Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Neunundzwanzigste Abhandlung.

Hydrirung geschlossener Ringe;

(vierte Mittheilung)¹⁾

von

F. Stohmann und Langbein.

In der ersten, die Hydrirung des Benzolkernes betreffenden Untersuchung, deren Resultate im September 1890 veröffentlicht wurden, hatte sich ergeben, dass der durch auf einander folgende Anlagerungen von je 2 Atomen Wasserstoff an den Benzolkern bewirkte Energiezuwachs nicht ein gleichmässiger ist, sondern derartig erfolgt, dass die ersten zwei Wasserstoffatome den grössten, die beiden folgenden einen weit geringeren, die dritten einen gleich geringen Energiezuwachs wie die beiden vorhergehenden hervorgerufen, während das vierte Atompaar des Wasserstoffes, welches durch seine Anlagerung zugleich die Sprengung des Benzolkerns und die Umwandlung desselben in eine offene Kette bewirkt, wieder eine andere Vergrösserung des Energiezuwachses bedingt. Der Betrag der letzteren liegt zwischen dem Werthe der beiden vorher genannten.

Im Durchschnitte der Beobachtungen, welche bei den verschiedenen isomeren Formen der hydrirten Terephtalsäuren und zum Theile bei deren Methylestern angestellt, und später für die hydrirten Ortho-Phtalsäuren bestätigt wurden, haben sich folgende Zahlen für den Energiezuwachs der einzelnen Hydrirungsstufen ergeben.

Erste Stufe:

Uebergang der Phtalsäuren zu den Dihydrophtalsäuren:

68,7 Cal.

Zweite Stufe:

Uebergang der Dihydrophtalsäuren zu den Tetrahydrophtalsäuren:

45,3 Cal.

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 43, 1 u. 538; 45, 475.

448 Stohmann u. Langbein: Hydrirung geschloss. Ringe.

Dritte Stufe:

Uebergang der Tetrahydrophthalsäuren zu den Hexahydrophthalsäuren:

45,3 Cal.

Vierte Stufe:

Uebergang von den Hexahydrophthalsäuren zu den Korksäuren:

54,8 Cal.

Zur Würdigung dieser Zahlen ist hervorzuheben, dass sie Mittelwerthe von verschiedenen, an verschiedenem Materiale angestellten Beobachtungen sind. Da aber die einzelnen isomeren Verbindungen, aus deren Wärmewerthe die Beobachtungszahlen abgeleitet wurden, nicht völlig gleiche, sondern nur annähernd gleiche Wärmewerthe haben, so können jene Zahlen auf *absolute* Genauigkeit keinen Anspruch machen, sondern nur sehr angenäherte Werthe darstellen.

Auf Grund dieser Zahlen war für eine ganze Anzahl von Verbindungen, von denen nur der Wärmewerth des ersten Gliedes der Reihe und der Werth der letzten Hydrirungsstufe bekannt war, der Werth der einzelnen Glieder berechnet, und es zeigte sich dabei stets, dass der berechnete Werth des letzten Gliedes mit dem gefundenen in völliger Uebereinstimmung sich befand. So wurde der Werth des normalen Hexans aus dem des Benzols, der Werth des Heptans aus dem des Toluols, der Werth der Heptylsäure aus dem der Benzoëssäure, der Werth der Octylsäure aus dem der Toluylsäure u. s. w. berechnet und mit der Beobachtung in genügender Uebereinstimmung befunden.

Eine Controle der für die Zwischenstufen berechneten Werthe war nicht möglich, da die meisten derselben zur Zeit jener Publication überhaupt noch nicht bekannt, jedenfalls uns nicht zugänglich waren. Inzwischen sind die Zwischenglieder der Benzolreihe von von Baeyer dargestellt und uns gütigst überlassen worden. Dank diesem Entgegenkommen sind wir jetzt in der Lage, die Werthe für die sämmtlichen zwischen dem Benzol und dem Hexan liegenden Glieder feststellen und damit die Richtigkeit des Hydrirungsgesetzes prüfen zu können.

Wir lassen zunächst den experimentellen Theil der Untersuchung folgen.

Alle Verbrennungen wurden in der Berthelot'schen Bombe in Sauerstoff von 25 Atm. Druck ausgeführt. Die Füllung des Calorimeter-Gefässes ist hier, wie bei allen unseren bisher veröffentlichten Bestimmungen, so bemessen, dass der Werth des ganzen Apparates einer Wassermenge von 2500 Grm. gleich ist.

Die Verbrennung leichtflüchtiger Stoffe bietet immer eine gewisse Schwierigkeit. Will man solche in Glaskügelchen abwägen und die Kügelchen nach beendeter Füllung der Bombe zertrümmern, wie wir es früher bei der Verbrennung des Benzols gethan haben, so ist die Dampfwärme der betreffenden Substanz als Correctionswerth in Rechnung zu stellen. Da die Dampfwärme der hier in Betracht kommenden Körper nicht bekannt ist, und von uns auch, wegen Mangel an Material, nicht ermittelt werden konnte, so war von diesem Verfahren Abstand zu nehmen. Mittelst eines kleinen Kunstgriffes, den wir auch früher schon angewandt haben, ist es uns gelungen, jene Schwierigkeit zu überwinden.

Wir bringen die zu verbrennende Substanz in eine kleine aus Platin gefertigte Flasche von etwa 1 Ccm. Inhalt, legen auf den weiten Hals derselben ein gewogenes Collodiumblättchen oder ein Blättchen aus sonstigem Materiale und befestigen dieses durch einen über den senkrecht geformten Hals des Gefässes geschobenen, dicht an denselben schliessenden Ring von Platin. Die Collodiummembran gewährt einen so vollkommen dichten Verschluss, dass eine Wägung bis zum Decimilligramm mit aller Sicherheit ausführbar ist. Die Art der zum Verschlusse zu verwendenden Membran muss der zu untersuchenden Flüssigkeit angemessen sein. Hier hat sich Collodium vollständig bewährt.

Den Wärmewerth des trocknen Collodiums setzen wir mit dem von Berthelot und Petit¹⁾ ermittelten Werthe von 2782 cal. pro Gramm in Rechnung. Eine Controlirung dieser Zahl haben wir nicht vorgenommen, da, bei der geringen Menge der davon verwandten Substanz, eine selbst ziemlich erhebliche Unrichtigkeit des angenommenen Wärmewerthes derselben nur einen kaum nennenswerthen Fehler in unseren Bestimmungen bewirken kann.

¹⁾ Ann. Chim. [6] 18, 109.

450 Stohmann u. Langbein: Hydrirung geschloss. Ringe.

Dihydrobenzol, C_6H_8 . . . 80.

Präparat von von Baeyer, Siedep. 82° — 84° bei 718 Mm. Druck.

Angewandte Substanz:	1.	2.
Dihydrobenzol Grm.	0,5023 . . .	0,5729
Collodium „	0,0088 . . .	0,0097
Anfangstemperatur $^\circ C$.	14,5843 . . .	14,6542
Endtemperatur „	16,7293 . . .	17,0988
Temperaturdifferenz „	2,1450 . . .	2,4446
Temperaturdifferenz $\times 2500$. . . cal.	5362,5 . . .	6111,5
Correctionen:		
für Collodium 24,5 cal.		27,0
für Eisen zum Zünden . . . 14,6 „		14,6
für gebildete Salpetersäure . 7,0 „		5,8
Im Ganzen cal.	46,1 . . .	47,4
Verbrennungswärme d. angewandten Substanz „	5316,4 . . .	6064,1
Verbrennungswärme von 1 Grm. Dihydrobenzol „	10584,1 . . .	10584,9
Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Volum Cal.	846,73 . . .	846,79

Der Mittelwerth beider Beobachtungen ist daher:

Verbrennungswärme von 1 Grm. Dihydrobenzol. . . .	10584,5 cal.
„ „ 1 Grm.-Mol. bei const. Volum	846,8 Cal.
„ „ 1 „ „ „ „ Druck	848,0 „
Bildungswärme aus den Elementen ¹⁾	—8,0 „

Die Bildung des Dihydrobenzols aus den Elementen ist daher, ebenso wie die des Benzols, endotherm. Bei jenem beträgt sie für den flüssigen Zustand —8,5 Cal. In beiden Fällen kann sie nur unter Aufnahme fremder Energie erfolgen.

Tetrahydrobenzol, C_6H_{10} . . . 82.

Präparat von von Baeyer. Siedep. 80° — 81° bei 718 Mm. Druck.

Angewandte Substanz:	1.	2.
Tetrahydrobenzol Grm.	0,5415 . . .	0,4865
Collodium „	0,0063 . . .	0,0080
Anfangstemperatur $^\circ C$.	14,9190 . . .	14,9080
Endtemperatur „	17,2874 . . .	17,0383
Temperaturdifferenz „	2,3684 . . .	2,1303
Temperaturdifferenz $\times 2500$. . . cal.	5921,0 . . .	5325,8

¹⁾ C = 94 Cal., H_2 = 69 Cal.

Correctionen:

für Collodium	17,5 cal.		22,3
für Eisen zum Zünden	14,6 „		14,6
für gebildete Salpetersäure	8,0 „		6,2
Im Ganzen	cal.	40,1	43,1

Verbrennungswärme d. angewandten

Substanz	„	5880,9	5282,7
--------------------	---	------------------	--------

Verbrennungswärme von 1 Grm.

Tetrahydrobenzol	„	10860,4	10858,6
----------------------------	---	-------------------	---------

Molekulare Verbrennungswärme bei

constantem Volum	Cal.	890,6	890,4
----------------------------	------	-----------------	-------

Der Mittelwerth beider Beobachtungen ist daher:

Verbrennungswärme von 1 Grm. Tetrahydrobenzol	10859,5 cal.
---	--------------

„ „ 1 Grm.-Mol. bei const. Volum	890,5 Cal.
--	------------

„ „ 1 „ „ „ „ Druck	892,0 „
-------------------------------	---------

Bildungswärme aus den Elementen	+17,0 „
---	---------

Durch den Hinzutritt von 4 Atomen Wasserstoff zum Benzol wird die Bildung exotherm, sie erfolgt unter Energieverlust.

Hexahydrobenzol, C_6H_{12} 84.

Präparat von von Baeyer. Siedep. 77° — $77,5^{\circ}$ bei 718 Mm. Druck.

Von diesem Präparate standen uns nur etwa 0,4 Grm. zur Verfügung, sodass leider nur eine Verbrennung auszuführen war.

Angewandte Substanz:

Hexahydrobenzol	Grm.	0,3961
Collodium	„	0,0118
Anfangstemperatur	$^{\circ}C$.	14,9110
Endtemperatur	„	16,6898
Temperaturdifferenz	„	1,7788
Temperaturdifferenz $\times 2500$	cal.	4447,0

Correctionen:

für Collodium	32,8 cal.
-------------------------	-----------

für Eisen zum Zünden	14,6 „
--------------------------------	--------

für gebildete Salpetersäure	7,0 „
---------------------------------------	-------

Im Ganzen	54,4
---------------------	------

Verbrennungswärme der angewandten Substanz	4392,6 cal.
--	-------------

„ von 1 Grm. Hexahydrobenzol	11089,6 „
--	-----------

Molekulare Verbrennungswärme bei const. Volumen	931,5 Cal.
---	------------

„ „ „ „ Druck	933,2 „
-------------------------	---------

Bildungswärme aus den Elementen	+44,8 „
---	---------

Unter Hinzunahme der früher für Benzol und für Hexan ermittelten Werthe erhalten wir nach den im Vorstehenden gewonnenen Zahlen folgende Reihe:

C_6H_6	. . .	779,8	Cal.	] 68,2 Cal.
C_6H_8	. . .	848,0	"	
C_6H_{10}	. . .	892,0	"	
C_6H_{12}	. . .	933,2	"	
C_6H_{14}	. . .	991,2	"	] 58,0 "

Vom Benzol ausgehend war folgende Reihe berechnet worden:

C_6H_6	. . .	779,8	Cal.
C_6H_8	. . .	848,5	"
C_6H_{10}	. . .	893,8	"
C_6H_{12}	. . .	939,1	"
C_6H_{14}	. . .	993,9	"

Die Uebereinstimmung des Befundes und der Rechnung ist daher derartig, dass sie nach allen Erwartungen kaum grösser sein könnte, und damit ist die allgemeine Gültigkeit des Hydrirungsgesetzes erwiesen.

Die einzige etwas grössere Abweichung kommt beim Hexahydrobenzol vor. Sie beträgt gegen die berechnete Zahl – 5,9 Cal. Leider hat diese Zahl wegen Mangels an Material nicht controlirt werden können, und es muss daher unentschieden bleiben, ob diese Zahl genau richtig, oder ob sie mit einem Beobachtungsfehler behaftet ist, oder ob vielleicht das Material nicht den absoluten Grad chemischer Reinheit besessen hat, welcher für unsere Messungen unbedingt erforderlich ist.

Um den Einfluss der Beobachtungsfehler zu zeigen, mag erwähnt werden, dass in diesem Falle eine Gewichts-differenz von 0,001 Grm. das Endresultat im Betrage von 2,5 Cal. beeinflusst. Andererseits würde ein Wassergehalt von nur 0,5%, welcher sich in jedem Präparate trotz sorgfältiger Trocknung immer leicht finden kann, das Resultat der Verbrennung um 3 Cal. verringert haben.

Es mag hier besonders darauf hingewiesen werden, von welchem unheilvollem Einflusse geringe Mengen von fremden Beimengungen bei so feinen Messungen, wie sie unserer Methode eigen sind, sein können. Um uns hiervon frei zu machen, controliren wir bei allen von uns selbst dargestellten Präparaten die Reinheit derselben durch Bestimmung der Verbrennungswärme. Sind wir mit der Reindarstellung der Präparate soweit gekommen, dass Schmelz- und Siedepunkt sie als rein im gewöhnlichen Sinne betrachten lassen, so bestimmen wir den Wärmewerth. Darauf wird das Präparat umkrystallisirt oder von neuem rectificirt, wobei das Uebergehende in mehreren Antheilen aufgefangen wird. Nur dann,

wenn der Wärmewerth dieses von neuem gereinigten Präparates mit dem vorher ermittelten zusammenfällt, und namentlich wenn die bei der Destillation gewonnenen Fractionen gleichen Wärmewerth besitzen, betrachten wir die Reinheit der Substanz für erwiesen und die gefundene Zahl als richtig. Es ist das ein zwar mühsames, aber ein zu einem sicheren Ziele führendes Verfahren.

Sei die kleine, beim Hexahydrobenzol gefundene Abweichung bedingt durch irgend welche Ursache, so ist sie nicht gross genug, um auf das allgemeine Ergebniss irgend welchen Einfluss auszuüben. Das Resultat steht durchaus im Einklange mit unseren früheren Beobachtungen, und auf Grund der thermischen Verhältnisse müssen wir zu dem Schlusse kommen:

Im Benzolkerne können nicht drei gleichwerthige Doppelbindungen vorhanden sein. Die Bindungen sind am festesten im intacten Benzolkerne, am lockersten bei den Di- und Tetrahydroverbindungen und erreichen in den Hexahydroverbindungen wieder einen grossen Grad von Stabilität, der aber dem des ursprünglichen Kernes nicht gleichkommt.

Folgende Gleichungen, welche unter Zugrundelegung der gefundenen Werthe aufgestellt sind, geben hierfür einen Zahlenausdruck:

Zur Umwandlung des Benzols in Dihydrobenzol ist daher fast die Gesamtenergie, welche im Wasserstoffmoleküle aufgespeichert ist, erforderlich. Bei der zweiten Hydrirungsstufe enthält das Anfangssystem einen Ueberschuss an Energie, welcher 25,0 Cal. entspricht. Ebenso ist bei der dritten Hydrirungsstufe im Anfangssysteme ein Ueberschuss an Energie von 27,8 Cal. vorhanden, während in der vierten Hydrirungsstufe, bei welcher die Sprengung des Benzolkernes erfolgt, der Ueberschuss an Energie des Anfangssystemes nur 11,0 Cal. beträgt.

Die Ergebnisse der thermo-chemischen Forschung stehen daher im vollsten Einklange mit den von von Baeyer ausgesprochenen Anschauungen über die Constitution des Benzols und seiner Derivate.

Leipzig, im Juni 1893.