auch sind, wie sich aus 7 ff. ergibt, die Haftwärmen nicht einfach durch die Namen der beiden Valenzen bedingt, sondern von andern Umständen abhängig. Dass ausserdem die Temperatur einen mächtigen Einfluss ausübt, lehren die Dissociations-Erscheinungen. So ist denn in dieser Beziehung

vor der Hand wenig zu erwarten. Jedoch lassen sich aus unseren Werthen u, v, s, t und ferner aus den Verbrennungswärmen des Wasserstoffs in Sauerstoff und in Chlor (Tab. 1) folgende 6 Gleichungen (wohl zu merken, mit abgerundeten Zahlen) ableiten, deren Bedeutung leicht verständlich ist:

$$2ho - hh - oo = +58000$$

$$2hcl - hh - clcl = +48000$$

$$2c_{o_3}o - cc - oo = +37000 \quad (c_{\Delta_o}o = \alpha = 3500)$$

$$2c_{h_2}h - cc - hh = -15000 \quad (c_{\Delta_h}h = \beta = 4000)$$

$$2cn - cc - nn = -41000$$

$$2nh - hh - nn = +38000$$

Man sieht leicht, dass durch Elimination sich die Unbekannten dieser Gleichungen nicht ermitteln lassen. ¹⁾

Zum Schluss folgt eine grössere Anzahl von berechneten Verbrennungswärmen und ihre Zusammenstellung mit den gefundenen. (S. Tabelle 3, Beilage B.)

Nachschrift. Diese Arbeit ist in ihren Resultaten bereits vor mehr als einem Jahre in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin vorläufig mitgetheilt

¹⁾ Auf folgendem Wege erlangt man noch ungefähre Kenntniss von oo, und somit auch co. Das Wasserstoffsperoxyd gibt bei seiner Zersetzung in H₂O und O₂ pro Grm. O₂ nach F. u. S. 1363 Cal. Eine solche Wärmebildung ist nur erklärbar, wenn man das Wasserstoffsperoxyd HO, und nicht H₂O₂ (mit gesättigten Affinitäten schreibt. 1 Grm. HO liefert $\frac{8}{17}$ Grm. O₂, also 641,4 W.-E., oder intramol. 641,4 + 307,4 = 949 W.-E. Die Spaltungswärme von 1 Mol. HO ist nun $\frac{1}{2}oo = 17.949$, woraus oo = 32000. — Ist dies richtig, so muss die Desozonisirung von 1 Grm. Ozon (O₃ Soret) intramol. 667, total 661 W.-E. liefern. — Da oo = 32000, cc = 16000, so ist c_{o₂}o = 42500 (und c_{o₂}o = 39000, c_oo = 35500, c_o = 32000).

worden (1868, Seite 18). Dass die vorliegende ausführlichere Mittheilung erst jetzt erscheint, ist nicht meine Schuld. Dieselbe ist im Februar 1868 von Herrn Prof. Poggen dorf zur Aufnahme in die Annalen der Physik angenommen worden, konnte aber als nicht experimentelle Arbeit bis jetzt noch immer nicht zum Abdruck gelangen.

Zürich, im Februar 1869.

L. Hermann.

Ueber die Beziehung der Elektrizität zum Gewitter.

Von

H. Wettstein.

Seit alten Zeiten hat das Gewitter die Aufmerksamkeit des Menschen in höherem Grade auf sich gezogen als die meisten andern Naturerscheinungen. Die Verheerungen der Felder durch den Hagel, die Bedrohung der Wohnungen und des Lebens durch den Blitz haben von Anfang an das Nachdenken des Menschen zur Erklärung herausfordern müssen. Aber selbst nachdem Franklin durch seine Entdeckung von der elektrischen Natur des Blitzes den Schleier einigermaßen gelüftet, bleiben bis auf den heutigen Tag eine Menge Fragen noch unbeantwortet, ja der Kausalzusammenhang zwischen den einzelnen Erscheinungen beim Gewitter ist noch gar nicht erkannt. Ich möchte es nun versuchen, im Folgenden auf die Hauptschwierigkeiten aufmerksam zu machen und eine Ueberwindung derselben anzudeuten.

Das Gewitter besteht im allgemeinen in einer raschen Kondensation des Wasserdam-