Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Zwanzigste Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth des Methylalkohols und fester Methyläther

von

F. Stohmann, Cl. Kleber und H. Langbein.

1. Methylalkohol $\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ oder CH_4O . 32.

Der Wärmewerth des Methylalkohols wurde in zwei verschiedenen Präparaten bestimmt. Zur Darstellung des ersten wurde reinster Methylalkohol des Handels zunächst durch Destillation, unter Beseitigung des zuerst übergehenden Antheiles, so weit wie thunlich, von vorhandenem Aceton befreit. In dem Destillat wurde, nach dem Verfahren von J. Regnault und Villejean¹⁾, Jod, im Betrage von 10% seines Gewichts, gelöst und darauf Natronlösung in kleinen Antheilen bis zur völligen Entfärbung zugefügt. Der Methylalkohol wurde durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade abdestillirt und auf gleiche Weise wie bei dem zweiten Präparate entwässert. Dieses wurde durch Zersetzung von schön krystallisirtem, völlig trocknen, von Trommsdorff bezogenen Oxalsäure-Dimethyläther mittelst concentrirter Natronlösung dargestellt. In beiden Fällen wurde der noch wässrige Methylalkohol wochenlang mit unmittelbar zuvor geglühtem kohlen-saurem Kalium in Berührung gelassen und nach dem Rectificiren mit kleinen Mengen von Natrium versetzt. Der Methylalkohol hält das Wasser ungemein hartnäckig zurück, wovon wir durch den Ausfall der ersten Verbrennungen belehrt wurden. Derselbe ist durch einmalige Behandlung mit Natrium und Rectification nicht völlig von Wasser zu befreien, sondern es müssen diese Operationen drei- bis viermal wiederholt werden;

¹⁾ Ann. Chim. [6] 4, 430.

auch ist jede Berührung mit feuchter Luft zu vermeiden, da der Methylalkohol mit grösster Begierde Feuchtigkeit aufnimmt. Um unsere Präparate vor jeder Absorption von Wasserdampf zu bewahren, wurde bei der Rectification die tubulirte Vorlage mittelst eines sorgfältig getrockneten Stopfens mit dem Kühler luftdicht verbunden, und die Communication mit der Aussenluft durch ein, in den Tubulus eingefügtes, mit schwefelsäuregetränktem Bimstein gefülltes Rohr hergestellt. Um jedes Umgiessen von einem Gefässe in das andere zu vermeiden, wurden, unmittelbar nach der letzten Rectification, die zur Aufnahme des Methylalkohols bestimmten, vorher gewogenen Glaskügelchen in die Vorlage gebracht, worauf diese luftleer gemacht wurde. Bei dem Zulassen von getrockneter Luft füllten sich die Glaskügelchen mit dem Alkohol und wurden sofort zugeschmolzen. Bei der Verbrennung des Methylalkohols wurde verfahren wie bei der des Benzols (Abh. XVII.¹⁾) Die in dünnwandige Glaskügelchen eingeschmolzene Flüssigkeit wurde in die Bombe gebracht, nach der Verdichtung des Sauerstoffs wurde das Kügelchen zertrümmert, und das Gemisch von dampfförmigem und flüssigem Methylalkohol auf gewöhnliche Weise verbrannt.

Die für den dampfförmigen Antheil in Rechnung zu stellende Wärmemenge ergibt sich aus Folgendem:

Gewicht eines Liters gesättigten Dampfes des Methylalkohols bei 0° und 760 Mm. Druck =

$$\frac{32 \times 0,0896}{2} = 1,434 \text{ Grm.}$$

oder bei 15° = 1,359 Grm.

Die Tension bei 15° beträgt 72,4 Mm., also sind im Liter bei 15°

$$\frac{72,4}{760} \cdot 1,359 = 0,1294 \text{ Grm.}$$

Das Volum unserer Bombe beträgt 294 Ccm., folglich nimmt diese

$$0,294 \times 0,1294 = 0,03804 \text{ Grm.}$$

Dampf auf.

Da die Dampfwärme des Methylalkohols im Mittel der

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 78.

Wärmewerth des Methylalkohols u. fester Methyläther. 343

Bestimmungen von Favre und Silbermann und Andrews¹⁾ 263,78 cal. pro Grm. beträgt, so entspricht obige Menge einer Wärme von

$$0,03804 \times 263,78 = 10,03 \text{ cal.}$$

Letztere Correction ist bei allen Bestimmungen von dem direct beobachteten Wärmewerthe in Abzug gebracht.

Zu den Bestimmungen 1 bis 3 diente der mit Jod gereinigte, zu den übrigen der aus Oxalsäure-Dimethyläther dargestellte Methylalkohol. Die Resultate sind so übereinstimmend, dass beide als identisch betrachtet werden können.

		1	2	3	4	5	6
Substanz	Grm.	1,7570	2,2696	2,0990	1,7106	1,5132	1,5172
<i>v</i>	pp.	0,54	1,36	1,20	1,35	1,40	0,70
<i>v'</i>	pp.	—0,54	—0,14	—0,22	+0,04	+0,23	—0,20
<i>τ</i>	pp.	261,8	66,7	94,6	90,1	93,1	227,7
<i>τ'</i>	pp.	535,5	427,0	426,4	364,2	334,5	466,4
$\sum_{1}^{n-1} g_r$	pp.	1894	1379	1401	1205	781	1183
<i>n</i>		5	5	5	5	4	4
$\frac{g_n + g_1}{2}$	pp.	400	249	263	229	214	348
$\sum \Delta t$	pp.	+1,7	—0,05	+0,3	—0,7	—1,2	+0,25
<i>g_n</i> (corr.)	Grad	19,7825	18,2606	18,2544	17,3932	16,9711	18,7982
<i>g₁</i>	Grad	16,0323	13,4031	13,7869	13,7220	13,7364	15,5631
(<i>g_n</i> — <i>g₁</i>) 2500	cal.	9375,5	12143,8	11168,8	9178,0	8086,8	8087,8
Corr. f. Dampf	cal.	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
„ f. Eisen	cal.	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1
„ f. Salpeters.	cal.	14,0	16,7	20,0	17,8	15,6	12,9

Wärmewerth des Methylalkohols:

	pro Grm.	pro Grm.-Mol.
	cal.	Cal.
1.	5317,2	170,1
2.	5334,8	170,7
3.	5302,4	169,8
4.	5343,8	171,0
5.	5321,2	170,3
6.	5309,6	169,9
Mittel	5321,5	170,3 für constantes Volum 170,6 für constanten Druck.
Bildungswärme		61,4.

¹⁾ Naumann, Thermochemie S. 244, 245.

Der Methylalkohol ist früher von Favre und Silbermann¹⁾ verbrannt. Dieselben fanden:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	5380,3 . . .	172,2
2.	5317,8 . . .	170,2
3.	5300,7 . . .	169,6
4.	5229,7 . . .	167,4
Mittel	5307,1 . . .	169,8 für constanten Druck.

Welchen Grad von chemischer Reinheit das von diesen Forschern, deren Resultate 1852 publicirt sind, benutzte Präparat gehabt hat, lässt sich nicht beurtheilen, da keinerlei Mittheilungen darüber vorliegen. Die nahe Uebereinstimmung des Mittelwerthes, der unter einander sehr weit abweichenden Zahlen, mit dem von uns gefundenen Werthe, ist als ein merkwürdiger Zufall zu bezeichnen.

2. Para-Oxybenzoësäure-Methyläther

Zu den Bestimmungen 1 bis 4 diente dasselbe Präparat, welches früher im Sauerstoffstrome verbrannt worden war (Abh. XV²⁾); zur Ausführung der übrigen Bestimmungen wurde das Präparat nochmals aus einer Mischung von heissem Xylol und Petroleumäther umkrystallisirt. Aus letzterem Lösungsmittel wurde der Para-Oxybenzoësäure-Methyläther in feinen, zwischen 116° und 117° schmelzenden Nadeln erhalten. Hinsichtlich der in den Lehrbüchern sich findenden irrthümlichen Angabe des Schmelzpunktes, ist die oben citirte Abhandlung zu vergleichen.

Wärmewerth des Para-Oxybenzoësäure-Methyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	5888,3 . . .	895,0
2.	5890,4 . . .	895,3
3.	5908,6 . . .	898,1
4.	5890,2 . . .	895,3
5.	5882,6 . . .	894,2
6.	5888,0 . . .	895,0
7.	5901,0 . . .	896,9
Mittel	5892,7 . . .	895,7 für constantes Volum 896,0 für constanten Druck.
Bildungswärme		132,0.

¹⁾ Ann. Chim. [3] 34, 434.

²⁾ Dies. Journ. [2] 36, 367.

Bei unseren früheren Bestimmungen hatten wir eine etwas niedrigere Zahl 889,2 Cal. für constanten Druck erhalten.

3. Methyl-Para-Oxybenzoësäure-Methyläther.

Anissäure-Methyläther.

Dargestellt durch Vermischen der methylalkoholischen Lösung von Anissäure mit conc. Schwefelsäure. Der durch Zusatz von Wasser abgeschiedene Aether wurde mit Wasser von anhängender Schwefelsäure befreit, destillirt und die beim Erkalten erstarrende Masse aus Methylalkohol umkrystallisirt. Schmelzp. der Krystalle 46°; Siedep. 254° bis 255°.

Wärmewerth des Anissäure-Methyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	6431,2 . . .	1067,6
2.	6429,5 . . .	1067,3
3.	6449,9 . . .	1070,7
4.	6441,5 . . .	1069,3
Mittel	6438,0 . . .	1068,7 für constantes Volum 1069,3 für constanten Druck.
	Bildungswärme	121,7.

4. Gallussäure-Methyläther

Von Trommsdorff für die Zwecke einer Industrie-Ausstellung dargestellt. Schön ausgebildete, glasglänzende Krystalle. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurden feine Nadeln erhalten, die zu einer papierähnlichen Masse eintrockneten. Schmelzpunkt des bei 110° getrockneten Aethers 197° bis 198°. Es wurde sowohl das ursprüngliche, wie auch das aus Wasser umkrystallisirte, neutral reagirende Präparat verbrannt. Beide gaben gleiche Werthe.

Wärmewerth des Gallussäure-Methyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	4356,4 . . .	801,6
2.	4373,2 . . .	804,7
3.	4366,0 . . .	803,3
4.	4353,7 . . .	801,1
5.	4361,8 . . .	802,6
6.	4354,1 . . .	801,2
Mittel	4360,8 . . .	802,4 für constantes Volum 801,3 für constanten Druck.
Bildungswärme		226,7.

5. Phenylacrylsäure-Methyläther.

Zimmtsäure-Methyläther.

Der schön krystallisirte Aether wurde uns von den Herren Schimmel und Comp., Leipzig, zur Verfügung gestellt. Derselbe ist von uns noch einmal im luftleeren Raume destillirt worden, wobei das Uebergehende zu schönen, farblosen Nadeln erstarrte. Schmelzp. 35° bis 36° .

Wärmewerth des Zimmtsäure-Methyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	7482,9 . . .	1212,2
2.	7474,5 . . .	1210,9
3.	7503,0 . . .	1215,5
4.	7494,1 . . .	1214,0
5.	7475,4 . . .	1211,0
Mittel	7486,0 . . .	1212,7 für constantes Volum 1213,6 für constanten Druck.
Bildungswärme		71,4.

6. β -Naphtoësäure-Methyläther.

Die Naphtoësäuren lassen sich, in Methylalkohol gelöst, leicht durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die entsprechenden Aether verwandeln. Wir haben bisher nur den festen Methyläther der β -Säure untersucht. Der aus der

sauren Flüssigkeit mit Wasser abgeschiedene Aether wurde mit einer Lösung von Natriumcarbonat gewaschen und unter vermindertem Drucke destillirt. Das Uebergegangene wurde in heissem Methylalkohol gelöst, aus welchem der Aether beim Erkalten sich in Blättchen ausschied. Schmelzp. 77°.

Wärmewerth des β -Naphtoësäure-Methyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	7528,0 . . .	1400,2
2.	7531,5 . . .	1400,9
3.	7544,6 . . .	1403,3
Mittel	7534,7 . . .	1401,5 für constantes Volum 1402,4 für constanten Druck.
	Bildungswärme	70,6.

7. Ortho-Phtalsäure-Dimethyläther.

Phtalsäureanhydrid wurde in Methylalkohol gelöst, mit Chlorwasserstoff gesättigt, der überschüssige Methylalkohol auf dem Wasserbade verdampft, der Aether mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und destillirt. Farblose, bei -15° nicht erstarrende Flüssigkeit, Siedep. 282°.

Zur Ausführung der Verbrennung wurde die erforderliche Menge der Substanz in das kleine Platinschälchen gebracht, und wie bei der Verbrennung von festen Substanzen verfahren. Bei dem hohen Siedepunkt des Aethers war eine Verflüchtigung wahrnehmbarer Mengen von Substanz nicht zu befürchten.

Wärmewerth des Ortho-Phtalsäure-Dimethyläthers (flüssig):

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	5766,9 . . .	1118,8
2.	5763,8 . . .	1118,2
3.	5774,9 . . .	1120,3
4.	5782,4 . . .	1121,8
5.	5772,6 . . .	1119,9
6.	5780,2 . . .	1121,4
Mittel	5773,5 . . .	1120,1 für constantes Volum 1120,4 für constanten Druck.
	Bildungswärme	164,6.

Um den flüssigen Ortho-Phtalsäure-Methyläther mit den übrigen festen Aethern vergleichen zu können, ist dessen Wärmewerth auf den festen Aggregatzustand zu reduciren. Wir benutzen dazu die Zahl, welche von uns für die Schmelzwärme des Bernsteinsäure-Dimethyläthers gefunden ist (s. u.) nämlich 0,0336 Cal. pro Grm. Auf das Molekül des Phtalsäure-Dimethyläthers bezogen, ergiebt dies $0,0336 \times 194 = 6,5$ Cal. und hiernach für den

festen Ortho-Phtalsäure-Dimethyläther:

Wärmewerth 1113,9 Cal. für constanten Druck

Bildungswärme 171,1.

8. Meta-Phtalsäure-Dimethyläther.

Dieser, sowie der Para-Phtalsäure-Dimethyläther, wurde aus dem entsprechenden Säurechlorid durch Einwirkung auf Methylalkohol dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Dünne Nadeln von $64,5^\circ$ Schmelzpunkt.

Wärmewerth des Meta-Phtalsäure-Dimethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	5728,0 . . .	1111,2
2.	5724,7 . . .	1110,6
3.	5733,6 . . .	1112,3
Mittel	5728,8 . . .	1111,4 für constantes Volum 1111,7 für constanten Druck.
		Bildungswärme 173,3.

9. Para-Phtalsäure-Dimethyläther.

Terephtalsäure-Dimethyläther.

Darstellung wie beim Meta-Phtalsäure-Dimethyläther. Grosse, breite, prismatische Krystalle. Schmelzpt. 140° .

Wärmewerth des Para-Phtalsäure-Dimethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	5735,0 . . .	1112,6
2.	5728,1 . . .	1111,3
Mittel	5731,5 . . .	1111,9 für constantes Volum 1112,2 für constanten Druck.
		Bildungswärme 172,8.

10. Oxalsäure-Dimethyläther.

Von Trommsdorff bezogenes Präparat, wurde aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Farblose, bei 52,5° schmelzende Prismen.

Wärmewerth des Oxalsäure-Dimethyläthers:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.	
	cal.		Cal.	
1.	3402,5	. . .	401,5	
2.	3409,6	. . .	402,3	
3.	3408,3	. . .	402,2	
4.	3419,4	. . .	403,5	
Mittel	3409,95	. . .	402,4	für constantes Volum
			402,1	für constanten Druck.
			Bildungswärme	180,9.

11. Bernsteinsäure-Dimethyläther.

Dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Bernsteinsäure in Methylalkohol. Der durch Waschen mit Natriumcarbonat von anhängender Säure befreite Aether wurde durch Destillation gereinigt. Das Destillat erstarrte zu grossen, farblosen, zwischen 18° und 18,5° schmelzenden und bei der gleichen Temperatur wieder fest werdenden Krystallen. Siedep. 195°.

Der niedere Schmelzpunkt des Aethers gewährte uns die Möglichkeit, denselben sowohl im festen, wie im flüssigen Zustande zu verbrennen. Wir brauchten zu diesem Behufe nur die Anfangstemperatur des Calorimeters etwas unter 18° zu halten, um den festen Aether zu verbrennen, sie dagegen etwas über 18° zu verlegen, um den Aether vor der Entzündung zu schmelzen. Die Differenz beider Beobachtungsreihen musste uns dann die Schmelzwärme des Aethers geben.

Wärmewerth des festen Bernsteinsäure-Dimethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	4816,9 . . .	703,3
2.	4818,5 . . .	703,5
3.	4815,5 . . .	703,1
Mittel	4817,0 . . .	703,3 für constantes Volum 703,6 für constanten Druck.
	Bildungswärme	205,4.

Wärmewerth des flüssigen Bernsteinsäure-Dimethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	4853,5 . . .	708,6
2.	4845,0 . . .	707,4
3.	4853,6 . . .	708,6
Mittel	4850,7 . . .	708,2 für constantes Volum 708,5 für constanten Druck.
	Bildungswärme	200,5.

Aus der Differenz dieser Zahlen ergibt sich die molekulare Schmelzwärme des Bernsteinsäure-Dimethyläthers zu 4,9 Cal. oder zu 33,6 cal. pro Gramm.

12. Fumarsäure-Dimethyläther.

Dargestellt aus Fumarsäure durch Erwärmen mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Nach der Abscheidung aus der sauren Flüssigkeit wurde der Aether aus Methylalkohol mehrfach umkrystallisirt. Schmelzp. 102,5°.

Wärmewerth des Fumarsäure-Dimethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	4619,7 . . .	665,2
2.	4609,1 . . .	663,7
3.	4616,2 . . .	664,7
4.	4618,5 . . .	665,1
Mittel	4615,9 . . .	664,7 f. const. Vol. u. const. Druck.
	Bildungswärme	175,3.

Ossipoff¹⁾ fand für denselben Aether 4602,6 cal. pro Grm. oder 661,25 Cal. pro Mol.

¹⁾ Compt. rend. 109, 311.

13. Trimesinsäure-Trimethyläther.

Dargestellt nach dem von Piutti¹⁾ für den Aethyläther angegebenen Verfahren, durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisensäure- und Essigsäure-Methyläther. Im Weiteren wurde genau nach den Angaben von Piutti verfahren. Der aus Methylalkohol krystallisirte Aether bildet feine, bei 143° schmelzende Nadeln.

Wärmewerth des Trimesinsäure-Trimethyläthers:

	pro Grm.	pro Grm.-Mol.
	cal.	Cal.
1.	5132,9 . . .	1293,2
2.	5123,8 . . .	1291,2
3.	5130,3 . . .	1292,8
Mittel	5129,0 . . .	1292,5 f. const. Vol. u. const. Druck.
	Bildungswärme	249,5.

14. Oxytricarballysäure-Trimethyläther.

Citronensäure-Trimethyläther.

Bei 100° getrocknete Citronensäure wurde in Methylalkohol gelöst, mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, der Alkohol verdampft, das rückständige Gemisch in Methylalkohol gelöst, mit Calciumcarbonat behandelt, um saure Aether zu entfernen, alles eingedampft und der neutrale Aether mit Benzol ausgezogen. Aus Methylalkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 79°.

Wärmewerth des Citronensäure-Trimethyläthers:

	pro Grm.	pro Grm.-Mol.
	cal.	Cal.
1.	4200,3 . . .	982,9
2.	4202,8 . . .	983,4
3.	4204,8 . . .	983,9
4.	4204,3 . . .	983,8
Mittel	4203,1 . . .	983,5 f. const. Vol. u. const. Druck.
	Bildungswärme	345,5.

¹⁾ Ber. 20, 537.

15. Oxytricarballysäure oder Citronensäure.

Reinste käufliche Citronensäure wurde in viel Aether gelöst, wobei nicht unwesentliche Mengen von citronensaurem Calcium zurückblieben. Der Aether wurde in einem getrockneten Luftstrome verdampft. Aus der Lösung schied sich die Citronensäure in krystallinischen Krusten, aschenfrei, aus. Die Krystallwasser enthaltende Säure giebt ihr Wasser theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum ab und verliert es vollständig bei 100°. Beim Trocknen bei 130° fand keine Gewichtsveränderung mehr statt. Hiernach ist eine bei Richter¹⁾ sich findende Angabe, nach welcher die Citronensäure ihr Krystallwasser erst gegen 150° verlieren soll, zu berichtigen.

Wärmewerth der Citronensäure:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	2472,0 . . .		474,6
2.	2481,5 . . .		476,4
3.	2477,2 . . .		475,6
4.	2480,3 . . .		476,2
Mittel	2477,7 . . .		475,7 für constantes Volum
			474,6 für constanten Druck.
			Bildungswärme 365,4.

Louguinine²⁾ berechnet den Wärmewerth der festen Citronensäure aus der Verbrennungswärme ihres flüssigen Triäthyläthers, unter Annahme einer endothermen Bildung im Betrage von 6 Cal., aber ohne den flüssigen Aggregatzustand zu berücksichtigen, zu 480,1 Cal.

16. Mellithsäure-Hexamethyläther.

Mellithsaures Silber wurde mit der berechneten Menge von Jodmethyl in Aceton³⁾ zusammengebracht. Die Reaction vollzieht sich dabei unter lebhafter Wärmeentwicklung. Die

¹⁾ Organische Chemie, 5. Aufl. S. 469.

²⁾ Ann. Chim. [6] 8, 139.

³⁾ Busse u. Kraut, Ann. Chem. 179, 272.

Wärmewerth des Methylalkohols u. fester Methyläther. 353

vom Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des Acetons verdampft, der Rückstand in Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung zur Entfernung von sauren Aethern mit Natriumcarbonat durchgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verblieb der Mellithsäure-Methyläther in feinen, farblosen, bei 184° schmelzenden Nadeln.

Wärmewerth des Mellithsäure-Hexamethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1. 4290,0 . . .	1827,5	
2. 4285,4 . . .	1825,6	
3. 4287,3 . . .	1826,4	
Mittel 4287,6 . . .	1826,5 für constantes Volum	
	1825,6 für constanten Druck.	
	Bildungswärme 487,4.	

Uebersicht der Verbrennungs- und Bildungswärmen.

		Mol.- Gewicht	Wärme- werth Cal.	Bildungs- wärme ¹⁾ Cal.
Para-Oxybenzoësäure-Methyläther .	C ₈ H ₈ O ₃	152	896,0	132,0
Anissäure-Methyläther	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	1069,3	121,7
Zimmtsäure-Methyläther	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	1213,6	71,4
Gallussäure-Methyläther	C ₈ H ₈ O ₅	184	801,3	226,7
β-Naphtoësäure-Methyläther	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	186	1402,4	70,6
O-Phtalsäure-Dimethyläther, flüssig .	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	1120,4	164,6
Derselbe, fest	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	1113,9	171,1
M-Phtalsäure-Dimethyläther	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	1117,7	173,3
P-Phtalsäure-Dimethyläther	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	1112,2	172,8
Oxalsäure-Dimethyläther	C ₄ H ₆ O ₄	118	402,1	180,9
Bernsteinsäure-Dimethyläther, fest .	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	703,6	205,4
Derselbe, flüssig	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	708,5	200,5
Fumarsäure-Dimethyläther	C ₆ H ₈ O ₄	144	664,7	175,3
Trimesinsäure-Trimethyläther	C ₁₂ H ₁₂ O ₆	252	1292,5	249,5
Citronensäure-Trimethyläther	C ₉ H ₁₄ O ₇	234	983,5	345,5
Mellithäure-Hexamethyläther	C ₁₈ H ₁₈ O ₁₂	426	1825,6	487,4
Citronensäure	C ₆ H ₈ O ₇	192	474,6	365,4
Methylalkohol	C H ₄ O	32	170,6	61,4

¹⁾ C = 94; H₂ = 69 Cal.

1. Wärmetönung bei der Bildung der zusammengesetzten Methyläther.

Seit den Untersuchungen von Berthelot über die Bildung der zusammengesetzten Aether gilt allgemein der Satz¹⁾: „Die Bildung der zusammengesetzten Aether verläuft endotherm, und es ist die Verbrennungswärme des Aethers gleich der der Summe seiner Componenten +2 Cal. für jedes bei der Bildung des Aethers betheiligte Alkohol-Molekül.“ Hierauf fussend, hat z. B. Louguinine²⁾ die Verbrennungswärme einer ganzen Anzahl von Säuren aus den Wärmewerthen ihrer Methyl-, Aethyl-, Allyläther abgeleitet. So bequem dieses Verfahren zur Bestimmung des Wärmewerthes von Säuren auch ist, und wenn auch in vielen Fällen sich dabei annähernd richtige Werthe ergeben, so erscheint doch die Verallgemeinerung dieses Principes sehr gewagt, da die Wärmewerthe der entstehenden Aether ganz unzweifelhaft von dem Aggregatzustande sowohl der an der Reaction theilnehmenden Verbindungen, wie auch von dem Aggregatzustande der daraus hervorgehenden Produkte beeinflusst sein müssen. Wir haben hierauf schon früher (Abh. XIII³⁾ und XV⁴⁾) hingewiesen. Ausserdem kommt dabei aber auch, wie sich gleich ergeben wird, die Natur der in Reaction tretenden Säuren in Betracht. Zur weiteren Entscheidung dieses Gegenstandes ist diese Untersuchung, bei der es Zweck war, die bei der Bildung von festen Aethern aus festen Säuren und Methylalkohol stattfindende Wärmetönung zu ermitteln, ausgeführt.

Aus den hier ermittelten Wärmewerthen der Methyläther und den in Abh. XVIII und XIX sich findenden Wärmewerthen der zugehörigen Säuren, leiten sich folgende Beziehungen ab.

Bildung des Anissäure-Methyläthers:

¹⁾ Mécanique chimique 1, 407.

²⁾ Ann. Chim. [6] 8, 128.

³⁾ Dies. Journ. [2] 36, 16.

⁴⁾ Das. 36, 356.

Bildung des Zimmtsäure-Methyläthers:

Bildung des β -Naphtoësäure-Methyläthers:

Bildung des Ortho-Phtalsäure-Dimethyläthers (fest):

Bildung des Meta-Phtalsäure-Dimethyläthers:

Bildung des Para-Phtalsäure-Dimethyläthers:

Bildung des Oxalsäure-Dimethyläthers:

Bildung des Bernsteinsäure-Dimethyläthers:

Bildung des Fumarsäure-Dimethyläthers:

Bildung des Trimesinsäure-Trimethyläthers:

Bildung des Mellithsäure-Hexamethyläthers:

In allen diesen Fällen verläuft der Bildungsprocess des Aethers in gleicher Richtung, er ist endotherm, wenn auch der Ueberschuss an Wärme in den Aethern, gegenüber den Componenten, aus denen er hervorgegangen ist, in vier Fällen fast verschwindend klein ist. Im Uebrigen lassen sich jedoch

kaum Regelmässigkeiten erkennen. Die Bildungswärme beträgt bei den

Monomethyläthern:

$$-3,5 \quad . \quad . \quad -0,7 \quad . \quad . \quad -3,4 \text{ Cal.}$$

Dimethyläthern:

$$-1,1 \quad . \quad -1,7 \quad . \quad -0,1 \quad . \quad -0,7 \quad . \quad -5,6 \quad . \quad -3,4 \text{ Cal.}$$

Trimethyläther:

$$-13,1 \text{ Cal.}$$

Hexamethyläther:

$$-13,8 \text{ Cal.}$$

Eine Wärmetönung in gleichem Sinne erfolgt auch, wenn Para-Oxybenzoësäure-Methyläther in Methyl-Para-Oxbenzoësäure-Methyläther oder Anissäure-Methyläther übergeht:

Dagegen ist bei anderen Säuren der Aetherbildungsprocess nicht mit einer Wärmeabsorption verbunden, sondern er erfolgt unter Freiwerden von Wärme, er ist exotherm. Dieses ist der Fall bei den von uns untersuchten Aethern der Oxy-säuren.

Bildung des Para-Oxybenzoësäure-Methyläthers:

Bildung des Trioxybenzoësäure (Gallussäure)-Methyläthers:

Bildung des Oxytricarballysäure (Citronensäure)-Trimethyläthers:

Wir müssen daher zu dem Schlusse kommen, dass die Aetherbildung nicht nach einem allgemein gültigen Schema verlaufe, sondern dass die dabei eintretende Wärmetönung durch die chemische Natur der Säuren und durch deren physikalische Eigenschaften wesentlich beeinflusst werde.

2. Isomerie.

Unter den untersuchten Methyläthern haben wir zunächst die eigentlichen Isomeren, die Methyläther der drei Phtalsäuren. Dieselben zeigen fast genau dieselben Beziehungen wie die Säuren, von denen sie sich ableiten, nämlich:

	Phtalsäure	Phtalsäure- Methyläther
Ortho	771,6	1113,9
Meta	768,8	1111,7
Para	770,9	1112,2

Ebenso wie bei den drei Säuren der Ortho-Säure der höchste, der Para-Säure ein mittlerer und der Meta-Säure der geringste Wärmewerth zukommt, so trifft dieses auch bei den drei Aethern ein. Wir glauben daher jetzt nicht mehr, wie früher, dass die, allerdings geringen, Abweichungen, welche bei den Wärmewerthen stellungsisomerer Körper beobachtet worden sind, auf Zufälligkeiten beruhen, sondern müssen vermuthen, dass dieselben durch gewisse Gesetzmässigkeiten bedingt seien. Wir finden hierfür den Beweis in einer ganz anderen Eigenschaft der betreffenden Körper, worauf wir in einer späteren Abhandlung, sobald wir über grösseres Material verfügen werden, eingehender zurückkommen werden. Es verändert sich nämlich der Wärmewerth stellungsisomerer Säuren fast stets in gleichem Sinne, wie deren elektrisches Leitungsvermögen oder deren Affinitätsgrösse. Dieses trifft in so vielen uns bis jetzt bekannten Fällen zu, dass wir die wenigen Ausnahmen auf Beobachtungsfehler zurückzuführen dürfen glauben. Ist dieses richtig, woran kaum noch zu zweifeln ist, so gewährt die so leicht ausführbare Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens eine vortreffliche Controlle für die ungleich schwierigere Bestimmung des Wärmewerthes.

Um hierfür nur einige Beispiele zu geben, so seien folgende Zahlen angeführt, bei denen die Affinitätsconstanten K theils der Ostwald'schen Publication¹⁾, theils einer noch nicht veröffentlichten, im Ostwald'schen Laboratorium ausgeführten,

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 170.

uns gütigst mitgetheilten Arbeit von G. Bethmann entnommen sind. Der besseren Uebersicht halber haben wir die Affinitätsconstanten K mit 10000 multiplicirt und die Isomeren nach der Höhe der gefundenen Wärmewerthe geordnet. Die Ausnahmefälle haben wir mit (?) bezeichnet, um damit anzudeuten, dass diese einer Revision bedürftig seien.

	Cal.	K
Methylmalonsäure	364,8	960
Bernsteinsäure	356,8	66,5
Aethylmalonsäure	517,9	1270
Glutarsäure (?)	517,2	47,5
Dimethylmalonsäure	515,3	770
Methylbernsteinsäure	515,2	86
Isopropylmalonsäure	675,2	1270
Propylmalonsäure	675,0	1130
Methyläthylmalonsäure (?)	672,3	1690
Aethylbernsteinsäure	672,2	87
Unsymm. Dimethylbernsteinsäure	671,7	82
Symm. Dimethylbernsteinsäure (?)	671,0	214
α -Methylglutarsäure	670,8	55
Adipinsäure	668,9	37,1
Maleinsäure	326,3	11700
Fumarsäure	320,1	930
Salicylsäure	729,5	1020
Meta-Oxybenzoësäure	729,0	87
Para-Oxybenzoësäure	725,9	28,5
Ortho-Toluylsäure	929,4	120
Meta-Toluylsäure	929,1	51,4
Para-Toluylsäure (?)	927,4	51,5
Ortho-Phtalsäure	771,6	1210
Meta-Phtalsäure	768,8	28,7

Von 24 der untersuchten Säuren entsprechen daher 20 der Regel. Bei den vier abweichenden ist die Differenz aber auch so klein, dass sie geringer ist, als die Grösse, welche man bisher als innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegend betrachtet. Um der Regel zu genügen, brauchten die vier Säuren statt der gefundenen nur folgende Wärmewerthe zu besitzen, wobei das „geringer“ oder „grösser“ nur Bruchtheile von Calorien auszumachen hat.

	Gefunden:	Wahrscheinl. Werth:
	Cal.	Cal.
Glutarsäure	517,2	kleiner als . . 515,2
Methyl-Aethyl-Malonsäure	672,3	grösser als . . 675,2
Symmetr. Dimethyl-Bernsteinsäure .	671,0	grösser als . . 672,2
Para-Toluylsäure	927,4	nicht grösser als 929,2

Die Differenzen zwischen diesen Zahlen bewegen sich innerhalb der Grenzen von 2 bis 4 Promille des Wärmewerthes. Wenn solche Differenzen sich in den zwanzig übrigen Zahlen nicht zeigen, so muss man logischer Weise folgern, dass die Methode der Wärmewerthsbestimmung gegenwärtig einen Grad von Genauigkeit erlangt habe, den wir selbst bisher nicht vermuthet haben.

Kehren wir nach dieser Digression zu den uns hier beschäftigenden Methyläthern zurück.

Von weiteren Isomeriefällen haben wir die Methyl-Para-oxybenzoësäure oder Anissäure und den Paraoxybenzoësäure-Methyläther. Der Wärmewerth beider ist nahezu identisch:

Para-Oxybenzoësäure-Methyläther	896,0 Cal.
Methyl-Para-Oxybenzoësäure . .	895,2 „

Der Eintritt einer Methylgruppe in eine Carboxylgruppe bedingt daher nahezu dieselbe Wärmetönung, wie der Eintritt einer Methylgruppe in eine Hydroxylgruppe.

Dagegen zeigen sich die erheblichsten Verschiedenheiten bei anderen Isomeren, z. B.:

Oxalsäure-Dimethyläther	$C_4H_6O_4$	402,1 Cal.
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	356,8 „
	Differenz	45,3 Cal.
Oxalsäure-Dimethyläther	$C_4H_6O_4$	402,1 Cal.
Methyl-Malonsäure	$C_4H_6O_4$	364,8 „
	Differenz	37,3 Cal.
Bernsteinsäure-Dimethyläther . . .	$C_6H_{10}O_4$	703,6 Cal.
Symm. Dimethyl-Bernsteinsäure . .	$C_6H_{10}O_4$	671,0 „
	Differenz	32,6 Cal.
Bernsteinsäure-Dimethyläther . . .	$C_6H_{10}O_4$	703,6 Cal.
Unsymm. Dimethylbernsteinsäure .	$C_6H_{10}O_4$	671,7 „
	Differenz	31,9 Cal.

Hinsichtlich der Differenzen zwischen den isomeren Alkyläthern der Phenole und den Phenolen vergl. Abh. XL¹⁾)

¹⁾ Dies. Journ. [2] 35, 33.

3. Beziehungen zwischen Oxy- und Trioxybenzoë-säure-Methyläthern.

Vergleichen wir den Wärmewerth des Para-Oxybenzoësäure-Methyläther mit dem Gallussäure-Methyläther, so ergibt sich:

Para-Oxybenzoësäure-Methyläther . .	$C_8H_6O_3$	896,0 Cal.
Trioxybenzoësäure-Methyläther . . .	$C_8H_4O_5$	801,3 „
Differenz		94,7 Cal.

Oder für den Eintritt jeder Hydroxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms ist der Wärmewerth um 47,35 Cal. verringert.

Bei den zugehörigen Säuren betragen die Differenzen:

Para-Oxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$	725,9 Cal.
Trioxybenzoësäure	$C_7H_4O_5$	634,1 „
Differenz		91,8 Cal.

oder nahezu der gleiche Werth. Vergl. Abh. XVIII.¹⁾

4. Beziehungen zwischen den Dimethyläthern der Bernsteinsäure und Fumarsäure.

Ganz analoge Beziehungen, wie wir sie zwischen Bernstein-säure und Fumarsäure nachgewiesen haben, Abh. XIX.²⁾, bestehen auch zwischen den Dimethyläthern der beiden Säuren:

	Säuren	Dimethyläther
Bernsteinsäure	356,8 Cal.	703,6 Cal.
Fumarsäure	320,1 „	664,7 „
Differenz		36,7 Cal.
		38,9 Cal.

Durch den Austritt von zwei Wasserstoffatomen und Eintritt doppelter Kohlenstoffbindung, wird daher der Wärmewerth hier um 36,7 Cal., resp. 38,9 Cal. erniedrigt.

Leipzig, im August 1889.

In nachstehenden Tabellen finden sich die Einzelbeobachtungen, aus denen die vorstehenden Werthe abgeleitet sind, vereint. Alle Verbrennungen sind in der Bombe bei 24 Atm. Druck ausgeführt. Der Wasserwerth des Calorimeters beträgt überall 2500 Grm. Mit wenig Ausnahmen war die Zündung leicht und sicher zu bewirken, nur vereinzelt war eine Beigabe von Naphtalin (N) oder Stearinsäure (St.) erforderlich. Für diese Zusätze sind dieselben Wärmewerthe, wie früher, in Ansatz gebracht, nämlich für:

Naphtalin	9628,3 cal. pro Grm.
Stearinsäure	9374,1 „ „ „

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 146.

²⁾ Das. 40, 225.

Meta-Phthalsäure-Dimethyläther.

1	1,0072	—	0,14	—0,46	174,9	442,6	1209	5	259	+1,6	17,1496	14,8348	5787,0	9,1	8,6
2	0,9822	—	0,58	0	30,7	197,9	629	5	115	—0,3	15,1409	12,8843	5641,5	9,1	9,6
3	1,0259	—	0,10	—0,48	163,9	334,6	1175	5	250	+1,65	17,0434	14,6834	5900	9,1	8,8

Para-Phthalsäure-Dimethyläther.

1	0,8056	—	0,44	—0,07	289,8	427,9	1574,7	5	960	0	18,2678	16,4130	4637,0	9,1	7,8
2	0,5915	—	0,82	+0,29	192,3	297,1	1080	5	245	—1,45	16,4572	15,0959	3403,3	9,1	6,0

Oxalsäure-Dimethyläther.

1	1,0318	—	0,16	—0,07	125,7	229,5	806,1	5	178	+0,15	15,5801	14,1678	3531,2	9,1	11,2
2	0,8143	—	0,22	—0,02	157,4	240,1	869	5	199	—0,1	15,7164	14,5989	2793,7	9,1	8,2
3	1,8072	—	0,14	—0,32	202,8	385,2	1336	5	294	+1,0	17,6363	15,2157	6176,5	9,1	7,9
4	1,0620	—	0,40	+0,04	204,6	313,3	1137	5	259	—0,4	16,7102	15,2497	3651,3	9,1	10,8

Bernsteinsäure-Dimethyläther, fest.

1	1,1747	—	0,68	+0,18	35,2	205,0	638	5	121	—1,0	15,2225	12,9498	5681,8	9,1	14,2
2	1,1811	—	0,56	0	113,6	283,1	949	5	199	—0,3	16,3024	14,0165	5714,8	9,1	14,6
3	1,1590	—	0,34	0	55,3	220,7	707	5	138	—0,2	15,4520	13,2119	5600,3	9,1	10,0

Bernsteinsäure-Dimethyläther, flüssig.

1	1,2080	—	0,32	—0,24	491,7	661,1	2464	5	577	+0,65	21,5005	19,1466	5884,8	9,1	12,6
2	1,1565	—	0,52	—0,10	426,9	591,2	2195	5	510	+0,1	20,5170	18,2678	5623,0	9,1	10,6
3	1,1787	—	0,56	0	454,0	621,8	2309	5	539	—0,25	20,9336	18,6369	5741,8	9,1	11,8

Fumarsäure-Dimethyläther.

1	1,2470	—	0,30	+0,20	15,8	189,6	588	5	103	—1,1	15,0020	12,6890	5782,5	9,1	12,6
2	1,1755	—	0,32	—0,10	144,8	304,7	1061	5	225	+0,2	16,6059	14,4317	5435,5	9,1	8,4
3	1,1206	—	0,37	—0,05	136,9	290,1	1016	5	214	0	16,4041	14,3279	5190,5	9,1	8,0
4	0,7583	—	0,34	—0,02	103,7	207,9	728	5	156	—0,1	15,2796	13,8730	3516,5	9,1	5,2