2 Atome Selen enthalten sind. Ihre Bildung würde sich gemäss der Gleichung:

und die Zersetzung des Barytsalzes durch ammoniakalische Silberlösung gemäss der Gleichung:

vollziehen.

Ich bedaure, vorläufig nicht in der Lage zu sein, die zum Theil lückenhaften Angaben über die beiden Säuren zu vervollständigen, hoffe indess später wieder auf den Gegenstand zurückkommen zu können, ohne mir indess hiermit das Gebiet reserviren zu wollen. Es verdiente übrigens versucht zu werden, ob nicht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Selensäure gleichfalls selen- und schwefelhaltige Säuren entstehen.

Santiago de Chile, Juli 1885.

Calorimetrische Untersuchungen;

von

F. Stohmann.

Vierte Abhandlung:

Ueber den Wärmewerth der Säuren der Fettsäurereihe;

von

F. Stohmann und P. Rodatz.

Bei unseren bisherigen Untersuchungen über den Wärmewerth der Fettsäuren¹⁾ mussten wir uns auf die höheren Glieder dieser Reihe beschränken, weil die von uns benutzte Methode die Verbrennung von solchen Substanzen, bei welchen eine partielle Verflüchtigung bei gewöhnlicher Tempe-

¹⁾ Dies. Journ. [2] **31**, 297; **32**, 93.

ratur zu erwarten ist, nicht zulässt. Da es aber sehr wünschenswerth erschien, auch den Wärmewerth der Anfangsglieder dieser Reihe kennen zu lernen, von denen seit Favre und Silbermann nur die Ameisensäure und die Essigsäure von Berthelot und von Thomsen, aber mit sehr abweichenden Resultaten, untersucht worden sind, so suchten wir nach einem Verfahren, um auch diese Körper unserer Methode zugänglich zu machen. Hierzu waren wir um so mehr veranlasst, da uns, aus später zu erörternden Gründen, die Richtigkeit der von Berthelot für die beiden Anfangsglieder der Fettsäurereihe gegebenen Zahlen zweifelhaft erscheinen musste.

Statt die freien Säuren zu verbrennen, gingen wir bei unseren Bestimmungen von den Silbersalzen aus. Durch Vergleichung des Wärmewerthes der Silbersalze mit dem direct ermittelten Wärmewerth der früher untersuchten Säuren musste sich die Beziehung der sämmtlichen Säuren zu ihren Silbersalzen ergeben, und zu gleicher Zeit hätte die Differenz des Wärmewerthes der freien Säuren und der Silbersalze den Wärmewerth des durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs des Carboxyls der Säuren geliefert. Leider zeigte sich bei der Ausführung, dass die Reaction nicht so glatt verläuft, wie wir angenommen hatten. Während die Silbersalze bei dem Verbrennen in freiem Sauerstoff geradeauf in Kohlensäure, Wasser und Metall zerfallen, findet beim Verbrennen mit Kaliumchlorat eine andere, nicht zu erwartende, Umsetzung statt. Das Silber wird dabei, bis auf Spuren, in Chlorsilber verwandelt, und ausserdem wird Kaliumcarbonat und Silicat, letzteres aus dem zugefügten Bimstein herrührend, gebildet. Bei der so leicht erfolgenden Umsetzung zwischen Chlorsilber und Kaliumcarbonat lässt sich das Nebeneinanderbestehen dieser beiden Verbindungen nur durch die Kürze der Reactionsdauer und durch die erhebliche Verdünnung der Masse des Kaliumcarbonats durch den grossen Ueberschuss des gleichzeitig entstehenden Chlorkaliums erklären.

Da weder die bei der Bildung des Chlorsilbers eintretende Wärmetönung, noch die bei der des Kaliumcarbonats

für die hier obwaltenden Umstände bekannt ist und namentlich, da auch noch Kaliumsilicat entsteht, über dessen thermischen Werth wir nichts wissen, so musste auf eine rechnerische Correction verzichtet und eine solche auf empirischem Wege gesucht werden.

Ergab sich, bei der Vergleichung einer Anzahl von Säuren von bekanntem Wärmewerth und der gefundenen Verbrennungswärme der zugehörigen Silbersalze, eine constante, oder wenigstens innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegende, gleichmässige Differenz, so musste diese Differenz die Wärmetönungen der Nebenprocesse, vermehrt durch den Wärmewerth des durch das Silber vertretenen Wasserstoffs der Carboxylgruppe, ausdrücken, und diese Zahl konnte, wenn sie übereinstimmend ausfiel, benutzt werden, um aus den für die Silbersalze ermittelten Werthen diejenigen der Säuren abzuleiten.

Wieweit eine solche Uebereinstimmung vorhanden ist, ergeben folgende Beobachtungen:

Laurinsäure ¹⁾	1 747 600 cal.
Laurinsaures Silber	1 728 717 „
Differenz	18 893 cal.
Myristinsäure ¹⁾	2 053 824 cal.
Myristinsaures Silber	2 034 790 „
Differenz	19 034 cal.
Benzoësäure ²⁾	766 282 cal.
Benzoësaures Silber	746 770 „
Differenz	19 512 cal.
Salicylsäure ²⁾	712 356 cal.
Salicylsaures Silber	694 330 „
Differenz	18 026 cal.

Bei den hohen Molekulargewichten der betreffenden Verbindungen sind diese Differenzen so übereinstimmend, wie

¹⁾ Dies. Journ. [2] 32, 93.

²⁾ Das. [2] 31, 303.

410 Stohmann: Calorimetrische Untersuchungen.

möglich, und wir betrachten daher den sich daraus ergebenden Mittelwerth + 18 864 cal. (grösste Abweichung + 648 und — 858) als Correctionszahl, um aus den für die Silbersalze gefundenen Werthen die Werthe für die Säuren im festen Zustande abzuleiten. Die Abweichungen von dieser Mittelzahl von + 648 und — 858 cal. können auf den ersten Anblick als zu beträchtlich erscheinen, als dass eine mit so grossen Fehlern behaftete Constante in die Rechnungen einzuführen erlaubt wäre. Berücksichtigt man aber, dass der niedrigste Werth, um welchen es sich hier handelt, der der Essigsäure, die Zahl von mehr als 200 000 cal. erreicht, während der höchste, der der Myristinsäure, mehr als zehnmal so hoch ist, so ergiebt sich, dass die hierdurch bedingte Fehlergrösse niemals die Höhe von 0,4 Proc. übersteigen, ja bei der Myristinsäure nur 0,04 Proc. ausmachen kann.¹⁾

¹⁾ Bei der Beurtheilung der Zahlenwerthe für die Verbrennungswärmen ist nicht ausser Augen zu lassen, dass dieselben stets mit gewissen Beobachtungsfehlern behaftet sind, deren Grösse umgekehrt proportional der Menge der zu den Bestimmungen verwandten Substanz und direct proportional der Grösse des Molekulargewichts der Verbindung ist. Die Möglichkeit eine relativ grosse Menge von Substanz der Verbrennung zu unterziehen, ist daher ein grosser Vorzug unserer Methode. Berthelot (Ann. Chim. Phys. [5] 23, 153) schätzt die Genauigkeit der von ihm ausgeführten Bestimmungen auf etwa 1 Proc. und sagt wörtlich: „Die Verbrennungswärmen vom Alkohol, Aethylen, Acetylen, Aethan liegen zwischen 300 000 und 400 000 cal. und sind daher mit einem wahrscheinlichen Fehler von 3 bis 4000 cal. behaftet; andererseits liegt die Verbrennungswärme des Benzols, des Diallyls und analoger Körper zwischen 770 000 und 900 000 cal., der wahrscheinliche Fehler wird daher bei diesen Körpern zwei- oder dreimal höher als bei jenen sein; die Verbrennungswärme der Zuckerarten ist annähernd 1 400 000 cal., der wahrscheinliche Fehler beträgt daher 14 000 cal., die Verbrennungswärme der Stearinsäure ist doppelt so hoch als die der Zuckerarten, und damit verdoppelt sich auch der Beobachtungsfehler.“

Wir haben von unseren Bestimmungen eine bessere Meinung als Berthelot von den seinigen, und betrachten die Fehlergrenze von einem Procent als zu hoch, namentlich seitdem unser Calorimeter durch Beseitigung aller anderer Umhüllungen, als der der doppelten, abgegrenzten Luftschichten, deren Temperatur durch einen starken Wassermantel constant erhalten wird, wesentlich verbessert worden ist.

Da die Säuren in den Silbersalzen im starren Zustande enthalten sind, so ist dem Verbrennungswerth noch die Schmelzwärme hinzuzurechnen, um den Wärmewerth der flüssigen Säuren zu erhalten. Die Schmelzwärmen sind aber nur für vier Säuren der ganzen Reihe bekannt, nämlich für Ameisensäure und Essigsäure, von Petterson¹⁾ bestimmt, und für Laurinsäure und Myristinsäure, welche von uns²⁾ ermittelt wurden.

Dieselben betragen pro Gramm:

Ameisensäure . .	58 cal.
Essigsäure . . .	44 „
Laurinsäure . . .	44 „
Myristinsäure . .	47 „

Bei dem weiten Abstände der beiden ersten und der beiden letzten Säuren zeigt sich hier keine nenneswerthe Verschiedenheit im Betrage der Schmelzwärme, es ist daher mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die Schmelzwärme sämmtlicher fetten Säuren, auf die Gewichtseinheit bezogen, gleich sei, und wir betrachten daher den Mittelwerth obiger Zahlen 48 cal. als Schmelzwärme für je ein Gramm sämmtlicher Säuren.

Um den Beweis hierfür zu liefern, greifen wir aus unseren neueren Bestimmungen willkürlich die der Laurinsäure heraus. Dieselbe ergab in vier Verbrennungen pro Molekül:

1 748 800 cal.
1 747 400 „
1 748 600 „
1 745 800 „

Setzt man hier den niedrigsten Werth = 100, so werden die übrigen der Reihenfolge nach 100,18, 100,09, 100,16, und die Abweichung zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Werth beträgt 3000 cal., während nach Berthelot eine Abweichung vom Mittelwerth von 17 000 cal. zulässig sein würde.

Berthelot's Urtheil über unsere Methode: die Genauigkeit der mit vieler Mühe und Sorgfalt erlangten Resultate bleibe weit von der beim Verbrennen mit freiem Sauerstoff erzielten entfernt, ist daher als unbegründet zurückzuweisen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 24, 298.

²⁾ Das. [2] 32, 80.

Wir haben demnach zwei Voraussetzungen zu machen, auf welchen die Brauchbarkeit unserer Untersuchung basirt. Erstens die Zulässigkeit unserer Correctionszahl für die Wärmetönungen der Nebenprocesse und zweitens die Richtigkeit der angenommenen Schmelzwärme. Dass diese beiden Prämissen nicht falsch sind, wird sich ergeben, wenn wir den aus den Silbersalzen abgeleiteten Wärmewerth mit dem durch directe Verbrennung der freien Säuren ermittelten vergleichen.

Von den Silbersalzen wurde das essigsaure, propionsaure, buttersaure und valeriansaure Silber, durch Zersetzung der entsprechenden Natriumsalze mit salpetersaurem Silber, in concentrirter Lösung gefällt und nach dem Auswaschen aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die unlöslichen Salze der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Benzoësäure, Salicylsäure wurden aus schwach ammoniakalischer Lösung gefällt und mit schwachem Weingeist gewaschen. Alle Operationen geschahen im künstlich völlig verdunkelten Zimmer bei Gaslicht, um die Einwirkung des Sonnenlichtes auszuschliessen. Hierdurch gelang es, die Salze völlig unzersetzt und ungefärbt zu erhalten. Zur Constatirung der Reinheit wurden sämmtliche Silbersalze analysirt.

Essigsaures Silber. 1,108 Grm. = 0,7157 Grm. Ag = 64,59 Proc., berechnet 64,67 Proc.

Propionsaures Silber. 1,0809 Grm. = 0,6459 Grm. Ag = 59,76 Proc., berechnet 59,67 Proc.

Buttersaures Silber. 1,0855 Grm. = 0,5998 Grm. Ag = 55,26 Proc., berechnet 55,38 Proc.

Valeriansaures Silber. 1,216 Grm. = 0,630 Grm. Ag = 51,86 Proc., berechnet 51,68 Proc.

Capronsaures Silber. 1,262 Grm. = 0,5464 Grm. Ag = 48,52 Proc., berechnet 48,43 Proc.

Caprylsaures Silber. 0,9048 Grm. = 0,3886 Grm. Ag = 42,95 Proc., berechnet 43,03 Proc.

Caprinsaures Silber. 1,0445 Grm. = 0,4035 Grm. Ag = 38,63 Proc., berechnet 38,71 Proc.

Laurinsaures Silber. 0,9686 Grm. = 0,3398 Grm. Ag = 35,09 Proc., berechnet 35,18 Proc.

Myristinsaures Silber. 1,0673 Grm. = 0,3438 Grm. Ag = 32,21 Proc., berechnet 32,24 Proc.

Benzoësaures Silber. 1,0526 Grm. = 0,4968 Grm. Ag = 47,20 Proc., berechnet 47,16 Proc.

Salicylsaures Silber. 1,1193 Grm. = 0,4931 Grm. Ag = 44,06 Proc., berechnet 44,08 Proc.

Zur Verbrennung der Silbersalze diente unser ganz aus Platin gefertigtes Calorimeter IV. Bei den ersten Versuchen verwandten wir zur Aufnahme der Verbrennungsmischung die von Rubner empfohlenen Glashülsen, um einer eventuellen Zerstörung der Platinpatrone durch sich ausscheidendes metallisches Silber vorzubeugen. Nachdem wir aber gefunden hatten, dass metallisches Silber bei der Reaction nur in Spuren gebildet wird, und nachdem wir uns davon überzeugt hatten, dass die Glashülsen gegenüber unserer Platinpatrone nicht allein keinen Vortheil, sondern erhebliche Nachtheile besitzen, kehrten wir zu unserem bewährten Apparat zurück.¹⁾

¹⁾ Ueber den Werth der Glashülsen vergl. dies. Journ. [2] 31, 273 Ann. In einer neueren Publication (Zeitschr. f. Biologie 21, 258 ff.) kommt Rubner auf denselben Gegenstand zurück und schreibt der Verwendung der Platinpatrone das Missglücken einer ganzen Reihe von Bestimmungen zu (l. c. S. 265). Wir müssen hiergegen Verwahrung einlegen, da dadurch die Brauchbarkeit unserer Methode beeinträchtigt erscheint. Rubner behauptet: „Bei manchen Substanzen kann man oft bemerken, dass durch das Zusammenschmelzen des Bimsteins (richtiger wohl durch die Bildung von Schlacken von geschmolzenem Chlorkalium) den entweichenden Gasen der Ausweg versperrt wird; dann erfolgt nach kurzem Stillestehen der Verbrennung plötzlich ein kräftiger Stoss, welcher nicht nur Bestandtheile der Verbrennungsmischung herausschleudert, sondern dieselbe geradezu unterbrechen kann.“ Diese stossweise Verbrennung hat aber mit der Verwendung der Platinpatrone nichts zu thun, sondern ist alle Male nur durch ein ungeeignetes Mischungsverhältniss der Materialien bedingt und lässt sich durch Abänderung dieses Verhältnisses vermeiden, wie wir bei der eingehenden Beschreibung der Methode (Landw. Jahrb. 13, 521) wiederholt hervorgehoben haben. Jede Verbrennung, bei welcher der geringste Stoss stattfindet, ist unbedingt zu verwerfen. Gegen die eintretende Spannung der Gase gewährt vielmehr die Beschaffenheit unserer Platinpatrone einen viel wirksameren Schutz, als die Rubner'sche Glashülse. Hat sich über dem unverbrannten Theile der

414 Stohmann: Calorimetrische Untersuchungen.

Die Oxydationsmischung bestand, wie in allen unseren Versuchen aus 13,33 Grm. Kaliumchlorat und 1,67 Grm. Braunstein, der vorher mit verdünnter Salpetersäure von allem darin Löslichen befreit und dann scharf geglüht war.

Zur Belebung der Verbrennung wurde bei den an Kohlenstoff ärmeren Salzen, bis zu dem der Valeriansäure, ein Zusatz von Paraffin von 74° Schmelzpunkt gegeben, dessen Wärmewerth mit 11 108 cal. pro Gramm in Rechnung gestellt wurde (s. dies. Journ. Bd. 31, 294). Als weiterer Zusatz diente krystallisirter Milchzucker, dessen Wärmewerth 3663 cal. pro Gramm ist (31, 283). Von der Verwendung der Kerzenstearinsäure, deren wir uns sonst bei der Verbrennung von kohlenstoffarmen Substanzen bedienen, musste hier Abstand genommen werden, weil die Silbersalze durch die ätherische Lösung dieser Säure zersetzt werden. Essigsäures Silber liess beim Verreiben mit einer ätherischen Lösung von Stearinsäure auf das deutlichste den scharfen Geruch der Essigsäure wahrnehmen.

Der Wasserwerth des Calorimeters beträgt 29,4 cal. Die Wasserfüllung 2000 Grm.

Das Thermometer 8b trägt eine willkürliche Scala von der je 100 pp. = $1,4384^{\circ}$.

Die allgemeine Correctionszahl ist jetzt bei galvanischer Zündung = 595 cal. (31, 285).

Alle auf die Verbrennungen bezüglichen Daten finden

Mischung eine Schlacke gebildet, die den entweichenden Gasen den Ausweg versperrt, so entweichen diese bei unserem Apparat ohne jegliches Hinderniss durch die vier, in verschiedenen Höhen der Patrone angebrachten, seitlichen, Oeffnungen, welche in dem Maasse, wie die Verbrennung fortschreitet, frei werden und also als Sicherheitsventile wirken. Das den Glashülsen nachgerühmte Abschmelzen haben wir nur ganz ausnahmsweise, das Aufbauchen des Glases und Platzen der Blase, durch welches die gespannten Gase entweichen, nie beobachtet. Dagegen bleibt die Glashülse in den meisten Fällen während der Verbrennung intact und zerfällt erst beim Zulassen des kalten Wassers. Aus der unverletzten Glashülse können die gespannten Gase aber nicht anders als gewalttham, mit Stoss, sich einen Ausweg bahnen.

sich in folgender Tabelle vereint. Hinsichtlich der Ableitung der Resultate verweisen wir auf die Beschreibung der Methode § 9¹⁾, wozu nur noch zu bemerken ist, dass gegenwärtig bei der galvanischen Zündung, wo die Anfangstemperatur erst abgelesen wird, nachdem völlige Temperaturlausgleichung aller Theile des Apparates eingetreten ist, die dort mit A und B bezeichneten Correctionen für den Einfluss der umgebenden Luft in Wegfall kommen.

(Siehe Tabelle S. 416 und 417.)

Die Wärmewerthe der Silbersalze, pro Gramm-Molekül berechnet, ergeben sich demnach folgendermaassen:

			Molekulargew.	Wärmewerth
Essigsäures Silber	C ₂ H ₃ Ag O ₂		167	191 549 cal.
Propionsäures Silber	C ₃ H ₅ Ag O ₂		181	345 529
Buttersäures Silber	C ₄ H ₇ Ag O ₂		185	499 590
Valeriansäures Silber	C ₅ H ₉ Ag O ₂		209	652 916
Capronsäures Silber	C ₆ H ₁₁ Ag O ₂		223	806 814
Caprylsäures Silber	C ₈ H ₁₅ Ag O ₂		251	1 114 189
Caprinsäures Silber	C ₁₀ H ₁₉ Ag O ₂		279	1 422 342
Laurinsäures Silber	C ₁₂ H ₂₃ Ag O ₂		307	1 728 717
Myristinsäures Silber	C ₁₄ H ₂₇ Ag O ₂		335	2 034 790
Benzoësaures Silber	C ₇ H ₅ Ag O ₂		229	746 770
Salicylsäures Silber	C ₇ H ₅ Ag O ₃		245	694 330

Das benzoësaure und das salicylsäure Silber interessiren uns hier nicht weiter, da die Bestimmungen des Wärmewerthes dieser Salze nur zu dem Zwecke ausgeführt sind, um Material für die Ermittlung der Zahl, welche die Beziehungen der für die Silbersalze gefundenen Werthe zu den gesuchten Werthen für die freien Säuren ausdrückt, zu gewinnen. Führt man die Rechnungen in der oben beschriebenen Weise aus, so ergeben sich für die flüssigen Fettsäuren die in der Tabelle S. 418 aufgeführten Wärmewerthe pro Gramm-Molekül:

¹⁾ Landw. Jahrb. 13, 538.

	Temperaturdifferenz. pp	Temperaturveränderung während C. pp
Essigsäures Silber.		
2,0 Grm. essigs. Silber + 0,4 Grm. Milchzucker + 0,2 Grm. Paraffin	233,1	— 2,0
2,0 " " " + 0,4 " " + 0,2 " "	232,5	— 2,4
2,0 " " " + 0,4 " " + 0,2 " "	231,8	— 1,9
2,0 " " " + 0,4 " " + 0,2 " "	233,2	— 1,5
Propionsäures Silber.		
1,5 Grm. propions. Silber + 0,25 Grm. Milchz. + 0,1 Grm. Paraffin	195,0	— 2,9
1,5 " " " + 0,35 " " + 0,1 " "	206,4	— 2,5
1,5 " " " + 0,35 " " + 0,1 " "	208,6	— 1,3
1,5 " " " + 0,35 " " + 0,1 " "	207,1	— 1,8
Buttersäures Silber.		
1,5 Grm. butters. Silber + 0,25 Grm. Milchz. + 0,1 Grm. Paraffin	227,2	— 2,0
1,5 " " " + 0,25 " " + 0,1 " "	225,8	— 3,1
1,0 " " " + 0,3 " " + 0,15 " "	206,9	— 2,5
Valeriansäures Silber.		
1,0 Grm. valerians. Silber + 0,3 Grm. Milchz. + 0,1 Grm. Paraffin	206,5	— 2,6
1,0 " " " + 0,3 " " + 0,1 " "	207,1	— 2,7
1,0 " " " + 0,3 " " + 0,1 " "	205,8	— 3,6
Capronsäures Silber.		
1,3 Grm. capronsäures Silber + 0,3 Grm. Milchzucker	222,6	— 2,6
1,3 " " " + 0,3 " "	224,1	— 2,3
1,3 " " " + 0,3 " "	222,0	— 3,7
Caprylsäures Silber.		
1,0 Grm. caprylsäures Silber + 0,3 Grm. Milchzucker	213,7	— 2,3
1,0 " " " + 0,3 " "	213,9	— 1,9
1,0 " " " + 0,3 " "	215,4	— 1,9
Caprinsäures Silber.		
1,0 Grm. caprinsäures Silber + 0,25 Grm. Milchzucker	228,3	2,6
0,9 " " " + 0,3 " "	218,1	— 3,0
0,9 " " " + 0,3 " "	217,5	— 3,3
Laurinsäures Silber.		
0,95 Grm. laurinsäures Silber + 0,2 Grm. Milchzucker	231,8	— 2,3
0,95 " " " + 0,2 " "	231,4	— 1,9
0,95 " " " + 0,2 " "	232,3	— 1,6
Myristinsäures Silber.		
0,9 Grm. myristinsäures Silber + 0,2 Grm. Milchzucker	235,1	— 1,5
0,9 " " " + 0,2 " "	235,5	— 1,6
0,9 " " " + 0,2 " "	236,0	— 1,8
Benzoësaures Silber.		
1,2 Grm. benzoësaures Silber + 0,4 Grm. Milchzucker	207,9	— 1,3
1,2 " " " + 0,4 " "	206,8	— 2,8
1,0 " " " + 0,6 " "	209,8	— 2,8
Salicylsäures Silber.		
1,16 Grm. salicyls. Silber + 0,3 Grm. Milchz. + 0,1 Grm. Paraffin	212,8	— 2,6
1,3 " " " + 0,3 " " + 0,1 " "	224,9	— 2,1
1,3 " " " + 0,3 " " + 0,1 " "	226,0	— 1,1

Titirung des Calorimeterwassers. Grm. KCl in 50 Ccm.			Correction f. d. Ein- fluss der umgebenden Luft während C.	Chlorkalium gebildet.	Chlorkalium gelöst.	Correction für un- gelöstes Chlor- kalium.	Wärmemenge			Mittel.
I.	II.	III.	cal.	Grm.	Grm.	cal.	von Substanz und Zusätzen.	von der Sub- stanz.	von 1 Grm. Substanz.	cal.
0,0864	0,1124	0,1860	— 3	7,27	3,46	— 229	5977	2290	1145	1147
0,1037	0,1368	0,1845	— 7	7,25	4,15	— 186	5999	2312	1156	
0,0981	0,1271	0,1850	— 13	7,25	3,92	— 200	5958	2271	1135	
0,0981	0,1296	0,1840	— 30	7,22	3,92	— 198	5992	2305	1152	
0,0955	0,1317	0,1906	0	7,47	3,82	— 219	4868	2839	1893	1909
0,1215	0,1576	0,1881	— 12	7,43	4,86	— 154	5264	2871	1914	
0,1175	0,1576	0,1891	— 56	7,46	4,70	— 166	5272	2879	1919	
0,1215	0,1576	0,1891	— 32	7,48	4,86	— 157	5261	2868	1912	
0,1256	0,1555	0,1886	— 12	7,45	5,02	— 146	5879	3850	2567	2562
0,1251	0,1565	0,1881	+ 17	7,43	5,00	— 146	5867	3838	2559	
0,1403	0,1733	0,1902	— 4	7,54	5,61	— 116	5324	2559	2559	
0,1398	0,1723	0,1922	0	7,61	5,59	— 121	5312	3102	3102	3124
0,1424	0,1723	0,1912	+ 9	7,58	5,70	— 113	5346	3136	3136	
0,1480	0,1794	0,1907	+ 32	7,57	5,92	— 99	5345	3135	3135	
0,1413	0,1672	0,1897	+ 15	7,52	5,65	— 112	5806	4707	3621	3618
0,1342	0,1682	0,1902	— 13	7,53	5,37	— 130	5803	4704	3618	
0,1337	0,1632	0,1897	+ 43	7,51	5,35	— 130	5798	4699	3615	
0,1469	0,1769	0,1921	— 3	7,62	5,88	— 104	5536	4437	4437	4439
0,1444	0,1749	0,1921	— 16	7,62	5,76	— 111	5522	4423	4423	
0,1413	0,1723	0,1926	— 18	7,63	5,65	— 119	5555	4456	4456	
0,1479	0,1677	0,1921	+ 30	7,62	5,92	— 102	5997	5081	5081	5098
0,1520	0,1810	0,1916	+ 20	7,61	6,08	— 92	5699	4600	5111	
0,1500	0,1769	0,1916	+ 33	7,61	6,00	— 97	5690	4591	5101	
0,1510	0,1738	0,1921	+ 14	7,62	6,04	— 95	6090	5357	5639	5631
0,1525	0,1718	0,1921	+ 10	7,62	6,10	— 91	6079	5346	5627	
0,1485	0,1703	0,1926	— 4	7,64	5,94	— 102	6080	5347	5628	
0,1543	0,1757	0,1915	— 6	7,61	6,17	— 86	6200	5467	6074	6074
0,1568	0,1752	0,1915	+ 4	7,61	6,27	— 80	6203	5470	6078	
0,1523	0,1752	0,1925	— 6	7,64	6,09	— 93	6195	5462	6069	
0,1572	0,1776	0,1908	— 9	7,58	6,29	— 77	5384	3919	3266	3261
0,1489	0,1728	0,1898	+ 26	7,53	5,96	— 94	5373	3908	3257	
0,1509	0,1766	0,1913	+ 22	7,60	6,04	— 94	5457	3259	3259	
0,1377	0,1698	0,1903	+ 1	7,54	5,51	— 122	5496	3286	2833	2834
0,1543	0,1776	0,1893	+ 7	7,52	6,17	— 81	5896	3686	2835	
0,1538	0,1776	0,1893	— 24	7,52	6,15	— 82	5896	3686	2835	

418 Stohmann: Calorimetrische Untersuchungen.

		Molekular- Wärmewerth		Differenz
		gewicht	cal.	cal.
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	60	213 293	154 652
Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$	74	367 945	154 733
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	88	522 678	153 998
Valeriansäure	$C_5 H_{10} O_2$	102	676 676	154 570
Capronsäure	$C_6 H_{12} O_2$	116	831 246	154 359 $\times$ 2
Caprylsäure	$C_8 H_{16} O_2$	144	1 139 965	154 748 $\times$ 2
Caprinsäure	$C_{10} H_{20} O_2$	172	1 449 462	153 859 $\times$ 2
Laurinsäure	$C_{12} H_{24} O_2$	200	1 757 181	153 708 $\times$ 2
Myristinsäure	$C_{14} H_{28} O_2$	228	2 064 598	
Mittel der Differenzen				154 275

Zur Controlle der ganzen Zahlenreihe sind die hier ermittelten Werthe, soweit es thunlich ist, mit den durch Verbrennung der freien Säuren gefundenen Werthen zu vergleichen.

		Wärmewerth	
		aus dem Silbersalz	Freie Säure
Capronsäure, flüssig		831 246	830 212 = 100 : 99,9
Caprinsäure	„	1 449 462	1 455 636 = 100 : 100,4
Laurinsäure	„	1 757 181	1 756 338 = 100 : 99,9
Myristinsäure	„	2 064 598	2 064 649 = 100 : 100,0

Und benutzen wir die als Mittel aller Differenzen gefundene Zahl 154 275, um von der festen Laurinsäure aufwärts steigend die Werthe für die übrigen festen Säuren zu berechnen, so kommen wir zu folgenden Werthen:

		Berechnet	Gefunden
Laurinsäure, fest	$C_{12} H_{24} O_2$		1 747 600
Myristinsäure	„ $C_{14} H_{28} O_2$	2 056 150	2 053 824 = 100 : 99,9
Palmitinsäure	„ $C_{16} H_{32} O_2$	2 364 700	2 361 856 = 100 : 99,9
Stearinsäure	„ $C_{18} H_{36} O_2$	2 673 250	2 677 834 = 100 : 100,2

Die grosse Uebereinstimmung dieser Zahlen liefert den Beweis für die Zulässigkeit der von uns angewandten Methode der Ableitung der Werthe. Bei all den Säuren, für welche directe Bestimmungen des Wärmewerthes vorliegen, nähern sich die aus den Silbersalzen abgeleiteten Zahlen noch mehr den gefundenen Verbrennungswärmen der

freien Säuren, als dies bei unseren früheren Rechnungen der Fall war. Andererseits wird durch die vollkommene Gleichmässigkeit, welche sich in den Differenzen der einzelnen Glieder der ganzen Reihe der flüssigen Säuren zeigt, der Nachweis geliefert, dass die Verbrennungswärmen von der Essigsäure bis zur Valeriansäure ebenso wenig mit Fehlern behaftet sind, wie die der kohlenstoffreicheren Säuren, deren Werthe wir direct controlliren konnten. Es wird demnach auch der Wärmewerth der Ameisensäure, für welche wir keine Bestimmung ausführen konnten, weil das ameisensaure Silber sich beim Erwärmen mit lebhafter Explosion zersetzt, sich von dem der Essigsäure um den Betrag von 154 275 cal. unterscheiden, und es kann derselbe zu 59 018 cal. angenommen werden.

Nach Berthelot¹⁾ ist die Bildungswärme der Ameisensäure

Hieraus leitet sich die Verbrennungswärme 70 000 cal. ab.

Für die Essigsäure giebt Berthelot²⁾ den Werth 199 400 cal. als Verbrennungswärme. Hiernach würde die Differenz zwischen den beiden homologen Säuren nur 129 400 cal. betragen. Da aber eine so geringe Differenz zwischen zwei homologen Verbindungen noch niemals beobachtet worden ist, so muss die Richtigkeit dieser Zahlen bezweifelt werden.

Die glänzendste Bestätigung für die Richtigkeit der von uns abgeleiteten Zahl für den Wärmewerth der Ameisensäure und damit für den der ganzen Reihe der homologen Säuren ergibt sich aus der Bestimmung von Thomsen³⁾, welcher die Verbrennungswärme dieser Säure auf nassem Wege, durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium, bestimmte und für dieselbe 60 193 cal. fand. Beide auf gänzlich verschiedenem Wege gewonnenen Zahlen decken einander vollständig, und hiermit ist der sichere Beweis erbracht, dass die ganze Reihe der homologen Säuren, von der Ameisen-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 5, 317.

²⁾ Das. [5] 23, 200.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 5, 957.

säure bis zur Stearinsäure hin, und höchst wahrscheinlich über dieselbe hinaus, eine gleichmässig verlaufende Kette bildet, deren einzelne Glieder, bei gleichem Aggregatzustand, sich in ihrem Wärmewerth um die unveränderliche Grösse von 154.275 cal. von einander unterscheiden.

Fünfte Abhandlung.

Ueber die thermochemischen Beziehungen der Säuren und Alkohole der Fettsäurereihe;

von

F. Stohmann.

Da beim Uebergange der normalen Alkohole in die Säuren der Fettsäurereihe ein einfacher Austausch von zwei Wasserstoffatomen der CH_2OH Gruppe gegen ein Sauerstoffatom, unter Bildung der Carboxylgruppe stattfindet, so muss dieser, bei allen Gliedern der homologen Reihe sich wiederholende Process mit einer bestimmten Wärmetönung verbunden sein, deren Grösse sich aus der Differenz der Verbrennungswärmen der Alkohole und der Säuren ergibt. Nachdem durch die vorstehende Untersuchung die Wärmewerthe der ganzen Reihe der fetten Säuren festgestellt waren, lag es nahe, die zwischen den Säuren und Alkoholen obwaltenden Beziehungen näher zu untersuchen, um so mehr, da in neuerer Zeit die Verbrennungswärme einer Reihe von Alkoholen ermittelt worden ist. Als Material benutzen wir für:

Methylalkohol, die Bestimmung von Favre und Silbermann.¹⁾ Die für den Methylalkohol angenommene Zahl kann auf grosse Zuverlässigkeit keinen Anspruch machen, da sie aus vier Verbrennungen abgeleitet ist, deren Einzel-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] **34**, 434.