Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Neunzehnte Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth der Säuren der Oxalsäure-Reihe und der Fumar- und Maleïnsäure

von

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

Zweck dieser bereits vor zwei Jahren begonnenen Arbeit war zunächst, zu erforschen, wie weit die zahlreichen Isomeren, welche bei den sogenannten Adipinsäuren $C_6H_{10}O_4$ auftreten, einen Einfluss auf deren Wärmewerth ausüben. Sodann musste uns erwünscht sein, unsere alten, durch Verbrennung mit Kaliumchlorat gewonnenen Zahlen zu controlliren, und endlich haben sich, bei von Louguinine¹⁾ ausgeführten Verbrennungen einer Anzahl hierher gehörender Säuren, eigenthümliche Verhältnisse unter den Homologen gezeigt, deren nähere Ergründung erwünscht erschien.

Zur Darstellung der reinen Säure wurde die krystallisirte Säure bei einer Temperatur von $60^\circ - 70^\circ$, in dünnen Schichten auf Tellern ausgebreitet, der Verwitterung überlassen und die nicht geschmolzene Masse zunächst bei 100° völlig entwässert. Die wasserfreie Säure wurde dann in einem kupfernen Rohre, welches in einem Paraffinbade constant auf einer Temperatur von 157° erhalten wurde, unter beständigem Darüberleiten eines Luftstromes sublimirt. Bei Innehaltung der angegebenen Temperatur gelingt die Sublimation der Säure so leicht, dass grosse Mengen derselben ohne jeden Umstand darzustellen sind.

Die Verbrennung der Oxalsäure in der Bombe bietet ganz besondere Schwierigkeiten. Sie setzt der Entzündung dieselben

¹⁾ Compt. rend. 107, 597.

Hindernisse entgegen, wie die Mellithsäure, (s. Abh. XVIII.¹⁾), nur noch in erheblich höherem Grade. Während die Entflammung der Mellithsäure durch Zusatz geringer Mengen von Stearinsäure zu erreichen war, so war hierzu bei der Oxalsäure eine viel grössere Menge erforderlich. Als z. B. eine Pastille von 1,9819 Grm. Oxalsäure mit 0,1981 Grm. Stearinsäure zu entzünden versucht wurde, verbrannte nur die oberste Schicht bis zu einer ganz geringen Tiefe; dasselbe war der Fall bei Pastillen von 1,9608 Grm., resp. 2,6363 Grm. Oxalsäure, denen 0,4561 und 0,4958 Grm. Stearinsäure zugefügt war, obgleich die Wärmemenge, welche die leicht verbrennende Stearinsäure hätte liefern können, in den beiden letzten Fällen etwa $2\frac{1}{2}$ mal so hoch war als die Menge der Wärme, welche bei der Verbrennung der Oxalsäure zu erwarten gewesen sein würde. Wir erreichten unsern Zweck erst, als noch grössere Mengen von Stearinsäure angewandt wurden, wobei dann freilich die durch die Verbrennung der Oxalsäure producirte Wärmemenge immer nur einen Bruchtheil von der Wärmemenge ausmachte, welche von der Stearinsäure geliefert wurde. Um hierdurch etwa entstehende Fehler klar zu Tage treten zu lassen, haben wir bei den einzelnen Verbrennungen einerseits die Mengen der Oxalsäure und andererseits das Verhältniss der Oxalsäure zur Stearinsäure innerhalb möglichst weiter Grenzen wechselnd genommen. Die sich aus den nachfolgenden Zahlen ergebende, über alles Erwarten hinausgehende Uebereinstimmung der Resultate der unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Beobachtungen ergibt aber die Zuverlässigkeit des angewandten Verfahrens. Die aus den Resultaten abgeleitete Werthzahl der Oxalsäure könnte demnach nur dann fehlerhaft sein, wenn der Wärmewerth der von uns benutzten Stearinsäure nicht richtig bestimmt wäre. Da aber die von uns für die Oxalsäure ermittelte Zahl mit der von anderen Beobachtern gefundenen in vollem Einklange steht, so ist damit auch zugleich eine Bestätigung für die Richtigkeit des Werthes der Stearinsäure gegeben.

Zu dieser Schwierigkeit, welche die Verbrennung der Oxalsäure bietet, kam noch eine weitere hinzu. Unter drei

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 141.

von vier, sonst glücklich verlaufenen Verbrennungen fand sich auf dem Boden des Schälchens eine geringe Menge von unverbrannter Kohle, im Betrage von 0,0008 Grm., 0,0006 Grm. und 0,0025 Grm. Der Wärmewerth derselben ist den Correctionen beigelegt und zwar ist dafür die von Berthelot¹⁾ gefundene Zahl 8137,4 cal. für 1 Grm. amorphen Kohlenstoff angenommen.

Die Beobachtungen ergaben folgende Werthe:

		1	2	3	4
Substanz: Oxalsäure	Grm.	1,6961	2,6409	2,6225	4,4193
Stearins.	Grm.	0,6725	0,7176	0,7573	0,9225
v	pp.	+0,72	+0,66	+0,72	+0,76
v'	pp.	—0,22	—0,26	—0,26	—0,59
τ	pp.	299,3	294,7	289,1	292,0
τ'	pp.	520,3	545,4	550,4	631,2
$\sum_{1}^{n-1} \vartheta r$	pp.	1870	1946	1956	2212
n		5	5	5	5
$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	pp.	411	421	421	463
$\sum \Delta t$	pp.	+0,45	+0,6	+0,6	+1,8
ϑ_n (corr.)	Grad	19,5434	19,8960	19,9653	21,1133
ϑ_1	Grad	16,5516	16,4877	16,4130	16,4538
$(\vartheta_n - \vartheta_1) 2500$	cal.	7479,5	8520,8	8880,8	11648,8
Correct. f. Eisen	cal.	—9,1	—9,1	—9,1	—9,1
„ f. HNO ₃	cal.	—9,0	—6,0	—6,1	—5,1
„ f. Stearins. ²⁾	cal.	—6304,1	—6726,9	—7099,0	—8647,6
„ f. Kohle	cal.	0	+6,5	+4,9	+20,3

Wärmewerth der Oxalsäure:

	pro Grm.	pro Grm.-Mol.
	cal.	Cal.
1.	682,3	61,4
2.	676,0	60,8
3.	675,5	60,8
4.	680,4	61,2
Mittel	678,6	61,1 für constantes Volum 60,2 für constanten Druck
	Bildungswärme	196,8 Cal.

¹⁾ Compt. rend. 108, 1144.

²⁾ 1 Grm. Stearinsäure = 9374,1 cal. (vergl. Abh. XVIII).

Andere Forscher haben folgende Werthe für die Oxalsäure gefunden:

Berthelot¹⁾: Verbrennungswärme 60,2 Cal.

Thomsen²⁾: Bildungswärme 202,5 Cal. Verbrennungswärme 59,8 Cal.³⁾

Louguinine⁴⁾: Verbrennungswärme 63,4 Cal., abgeleitet aus der Verbrennungswärme des Oxalsäure-Diäthyläthers. Merkwürdiger Weise nimmt Louguinine, ohne neue Bestimmungen gemacht zu haben, in einer späteren Arbeit⁵⁾ nicht diese Zahl, sondern 60 Cal. als Verbrennungswärme der Oxalsäure an.

Jahn⁶⁾: Verbrennungswärme 60,5 Cal.

Hiernach ist unsere frühere mit Kaliumchlorat ausgeführte Bestimmung des Wärmewerthes der Oxalsäure, welche 51,4 Cal. ergab, (Abh. I⁷⁾) als zu niedrig zu betrachten.⁸⁾

¹⁾ Ann. Chim. [5] 5, 305.

²⁾ Thermochem. Untersuchungen 2, 294.

³⁾ Berechnet nach den von Thomsen benutzten Zahlen C = 96960 cal., H₂ = 68360 cal.

⁴⁾ Ann. Chim. [6] 8, 140.

⁵⁾ Compt. rend. 107, 598.

⁶⁾ Ann. Phys. [2] 37, 408.

⁷⁾ Dies. Journ. [2] 31, 301.

⁸⁾ Um nicht alten Streit von neuem wieder zu entfachen, enthalte ich mich, auf den Schlusssatz, welchen Hr. Jahn seiner Arbeit beigefügt hat, näher einzugehen und kann dieses um so eher, als weder von mir, noch meines Wissens von irgend einem Anderen, die Resultate der Thomsen'schen Versuchsdaten im Allgemeinen angefochten sind. Ich habe zuerst nur darauf hingewiesen, dass die mit dem Universalbrenner ausgeführten Bestimmungen wahrscheinlich zu hoch seien, und habe die Richtigkeit dieser, anfangs nur vermuthungsweise ausgesprochenen, Ansicht dann durch den directen Versuch bewiesen. Da die Bestimmung des Wärmewerthes der Oxalsäure aber nicht mit dem Universalbrenner gemacht ist, so beweiset die Uebereinstimmung der von Hrn. Jahn, wie die der jetzt von uns, gefundenen Zahl mit der von Thomsen ermittelten absolut gar nichts für die Richtigkeit der mit dem Universalbrenner gewonnenen Werthe. Wenn die Polemik mit Hrn. Thomsen einen, von mir im höchsten Grade beklagten, Grad von Heftigkeit angenommen hat, so wird ein Jeder, der die betreffenden Arbeiten gelesen hat, wissen, von welcher Seite dieser Ton angeschlagen worden ist. St.

Käufliche Säure wurde durch freiwillige Verdunstung ihrer ätherischen Lösung umkrystallirt. Farblose Prismen vom Schmelzp. 132°.

Die Verbrennung der Malonsäure liess sich, ebenso wie die der meisten der folgenden Säuren durch Zugeben von geringer Mengen von Naphtalin leicht einleiten.

Wärmewerth der Malonsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1. 2001,9 . . .		208,2
2. 1996,1 . . .		207,6
3. 1999,8 . . .		208,0
Mittel 1999,3 . . .		207,9 für constantes Volum 207,3 für constanten Druck.
	Bildungswärme	212,7

Unsere früheren, mit Kaliumchlorat ausgeführten Bestimmungen hatten 203,8 Cal. ergeben (Abh. I).

Louguinine¹⁾ hat die Verbrennungswärme der Malonsäure zuerst aus der ihres Aethyläthers abgeleitet und dafür 207,6 Cal. gefunden. Durch Verbrennung in der Bombe fand derselbe²⁾ 208,7 Cal. Obgleich keine specielle Angabe darüber gemacht ist, so lässt sich doch aus der Beschreibung schliessen, dass diese Zahl sich auf constantes Volum beziehe. Auf constanten Druck reducirt, geht der Werth in 208,1 Cal. über.

Farblose Krystalle von reiner, käuflicher Bernsteinsäure wurden durch freiwillige Verdunstung ihrer ätherischen Lösung umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Schmelzp. 180°.

¹⁾ Ann. Chim. 8, 142.

²⁾ Compt. rend. 107, 600.

Wärmewerth der Bernsteinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	3023,2 . . .	356,7
2.	3027,4 . . .	357,2
3.	3029,7 . . .	357,5
Mittel	3026,3 . . .	357,1 für constantes Volum 356,8 für constanten Druck.
	Bildungswärme	226,2

Unsere früheren Bestimmungen hatten 356,2 Cal. ergeben (Abh. I).

Louguinine fand in seiner ersten Arbeit, abgeleitet aus dem Diäthyläther, 354,7 Cal., später, beim Verbrennen in der Bombe, 355,8 Cal. für constanten Druck.

Die Bernsteinsäure scheint schon bei wenig erhöhter Temperatur eine partielle Anhydridbildung zu erleiden. Dieselbe Säure, welche zu den vorigen Bestimmungen gedient hatte, ergab, nachdem sie anhaltend zwischen 125° bis 130° erwärmt war 359,3 Cal. Nach vorsichtigem Schmelzen stieg ihr Wärmewerth sogar auf 363,1 Cal.

4. Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure

Dargestellt nach dem Verfahren von Conrad¹⁾ und Züblin²⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriummalonsäureäther und Zersetzung des entstandenen Productes mit sehr concentrirter Natronlauge. Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure wurde mit Aether ihrer wässrigen Lösung entzogen und, nach dem Verdunsten des Aethers, aus Chloroform, worin sie ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Sie bildet, aus Chloroform krystallisirt, concentrisch vereinte Nadeln, welche bei 130° schmelzen.

Auf ganz gleiche Weise wurden nach dem allgemeinen Verfahren von Conrad³⁾ die unten zu besprechenden sonstigen Derivate der Malonsäure dargestellt.

¹⁾ Ber. 12, 749.

²⁾ Das. S. 1112.

³⁾ Ann. Chem. 204, 127.

Wärmewerth der Isobernsteinsäure:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	3092,2	. . .	364,9
2.	3100,5	. . .	365,9
3.	3097,2	. . .	365,5
4.	3101,2	. . .	365,9
Mittel	3097,8	. . .	365,1 für constantes Volum 364,8 für constanten Druck.
	Bildungswärme		218,2

Die Glutarsäure wurde erhalten durch Vermischen von Natriummalonsäureäther mit äquivalenten Mengen von β -Jodpropionsäureäther und Spaltung des entstandenen Produktes mit concentrirter Salzsäure. Die abgeschiedene Säure wurde der Destillation unterworfen und aus Wasser umkrystallisirt. Grosse, bei $97,5^\circ$ schmelzende Prismen.

Wärmewerth der Glutarsäure:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	3918,7	. . .	517,3
2.	3916,6	. . .	517,0
3.	3917,9	. . .	517,2
Mittel	3917,7	. . .	517,2 für const. Volum u. Druck.
	Bildungswärme		228,8

Darstellung nach Conrad's Verfahren (s. Methylmalonsäure). Farblose, bei 186° schmelzende Krystalle.

Wärmewerth der Dimethylmalonsäure:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	3904,7	. . .	515,4
2.	3902,6	. . .	515,2
3.	3904,3	. . .	515,4
Mittel	3903,9	. . .	515,3 für const. Volum u. Druck.
	Bildungswärme		230,7

Auf analoge Weise dargestellt wie die Isobernsteinsäure, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Natriummalonsäureäther. Aus Chloroform krystallisirt, bildet die Säure grosse farblose Nadeln vom Schmelzp. 112° .

Wärmewerth der Aethylmalonsäure:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	3923,4	. . .	517,9
2.	3914,2	. . .	516,7
3.	3916,8	. . .	517,0
4.	3936,6	. . .	519,6
5.	3927,9	. . .	518,5
Mittel	3923,8	. . .	517,9 f. const. Volum u. const. Druck.
	Bildungswärme		223,1

8. Methylbernsteinsäure oder Brenzweinsäure

Von Kahlbaum bezogenes Präparat, durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Schmelzp. 112° .

Wärmewerth der Brenzweinsäure:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	3900,9	. . .	514,9
2.	3917,1	. . .	517,1
3.	3905,8	. . .	515,6
4.	3893,1	. . .	513,9
5.	3899,5	. . .	514,7
6.	3901,2	. . .	515,0
Mittel	3902,9	. . .	515,2 f. const. Volum u. const. Druck.
	Bildungswärme		230,8

Louguinine¹⁾ hat die Verbrennungswärme der Brenzweinsäure in der Bombe zu 511,7 Cal. bestimmt.

¹⁾ Compt. rend. 107, 800.

Nach dem von Wislicenus¹⁾ angegebenen Verfahren dargestellt. β -Jodpropionsäure wurde mit fein vertheiltem Silber vorsichtig erhitzt, die Schmelze mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit mit wenig Salpetersäure verdampft. Das Eindampfen mit sehr verdünnter Salpetersäure wurde mehrere Mal wiederholt, um Jodsubstitutionsprodukte zu zerstören. Die mehrfach aus Wasser umkrystallisirte Säure bildete grosse Prismen, welche bei $150,6^\circ$ schmelzen.

Wärmewerth der Adipinsäure:

	pro Grm.	pro Grm.-Mol.	
	cal.	Cal.	
1.	4583,7 . . .	669,2	
2.	4579,5 . . .	668,6	
3.	4571,7 . . .	667,5	
4.	4583,3 . . .	669,2	
Mittel	4579,8 . . .	668,6 für constantes Volum	
		668,9 für constanten Druck.	
	Bildungswärme	240,1

Darstellung nach Conrad's Verfahren (s. Methylmalonsäure). Die Säure bildet, nach dem Verdampfen ihrer wässrigen Lösung, farblose, bei 119° schmelzende Krystalle.

Wärmewerth der Methyl-Aethylmalonsäure:

	pro Grm.	pro Grm.-Mol.	
	cal.	Cal.	
1.	4604,8 . . .	672,3	
2.	4605,1 . . .	672,3	
3.	4600,5 . . .	671,7	
4.	4599,8 . . .	671,6	
Mittel	4602,6 . . .	672,0 für constantes Volum	
		672,3 für constanten Druck.	
	Bildungswärme	236,7	

¹⁾ Ann. Chem 149, 220.

Nach Conrad's Verfahren (s. Methylmalonsäure) dargestellt, wurde die Säure aus Wasser krystallisirt. Schmelzp. 84° .

Wärmewerth der Propylmalonsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	4617,9 . . .	674,2
2.	4622,0 . . .	674,8
3.	4624,1 . . .	675,1
Mittel	4621,3 . . .	674,7 für constantes Volum 675,0 für constanten Druck.
Bildungswärme		234,0

Darstellung wie bei den übrigen substituirten Malonsäuren, nach dem Conrad'schen Verfahren. Farblose, bei 87° schmelzende Krystalle.

Wärmewerth der Isopropylmalonsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	4620,9 . . .	674,7
2.	4623,3 . . .	675,0
3.	4628,1 . . .	675,7
4.	4618,2 . . .	674,3
Mittel	4622,6 . . .	674,9 für constantes Volum 675,2 für constanten Druck.
Bildungswärme		233,8

13. Symmetrische Dimethylbernsteinsäure oder

Dargestellt nach Bischoff und Rach¹⁾ durch Einwirkung von Natriummethylmalonsäureäther auf α -Brompropionsäureäther und Spaltung des Produktes mit concentrirter Salzsäure. In Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen, schmilzt bei 192°. Liefert beim Destilliren (Siedep. 232°) ein bei 83° schmelzendes Anhydrid. Beim Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligroin wurde das Anhydrid in Form schöner weisser Blättchen erhalten.

Wärmewerth der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	4606,3	672,5
2.	4585,7	669,5
3.	4594,9	670,9
4.	4587,3	669,7
Mittel	4593,6	607,7 für constantes Volum 671,0 für constanten Druck.
	Bildungswärme	238,0

14. Unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure

Dargestellt nach dem Verfahren von Leuckart²⁾ durch Einwirkung von α -Bromisobuttersäureäther auf Natriummalonsäureäther und Kochen des entstandenen Isobutenyltricarbonsäureäthers mit concentrirter Salzsäure. Farblose, leicht in Wasser lösliche, bei 140° schmelzende Prismen.

¹⁾ Ann. Chem. **234**, 54.

²⁾ Ber. **18**, 2350.

Wärmewerth der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	4592,9 . . .	670,6
2.	4598,9 . . .	671,4
3.	4605,8 . . .	672,4
4.	4597,4 . . .	671,2
Mittel	4598,8 . . .	671,4 für constantes Volum 671,7 für constanten Druck.
	Bildungswärme	237,3

Dargestellt nach dem Verfahren von Huggenberg.¹⁾ Aethylacetbernsteinsäureäther wurde durch alkoholisches Kali zersetzt. Die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene Säure wurde in wenig Aether gelöst, wobei etwas mitgebildete Bernsteinsäure zurückblieb, und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Farblose, feine Nadeln, bei 98° schmelzend.

Wärmewerth der Aethylbernsteinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	4604,4 . . .	672,2
2.	4601,4 . . .	671,8
3.	4600,4 . . .	671,7
Mittel	4602,1 . . .	671,9 für constantes Volum 672,2 für constanten Druck.
	Bildungswärme	236,8

Bei der Darstellung wurde genau das von Krekeler²⁾ angegebene Verfahren innegehalten, und die gewonnene Säure

¹⁾ Ann. Chem. 192, 146.

²⁾ Ber. 19, 3269.

mehrfach aus Wasser umkrystallisirt. Sie wurde in gut ausgebildeten, glasglänzenden, bei $75,8^{\circ}$ schmelzenden Prismen erhalten.

Wärmewerth der α -Methylglutarsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	4593,5	670,7
2.	4590,7	670,2
3.	4592,4	670,5
Mittel	4592,2	670,5 für constantes Volum 670,8 für constanten Druck.
	Bildungswärme	238,2

17. Normale Pimelinsäure $\text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array} \right.$
oder $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$. 160.

Dargestellt nach dem Verfahren von Dale und Schorlemmer¹⁾ durch Oxydation von reinem Suberon. Letzteres wurde erhalten, indem das trockne Calciumsalz der Korksäure in einer weiten, am einen Ende geschlossenen Röhre der trocknen Destillation unterworfen, und das übergehende Gemisch von Hexan und Suberon, durch Schütteln mit einer Lösung von primärem Natriumsulfit, in die sich in Blättchen ausscheidende Sulfitverbindung des Suberons verwandelt wurde. Diese wurde mit Aether bis zum Farbloswerden gewaschen, dann mit Natriumcarbonat zersetzt, und das Suberon mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde das Suberon mit Salpetersäure oxydirt. Nach dem Verdampfen der letzteren krystallisirte die α -Pimelinsäure aus. Sie wurde abgepresst, zuerst aus Wasser, dann aus heissem Benzol umkrystallisirt und bildete dünne Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 104° lag. Der Schmelzpunkt liegt daher um 4° höher als der von Dale und Schorlemmer angegebene, er nähert sich aber sehr dem Schmelzpunkt $105,5^{\circ}$ bis 106° , welcher von Gantter und Hell²⁾ für die aus Ricinusöl erhaltene, als β -Pimelinsäure bezeichnete Säure angegeben wird. Unsere Säure theilte mit letzterer auch die als Kriterium der Reinheit angegebene Eigenschaft: Die geschmolzene und erstarrte Säure zersprang bei

¹⁾ Ann. Chem. 199, 144.

²⁾ Ber. 17, 2212.

der leisesten Berührung zu Trümmern unter Umherschleudern der Fragmente. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die bisher als α - und β -Pimelinsäuren unterschiedenen Säuren identisch sind.

Wärmewerth der Pimelinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	5181,5 . . .	829,0
2.	5180,7 . . .	828,9
Mittel	5181,1 . . .	829,0 für constantes Volum 829,6 für constanten Druck.
Bildungswärme		242,4

18. Korksäure oder Suberinsäure

Von Schuchardt bezogenes Präparat, wurde durch Umkrystallisiren weiter gereinigt, Schmelzp. 141° .

Wärmewerth der Korksäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	5660,0 . . .	984,8
2.	5656,4 . . .	984,2
3.	5658,8 . . .	984,6
4.	5662,5 . . .	985,3
Mittel	5659,4 . . .	984,7 für constantes Volum 985,6 für constanten Druck.
Bildungswärme		249,4

Louguinine¹⁾ fand für die Verbrennungswärme der Korksäure 992,4 Cal. für constantes Volum oder 993,3 Cal. für constanten Druck.

19. Azelaänsäure oder Lepargylsäure

Von Schuchardt bezogen, aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose, bei 106° bis $106,5^\circ$ schmelzende Blätter.

¹⁾ Compt. rend. 107, 600.

Wärmewerth der Azelaänsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	6061,7 . . .	1139,6
2.	6070,3 . . .	1141,2
3.	6067,0 . . .	1140,6
4.	6059,4 . . .	1139,2
Mittel	6064,6 . . .	1140,1 für constantes Volum 1141,3 für constanten Druck.
	Bildungswärme	256,7

Dargestellt nach dem Verfahren von Witt¹⁾ durch Erhitzen von Ricinusölseife. Die Säure wurde aus ziemlich concentrirter Salpetersäure, durch welche sie nicht zersetzt wird, umkrystallisirt. Sie bildet dünne, farblose, bei 133° schmelzende Blättchen.

Wärmewerth der Sebacinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	6409,0 . . .	1294,6
2.	6416,5 . . .	1296,1
3.	6411,6 . . .	1295,1
Mittel	6412,4 . . .	1295,3 für constantes Volum 1296,8 für constanten Druck.
	Bildungswärme	264,2

Louguinine fand 1295,6 Cal. für constantes Volum oder 1297,1 Cal. für constanten Druck.

Von Kahlbaum bezogenes, sehr reines Präparat von uns aus Wasser umkrystallisirt.

Wärmewerth der Fumarsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	2757,3 . . .	319,8
2.	2771,0 . . .	321,4
3.	2767,5 . . .	321,0
4.	2764,7 . . .	320,7
Mittel	2765,1 . . .	320,7 für constantes Volum 320,1 für constanten Druck.
	Bildungswärme	193,9

¹⁾ Ber. 7, 220.

Louguinine¹⁾ fand für Fumarsäure 318,2 Cal. für constantes Volum, woraus sich 317,6 Cal. für constanten Druck ergibt.

Von Kahlbaum bezogen, aus ätherischer Lösung durch Darüberleiten von getrockneter Luft umkrystallisirt. Schmelzpunkt 130°.

Wärmewerth der Maleinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	2817,5 . . .	326,8
2.	2819,7 . . .	327,1
3.	2817,9 . . .	326,9
Mittel	2818,4 . . .	326,9 für constantes Volum 326,3 für constanten Druck.

Bildungswärme 187,7

Nach Louguinine's Bestimmung ist die Verbrennungswärme der Maleinsäure bei constantem Volum 331,7 Cal. oder bei constantem Druck 331,1 Cal.

Uebersicht der in Vorstehendem ermittelten Werthe:

		Verbrennungsw. Cal.	Bildungswärme Cal.
Oxalsäure	$\text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_4$	60,2	196,8
Malonsäure	$\text{C}_3 \text{H}_4 \text{O}_4$	207,3	212,7
Bernsteinsäure	$\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_4$	356,8	226,2
Methylmalonsäure	$\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_4$	364,8	218,2
Glutarsäure	$\text{C}_5 \text{H}_8 \text{O}_4$	517,2	228,8
Dimethylmalonsäure	$\text{C}_5 \text{H}_8 \text{O}_4$	515,3	230,7
Aethylmalonsäure	$\text{C}_5 \text{H}_8 \text{O}_4$	517,9	228,1
Methylbernsteinsäure	$\text{C}_5 \text{H}_8 \text{O}_4$	515,2	230,8
Adipinsäure	$\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_4$	668,9	240,1
Methyl-Aethylmalonsäure	$\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_4$	672,3	236,7
Propylmalonsäure	$\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_4$	675,0	234,0
Isopropylmalonsäure	$\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_4$	675,2	233,8
Sym. Dimethylbernsteinsäure	$\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_4$	671,0	238,0

¹⁾ Compt. rend. 106, 1289.

		Verbren- nungsw Cal.	Bildungs- wärme Cal.
Unsym. Dimethylbernsteinsäure . .	$C_6 H_{10} O_4$	671,7	237,3
Aethylbernsteinsäure	$C_8 H_{10} O_4$	672,2	236,8
Methylglutarsäure	$C_6 H_{10} O_4$	670,8	238,2
Pimelinsäure	$C_7 H_{12} O_4$	829,6	242,4
Korksäure	$C_8 H_{14} O_4$	985,6	249,4
Azelaänsäure	$C_9 H_{16} O_4$	1141,3	256,7
Sebacinsäure	$C_{10} H_{18} O_4$	1296,8	264,2
Fumarsäure	$C_4 H_4 O_4$	320,1	193,9
Maleinsäure	$C_4 H_4 O_4$	326,3	187,7

1. Isomerie.

Es ist bisher bei thermochemischen Untersuchungen noch keine so grosse Zahl von vergleichbaren Beobachtungen gebracht, wie die vorstehende Uebersicht sie bietet. Haben wir bisher meistens die structurisomeren Verbindungen in ihrem Wärmewerthe als nahezu gleich gefunden, so ist dieses hier nicht in gleichem Masse der Fall, und es lassen sich deutlich zwei Gruppen unterscheiden, deren Glieder entweder der Malonsäure- oder der Bernsteinsäure-Reihe angehören, und von denen die der Malonsäure-Reihe einen höheren Wärmewerth besitzen, als die ihnen isomeren der Bernsteinsäure-Reihe.

Bei den Säuren $C_4 H_6 O_4$ haben wir:

Methylmalonsäure 364,8 Cal.

Bernsteinsäure 356,8 „

Bei den Säuren $C_5 H_8 O_4$ tritt der Unterschied weniger scharf hervor, insofern als der Wärmewerth der Dimethylmalonsäure und der Methylbernsteinsäure gleich ist; andererseits macht sich die Verschiedenheit bei den folgenden beiden Säuren in gleichem Sinne wieder geltend:

Aethylmalonsäure 517,9 Cal.

Methylbernsteinsäure 515,2 „

In der dritten Säurereihe $C_6 H_{10} O_4$ sind wieder zwei der zur Malonsäure- und zur Bernsteinsäure-Reihe gehörende Glieder

sich gleich, die Methyl-Aethylmalonsäure und die Aethylbernsteinsäure, dagegen entsprechen aber jedesmal zwei Säuren dem Verhalten der Malonsäure und Bernsteinsäure, nämlich:

Propylmalonsäure	675,0 Cal.
Isopropylmalonsäure	675,2 „
Sym. Dimethylbernsteinsäure . .	671,0 Cal.
Unsym. Dimethylbernsteinsäure .	671,7 „

Dieselben Differenzen finden wir, wie gleich gezeigt werden wird, in der Homologie wieder.

Unter den hier in Betracht kommenden Verbindungen haben wir zwei geometrisch isomere Säuren, die aber thermisch ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen.

Maleinsäure	326,3 Cal.
Fumarsäure	320,1 „

Ganz in gleichem Sinne, nur noch erheblich grösser, gestalten sich die Differenzen bei diesen beiden Säuren, wenn man die von Louguinine gefundenen Werthe der Vergleichung zu Grunde legt.

2. Homologie.

Louguinine¹⁾, welcher einige der hierher gehörenden Säuren untersucht hat, berechnet folgende Zahlen für die Homologen:

	Differenz:
Oxalsäure . . 60,0 Cal.	} 148,7
Malonsäure . . 208,7 „	
Bernsteinsäure 356,1 „	} 147,4
Brenzweinsäure 511,7 „	
Korksäure . . 992,4 „	} 155,6
Sebacinsäure . 1295,6 „	
	} 160,2 × 3
	} 151,6 × 2

Louguinine knüpft daran folgende Bemerkungen: „Nach dieser Uebersicht würde es erscheinen, dass Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure eine homologe Reihe bilden, während Kork- und Sebacinsäure einer anderen homologen Reihe angehören; die Brenzweinsäure nimmt eine anormale Stellung in beiden Reihen ein. Da die Verbrennungswärme mit grosser Genauigkeit ermittelt war, so muss diese Anomalie, nach

¹⁾ Compt. rend. 107, 600.

„meiner Meinung, der Structur des Moleküles dieser Säure zu-
„geschrieben werden, durch welche diese Säure von ihren
„höheren und niederen Homologen verschieden gemacht wird.“

Die ganzen Unregelmässigkeiten, welche sich in den Zahlen von Louguinine zeigen und welche, wenn auch nicht in so ausgeprägtem Sinne, sich in den von uns ermittelten Werthen wiederholen, verschwinden sofort, wenn man in dieser Säuregruppe zwei verschiedene Anfangsglieder, worauf schon oben hingewiesen ist, die Malonsäure und die Bernsteinsäure, annimmt und zunächst deren Derivate mit einander vergleicht. Es finden sich dann nirgends die extremen Werthe, sondern es bewegen sich alle Zahlen in den auch sonst überall beobachteten Grenzen, auch die Brenzweinsäure erweist sich in voller Uebereinstimmung mit ihren wirklichen Homologen.

Malonsäure-Derivate:

	Cal.	Differenz:
Malonsäure	207,3	—
Methylmalonsäure	364,8	157,5
Dimethylmalonsäure . . .	515,3	154,0 × 2
Aethylmalonsäure	517,9	155,3 × 2
Methyl-Aethylmalonsäure .	672,3	155,0 × 3
Propylmalonsäure	675,0	155,9 × 3
Isopropylmalonsäure . . .	675,2	156,0 × 3

Bernsteinsäure-Derivate:

	Cal.	Differenz:
Bernsteinsäure	356,8	—
Methylbernsteinsäure . . .	515,2	158,4
Symm. Dimethylbernsteins.	671,0	157,1 × 2
Unsymm. Dimethylbernsteins.	671,7	157,5 × 2
Aethylbernsteinsäure . . .	672,2	157,7 × 2.

Bei den höheren Homologen der normalen Säuren zeigen sich die regelmässigten Verhältnisse, wenn man einerseits die Säuren mit ungeraden Zahlen der Kohlenstoffatome und andererseits die Säuren mit geraden Zahlen der Kohlenstoffatome unter einander vergleicht:

		Cal.	
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	207,3	] 155,0 × 2] 156,2 × 2] 155,4 × 2
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	517,2	
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	829,6	
Azalacinsäure	$C_9H_{16}O_4$	1141,3	

	Cal.	
Bernsteinsäure $C_4 H_6 O_4$	356,8	156,1 $\times$ 2
Adipinsäure $C_6 H_{10} O_4$	668,9	158,3 $\times$ 2
Korksäure $C_8 H_{14} O_4$	985,6	155,6 $\times$ 2
Sebacinsäure $C_{10} H_{18} O_4$	1296,8	

Die Annahme von zwei verschiedenen Reihen von Säuren rechtfertigt sich auch durch eine weitere Eigenschaft derselben. Es ist schon von Baeyer¹⁾ und von Henry²⁾ auf die Verschiedenheiten der Schmelzpunkte der hierher gehörenden Säuren hingewiesen und beide Forscher haben gezeigt, dass die einzelnen Glieder der ganzen Säurereihe unter einander in dieser Beziehung scheinbar gar keine Regelmässigkeiten darbieten, während ganz bestimmte Schmelzpunktsintervalle sich bemerklich machen, wenn man einerseits die Säuren mit ungeraden und andererseits die Säuren mit geraden Kohlenstoffatomzahlen mit einander vergleicht. Dieselben Regelmässigkeiten finden sich in den Verbrennungswärmen wieder.

Die Oxalsäure fällt in ihrem Wärmewerth gänzlich aus der Reihe der Homologen heraus. Vergleichen wir ihre Verbrennungswärme, einerseits mit der der Malonsäure und dann mit der der Bernsteinsäure:

		Differenz:
Oxalsäure	60,2 Cal.	—
Malonsäure	207,3 „	147,1
Bernsteinsäure	356,8 „	148,3 $\times$ 2

so sind in beiden Fällen die Differenzen gegen die übrigen Glieder der Reihen so gross, dass hier besondere Umstände walten müssen.

Aehnliche Verhältnisse scheinen bei den einbasischen Fettsäuren vorzukommen. Wir haben früher (Abh. IV³⁾ den Wärmewerth der Ameisensäure, welcher nach der damals von uns angewandten Methode nicht direct bestimmbar war, auf Grund der Homologie-Differenz zu 59,0 Cal. angenommen und hatten für diesen Werth eine Bestätigung in der von Thomsen ermittelten Zahl (60,2 Cal.) gefunden. Nach neueren von Jahn⁴⁾ ausgeführten Messungen, wobei sich für Ameisensäure

¹⁾ Ber. 10, 1286.

²⁾ Compt. rend. 100, 60; Ber. 18, Ref. 59.

³⁾ Dies. Journ. [2] 32, 419.

⁴⁾ Ann. Phys. [2] 37, 408.

62,87 Cal. ergab, scheint aber sowohl unsere wie Thomsens Zahl um etwas zu gering zu sein. Vergleicht man Jahn's Zahlen:

		Differenz:
Ameisensäure . . .	62,87 Cal.	—
Essigsäure	208,81 „	145,9

so zeigt sich auch hier die Abweichung von dem Homologie-Werthe und zwar ganz in gleicher Richtung wie wir es oben für die zweibasischen Säuren gefunden haben.

Es ergibt sich daher hieraus, dass die Anfangsglieder der homologen Fettsäuren, und zwar sowohl die einbasischen wie die zweibasischen, gegenüber den höheren Gliedern eine besondere Stellung einnehmen. Es steht dieses in vollstem Einklange mit ihrem sonstigen physikalischen Verhalten. (Vergl. Ostwald, Affinitätsgrößen organischer Säuren.¹⁾)

Ganz ähnliche Verhältnisse sind für die Anfangsglieder der homologen Reihen bereits mehrfach beobachtet, so z. B. in neuester Zeit von Berthelot und Petit²⁾ für die Nitrile.

3. Verhalten der einbasischen zu den zweibasischen Säuren.

In Abhandlung XVIII haben wir gezeigt, dass der Wärmewerth der einbasischen Benzoësäure, der zweibasischen Phtalsäure und der dreibasischen Trimesinsäure wesentlich gleich sei, dass also der Wärmewerth sich nicht merklich ändere, wenn in einer einbasischen Säure ein Wasserstoffatom durch eine Carboxylgruppe ersetzt wird.

Ganz ähnliche Verhältnisse ergeben sich beim Vergleiche der Säuren der Ameisen- und Essigsäurereihe mit denen der Oxalsäurereihe.

Um die Vergleichung ausführen zu können, sind beide Säuren auf gleichen Aggregatzustand zu bringen. Aus den Bestimmungen von Pettersson³⁾ ergibt sich die Schmelzwärme der Ameisensäure und der Essigsäure zu $-2,6$ Cal. für das Molekül, unsere im Eiscalorimeter ausgeführten Bestim-

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. **3**, 174, 281.

²⁾ Compt. rend. **108**, 1217.

³⁾ Dies. Journ. [2] **32**, 298.

mungen (Abh. II¹⁾) hatten für Laurinsäure 8,7 Cal. und für Myristinsäure 10,7 Cal. ergeben. Combinirt man diese Zahlen miteinander, so ergibt sich als mittlere Schmelzwärme —0,048 Cal. für das Gramm jeder der Säuren. Von dieser Zahl haben wir hier, wie auch früher, Gebrauch gemacht, um den für den flüssigen Zustand bekannten Wärmewerth der Säuren auf den festen Aggregatzustand zu reduciren.

Zum Vergleich nehmen wir für Ameisensäure und Essigsäure die von Jahn ermittelten Zahlen, für die übrigen Säuren unsere eignen Zahlen (Abh. IV²⁾), deren Richtigkeit durch die von Louguinine ausgeführten Bestimmungen erwiesen ist (Abh. XIV).³⁾

Hiernach ergeben sich folgende Beziehungen:

		Cal.	Verhältnisszahl:
Ameisensäure, fest	$C H_2 O_2$	60,3	100
Oxalsäure	$C_2 H_2 O_4$	60,2	99,8
Essigsäure, fest	$C_2 H_4 O_2$	206,2	100
Malonsäure	$C_3 H_4 O_4$	207,3	100,5
Propionsäure, fest	$C_3 H_6 O_2$	364,3	100
Bernsteinsäure	$C_4 H_6 O_4$	356,8	97,9
Propionsäure, fest	$C_3 H_6 O_2$	364,3	100
Isobernsteinsäure	$C_4 H_6 O_4$	364,8	100,1
Buttersäure, fest	$C_4 H_8 O_2$	518,5	100
Glutarsäure	$C_5 H_8 O_4$	517,2	99,7
Buttersäure, fest	$C_4 H_8 O_2$	518,5	100
Dimethylmalonsäure	$C_5 H_8 O_4$	515,3	99,4
Buttersäure, fest	$C_4 H_8 O_2$	518,5	100
Aethylmalonsäure	$C_5 H_8 O_4$	517,9	99,8
Buttersäure, fest	$C_4 H_8 O_2$	518,5	100
Methylbernsteinsäure	$C_5 H_8 O_4$	515,2	99,4
Valeriansäure, fest	$C_5 H_{10} O_2$	671,8	100
Adipinsäure	$C_6 H_{10} O_4$	668,9	99,6
Valeriansäure, fest	$C_5 H_{10} O_2$	671,8	100
Methyl-Aethylmalonsäure	$C_6 H_{10} O_4$	672,3	100,1

¹⁾ Dies. Journ. [2] 32, 80.

²⁾ Das. 32, 418.

³⁾ Das. 36, 139.

		Cal.	Verhältnisszahl:
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Propylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	675,0	100,5
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Isopropylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	675,2	100,5
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Sym. Dimethylbernsteins.	$C_6H_{10}O_4$	671,0	99,9
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Unsym. Dimethylbernsteins.	$C_6H_{10}O_4$	671,7	100
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Aethylbernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	672,2	100,1
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Methylglutarsäure	$C_6H_{10}O_4$	670,8	99,8
Capronsäure, fest	$C_6H_{12}O_2$	825,6	100
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	829,6	100,5
Oenanthsäure, fest	$C_7H_{14}O_2$	979,4	100
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	985,6	100,6
Caprylsäure, fest	$C_8H_{16}O_2$	1133,1	100
Azelainsäure	$C_9H_{16}O_4$	1141,3	100,7
Pelargonsäure, fest	$C_9H_{18}O_2$	1287,2	100
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	1296,8	100,7

Die einzige Säure, welche eine nennenswerthe Ausnahme von der allgemeinen Regel macht, ist die Bernsteinsäure; ihre Isomere, die Isobernsteinsäure, ist aber in ihrem Wärmewerthe der ihr entsprechenden einbasischen Säure völlig gleich.

4. Beziehungen der Fumar- und Maleinsäure zu den Bernsteinsäuren.

Es ist oben schon darauf hingewiesen, dass die Fumarsäure und Maleinsäure in ihren Wärmewerthen viel grössere Differenzen zeigen, als ihrer Constitution nach anzunehmen sein würde. Ganz analoge Differenzen finden wir bei den beiden Bernsteinsäuren:

Fumarsäure	320,1 Cal.
Maleinsäure	326,3 „
Bernsteinsäure	356,8 Cal.
Methylmalonsäure	364,8 „

Vergleichen wir die Wärmewerthe dieser beiden Säuregruppen:

		Differenz:
Bernsteinsäure . . .	356,8 Cal.	} 36,1 Cal.
Fumarsäure	320,1 „	
Isobernsteinsäure . .	364,8 Cal.	} 38,5 Cal.
Maleinsäure	326,3 „	

so stehen die sich ergebenden Differenzen in völligem Einklange mit dem von Horstmann¹⁾ angegebenen Werthe. Nach Horstmann's Ermittlungen findet jedesmal eine Verringerung der Verbrennungswärme um 36 Cal. statt, wenn aus einem Kohlenwasserstoffe 2 Atome Wasserstoff austreten, und dadurch eine einfache Kohlenstoffbindung in eine doppelte verwandelt wird. Hervorgehoben muss jedoch werden, dass wir für einen analogen Vorgang: die Umwandlung der Hydrozimmtsäure in Zimmtsäure (Abh. XVIII²⁾), eine etwas abweichende Zahl, nämlich 43,2 Cal., gefunden haben.

Leipzig, im Juli 1889.

In folgenden Tabellen sind die Einzelbeobachtungen, aus welchen die Zahlenwerthe abgeleitet sind, zusammengestellt. Die Verbrennungen geschahen immer in der Bombe, unter einem Drucke von 24 Atmosphären. Bei den meisten Säuren erwies sich der Zusatz einer, meist minimalen Menge einer Zündmasse zur Einleitung der Verbrennung als vortheilhaft. Als solche diente, überall wo nichts anderes bemerkt ist, Naphtalin, von welchem ein gewogener Krystall auf die Pastille gelegt wurde. Der Wärmewerth des Naphtalins ist, nach Abh. XVII³⁾, mit 9628,3 cal. pro Gramm in Rechnung gestellt. In einzelnen wenigen Fällen ist Kerzenstearinsäure als Zündmasse benutzt. Da wo dieses geschehen ist, ist dieser Zusatz mit St. bezeichnet und dafür die in Abh. XVIII⁴⁾ ermittelte Zahl von 9374,1 cal. pro Gramm angenommen.

¹⁾ Ber. 21, 2217.

²⁾ Dies. Journ. [2] 40, 151.

³⁾ Das. 40, 90.

⁴⁾ Das. 40, 142.

Versuchs-Nr.	Substanz		v	v'	τ	τ'	$\sum_{i=1}^{n-1} \tau'$	$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	$\Sigma \Delta t$	ϑ_n (corr.)		ϑ_1	$(\vartheta_n - \vartheta_1)$ 2500		Fe		HNO_3	Zündmasse	
	Grm.	Grm.								pp.	pp.		pp.	pp.	pp.	cal.		cal.	cal.
Malonsäure.																			
1	1,7668	0,0274	0,42	+0,06	114,1	228,0	786	5	171	-0,5	15,5441	14,0179	3815,5	9,1	3,8	265,5			
2	1,4391	0,0355	0,30	0	164,6	260,3	939	5	213	-0,2	15,9911	14,6997	3228,5	9,1	2,8	344,0			
3	1,5000	0,0148	0,11	+0,10	200,1	292,4	1071	5	246	+0,3	16,4401	15,1783	3154,5	9,1	2,3	141,4			
Bernsteinsäure.																			
1	1,0684	—	0,4	+0,17	170,2	268,1	964	5	219	-0,8	16,0781	14,7801	3245,3	9,1	6,2	—			
2	1,1581	—	0,32	+0,04	227,3	332	1215,1	5	280	-0,3	16,9630	15,5550	3520,0	9,1	4,8	—			
3	1,0600	—	0,26	+0,03	257,8	353,8	1310	5	306	-0,2	17,2596	15,9691	3226,3	9,1	5,6	—			
Methylmalonsäure.																			
1	1,2455	0,0035	0,32	-0,08	173,1	288,0	1031	5	231	+0,1	16,8775	14,8170	3901,3	9,1	7,0	33,9			
2	1,3817	0,0042	0,42	-0,12	230,2	358,5	1296	5	295	+0,2	17,3341	15,5969	4343	9,1	9,2	40,7			
3	1,1743	0,0051	0,34	-0,10	253,8	363,3	1336	5	309	+0,15	17,3967	15,9157	3702,5	9,1	7,0	49,4			
4	1,1349	0,0048	0,30	-0,08	239,9	345,7	1270	5	293	+0,1	17,1590	15,7259	3582,8	9,1	7,6	46,5			
Glutarsäure.																			
1	1,1299	0,0151	0,51	+0,13	93,0	230,3	771,3	5	162,1	-0,8	15,5692	13,7330	4590,5	9,1	7,4	146,3			
2	1,2778	0,0029	0,20	-0,20	214,3	362,4	1293	5	289	+0,6	17,3946	15,9747	5049,8	9,1	8,0	28,1			
3	1,0417	0,0111	0,26	-0,05	159,7	283,4	996	5	222	0	16,3126	14,6315	4202,8	9,1	4,8	107,6			
Dimethylmalonsäure.																			
1	1,2944	0,0033	0,34	-0,08	97,6	249,5	837	5	174	+0,1	15,8501	13,7896	5151,3	9,1	7,6	80,4			
2	1,2051	0,0013	0,50	+0,06	89,5	230,5	771	5	160	-0,5	15,5780	13,6844	4734,0	9,1	9,0	12,6			
3	1,0350	0,0067	0,38	+0,06	26,0	148,5	458	5	88	-0,4	14,4629	12,8183	4124,0	9,1	9,0	64,9			

Aethylmalonsäure.

1	1,2241	0,0041	0,48	0	148,4	292,5	1011	5	221	-0,3	16,4306	14,4860	4861,5	9,1	10,0	39,7
2	1,0319	0,0033	0,84	+0,56	6,1	131,8	386	5	69	-2,4	14,1935	12,5579	4089,0	9,1	8,8	32,0
3	1,0651	0,0024	0,42	-0,06	218,1	342,8	1238	5	281	0	17,1173	15,4330	4210,8	9,1	6,6	23,3
4	1,1595	0,0090	0,36	-0,12	231,5	369,4	1292	5	301	+0,2	17,4805	15,6131	4668,5	9,1	7,6	87,3
5	1,1059	0,0072	0,29	-0,05	189,3	320,0	1141	5	255	0	16,8096	15,0381	4428,8	9,1	6,0	69,8

Methylbernsteinsäure.

1	1,1710	—	0,42	-0,16	216,8	352,0	1264	5	285	+0,3	17,2495	15,4154	4885,3	9,1	8,2	—
2	1,1873	—	0,16	-0,38	271,4	407,6	1489	5	340	+1,2	18,0182	16,1516	4666,5	9,1	6,6	—
3	1,3260	0,0085	0,36	-0,28	149,9	303,6	1054	5	228	+0,8	16,6059	14,5023	5259,0	9,1	7,8	63,0
4	1,0508	0,0031	0,32	-0,08	121,3	243,5	834	5	183	+0,1	15,7682	14,1134	4137,0	9,1	7,0	30,0
5	1,0471	0,0049	0,28	-0,20	140,6	262,1	921	5	202	+0,5	16,0323	14,3736	4146,8	9,1	7,0	47,5
6	1,0781	0,0024	0,30	-0,20	140,7	265,1	929	5	204	+0,5	16,0734	14,3749	4246,3	9,1	8,0	23,3

Adipinsäure.

1	1,0011	0,0070	0,38	-0,1	186,9	324,5	1156	5	256	+0,2	16,8737	15,0047	4672,5	9,1	6,8	67,8
2	1,1017	0,0038	0,48	+0,12	102,9	254,9	861	5	179	-0,7	15,3061	13,8676	5096,3	9,1	7,0	35,9
3	1,0648	0,0064	0,22	-0,28	212,6	357,8	1280	5	286	+0,9	17,3395	15,3585	4952,5	9,1	9,8	62,0
4	1,0758	0,0035	0,20	-0,30	223,0	368,7	1322	5	296	+0,9	17,4857	15,4926	4982,8	9,1	9,0	33,9

Methyl-Aethylmalonsäure.

1	1,0862	0,0024	0,82	+0,28	65,1	217,2	704	5	142	-1,4	15,3788	13,3621	5041,8	9,1	7,7	23,3
2	1,1118	0,0038	0,56	-0,02	185,2	338,9	1193	5	263	-0,2	17,0604	14,9907	5174,3	9,1	8,4	36,8
3	1,0685	0,0020	0,42	-0,04	195,4	342,1	1216	5	269	-0,1	17,1064	15,1259	4981,3	9,1	7,2	19,4
4	1,0375	0,0020	0,48	-0,04	197,5	339,6	1209	5	269	-0,1	17,0726	15,1490	4809,0	9,1	8,2	19,4

Propylmalonsäure.

1	1,0905	0,0036	0,30	-0,14	257,4	407,7	1472	5	333	+0,3	17,9993	15,9650	5085,8	9,1	6,9	34,9
2	1,0789	0,0038	0,38	0	224,8	374,4	1340,7	5	300	-0,2	17,5379	15,5224	5038,8	9,1	6,2	36,8
3	1,1106	0,0081	0,26	-0,26	229,5	382,9	1368	5	307	+0,7	17,6742	15,5820	5230,5	9,1	7,4	78,5

15*

Versuchs-Nr.	Sub- stanz	Zünd- masse	v	v'	τ	τ'	$\sum_{i=1}^{n-1} \theta r$	$\frac{\theta_n + \theta_1}{2}$	$\Sigma \Delta t$	θ_n (corr.)	θ_1	$(\theta_n - \theta_1)$ 2500	Fe	HNO ₃	Zünd- masse
Grm.	Grm.	Grm.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	Grad	Grad	cal.	cal.	cal.	cal.
Isopropylmalonsäure.															
1	1,2000	0,0053	0,48	-0,1	174,7	340,6	1186	5	258	17,0902	14,8444	5614,5	9,1	8,9	51,4
2	1,1764	0,0044	0,56	0	172,2	335,5	1168	5	255	17,0130	14,8129	5500,3	9,1	9,7	42,6
3	1,2338	0,0030	0,46	-0,14	198,1	368,3	1292	5	284	17,4671	15,1640	5757,8	9,1	9,4	29,1
4	1,0780	0,0038	0,58	0	179,1	326,6	1158	5	255	16,9198	14,9072	5031,5	9,1	7,2	36,8
Symmetrische Dimethylbernsteinsäure.															
1	0,9447	0,0137	0,32	-0,10	239,7	372,7	1370	5	307	17,5232	15,7232	4500	9,1	6,5	132,8
2	1,0397	0,0118	0,14	-0,28	224,8	367,7	1320	5	297	17,4736	15,5143	4898,3	9,1	7,2	114,3
3	0,9387	0,0272	0,30	-0,18	231,4	366,5	1323	5	299	17,4462	15,6091	4592,8	9,1	6,8	263,6
4	1,0266	0,0128	0,46	0	177,8	321,6	1135	5	250	16,8258	14,8854	4851	9,1	8,6	124,0
Unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure.															
1	1,1996	0,0064	0,50	-0,02	179,2	344,9	1206	5	263	17,1429	14,9072	5589,3	9,1	8,6	62,0
2	1,0812	0,0078	0,50	-0,02	195,7	346,1	1225	5	272	17,1378	15,1314	5066	9,1	9,0	75,6
3	1,0718	0,0031	0,32	-0,22	263,5	409,9	1487	5	338	18,0426	16,0487	4984,8	9,1	9,2	30,0
4	1,1460	0,0037	0,50	-0,04	200,2	358,1	1267	5	280	17,3221	15,1925	5324,0	9,1	10,4	35,9
Aethylbernsteinsäure.															
1	1,0468	—	0,66	+0,04	234,1	378,9	1359	5	307	17,5931	15,6579	4838,0	9,1	9,0	—
2	1,0323	—	0,48	-0,10	268,7	410,5	1490	5	340	18,0331	16,1255	4769,0	9,1	9,8	—
3	1,0860	—	0,48	-0,14	127,6	275,5	945	5	202	16,2093	14,2044	5012,3	9,1	7,2	—
Methylglutarsäure.															
1	1,2601	0,0035	0,36	-0,30	181,3	352,4	1222	5	268	17,2658	14,9305	5838,3	9,1	7,0	33,9
2	1,3995	0,0030	0,54	-0,16	81,1	266,4	869	5	175	16,0865	13,5710	6288,8	9,1	9,6	29,1
3	1,3338	0,0034	0,50	-0,10	67,9	250,3	805	5	160	15,8603	13,3894	6177,3	9,1	10,0	32,9

Pimelinsäure.																	
2	2	1,1080	St. 0,0025	0,42	—0,18	294,1	465,3	1700	5	380	+0,45	18,7845	16,4701	5786,0	9,1	12,4	23,4
1	1	1,1407	St. 0,0041	0,52	—0,15	285,3	462,4	1682	5	375	+0,3	18,7426	16,3543	5970,8	9,1	10,9	41,2
Korksäure.																	
1	1	0,8394	—	0,44	+0,02	128,4	270,0	929	5	200	—0,3	16,1214	14,2139	4768,8	9,1	8,7	—
2	2	1,0605	—	0,46	—0,02	132,8	310,7	1055	5	222	—0,1	16,6818	14,2749	6017,3	9,1	9,5	—
3	3	1,0885	—	0,28	—0,20	203,8	385,7	1347,5	5	295,4	+0,5	17,7067	15,2347	6180,0	9,1	11,2	—
4	4	1,0838	—	0,50	0	116,6	298,9	1001	5	208	—0,3	16,5177	14,0548	6157,3	9,1	11,2	—
Azelaänsäure.																	
1	1	1,0773	St. 0,0066	0,61	—0,15	302,2	498,0	1808	5	401	+0,3	19,2318	16,5876	6610,5	9,1	9,2	61,9
2	2	1,0644	St. 0,0096	0,6	—0,16	302,7	497,3	1808	5	401	+0,3	19,2223	16,5937	6571,5	9,1	11,2	90,0
3	3	1,1220	N. 0,0051	0,50	—0,24	259,7	462,8	1660	5	362	+0,6	18,7549	16,0034	6878,8	9,1	13,4	49,1
4	4	1,0228	N. 0,0015	0,50	—0,09	261,3	446,2	1608	5	354	+0,1	18,5159	16,0239	6230,0	9,1	8,9	14,4
Sebacänsäure.																	
1	1	1,3130	—	0,39	—0,25	91,7	339,4	1096	5	216	+0,6	17,0868	13,7111	8439,3	9,1	10,6	—
2	2	1,0544	—	0,54	0	55,9	256,7	810	5	157	—0,2	15,9410	13,2269	6785,3	9,1	10,6	—
3	3	1,2735	—	0,43	—0,22	133,2	374,3	1234	5	254	+0,5	17,5527	14,2783	8186,0	9,1	11,7	—
Fumarsäure.																	
1	1	1,1528	—	0,40	+0,15	143,6	239,6	865	5	192	—0,7	15,6953	14,4182	3192,8	9,1	5,1	—
2	2	1,1002	—	0,20	—0,06	171,7	261,9	958	5	217	+0,1	16,0185	14,7937	3048,7	9,1	4,2	—
3	3	1,1486	—	0,62	+0,40	114,6	212,6	748	5	164	—1,7	15,3083	14,0316	3191,8	9,1	3,9	—
4	4	1,1373	—	0,44	+0,15	143,3	238,4	856	5	191	—0,8	15,6783	14,4154	3157,3	9,1	3,9	—
Maleänsäure.																	
1	1	1,1509	—	0,18	—0,14	246,5	341,9	1277	5	295	+0,4	17,1132	15,8105	3256,8	9,1	5,0	—
2	2	1,2849	—	0,05	—0,22	217,9	328,9	1192	5	271	+0,8	16,8751	15,4202	3637,3	9,1	5,2	—
3	3	1,1636	—	0,22	0	181,3	278,5	1016	5	230	—0,1	16,2421	14,9250	3292,8	9,1	4,8	—