

doch wohl nur eine Frage der Zeit sein, bis die rastlos vorwärtsdringende unterirdische Minirarbeit den Gang erreicht, aus dem neben anderen noch unerschlossenen Mineralschätzen auch dies Erz im krystallisirten Zustande zu Tage gefördert werden wird. Wenn irgend wo, so darf dieser Fund in jenem altberühmten bergmännischen Districte erwartet werden, der durch seinen Reichthum an Silber wie an Wismuth gleich ausgezeichnet ist: — im sächsischen Erzgebirge.

Berlin, im März 1890.

Ueber die Verbrennungswärmen einiger organischen Isomeren;

von

Iw. Ossipoff.

Im Laufe des vorigen Jahres habe ich einige Noten¹⁾ über die Verbrennungswärmen isomerer organischer Säuren publicirt. Fast gleichzeitig war in diesem Journal eine werthvolle Abhandlung von Prof. Stohmann²⁾ erschienen, in welcher derselbe die Resultate seiner Untersuchung von 22 Substanzen mitgetheilt hat. Zu meinem grossen Bedauern ist diese Arbeit mir erst vor kurzem zu Gesicht gekommen, wodurch ich sie weder damals, noch in einer späteren Publication erwähnen konnte. Da aber wir theils übereinstimmende, theils verschiedene Resultate erhalten haben, so erlaube ich mir, jetzt diesen Gegenstand zu behandeln.

Bekanntlich hat Prof. Stohmann³⁾ durch directe Verbrennung der Fumar- und Maleinsäure von Louguinine's Bestimmungen abweichende Resultate erhalten. Ich⁴⁾ habe meinerseits die Verbrennungswärmen dieser Säuren auf die

¹⁾ Compt. rend. (1889) 108, No. 15 u. 21; 109, No. 6, No. 8 und No. 12.

²⁾ Dies. Journ. [2] 40, 202.

³⁾ A. a. O. S. 216—217.

⁴⁾ Compt. rend. (1889) 109, No. 8.

ihrer Methylester ausgedehnt, zu welchem Zwecke ich die Berthelot'sche Regel benutzte, die man durch die Formel:

$$Q_{ac} = Q_{et} - [Q_{al} + 2Cal]^n$$

ausdrücken kann, wo verschiedene Q Verbrennungswärmen der entsprechenden Substanzen sind, n aber die Zahl der Carboxylhydroxyle bedeutet.

Vergleicht man unsere Zahlen, so wird man leicht bemerken, dass die meinigen in der Mitte der Bestimmungen von Louguinine und Stohmann stehen:

	Louguinine:	Stohmann:	Ossipoff:
Fumarsäure . . .	317,6 Cal.	320,1 Cal.	317,3 Cal.
Maleinsäure . . .	331,1 „	326,3 „	325,6 „

Für die erste Säure ist meine Zahl identisch mit der des Herrn Louguinine und unterscheidet sich von Stohmann um ca. 0,8 %.

Was aber die zweite Säure betrifft, ist die von mir bestimmte Verbrennungswärme der von Prof. Stohmann beobachteten Grösse sehr nahe (Diff. ca. 0,2 %). Welche dieser Zahlen sind nun zuverlässiger?

Obwohl Louguinine analysirte Substanzen gebrauchte, was bei Stohmann's Bestimmungen nicht immer der Fall war, kann man nichtsdestoweniger denken, dass die von Louguinine beobachtete Verbrennungswärme der Maleinsäure vielleicht von der Anwesenheit von Spuren des Maleinsäureanhydrids abhing, dessen Verbrennungswärme, meinen Bestimmungen nach, viel grösser ist, nämlich 336,9 Cal. Andererseits steht die von mir gefundene Zahl für Maleinsäure mit der von Stohmann bestimmten Grösse in sehr gutem Einklange. Es scheint mir daher, dass meine und die Stohmann'sche Zahl viel wahrscheinlicher sind.

In Betreff der Fumarsäure, muss man — glaube ich — die Louguinine'sche und meine Zahl vorziehen. Stohmann sagt in seiner Abhandlung nur folgendes über die Reinheit der untersuchten Fumarsäure: „Von Kahlbaum bezogenes, sehr reines Präparat, von uns aus Wasser unkrystallisirt.“

Ganz anders liegt die Sache, wenn wir von diesen Säuren zu den Dimethylbernsteinsäuren übergehen. Prof. Stohmann hat 8 Säuren von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$ untersucht und folgende Verbrennungswärmen gefunden:

Normale Adipinsäure	668,9 Cal.
α -Methylglutarsäure	670,5 „
Symmetr. Dimethylbernsteinsäure	671,0 „
Unsymmetr. Dimethylbernsteinsäure	671,7 „
Aethylbernsteinsäure	672,2 „
Methyläthylmalonsäure	672,3 „
Propylmalonsäure	675,0 „
Isopropylmalonsäure	675,2 „

Der grösste Unterschied beträgt also ca. 1 $\frac{0}{10}$.

Durch die Freundlichkeit des Herrn Zelinsky in Odessa konnte ich die Aethylester zweier isomerer Dimethylbernsteinsäuren verbrennen und von den gefundenen Verbrennungswärmen der Ester die der Säuren¹⁾ ableiten. So habe ich berechnet:

α -Säure (Schmelzp. 123 $^{\circ}$)	643,9 Cal.
β -Säure (Schmelzp. 192 $^{\circ}$)	650,6 „

Zuerst schrieb ich den Unterschied zwischen diesen zwei Zahlen der Unvollkommenheit der Berthelot'schen Regel zu. Soll man also in diesem Falle die allgemeine Gültigkeit dieser Regel in Zweifel ziehen? Es ist wenig wahrscheinlich; in der Arbeit von Stohmann selbst kann der Leser Beispiele des grossen Werthes dieser Regel finden.

Doch weichen meine Zahlen, wie man jetzt sieht, von den Stohmann'schen auch sehr ab. Und da nach Stohmann's Untersuchungen die Zahl 670 Cal. (ca.) für irgend eine Säure $C_6H_{10}O_4$ sehr nahe der Wahrheit ist, so halte ich weitere

¹⁾ Die Versuche mit freien Säuren, die Herr Zelinsky auch die Güte hatte mir zu schicken, hielt ich für resultatlos der Schwankungen der beobachteten Zahlen wegen. Für die β -Säure (Schmelzp. 192 $^{\circ}$), z. B., habe ich in zwei Reihen von Versuchen folgende Werthe bekommen: 1. 4604,8; 4615,6; 4629,9 — Mittel 4616,8 cal. und 2. 4668,2; 4686,1; 4695,6 — Mittel 4683,3 cal. Dem entsprechend haben wir resp. 674,05 Cal. oder 683,76 Cal. als Verbrennungswärme eines Mol. dieser Säure. Ebenso gab die α -Säure (Schmelzp. 123 $^{\circ}$ —124 $^{\circ}$) 4651,8 und 4687,3 — im Mittel 4669,6 cal., was für 1 Mol. 681,76 Cal. giebt.

Untersuchungen für nöthig, weil man den Unterschied dieser Zahlen mit den meinigen auf keine genügende Weise erklären kann. Ich füge jedoch hinzu, dass die von mir untersuchten Ester bei ihrer Verbrennung übereinstimmende Zahlen gaben; ich habe gefunden:

α -Ester (Siedep. 220°—221°):	β -Ester (Siedep. 217°—218°):
6418,9 cal.	6473,6 cal.
6417,2 „	6451,9 „
6424,1 „	6434,3 „
Mittel 6420,1 cal.	Mittel 6453,3 cal.

was für je 1 Mol.

1296,9 Cal. und 1303,8 Cal.

giebt.

Zum Schlusse dieser Notiz möchte ich auf einen interessanten Fall hinweisen: Nennen wir Q_1 und Q_2 die Verbrennungswärmen zweier isomerer Säuren, wobei $Q_1 > Q_2$, dann nimmt die folgende Relation

$$\frac{(Q_1 - Q_2) 100}{\frac{Q_1 + Q_2}{2}} = k$$

für einige derselben einen ziemlich constanten Werth an, während in anderen Fällen k fast Null ist.

So haben wir:

$C_4H_4O_4$	{ Maleinsäure 325,6 Cal.	} $\frac{k}{2,5}$ (Ossipoff).
	{ Fumarsäure 317,3 „	
$C_7H_{10}O_4$	{ Teraconsäure 796,1 Cal.	} $\frac{k}{2,3}$ (Ossipoff).
	{ Terebinsäure 778,4 „	
$C_{18}H_{14}O_4$	{ β -Diphenylbernsteinsäure 1822,9 Cal.	} $\frac{k}{2,4}$ (Ossipoff).
	{ α -Diphenylbernsteinsäure 1779,3 „ ¹⁾	
$C_{10}H_{15}(NO_2)O$	{ α -Nitrokampfer 1371,4 Cal.	} $\frac{k}{2,6}$ (Berthelot ²⁾ u. Petit).
	{ Phenonitrokampfer 1335,3 „	
$C_4H_6O_4$	{ Methylmalonsäure 356,8 Cal.	} $\frac{k}{2,2}$ (Stohmann ³⁾ .
	{ Bernsteinsäure 364,8 „	

k scheint also beinahe constant zu sein, nämlich = ca. 2,4.

Es ist auch nicht ohne Interesse, hier an die festgestellten

¹⁾ Die beobachtete Verbrennungswärme der Säure $C_{16}H_{14}O_4 \cdot H_2O$ ist 1848,3 Cal.

²⁾ Bull. [3], 2, 1889, S. 644.

³⁾ Dies. Journ. [2] 40, 206—208.

428 Ossipoff: Ueber die Verbrennungswärmen etc.

Constitutionsformeln einiger dieser Verbindungen zu erinnern und dieselben mit den Verbrennungswärmen („Wärmecapacitäten“, wie es Prof. Stohmann nennt) zusammenzustellen.

$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{OH} - \text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$ <p>Teraconsäure (Schmelzp. 161°). Verbrennungsw. 796,1 Cal.</p>	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{OH} - \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \diagup \text{O} \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$ <p>Terebinsäure (Schmelzp. 174°). Verbrennungsw. 778,4 Cal.</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$ <p>Isobernsteins. (Schmelzp. 134°) Verbrennungsw. 364,8 Cal.</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$ <p>Bernsteins. (Schmelzp. 180°) Verbrennungsw. 356,8 Cal.</p>
$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{NO}_2) \\ \\ \text{CO} \end{array} \end{array}$ <p>α-Nitrokampher¹⁾ (Schmelzp. 100°) Verbrennungsw. 1371,4 Cal.</p>	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{NO}_2) \\ \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array} \end{array}$ <p>Phenolnitrokampher²⁾ (Schmelzp. 220°) Verbrennungsw. 1335,3 Cal.</p>

Ziehen wir in Betracht, dass Fumar- und Maleinsäure einerseits, zwei isomere Diphenylbernsteinsäuren andererseits in sehr ähnlichen Verhältnissen stehen:

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ <p>Maleinsäure (Schmelzp. 130°) Verbrennungsw. 325,6 Cal.</p>	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ <p>Fumarsäure (verflücht. üb. 250°) Verbrennungsw. 317,3 Cal.</p>
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ <p>β-Diphenylbernsteins. (Schmp. 229°) Verbrennungsw. 1822,9 Cal.</p>	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ <p>α-Diphenylbernsteins. (Schmp. 222°) Verbrennungsw. 1779,3 Cal.</p>

Es versteht sich von selbst, dass wir noch weitere zahlreiche Untersuchungen brauchen, um zu bestimmten Schlussfolgerungen zu kommen; doch scheint es, dass die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure mit der der Nitrokampher oder der Teracon- und Terebinsäure vergleichbar ist. Dafür spricht auch das Verhalten der niedrig schmelzenden Glieder zu Salzsäure, sowie das thermisch verschiedene Verhalten der Säuren $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ und der Säuren $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ beim Neutralisiren mit Alkalien, was aus den Arbeiten von Gal und Werner³⁾ und von Tanatar⁴⁾ folgt.

Charkow, Februar 1890.

¹⁾ Cazeneuve, Bull. 47, 923.

²⁾ Cazeneuve, Bull. [3], 1889, 1, 420 u. 467—472.

³⁾ Bull. 47, 158.

⁴⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 21, (1889) 186.