

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Achtzehnte Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth von Carbonsäuren der
aromatischen Reihe

von

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

Alle im Nachfolgenden verzeichneten Bestimmungen der Wärmewerthe sind unter Verwendung der Berthelot'schen Bombe, in auf 24 Atm. comprimirtem Sauerstoff, nach dem in Abb. XVI¹⁾ beschriebenen Verfahren, ausgeführt.

A. Einbasische Säuren.

1. Benzoësäure. $C_6H_5 \cdot COOH$ oder $C_7H_6O_2$. 122.

Zur Controlle unserer früheren Bestimmungen (Abb. XIII²⁾, bei denen Benzoësäure unter gewöhnlichem Drucke verbrannt war, haben wir dieselbe jetzt in der Bombe verbrannt. Die dazu verwandte Säure ist in strömendem Wasserdampf destillirt und aus Wasser mehrfach umkrystallisirt. Schmelzp. 120^{0.3)}

Wärmewerth der Benzoësäure⁴⁾:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	6324,2	771,5
2.	6313,8	770,3
3.	6322,3	771,3
4.	6331,0	772,4
Mittel	6322,3	771,4 für constantes Volum 771,7 für constanten Druck
		Bildungswärme 93,3 Cal.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 503²⁾ Das. 36, 1.

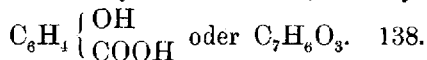
³⁾ Wir bedienen uns zur Bestimmung der Schmelz- und Siedepunkte regelmässig der verkürzten Thermometer. Unsere Angaben entsprechen daher „corrigirten“ Werthen.

⁴⁾ Die Einzelbeobachtungen, aus denen sich die Versuchsergebnisse ableiten, finden sich am Schluss dieser Abhandlung in einer Tabelle vereint.

Unsere früheren Bestimmungen hatten im Mittel von 10 Beobachtungen 770,5 Cal. für constanten Druck ergeben. Die Verbrennungswärme der Benzoësäure für constanten Druck ist nach:

Berthelot u. Louguinine ¹⁾	771,6 Cal. pro Mol.
Berthelot u. Recoura ²⁾	774,4 „ „ „

2. Ortho-Oxybenzoësäure, Salicylsäure.



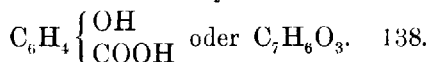
Wir haben in Früherem (Abh. XV³⁾ den Wärmewerth der Salicylsäure und der Paraoxybenzoësäure aus der Verbrennungswärme ihrer Aether abgeleitet. Im Besitz der Berthelot'schen Bombe haben wir directe Bestimmungen ausgeführt. Es diente dazu käufliche, von uns noch mehrfach umkrystallisirte Säure.

Wärmewerth der Salicylsäure:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	5283,1 . . .		729,1
2.	5285,7 . . .		729,4
3.	5289,9 . . .		730,0
Mittel	5286,2 . . .		729,5 für const. Volum u. Druck
	Bildungswärme		135,5

Nach Berthelot und Werner⁴⁾ ist die Bildungswärme der Salicylsäure 136,7 Cal., ihre Verbrennungswärme also 728,3 Cal. Durch directe Verbrennung fanden Berthelot und Recoura⁵⁾ 734,99 Cal.

3. Meta-Oxybenzoësäure.



Durch vielfache Umkrystallisation von käuflicher Säure gereinigt. Doch ist es uns nicht gelungen, eine Säure zu erhalten, welche auf Zusatz von Eisenchlorid farblos geblieben wäre, vielmehr färbte sich die wässrige Lösung derselben mit Eisenchlorid röthlich. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes

¹⁾ Ann. Chim. [6] **13**, 331.

²⁾ Das. 317.

³⁾ Dies. Journ. [2] **36**, 362.

⁴⁾ Ann. Chim. [6] **7**, 160.

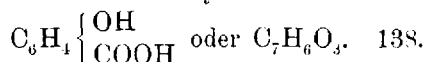
⁵⁾ Das. **13**, 320.

begann die Säure im Röhrchen bei 194° zu erweichen und wurde bei 200° flüssig.

Wärmewerth der Meta-Oxybenzoësäure:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	5278,7	. . .	728,5
2.	5282,2	. . .	728,9
3.	5287,7	. . .	729,7
Mittel	5282,9	. . .	729,0 für const. Volum u. Druck.
			Bildungswärme 136,0

4. Para-Oxybenzoësäure.



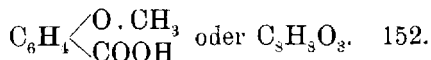
Käufliche Para-Oxybenzoësäure wurde mehrfach aus Wasser und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle blieben jedoch stets gelblich gefärbt. Farblos wurden sie auf folgende Weise erhalten: Die bei 130° von Krystallwasser befreite Säure wurde mit viel Xylol gekocht, worin sie sehr schwer löslich ist, und durch allmählichen Zusatz von absolutem Alkohol in Lösung gebracht. Beim Erkalten schieden sich noch gelblich gefärbte kurze, dicke Prismen ab, welche von der nun farblosen Lösung getrennt wurden. Diese Lösung wurde zur Verflüchtigung des Alkohols gekocht, wobei sich schon während des Siedens farblose Krystalle abschieden, während der Rest beim Erkalten farblos und wasserfrei auskrystallisirte. Schmelzpunkt der Säure 213°. Die Verbrennungen wurden sowohl mit der aus Wasser und Alkohol krystallisirten, (1 bis 3), wie auch mit der völlig farblosen Säure ausgeführt (4 und 5). Beide gaben völlig identische Resultate.

Wärmewerth der Para-Oxybenzoësäure:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	5264,9	726,6
2.	5256,3	725,4
3.	5260,9	726,0
4.	5259,5	725,8
5.	5257,0	725,5
Mittel	5259,7	725,9 für const. Volum u. Druck.
			Bildungswärme 139,1

Nach Berthelot und Werner¹⁾ ist die Bildungswärme der Paraoxybenzoësäure 137,9 Cal., ihre Verbrennungswärme daher 727,1 Cal.

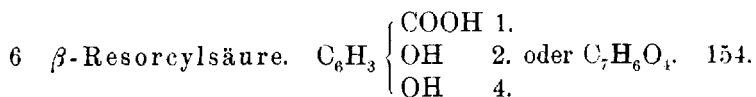
5. Methyl-Para-Oxybenzoësäure, Anissäure.



Das Präparat war uns von den Herren Schimmel u. Co., Leipzig, zur Verfügung gestellt. Dasselbe wurde von uns noch mehrfach aus Wasser und schliesslich aus Aether umkrystallisirt, es bildete schöne, farblose Prismen. Schmelzp. 182°.

Wärmewerth der Anissäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	5889,3 . . .	895,2
2.	5878,0 . . .	893,4
3.	5898,3 . . .	896,5
4.	5893,4 . . .	895,8
5.	5877,4 . . .	893,4
Mittel	5887,3 . . .	894,9 für constantes Volum 895,2 für constanten Druck.
Bildungswärme	. . .	132,8.



Von uns nach dem Verfahren von Bistrzycki und von Kostanecki²⁾ durch Behandeln von reinem Resorcin mit primärem Kaliumcarbonat dargestellt. Aus heissem Wasser, unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Farblose Nadeln, die durch Trocknen bei 120° von Krystallwasser befreit wurden. Unter theilweiser Zersetzung bei 205° schmelzend.

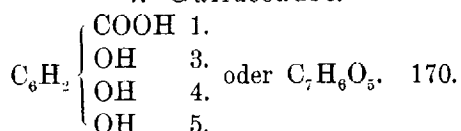
¹⁾ Ann. Chim. [6] 7, 163.

²⁾ Ber. 18, 1984.

Wärmewerth der β -Resorcyssäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	4400,9	677,7
2.	4393,8	676,6
3.	4396,8	677,1
4.	4399,3	677,4
Mittel	4397,7	677,2 für constantes Volum 676,9 für constanten Druck.
	Bildungswärme	188,1

7. Gallussäure.

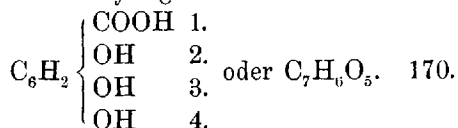


Handelsprodukt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Feine Nadeln, durch Trocknen bei 120° von Krystallwasser befreit. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 220° und 230° .

Wärmewerth der Gallussäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	3732,0	634,5
2.	3735,5	635,0
3.	3733,2	634,6
Mittel	3733,6	634,7 für constantes Volum 634,1 für constanten Druck.
	Bildungswärme	230,9

8. Pyrogallolcarbonsäure.



Aus Pyrogallol, auf gleiche Weise wie die Resorcyssäure (s. oben) aus Resorcin, dargestellt. Bildet, aus Wasser krystallisirt, feine, seidenglänzende Nadeln, welche durch Trocknen bei 110° vom Krystallwasser befreit wurden.

Die Säure ergab bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

1. 0,2000 Grm. Substanz = 0,0076 Grm. H_2O + 0,3617 Grm. CO_2 .
2. 0,2062 Grm. Substanz = 0,0075 Grm. H_2O + 0,3715 Grm. CO_2 .

	Procentisch:		
	Berechnet:	1.	2.
C	49,41	49,33	49,14
H	3,53	3,79	3,65

Wärmewerth der Pyrogallolcarbonsäure:

	pro Grm.	pro Grm.-Mol.	
	cal.	Cal.	
1.	3725,0 . . .	633,2	
2.	3738,0 . . .	635,5	
Mittel	3731,5 . . .	634,3	für constantes Volum
		633,7	für constanten Druck.
	Bildungswärme	231,3	

9. Ortho-Toluylsäure. $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ COOH \end{Bmatrix}$ oder $C_8H_8O_2$. 136.

Die Ortho-, sowie die Paratoluylsäure wurde, nach dem von Sandmeyer¹⁾ angegebenen Verfahren, aus den entsprechenden Toluidinen dargestellt, indem die Toluidine durch Natriumnitrit in salzsaurer Lösung in Diazo-Toluolchloride und diese durch Cyankupferkalium in Tolunitrile verwandelt wurden, die ihrerseits durch Kochen mit Alkali in die entsprechenden Säuren übergeführt wurden. Die Metatoluylsäure war von Schuchardt bezogen. Alle drei Säuren wurden durch Destillation im Wasserdampfströme und mehrfache Krystallisationen rein erhalten.

Schmelzpunkte der angewandten Präparate:

Ortho-Toluylsäure . . .	103° bis 104°
Meta-Toluylsäure . . .	108°
Para-Toluylsäure . . .	179°

Wärmewerth der Ortho-Toluylsäure:

	pro Grm.	pro Grm.-Mol.	
	cal.	Cal.	
1.	6827,9 . . .	928,6	
2.	6829,3 . . .	928,8	
3.	6831,1 . . .	929,0	
Mittel	6829,4 . . .	928,8	für constantes Volum
		929,4	für constanten Druck.
	Bildungswärme	98,6	

¹⁾ Ber. 17, 2653; 18, 1496.

10. Meta-Toluylsäure. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{Bmatrix}$ oder $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. 136.

Darstellung s. oben.

Wärmewerth der Meta-Toluylsäure:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	6830,2	. . .	928,9
2.	6828,6	. . .	928,7
3.	6822,6	. . .	927,9
Mittel	6827,1	. . .	928,5 für constantes Volum
			929,1 für constanten Druck.
	Bildungswärme		98,9

11. Para-Toluylsäure. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{Bmatrix}$ oder $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. 136.

Darstellung s. oben.

Wärmewerth der Para-Toluylsäure:

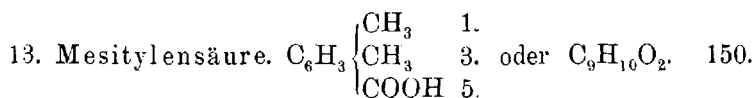
	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	6818,0	. . .	927,2
2.	6807,8	. . .	925,9
3.	6814,5	. . .	926,8
4.	6819,1	. . .	927,4
Mittel	6814,9	. . .	926,8 für constantes Volum
			927,4 für constanten Druck.
	Bildungswärme		100,6

12. Phenylelessigsäure. $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{Bmatrix}$ oder $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. 136.

Die Säure wurde aus Benzylchlorid durch Ueberführung desselben in das Nitril und Zersetzung des letzteren mittelst concentrirter, wässriger Kalilösung dargestellt. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bildete die Säure farblose Blätter, welche zwischen 76° und 77° schmolzen.

Wärmewerth der Phenylelessigsäure:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	6851,8	. . .	931,8
2.	6861,2	. . .	933,1
3.	6860,9	. . .	933,1
4.	6855,4	. . .	932,3
Mittel	6857,3	. . .	932,6 für constantes Volum
			933,2 für constanten Druck.
	Bildungswärme		94,8

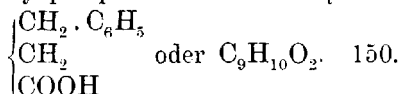


Dargestellt durch Oxydation von Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure und Destilliren des Reactionsproductes mit Wasserdampf, wobei die Mesitylensäure übergeht, während die gleichzeitig entstandene Uvitinsäure zurückbleibt. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Mesitylensäure bildete grosse, farblose Blätter. Schmelzp. 166°.

Wärmewerth der Mesitylensäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	7230,3 . . .	1084,5
2.	7229,9 . . .	1084,5
3.	7227,0 . . .	1084,0
Mittel	7229,1 . . .	1084,3 für constantes Volum 1085,2 für constanten Druck.
	Bildungswärme	105,8

14. β -Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure.

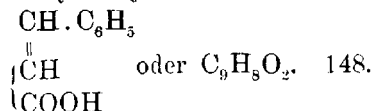


Von Kahlbaum bezogenes, mehrfach umkrystallisirtes Präparat. Schmelzp. 48,7°.

Wärmewerth der Hydrozimmtsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	7227,6 . . .	1084,1
2.	7236,3 . . .	1085,4
3.	7228,1 . . .	1084,2
Mittel	7230,7 . . .	1084,6 für constantes Volum 1085,5 für constanten Druck.
	Bildungswärme	105,5

15. β -Phenylacrylsäure oder Zimmtsäure.

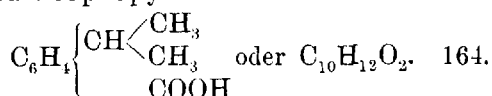


Schöne Krystalle, welche wir der Güte der Hrn. Schimmel u. Co. verdanken. Schmelzp. 133°.

Wärmewerth der Zimmtsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	7040,3 . . .	1042,0
2.	7042,2 . . .	1042,2
3.	7038,6 . . .	1041,7
4.	7033,3 . . .	1040,9
Mittel	7038,6 . . .	1041,7 für constantes Volum 1042,3 für constanten Druck.
	Bildungswärme	79,7

16. Para-Isopropylbenzoësäure oder Cuminsäure.



Präparat aus der Fabrik von Schimmel u. Co. Dasselbe wurde von uns durch langsames Verdunsten der ätherischen Lösung in grossen, bis 5 Cm. langen prismatischen Krystallen erhalten. Die Krystalle verlieren bei längerer Aufbewahrung ihre Durchsichtigkeit und verwandeln sich, unter Beibehaltung ihrer Aussengestalt, in weisse, porcellanartige Massen.

Wärmewerth der Cuminsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	7544,9 . . .	1237,4
2.	7550,9 . . .	1238,3
3.	7542,4 . . .	1237,0
4.	7541,2 . . .	1236,8
Mittel	7544,9 . . .	1237,4 für constantes Volum 1238,6 für constanten Druck.
	Bildungswärme	115,4

Berthelot und Louguinine¹⁾ fanden, nach Beseitigung eines Druckfehlers, 1239,9 Cal. für constanten Druck. Unsere Zahlen sind daher als identisch zu betrachten.

17. α -Naphthoësäure.18. β -Naphthoësäure. $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{COOH}$ oder $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$.

Zur Darstellung der beiden Naphthoësäuren wurden 5 Thle. Naphtalin mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure 10 Stunden

¹⁾ Ann. Chim. [6] 13, 333.

lang bei einer Temperatur von 120° erhalten, in Wasser gegossen, vom nicht angegriffenen Theile des Naphtalins abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Bleicarbonat neutralisirt. Die Bleisalze der α - und β -Naphtalinschwefelsäure, welche sich durch sehr verschiedene Löslichkeit unterscheiden, wurden durch Krystallisation von einander getrennt, jedes für sich durch Natriumcarbonat in das entsprechende Natriumsalz verwandelt und deren Lösungen zur Trockne verdampft. Die Natriumsalze wurden mit einem Ueberschuss von entwässertem Ferrocyankalium gemischt und das Gemenge in einem weiten Glasrohr mit abwärts gebogenem Schenkel destillirt. Die so erhaltenen Nitrile wurden im zugeschmolzenen Rohre drei Stunden lang mit alkoholischer Kalilösung auf 150° erhitzt und die aus der Lösung abgeschiedenen Carbonsäuren aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt der α -Naphtoësäure 161° bis 162°.

Schmelzpunkt der β -Naphtoësäure 181,5°.

Wärmewerth der α -Naphtoësäure:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	7170,7 . . .		1233,4
2.	7171,3 . . .		1233,5
3.	7154,5 . . .		1230,6
4.	7160,9 . . .		1231,7
5.	7156,6 . . .		1230,9
Mittel	7162,8 . . .		1232,0 für constantes Volum 1232,6 für constanten Druck.
	Bildungswärme		77,4

Wärmewerth der β -Naphtoësäure:

	pro Grm.		pro Grm.-Mol.
	cal.		Cal.
1.	7141,2 . . .		1228,3
2.	7149,8 . . .		1229,8
3.	7134,2 . . .		1227,1
4.	7133,3 . . .		1226,9
5.	7134,4 . . .		1227,1
Mittel	7138,6 . . .		1227,8 für constantes Volum 1228,4 für constanten Druck.
	Bildungswärme		81,6

B. Mehrbasische Säuren.

19. Ortho-Phtalsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$ oder $C_8H_6O_4$. 166.

Die käufliche reine Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose Prismen, bei 184° schmelzend.

Wärmewerth der Ortho-Phtalsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4644,7 . . .	771,0	
2.	4656,3 . . .	772,9	
3.	4656,2 . . .	772,9	
4.	4642,1 . . .	770,6	
Mittel	4649,8 . . .	771,9 für constantes Volum 771,6 für constanten Druck.	
	Bildungswärme	187,4	

20. Meta- oder Isophtalsäure.

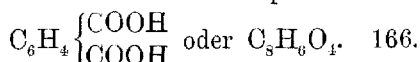
$C_6H_4 \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$ oder $C_8H_6O_4$. 166.

Die Meta- und die Paraphtalsäure wurden zusammen durch sechstägiges Kochen von käuflichem Xylol mit Chromsäuremischung erhalten. Die aus der Lösung abgeschiedenen Krystalle wurden in Baryumsalze verwandelt, und das in Wasser leicht lösliche metaphtalsäure Baryum von dem schwer löslichen Parasalz durch Krystallisation getrennt. Das in farblosen Nadeln erhaltene metaphtalsäure Baryum wurde mit Salzsäure zersetzt, und die sich abscheidende Säure aus stark verdünntem Weingeist krystallisirt. Lange feine Nadeln, deren Schmelzpunkt annähernd bei 300° lag.

Wärmewerth der Meta-Phtalsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4650,7 . . .	772,0	
2.	4634,0 . . .	769,2	
3.	4626,1 . . .	767,9	
4.	4622,9 . . .	767,4	
Mittel	4633,2 . . .	769,1 für constantes Volum 768,8 für constanten Druck.	
	Bildungswärme	190,2	

21. Para- oder Terephtalsäure.

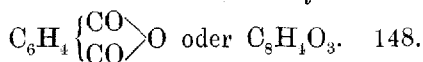


Aus dem wie oben beschrieben erhaltenen Baryumsalz durch Salzsäure abgeschieden, wurde die Säure in Natriumcarbonat gelöst, durch Salzsäure gefällt und dieses noch mehrfach wiederholt.

Wärmewerth der Para-Phtalsäure:

pro Grm.	pro Grm.-Mol.
cal.	Cal.
1. 4651,9 . . .	772,2
2. 4647,6 . . .	771,5
3. 4638,4 . . .	770,0
Mittel 4646,0 . . .	771,2 für constantes Volum
	770,9 für constanten Druck.
Bildungswärme	188,1

22. Phtalsäureanhydrid.



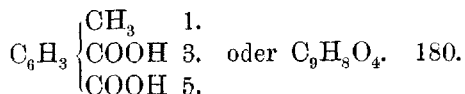
Käufliche Säure wurde destillirt und das Uebergegangene aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Die Krystalle bildeten lange, dicke Nadeln, deren Schmelzpt. bei 128° und deren Siedep. bei 276° lag.

Zur Bestimmung des Wärmewerthes wurden 17 Verbrennungen ausgeführt, deren Einzelwerthe pro Gramm bereits in Abh. XVI¹⁾ gegeben sind. Daraus leitet sich als Mittel ab:

Wärmewerth des Phtalsäure-Anhydrids:

pro Grm.	pro Grm.-Mol.
cal.	Cal.
5299,6 . . .	784,3 für constantes Volum
	784,0 für constanten Druck.
Bildungswärme	106,0

23. Uvitinsäure oder Mesidinsäure.



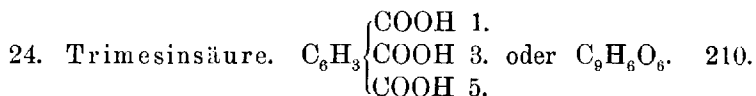
Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Mesitylsäure (s. S. 135) gewonnen, wurde die Uvitinsäure mehrfach aus

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 537.

Wasser umkrystallisirt und sublimirt. Farblose Nadelchen von 288° Schmelzp.

Wärmewerth der Uvitinsäure:

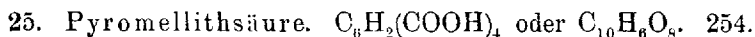
	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	5159,5 . . .	928,7
2.	5160,4 . . .	928,9
3.	5160,9 . . .	929,0
Mittel	5160,6 . . .	928,9 f. const. Vol. u. const. Druck.
	Bildungswärme	193,1



Trimesinsäure-Triäthyläther, welcher genau nach dem von Piutti¹⁾ angegebenen Verfahren, durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisensäure- und Essigsäure-Aethyläther dargestellt war, wurde mit alkolischem Kali zerlegt, die abgeschiedene Säure in das unlösliche Baryumsalz verwandelt, und dieses mit der berechneten Menge von Schwefelsäure zersetzt. Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie zwar in reichlicher Menge, aber sehr langsam löslich ist, gereinigt. Farblose, kurze Prismen, unterhalb des Schmelzpunktes sublimirend.

Wärmewerth der Trimesinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	3655,7 . . .	767,7
2.	3662,0 . . .	769,0
3.	3660,9 . . .	768,8
Mittel	3659,5 . . .	768,5 für constantes Volum 767,6 für constanten Druck.
	Bildungswärme	285,4



1 Thl. mellithsaures Natrium wurde mit $1\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure in Mengen von jedesmal 5 Grm. destillirt. Das übergehende Anhydrid wurde durch anhaltendes Kochen mit Wasser in die Säure verwandelt und diese mehr-

¹⁾ Ber. 20, 537.

fach aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet trikline Tafeln, welche ihr Krystallwasser bei 110° verlieren und bei 264° schmelzen.

Wärmewerth der Pyromellithsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	3056,6 . . .	776,4
2.	3074,4 . . .	780,9
3.	3066,8 . . .	778,9
4.	3067,7 . . .	779,2
Mittel	3066,4 . . .	778,9 für constantes Volum 777,4 für constanten Druck.
	Bildungswärme	369,6

26. Mellithsäure. $C_6(COOH)_6$ oder $C_{12}H_6O_{12}$. 342.

Die Reindarstellung der Mellithsäure gelingt sehr schwer, insofern als ihr hartnäckig Spuren von Basen anhängen, von denen sie äusserst schwierig zu befreien ist. Am zweckmässigsten erwies sich, aus reinem mellithsauren Ammonium das Silbersalz darzustellen und dieses nach genügendem Waschen mit Salzsäure zu zersetzen. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung der Mellithsäure wurde, um den ihr fest anhaftenden Ueberschuss an Salzsäure zu entfernen, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand anhaltend auf eine Temperatur von 100° erwärmt, dann in wenig Wasser aufgenommen und die Lösung im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Die Mellithsäure lässt sich auf gewöhnliche Weise im comprimirten Sauerstoff nicht entzünden. Das weissglühende Kügelchen von Eisenoxyduloxyd schmilzt in die aus der Säure geformte Pastille ein und erkaltet, ohne die Substanz zu verändern. Legt man Naphtalin auf die Pastille, so brennt dieses vollständig ab und bringt kaum mehr als eine ganz oberflächliche, nicht in die Tiefe eindringende Schmelzung der Säure hervor. Wir erreichten eine Verbrennung erst, indem wir die Oberfläche der Pastille mit Stearinsäure überzogen. Zu dem Behufe wurde die im Platinschälchen gewogene Pastille mit etwas gewöhnlicher Kerzenstearinsäure überschüttet und im Dampftrockenschranke bis zum Schmelzen der Stearinsäure erwärmt. Vor dem Erkalten wurde auf die Oberfläche der Pastille noch ein festes Stückchen Stearinsäure gelegt und dieses durch An-

schmelzen mit der Hauptmasse vereint. Die Gewichtszunahme des Schälchens ergab die Menge der angewandten Stearinsäure.

Der als Correction anzubringende Wärmewerth der Stearinsäure war durch besondere Verbrennungen ermittelt. Dieselben ergaben:

	pro Grm.
1.	9371,5 cal.
2.	9369,4 „
3.	9375,2 „
4.	9372,8 „
5.	9372,7 „
6.	9383,3 „
<hr/>	
	Mittel 9374,1 cal. für constantes Volum.

Die Bestimmungen der Mellithsäure ergaben folgende Werthe:

1.	Substanz	0,9547 Grm.			
	ϑ_n corr.	17,3677°			
	ϑ_1	16,2969°			
	$\vartheta_n - \vartheta_1$	$1,0708^\circ \times 2500$	2677,0 cal.	
	Correct. f. Eisen		9,1	—
	„ „ HNO_3		4,7	—
	„ „ 0,0482 Grm. Stearins.	451,8		465,6	„
		0,9547 Grm. Mellithsäure		2211,4	cal.
	1 „	„		2316,3	„
	1 Mol.	„		792,2	Cal.
2.	Substanz	1,2421 Grm.			
	ϑ_n corr.	18,3346°			
	ϑ_1	17,0823°			
	$\vartheta_n - \vartheta_1$	$1,2523^\circ \times 2500$	3130,8 cal.	
	Correct. f. Eisen		9,1	—
	„ „ HNO_3		4,6	—
	„ „ 0,0267 Grm. Stearins.	250,3		264,0	„
		1,2421 Grm. Mellithsäure		2866,8	cal.
	1 „	„		2308,0	„
	1 Mol.	„		789,3	Cal.
3.	Substanz	1,1308 Grm.			
	ϑ_n corr.	18,8441°			
	ϑ_1	17,5595°			
	$\vartheta_n - \vartheta_1$	$1,2846^\circ \times 2500$	3211,5 cal.	
	Correct. f. Eisen		9,1	—
	„ „ HNO_3		4,8	—
	„ „ 0,0621 Grm. Stearins.	582,1		596,0	„
		1,1308 Grm. Mellithsäure		2615,5	cal.
	1 „	„		2313,0	„
	1 „	„		791,0	Cal.

Wärmewerth der Mellithsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1. 2316,3 . . .	792,2	
2. 2308,0 . . .	789,3	
3. 2313,0 . . .	791,0	
Mittel 2312,4 . . .	790,8 für constantes Volum	
	788,2 für constanten Druck.	
Bildungswärme	546,8	

Uebersicht der Verbrennungs- und Bildungswärmen:

		Mol.- Gew.	Verbren- nungsw. Cal.	Bildungs- wärme Cal.
Benzoësäure	$C_7 H_6 O_2$	122	771,7	93,8
O-Oxybenzoësäure	$C_7 H_6 O_3$	138	729,5	135,5
M-Oxybenzoësäure	$C_7 H_6 O_3$	138	729,0	136,0
P-Oxybenzoësäure	$C_7 H_6 O_3$	138	725,9	139,1
Methylparaoxybenzoësäure.	$C_8 H_8 O_3$	152	895,2	132,8
β -Resorcyssäure	$C_7 H_6 O_4$	154	676,9	188,1
Gallussäure	$C_7 H_6 O_5$	170	634,1	230,9
Pyrogallolcarbonsäure	$C_7 H_6 O_5$	170	633,7	231,3
O-Toluyssäure	$C_8 H_8 O_2$	136	929,4	98,6
M-Toluyssäure	$C_8 H_8 O_2$	136	929,1	98,9
P-Toluyssäure	$C_8 H_8 O_2$	136	927,4	100,6
Phenyllessigsäure	$C_8 H_8 O_2$	136	933,2	94,8
Mesitylensäure	$C_9 H_{10} O_2$	150	1085,2	105,8
β -Phenylpropionsäure	$C_9 H_{10} O_2$	150	1085,5	105,5
β -Phenylacrylsäure	$C_9 H_8 O_2$	148	1042,3	79,7
Para-Isopropylbenzoësäure.	$C_{10} H_{12} O_2$	164	1238,6	115,4
α -Naphtoësäure	$C_{11} H_8 O_2$	172	1232,6	77,4
β -Naphtoësäure	$C_{11} H_8 O_2$	172	1228,4	81,6
O-Phtalsäure	$C_8 H_6 O_4$	166	771,6	187,4
M-Phtalsäure	$C_8 H_6 O_4$	166	768,8	190,2
P-Phtalsäure	$C_8 H_6 O_4$	166	770,9	188,1
Phtalsäureanhydrid	$C_8 H_4 O_3$	148	784,0	106,0
Uvitinsäure	$C_9 H_8 O_4$	180	928,9	193,1
Trimesinsäure	$C_9 H_6 O_6$	210	767,6	285,4
Pyromellithsäure	$C_{10} H_4 O_6$	254	777,4	369,6
Mellithsäure	$C_{12} H_4 O_{12}$	342	788,2	546,8

Aus vorstehenden Zahlen lassen sich folgende allgemeine Beziehungen ableiten:

1. Wärmewerthe isomerer Verbindungen.

Unter den untersuchten Säuren haben wir eine ganze Reihe von Isomerien:

Die Oxybenzoëssäuren:

	Verbrennungs- Wärme:	Bildungs- Wärme:
	Cal.	Cal.
Ortho	729,5	135,5
Meta	729,0	136,0
Para	725,9	139,1

Die Toluylsäuren:

Ortho	929,4	98,6
Meta	929,1	98,9
Para	927,4	100,6

Die Phtalsäuren:

Ortho	771,6	187,4
Meta	768,8	190,2
Para	770,9	188,1

Die Trioxybenzoëssäuren:

Gallussäure	634,1	230,9
Pyrogallolcarbonsäure	633,7	231,3

Bei diesen, sich nur durch Stellungsisomerie unterscheidenden Säuren ist daher der Wärmewerth so gut wie gleich, doch verdient hervorgehoben zu werden, dass ein kleiner Unterschied zwischen den Ortho- und Parasäuren zu bestehen scheint, insofern als in allen drei Reihen die Parasäure eine etwas geringere Verbrennungs- und dem entsprechend eine etwas höhere Bildungswärme zeigt, als die zugehörige Orthosäure. Gleiches ist von Berthelot ebenfalls für die Oxybenzoëssäuren beobachtet. Bei der Geringfügigkeit der Abweichungen werden wir bei der folgenden Besprechung, da wo wir auf diese Säuren zurückzukommen haben, uns der aus den drei Säuren sich ergebenden Durchschnittszahlen bedienen, also:

	Verbrennungs- Wärme:	Bildungs- Wärme:
	Cal.	Cal.
Oxybenzoëssäuren	728,1	136,9
Toluylsäuren	928,6	99,4
Phtalsäuren	770,4	188,6
Trioxybenzoëssäuren	633,9	231,1

Die beiden Naphtoëssäuren unterscheiden sich von einander durch die Stellung der Carboxylgruppen zum nicht substituirtten Benzolring. Auch hier machen sich so geringe Verschiedenheiten geltend, dass man den Wärmewerth beider Säuren als identisch betrachten kann:

	Verbrennungs- Wärme:	Bildungs- Cal.
α -Naphtoëssäure	1232,6	77,4
β -Naphtoëssäure	1228,4	81,6
Mittel	1230,5	79,5

Bei der Phenylessigsäure, verglichen mit den drei, ihr isomeren, Toluylsäuren, scheint eine Verschiedenheit der Wärmewerthe vorhanden zu sein.

	Verbrennungs- Wärme:	Bildungs- Cal.
Phenylessigsäure	933,2	94,8
Toluylsäure	929,4—929,1—927,4	98,6—98,9—100,6

Diese Verschiedenheit wird aber sofort zweifelhaft, wenn man die Wärmewerthe der Phenylpropionsäure und der Mesitylensäure, welche unter einander in denselben Beziehungen wie jene Säuren stehen, vergleicht:

Phenylpropionsäure	1085,5	105,5
Mesitylensäure	1085,2	105,8

Weitere Beispiele für die Gleichheit des Wärmewerthes isomerer, chemisch gleichartiger Verbindungen sind bereits in Abh. XI¹⁾ gegeben.

2. Differenzen des Wärmewerthes in den homologen Reihen.

Die der Benzoëssäure homologen Säuren zeigen folgende Differenzen ihrer Verbrennungswärmen:

	Differenz:
Benzoëssäure	771,7 Cal.
Toluylsäuren	928,6 " }
Mesitylensäure	1085,2 " }
Cuminsäure	1238,6 " }

Sehr nahezu gleiche Verschiedenheiten ergeben sich auch

¹⁾ Dies. Journ. [2] 35, 31.
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 40.

beim Vergleich der Verbrennungswärme der Phtalsäure mit der ihr zunächst homologen Uvitinsäure:

	Differenz:
Phtalsäure 770,4 Cal.]	
Uvitinsäure 928,9 „]	158,5 Cal.

3. Beziehungen der Oxysäuren.

Die Benzoësäure, die Oxybenzoësäuren, die Resorcyssäure und die Gallussäure unterscheiden sich von einander durch Substitution von je einem, zwei oder drei Wasserstoffatomen durch ebenso viele Hydroxylgruppen. Es werden dadurch die Verbrennungs- und Bildungswärmen folgendermassen beeinflusst:

	Verbrennungswärme.	
	Cal.	Differenz:
Benzoësäure $C_6H_5 \cdot COOH$	771,7]	43,6 Cal.
Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH) \cdot COOH$	728,1]	51,2 „
Dioxybenzoësäure $C_6H_3(OH)_2 \cdot COOH$	676,9]	43,0 „
Trioxybenzoësäure $C_6H_2(OH)_3 \cdot COOH$	633,9]	

	Bildungswärme.	
	Cal.	Differenz:
Benzoësäure	93,3]	43,6 Cal.
Oxybenzoësäuren	136,9]	51,2 „
Dioxybenzoësäure	188,1]	43,0 „
Trioxybenzoësäure	231,1]	

Es weichen diese Werthe ziemlich erheblich von einander ab und zeigen namentlich nicht die Regelmässigkeit, welche wir früher (Abh. VIII¹⁾) für die entsprechenden Phenole gefunden hatten. Dort betrugen die Differenzen, welche durch den Eintritt einer Hydroxylgruppe, an Stelle eines Wasserstoffatoms, hervorgebracht wurden, 53,6 Cal. Es ist uns dies Veranlassung gewesen, die Wärmewerthe der hierhergehörenden Phenole von Neuem zu bestimmen. Das Nähere darüber einer besonderen Arbeit vorbehaltend, mögen hier nur die neu ermittelten Zahlen angeführt werden:

Phenol . .	732,3 Cal.
Resorcin . .	683,4 „
Pyrogallol .	639,0 „

Diese Zahlen sind in naher Uebereinstimmung mit den in Paris ermittelten Werthen:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 33, 470.

Phenol nach Berthelot und Vieille ¹⁾	. . .	737,1 Cal.
„ „ Berthelot und Louguinine ²⁾	. . .	735,3 „
„ „ Denselben	734,3 „

Hydrochinon, isomer dem Resorcin: nach Berthelot und Louguinine³⁾, nach Correction eines Rechenfehlers, 685,5 Cal.

Pyrogallol nach Berthelot u. Louguinine⁴⁾ 633,3 Cal.

Nach den von uns neu ermittelten Werthen ergeben sich zwischen Benzol und den Oxybenzolen folgende Beziehungen:

	Cal.	Differenz:
Benzol, fest	777,3] 45,0 Cal.
Oxybenzol	732,3	
Dioxybenzol	683,4	
Trioxybenzol	639,0] 44,4 „

Es finden sich daher hier durchaus entsprechende Differenzen wie bei den Oxyssäuren. Bemerkenswerth ist, dass die Differenzen in beiden Reihen, bei den Phenolen, wie bei den Oxyssäuren, zwischen den Oxy- und Dioxyverbindungen wahrnehmbar höher, als bei den übrigen Gliedern der beiden Reihen sind.

4. Bildung der Monocarbonsäuren aus den Kohlenwasserstoffen, resp. den Phenolen.

Benzoësäure, die Toluylsäuren, Mesitylsäure, Naphtoësäure leiten sich von Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin ab, indem ein Wasserstoffatom des Benzolkernes durch Carboxyl ersetzt wird. Auf gleiche Weise verhalten sich die Oxybenzoësäuren, Resorcylsäure und Gallussäure zu den entsprechenden Phenolen. Um eine Vergleichung zwischen den festen Säuren mit den zum Theil flüssigen Kohlenwasserstoffen ausführen zu können, ist es erforderlich, den Wärmewerth der letzteren auf den festen Zustand zu reduciren. Wir erhalten diesen vom festen Benzol ausgehend, indem wir, der Homologie entsprechend, zu dem Werthe des festen Benzols x156 Cal. hinzuaddiren.

Hiernach ergeben sich folgende Beziehungen:

¹⁾ Ann. Chim. [6] 10, 453.

²⁾ Das. 13, 327, 329.

³⁾ Das. 13, 337.

⁴⁾ Das. 13, 339.

	Verbrennungs- Wärme:	Bildungs- Wärme:
Benzol fest . . .	777,3 Cal.	— 6,3 Cal.
Benzoësäure . . .	771,7 „	+ 93,3 „
Differenz . . .	—5,6 Cal.	+ 99,6 Cal.
Toluol, fest . . .	933,3 Cal.	+ 0,7 Cal.
Toluylsäuren . . .	928,6 „	+ 99,4 „
Differenz . . .	—4,7 Cal.	+ 98,7 Cal.
Xylol, fest . . .	1089,3 Cal.	+ 7,7 Cal.
Mesitylsäure . . .	1085,2 „	+ 105,8 „
Differenz . . .	—4,1 Cal.	+ 98,1 Cal.
Naphtalin . . .	1233,6 Cal.	— 17,6 Cal.
Naphtoësäuren . . .	1230,5 „	+ 79,5 „
Differenz . . .	—3,1 Cal.	+ 97,1 Cal.
Phenol . . .	732,3 Cal.	+ 38,7 Cal.
Oxybenzoësäuren . . .	728,1 „	+ 136,9 „
Differenz . . .	—4,2 Cal.	+ 98,2 Cal.
Resorcin . . .	683,4 Cal.	+ 87,6 Cal.
Resorcylsäure . . .	676,9 „	+ 188,1 „
Differenz . . .	—6,5 Cal.	+ 100,5 Cal.
Pyrogallol . . .	639,0 Cal.	+ 132 Cal.
Trioxybenzoësäure . . .	633,9 „	+ 231,1 „
Differenz . . .	—5,1 Cal.	+ 99,1 Cal.

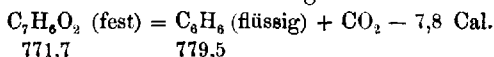
Durch den Eintritt einer Carboxylgruppe in einen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe oder in einen Körper der Phenolreihe, unter Vertretung eines Wasserstoffatoms, wir daher der Wärmewerth um 4,8 Cal. verringert, die Bildungswärme um 98,8 Cal. erhöht.

Ganz in die gleiche Richtung fällt auch die Differenz zwischen Anissäure und Anisol. Da aber letzteres nur im flüssigen Zustande besteht, und kein Anhalt zur Schätzung der Schmelzwärme desselben vorhanden ist, so lassen sich beide Körper nicht in gleichem Aggregatzustande mit einander vergleichen. Es ist daher vorauszusehen, dass die Differenz hier um den Belang der Schmelzwärme höher ausfallen wird, als bei den Verbindungen, welche sich bei gleichem Aggregatzustande neben einander stellen lassen. Es ist:

	Verbrennungs- Wärme:	Bildungs- Wärme:
Anisol ¹⁾ , flüssig . . .	901,3 Cal.	32,7 Cal.
Anissäure, fest . . .	895,2 „	132,8 „
Differenz . . .	—6,1 Cal.	+ 100,1 Cal.

¹⁾ Abh. XI, dies. Journ. [2] 35, 22.

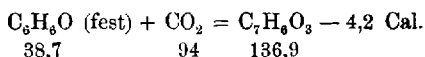
Hiernach ist die Umwandlung der Carbonsäuren in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe, resp. Phenole ein endothermer Process; für Benzoësäure und flüssiges Benzol z. B.:



771,7

779,5

Ebenso die Bildung der Oxybenzoësäuren aus Phenol und Kohlensäure:



38,7

94

136,9

5. Beziehungen der Mono- und Polycarbonsäuren.

Nach der Wärmetönung, welche, ganz regelmässig im negativen Sinne verlaufend, bei der Bildung der Monocarbonsäuren eintritt, wäre zu erwarten, dass eine gleiche Abnahme der Verbrennungswärme erfolgen würde, wenn Benzoësäure in Phtalsäure, wenn diese in Trimesinsäure etc. übergeht, oder wenn eine einbasische Carbonsäure in eine zwei- und mehrbasische Carbonsäure umgewandelt wird. Dem ist aber nicht so. Die gefundenen Verbrennungswärmen sind:

Benzoësäure, Monocarbonsäure	771,7 Cal.
Phtalsäure, Dicarbonsäure	770,5 „
Trimesinsäure, Tricarbonsäure	767,5 „
Pyromellithsäure, Tetracarbonsäure	777,4 „
Mellithsäure, Hexacarbonsäure	788,2 „

In gleichem Verhältniss stehen:

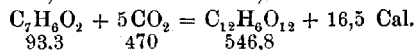
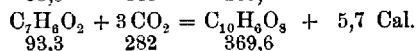
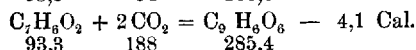
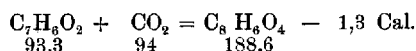
Toluylsäure, Monocarbonsäure	928,6 Cal.
Uvitinsäure, Dicarbonsäure	928,9 „

Während den Mono-, Di- und Tricarbonsäuren wesentlich gleicher Wärmewerth zukommt, steigt derselbe bei der Tetra- und Hexacarbonsäure in ziemlich erheblichem, weit über die Grenze der Beobachtungsfehler hinausgehendem Maasse.

In ihren Bildungswärmen zeigen die fünf untersuchten Polycarbonsäuren folgende Differenzen:

	Differenz:
Benzoësäure	93,3 Cal.
Phtalsäuren	95,3
Trimesinsäure	96,8
Pyromellithsäure	84,2
Mellithsäure	88,6 × 2

Verfolgt man die Bildung der Säuren aus Benzoësäure und Kohlensäure, so ergibt sich folgende Reihe von Gleichungen:



6. Beziehungen der Säuren der aromatischen Reihe zu denen der Fettsäurereihe.

Die hier in Betracht kommenden Säuren: Benzoësäure, Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure lassen sich als Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure betrachten, in denen ein Atom Wasserstoff durch Phenyl ersetzt ist. In Abh. XVII¹⁾ haben wir an der Umwandlung des Benzols in Diphenyl, wie an der des Wasserstoffs in Benzoldampf, gezeigt, dass dieser Reaction eine Zunahme des Wärmewerthes von 717,0, resp. 718,5 Cal. entspricht. Zu ganz analogen Werthen kommen wir, wenn wir den Wärmewerth der festen Essigsäure und der festen Propionsäure mit denen der entsprechenden Phenylverbindungen vergleichen. Aus den früher²⁾ ermittelten Wärmewerthen der flüssigen Fettsäuren leiten sich die der festen Säuren nach den von Pettersson³⁾ für Ameisensäure und Essigsäure festgestellten Schmelzwärmen ab, wobei wir die der Propionsäure nach Analogie der anderen zu 3,6 Cal. annehmen.

Hiernach finden wir:

Phenylessigsäure	933,2 Cal.
Essigsäure, fest	210,7 „
Differenz	722,5 Cal.
Phenylpropionsäure	1085,5 Cal.
Propionsäure, fest	364,3 „
Differenz	721,2 Cal.

Diese Zahlen sind daher in vollem Einklange mit den früher ermittelten, und wir werden später noch weitere Belege für den Werth dieser Substitution beibringen.

Um ein Weniges anders ist die Wärmetönung, welche sich bei dem Uebergange der Ameisensäure in Benzoësäure vollzieht. Auf Grundlage der für die fetten Säuren sich ergebenden Homologie-Verhältnisse hatten wir in Abh. IV⁴⁾ den Wärme-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 87.

²⁾ Das. 32, 418.

³⁾ Das. 24, 298.

⁴⁾ Das. 32, 419.

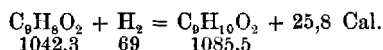
werth der Ameisensäure zu 59,0 Cal. angenommen und hierfür eine Stütze in der von Thomsen beobachteten Zahl 60,2 Cal. gefunden. Hiernach würde der Wärmewerth der festen Ameisensäure 56,3 Cal. sein, und das Verhältniss von Benzoëssäure zu Ameisensäure:

Benzoëssäure	771,7 Cal.
Ameisensäure, fest	56,3 „
Differenz	715,4 Cal.

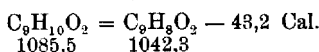
In neuester Zeit ist die Verbrennungswärme der Ameisensäure von H. Jahn¹⁾ bestimmt und im flüssigen Zustande zu 62,87 Cal. gefunden, woraus sich für die feste Säure 60,2 Cal. ergibt. Legt man diese Zahl der Vergleichung zu Grunde, so beträgt die Differenz zwischen Ameisensäure und Benzoëssäure 711,5 Cal. Die Ameisensäure, welche in ihrem Verhalten gegenüber den sonstigen Säuren so manche Anomalien zeigt, scheint daher auch in thermischer Beziehung eine Ausnahmestellung einzunehmen. (Vergl. Abhandl. XIX.)

7. Beziehungen der Hydrozimmtsäure zur Zimmtsäure.

Beide Säuren $C_9H_{10}O_2$ und $C_9H_8O_2$ unterscheiden sich in ihrer empirischen Zusammensetzung durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff. Der Uebergang der Zimmtsäure in Hydrozimmtsäure entspricht daher der Gleichung:



Es findet aber der weitere Unterschied statt, dass in der Hydrozimmtsäure die Kohlenstoffatome der Propionsäure durch einfache Bindung vereint sind, während in der Zimmtsäure doppelte Bindung des Kohlenstoffs, wie in der Acrylsäure vorhanden ist. Nach Horstmann²⁾ erfolgt bei den gasigen Kohlenwasserstoffen, wenn eine einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen in eine doppelte Bindung übergeht, eine Verminderung des Wärmewerthes um 36,0 Cal. In diesem Falle entspricht diese Reaction einem Wärmeverlust von 43,2 Cal.:



¹⁾ Ann. Phys. [2] 37, 417.

²⁾ Ber. 21, 2217.

Aehnliche Beziehungen ergeben sich, wie in einer späteren Abhandlung erörtert werden wird, bei der Vergleichung von Dibenzyl und Stilben, wo gleiche Verhältnisse obwalten.

8. Wärmetönung bei der Bildung des Phtalsäureanhydrides.

Vergleichen wir den Wärmewerth der Ortho-Phtalsäure mit dem ihres Anhydrides, so ergibt sich:

Phtalsäureanhydrid	784,0 Cal.
Orthophtalsäure	771,6 „
Differenz	12,4 Cal.

Der Uebergang der Ortho-Phtalsäure zum Anhydrid erfolgt daher unter erheblicher Aufspeicherung von Wärme, er ist endotherm.

Dieselbe Zahl ergibt sich für die Anhydridbildung bei der Benzoësäure und nach Berthelot bei der Essigsäure. Benzoësäureanhydrid ist nach unseren früheren Bestimmungen (Abh. XIII¹⁾) 1556,2, also:

Benzoësäureanhydrid	1556,2 Cal.
2 Mol. Benzoësäure	1543,4 „
Differenz	12,8 Cal.

Nach Berthelot:

Essigsäureanhydrid	433,0 Cal.
2 Mol. Essigsäure	420,0 „
Differenz	13,0 Cal.

Hiernach verläuft der Process auf gleiche Weise, wenn die Abspaltung des Wassers in einer zweibasischen Säure durch innere Anhydridbildung erfolgt, und wenn bei einbasischen Säuren die Anhydridbildung durch Vereinigung zweier Moleküle unter Abspaltung von Wasser geschieht.

Leipzig, im Juni 1889.

In nachstehenden Tabellen finden sich die Einzelbeobachtungen, welche zur Ableitung der obigen Werthe gedient haben, vereint. Der Wasserwerth des Apparates betrug in allen Fällen, mit Ausnahme der Bestimmung des Wärmewerthes des Phtalsäure-Anhydrides, 2500 Grm. Die beim Phtalsäure-Anhydride gültigen Wasserwerthe finden sich in den Tabellen verzeichnet.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 36, 3.

12. Phenylacessigsäure.														
1	1,2585	+0,36	-0,40	131,9	385,2	1267	260	5	+1,1	17,7284	14,2708	3,4576	9,1	11,9
2	1,0590	+0,20	-0,38	182,4	393,8	1340	290	5	+1,2	17,8452	14,9469	2,8983	9,1	11,9
3	1,0588	+0,10	-0,52	281,2	492,1	1744	388	5	+1,7	19,2002	16,2873	2,9129	9,1	8,9
4	1,1635	+0,34	-0,24	205,6	441,5	1489	325	5	+0,6	18,4717	15,2728	3,1989	9,1	11,9
13. Mesitylensäure.														
1	1,0614	+0,18	-0,44	211,4	435,8	1508	325	5	+1,4	18,4189	15,3408	3,0781	9,1	12,0
2	1,0884	+0,20	-0,46	174,3	404,0	1372,3	291	5	+1,5	17,9926	14,8862	3,1564	9,1	12,9
3	1,1692	+0,34	-0,42	114,7	362,6	1184	241	5	+1,3	17,4280	14,0897	3,3883	9,1	11,9
14. Hydrozimmtsäure, β -Phenylpropionsäure.														
1	0,8314	+0,56	-0,10	149,4	327,4	1137	239	5	+0,1	16,9130	14,5029	2,4101	9,1	7,2
2	0,9837	+0,36	-0,40	249,9	458,0	1634	355	5	+1,3	18,7179	15,8637	2,8542	9,1	8,0
3	0,9869	+0,36	+0,08	86,4	299,7	981	194	5	-0,8	16,5190	13,6585	2,8605	9,1	8,8
15. Zimmtsäure, β Phenylacrylsäure.														
1	1,1289	+0,30	-0,60	227,4	459,5	1620	345	5	+2,0	18,7412	15,5550	3,1862	9,1	8,6
2	0,8506	+0,40	-0,20	218,4	395,5	1410	308	5	+0,5	17,8397	15,4370	2,4027	9,1	7,6
3	0,8166	+0,48	-0,14	211,0	381,5	1363	297	5	+0,3	17,6457	15,3394	2,3063	9,1	9,0
4	0,8173	+0,42	-0,26	232,0	401,7	1446	318	5	+0,7	17,9288	15,6227	2,3061	9,1	7,9
16. Cuminsäure, Para-Isopropylbenzoesäure.														
1	0,9910	+1,10	+0,12	169,8	394,5	1357	283	5	-0,95	17,7956	14,7978	2,9978	9,1	8,4
2	1,0152	+0,60	-0,26	284,2	510,7	1826	399	5	+0,65	19,4147	16,3419	3,0728	9,1	7,2
3	1,0695	+0,54	-0,36	269,5	507,0	1797	379	5	+1,0	19,3726	16,1392	3,2334	9,1	7,8
4	1,0889	+0,58	-0,34	275,5	516,3	1836	397	5	+1,0	19,5130	16,2216	3,2914	9,1	7,8
17. α -Naphthoesäure.														
1	1,0961	+1,04	0	172,4	407,7	1371	291	5	-0,6	17,9831	14,8321	3,1510	9,1	8,6
2	1,0665	+0,60	-0,22	111,4	337,3	1105	225	5	+0,4	17,0550	13,9888	3,0662	9,1	8,2
3	1,1309	+0,52	-0,30	178,1	415,9	1812	298	6	+1,0	18,1357	14,5922	3,2435	9,1	8,6
4	1,1099	+0,74	-0,18	57,9	292,7	1198	176	6	+0,3	16,4469	13,2610	3,1859	9,1	7,8
5	1,1340	+0,76	-0,16	183,2	424,3	1834	305	6	+0,2	18,2236	14,9102	3,2534	9,1	8,8

Versuchs-Nr.	Substanz	v	v'	τ	τ'	$\sum_{i=1}^{n-1} \frac{g_i \tau}{i}$	$\frac{g_1 + g_n}{2}$	n	$\sum \Delta t$	ϑ_n (corr.)	ϑ_1	$\vartheta_n - \vartheta_1$	Fe	HNO ₃	Naphthalin
Grm.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	Grad	Grad	Grad	cal.	cal.	cal.
18. β -Naphthoesäure															
1	1,2305	+1,40	+0,1	81,4	344,2	1075	214	5	-1,2	17,1145	13,5930	3,5215	9,1	7,4	—
2	1,1151	+0,92	+0,04	111,3	349,3	1125	231	5	-0,7	17,1928	13,9973	3,1955	9,1	6,9	—
3	1,0481	+0,72	-0,08	138,4	360,7	1158	251	5	-0,3	17,3557	14,3588	2,9969	9,1	5,8	—
4	1,0791	+0,76	-0,02	115,0	344,1	1098	231	5	-0,5	17,1267	14,0425	3,0842	9,1	3,8	—
5	1,0885	+0,76	0	154,8	386,5	1271	272	5	-0,5	17,6972	14,5825	3,1147	14,6	6,4	—
19. Ortho-Phthalsäure.															
1	1,2272	+0,26	-0,24	191,0	358,7	1262	276	5	+0,7	17,3557	15,0686	2,2871	9,1	8,9	—
2	1,1400	+0,58	+0,04	144,9	303,2	1047	225	5	-0,45	16,5727	14,4125	2,1302	9,1	8,2	—
3	1,2875	+0,32	-0,32	220,4	396,8	1401	309	5	+0,9	17,8668	15,4614	2,4054	9,1	9,6	—
4	1,1455	+0,36	-0,08	221,0	378,9	1350	302	5	+0,1	17,6051	15,4710	2,1341	9,1	8,7	—
20. Meta-Phthalsäure.															
1	1,0408	+0,44	-0,02	97,8	241,7	808	170	5	-0,2	15,7382	13,7965	1,9417	9,1	4,7	—
2	1,0348	+0,78	+0,32	65,6	211,1	686	139	5	-1,55	15,2926	13,3689	1,9237	9,1	4,9	—
3	1,0268	+0,82	+0,29	49,6	194,4	617	122	5	-1,5	15,0362	13,1505	1,9057	9,1	5,1	—
4	1,1264	+1,22	+0,54	126,8	287,2	971	208	5	-2,6	16,3078	14,2194	2,0884	9,1	4,6	—
21. Para-Phthalsäure.															
1	1,0284	+0,46	0	174,3	317,8	1113	247	5	-0,3	16,7737	14,8559	1,9198	9,1	6,3	—
2	1,0279	0	-0,60	347,6	483,8	1787,6	417	5	+2,1	19,0971	17,1807	1,9164	9,1	4,6	—
3	0,9964	+0,14	-0,20	232,6	368,3	1323	301	5	+1,6	17,4805	15,6254	1,8551	9,1	7,0	—

