

## Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Zweiundzwanzigste Abhandlung.

Ueber die Fette und einige Fettsäuren;

von

F. Stohmann und H. Langbein.

### 1. Verbrennungswärme der Thierfette.

In Abhandl. I<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass die verschiedenen Thierfette, wie es auf Grundlage ihrer gleichmässigen chemischen Zusammensetzung<sup>2)</sup> nicht anders zu erwarten war, gleichen Wärmewerth besitzen. Unsere damaligen Untersuchungen waren durch Verbrennen mit Kaliumchlorat ausgeführt. Da die Richtigkeit der nach dieser Methode gewonnenen Resultate angezweifelt ist, und da diese Methode auch heute noch von Berthelot als ganz unbrauchbar hingestellt wird, so haben wir die früher gewonnenen Zahlen, und zwar nicht allein die der Fette, sondern auch die der Kohlehydrate und vieler anderer Verbindungen, einer Controlle durch Verbrennung dieser Körper in der Bombe, in auf 24 Atm. verdichtetem Sauerstoff, unterzogen. Indem wir hier zunächst die auf die thierischen Fette, einige Fettsäuren und Glycerin bezüglichen Ergebnisse bringen, behalten wir uns vor, die übrigen Zahlen in weiteren Abhandlungen folgen zu lassen.

Die untersuchten Fette wurden dem Thierkörper unmittelbar nach dem Schlachten entnommen, und am selben Tage weiter verarbeitet. Das Fettgewebe wurde zerschnitten, im Wasserbade bis zum Ausschmelzen des Fettes erwärmt, das Fett im Heisswassertrichter durch Papier filtrirt und getrocknet. Zur Zündung ist, wie stets früher, ein feiner Eisendraht von 50 Mm. Länge, im Gewicht von 0,0057 Grm., dessen Wärme-

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 31, 273. Landw. Jahrb. 1884, 557.

<sup>2)</sup> E. Schulze u. Reinecke, Ann. Chem. 142, 191.

werth 9,1 cal. beträgt, verwandt. Da hierdurch nicht immer eine Entzündung des Fettes zu erreichen war, so wurde häufig ein gewogener Naphtalinkrystall (3 bis höchstens 6 Mgrm.) auf das im Schälchen erstarrte Fett gelegt. Da wo dieses geschehen, ist die Menge des angewandten Naphtalins in den nachfolgenden Belegen angegeben, und dessen Wärmewerth mit 9628 cal. pro Grm. in Abzug gebracht. Die Menge der bei der Verbrennung, aus dem Stickstoff der eingeschlossenen Luft, gebildeten Salpetersäure ist in jedem Versuche bestimmt und als Correction berücksichtigt.<sup>1)</sup> Die Wasserfüllung des Calorimetergefäßes ist hier, wie immer, so regulirt, dass der Wasserwerth des Apparates 2500 Grm. beträgt.<sup>2)</sup>

In den folgenden Zahlenreihen bezeichnet:

*A* die Menge der angewandten Substanz in Grammen;

*B* die Temperaturzunahme des Calorimeters in Graden;

*C* die Correction für Eisen, Naphtalin und Salpetersäure in cal.;

*D* den Wärmewerth der Substanz pro Grm. in cal.;

*E* den Wärmewerth pro Mol. in Cal.;

*F* die Verhältnisszahl der Einzelbestimmungen, wobei der Mittelwerth der Reihe = 100. Beim Vergleich der Verhältnisszahlen ergibt sich, dass die Einzelbestimmungen nur ganz selten um 0,1 % von einander abweichen. Die heutigen calorimetrischen Messungen besitzen daher eine Genauigkeit, welche den schärfsten analytischen Methoden gleich kommt.

#### Wärmewerth der Gewebsfette.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>
Nierenfett vom Schwein . .	0,7833	2,9754	22,7	9464,2	99,79
Dasselbe . . . . .	0,8220	3,1267	21,7	9483,1	99,99
Darmfett vom Schwein . .	0,8672	3,2988	23,1	9483,3	99,99
Darmfett vom Ochsen . .	0,9219	3,5196	53,1	9486,8	100,02
Naphtalin . . . . .	0,0033				
Nierenfett vom Ochsen . .	0,8749	3,3402	52,4	9484,6	100,00
Naphtalin . . . . .	0,0030				
Darmfett vom Schaf . . .	0,8927	3,4203	74,8	9494,8	100,11
Naphtalin . . . . .	0,0059				
Nierenfett vom Schaf . .	0,9156	3,4973	52,0	9492,4	100,08
Naphtalin . . . . .	0,0030				
Durchschnittlich für constantes Volum				9484,5	

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 39, 521.

<sup>2)</sup> Das. S. 536.

Zur Reduction des für constantes Volum gefundenen Wärmewerthes auf den für constanten Druck geltenden, nehmen wir die von Schulze und Reinecke aufgestellte, empirische Formel  $C_{18}H_{34}O_2$ . Hiernach erhöht sich der Wärmewerth pro Grm. um 15,5 cal. Es ist also der Wärmewerth der Gewebsfette für constanten Druck =  $9484,5 + 15,5 = 9500$  cal.

Die vorstehenden Zahlen bestätigen unsere frühere Beobachtung, nach welcher der Wärmewerth der Fette vom Schwein, Schaf, Ochs, Pferd, Mensch, Hund, Gans und Ente gleich ist. Da hier bei dem neu untersuchten Fette von drei Thierarten kein Unterschied stattfindet, so kann man von einer weiteren Wiederholung der Bestimmungen des Fettes der übrigen Thierarten absehen.

Im Durchschnitt von 23 Einzelbestimmungen hatten wir bei Anwendung der Kaliumchloratmethode 9365 cal. gefunden. Im Vergleich zu unseren jetzigen Bestimmungen liegt jener Werth um 135 cal. oder um 1,4% zu tief.

#### Wärmewerth der Butter.

Da die Zusammensetzung der Butter sich von der der Gewebsfette wesentlich unterscheidet, so muss der Wärmewerth derselben in gleichem Sinne verschieden sein. Zur Untersuchung wurde frische Marktbutter in heissem Wasser geschmolzen, gewaschen, filtrirt und getrocknet.

	A	B	C	D
Butter	0,8374	3,0927	23,9	9204,5
	0,8133	3,0106	22,1	9227,1
		Mittel f. const. Vol.		9215,8 cal.
		Mittel f. const. Druck		9231,3 cal.

Unsere früheren Bestimmungen hatten 9192 cal. ergeben Dieselben liegen um 39,3 cal. oder 0,4% zu tief.

Wenngleich die hier gefundenen Zahlen durchgehends etwas höher sind, als die nach der Kaliumchloratmethode ermittelten, und ähnlichen Differenzen begegnen wir auch, wie später gezeigt werden wird, bei anderen Verbindungen, so sind die Abweichungen doch nicht derart, dass unsere früheren Untersuchungen nicht, wenigstens für gewisse Zwecke, ihre Bedeutung behielten. So sehr mit allen Mitteln nach dem höchst Vollkommenen zu streben ist, so kann es für die Zwecke,

welche uns zu der Verfolgung dieses Gegenstandes veranlassten, d. i. das Studium des Kraftumsatzes am Thierkörper, vollauf genügen mit Werthen zu rechnen, welche der Wahrheit so nahe kommen. Wir erkennen gewiss die Vorzüglichkeit der Berthelot'schen Methode an, und werden nie eine andere anwenden, da wo es sich um die Erforschung derjenigen Beziehungen handelt, welche zwischen der Constitution und den Bildungsvorgängen organischer Verbindungen obwalten, dagegen müssen wir als unser Recht in Anspruch nehmen, zuerst die für die physiologischen Vorgänge des lebenden Körpers bedeutsamen Werthe, wenigstens mit sehr angenäherter Genauigkeit, ermittelt zu haben.

## 2. Veränderungen der Fette bei längerer Aufbewahrung. (Ranzigwerden.)

Schon bei unseren früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> hatten wir ein längere Zeit im feinvertheilten Zustande aufbewahrtes, feuchtes, stark ranzig gewordenes Fett verbrannt und den Wärmewerth desselben zu 9101 cal. pro Grm. gefunden, während der der unveränderten Fette 9365 cal. betrug. Als wir jetzt unsere Arbeiten über die Verbrennungswärme der Fette wieder aufnahmen, standen uns noch dieselben Fette, welche wir früher untersucht hatten, die aber inzwischen reichlich zehn Jahre lang, trocken, in verschlossenen Flaschen, aufbewahrt worden waren, zur Verfügung. In der Meinung, hierin ein unverändertes Material in Händen zu haben, begannen wir mit der Ermittlung des Wärmewerthes derselben, um so einen sicheren Vergleich zwischen beiden Methoden ziehen zu können. Statt aber, wie wir erwartet hatten, einen höheren Wärmewerth gegen früher zu finden, ergab uns schon die erste Verbrennung einen um mehrere hundert Calorien geringeren als den früher ermittelten Werth. Es gab uns dieses Veranlassung, die Veränderungen, welche beim längeren Aufbewahren der Fette vor sich gehen, näher zu studiren.

---

<sup>1)</sup> Landw. Jahrb. 1884, 566.

## Wärmewerth ranziger Fette.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Schweinefett . . . . .	0,8040.	2,7614	21,3	8559,9
Dasselbe . . . . .	0,8497	2,9218	21,7	8571,0
			Mittel	8565,4
Ochsenfett . . . . .	{0,8035	2,8440	56,1	8778,9
Naphtalin . . . . .	{0,0037			
Dasselbe . . . . .	{0,8798	3,0957	47,4	8742,7
Naphtalin . . . . .	{0,0031			
			Mittel	8760,8
Schaffett . . . . .	{0,8617	3,1215	65,4	8980,4
Naphtalin . . . . .	{0,0045			
Dasselbe . . . . .	{0,8334	3,0176	44,8	8998,3
Naphtalin . . . . .	{0,0023			
			Mittel	8989,3
Butter . . . . .	0,8717	3,2213	22,7	9212,5
Entenfett . . . . .	0,8123	3,0911	23,5	9484,5
Dasselbe . . . . .	0,8540	3,2457	20,0	9478,1
			Mittel	9481,3
Gänsefett . . . . .	0,8140	3,0585	21,5	9367,1
Dasselbe . . . . .	0,8168	3,0694	21,3	9368,5
			Mittel	9367,8

Diese Zahlen zeigen, dass der Wärmewerth durch das Ranzigwerden in sehr verschiedenem Grade verändert worden ist, weitaus am höchsten beim Schweinefett, während er bei der Butter und beim Entenfett fast unverändert geblieben ist. Ob diese Verschiedenheiten auf die Art der Aufbewahrung, vollkommenen oder unvollkommenen Verschluss der Gefässe, Lichtwirkung u. s. w. zurückzuführen sind, ist nicht zu ermitteln.

Fast parallel mit dieser Veränderung des Wärmewerthes geht eine andere Erscheinung. Wir ermittelten die Mengen von freier Säure, welche die ranzigen Fette enthielten, und fanden, dass diese um so erheblicher sind in dem Maasse, wie die Verbrennungswärme sich verringert hatte. Zur Bestimmung des Säuregehaltes wurde das Fett in Aether-Alkohol gelöst und mit Barytwasser titirt. Die Menge der Säure beziehen wir auf die äquivalente Menge von Kalihydrat, welches zum Neutralisiren von 1 Grm. des Fettes erforderlich ist, und vergleichen diese mit der Abnahme des Wärmewerthes:

	Abnahme des Wärmewerthes:	Säurezahl:
Schweinefett . . . .	919,1 cal.	0,0612
Ochsenfett . . . .	723,7 „	0,0527
Schaffett . . . .	495,2 „	0,0354
Butter . . . .	3,3 „	0,0118
Entenfett . . . .	3,2 „	0,0038
Gänsefett . . . .	116,7 „	0,0063

Es liegt die Vermuthung nahe, dass die erhebliche Verringerung des Wärmewerthes der ranzigen Fette auf die Bildung von Oxysäuren zurückzuführen sei. Um uns hierüber Gewissheit zu verschaffen, haben wir in dem am meisten veränderten Schweinefett eine Prüfung auf Oxysäuren nach dem von Benedikt<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren ausgeführt. Dieses besteht in einer Acetylirung der aus dem Fette abgeschiedenen Säuren. Das Fett wurde zunächst in alkoholischer Kalilösung verseift und aus der Lösung, nach dem Verdampfen des Alkohols, die Säure abgeschieden. 1 Grm. des Säuregemisches erforderte in zwei Versuchen zur Neutralisation:

	0,2094 Grm. Kalihydrat
	0,2085 „ „
Mittel	0,2089 Grm. Kalihydrat.

Hiernach berechnet sich das Molekulargewicht des Säuregemisches zu

$$\frac{56,1}{0,2089} = 268.$$

Das Säuregemisch wurde durch anhaltendes Kochen mit Essigsäureanhydrid acetylirt, durch Waschen mit Wasser von Essigsäure befreit, und die zur Neutralisation der Säure erforderliche Menge von Kalihydrat ermittelt. Da Essigsäureanhydrid nur auf Oxysäuren, nicht aber auf gewöhnliche Fettsäuren wirkt, so hätte der Titer der Säuren bei Abwesenheit von Oxysäuren unverändert bleiben müssen. 1 Grm. der Säure erforderte aber nach der Acetylirung zur Neutralisation:

	0,1922 Grm. Kalihydrat
	0,1871 „ „
	0,1884 „ „
Mittel	0,1892 Grm. Kalihydrat.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. d. chem. Indust. 1, 149.

Darnach ergibt sich das Molekulargewicht der acetylrten Säure zu

$$\frac{56,1}{0,1892} = 297.$$

Um jeden Zweifel auszuschliessen, wurde die acetylrte Säure, nach Benedikts Verfahren, mit einem bekannten Volum titrirter, alkoholischer Kalilösung durch Kochen zersetzt und der im Ueberschuss vorhandene Antheil des Kalihydrates zurücktitirt. Zur Zersetzung und Neutralisation von 1 Grm. der acetylrten Säure war erforderlich:

0,2659	Grm. Kalihydrat
0,2599	„ „
0,2540	„ „
<hr/>	
Mittel	0,2599 Grm. Kalihydrat.

Oder Benedikts Acetylzahl dieses Säuregemisches ist

$$0,2599 - 0,1892 = 0,0707.$$

Es geht aus diesen Beobachtungen mit Sicherheit hervor, dass beim Ranzigwerden der Fette reichliche Mengen von Oxy-säuren gebildet werden.

Die Beobachtung von Gröger<sup>1)</sup>, nach welcher beim Ranzigwerden der Fette höhere Glieder der Oxalsäurereihe entstehen, können wir nicht bestätigen. Beim Ausschütteln eines kleinen Restes der uns verbliebenen Probe des ranzigen Schweinefettes mit heissem Wasser, erhielten wir allerdings eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, welche aber nach dem Verdampfen beim Erkalten keine Krystalle sondern eine in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, ölige, zum Theil fettähnlich erstarrende, bei sehr niedriger Temperatur schmelzende Säure abschied. Zur weiteren Untersuchung reichte leider die Menge des Präparates nicht aus.

### 3. Erucasäure und Brassidinsäure, C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>. 338.

Die Erucasäure wurde von uns, aus chemisch reinem Dierucin durch Zersetzen mit Kalilauge, dargestellt. Die so

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 62.

erhaltene Säure wurde mehrfach aus Alkohol und Aether umkrystallisirt. Aus Alkohol wurde sie in silberglänzenden Blättchen, aus Aether in grossen Prismen erhalten. Schmelzp.  $34^{\circ}$ .

## Elementaranalyse:

- a) 0,3133 Grm. Substanz = 0,3478 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  + 0,8933 Grm.  $\text{CO}_2$ ;  
 b) 0,1949 Grm. Substanz = 0,2180 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  + 0,5587 Grm.  $\text{CO}_2$ .

	Berechnet:	Gefunden:	
$\text{C}_{22}$	78,10	77,75	78,19
$\text{H}_{42}$	12,43	12,33	12,42
$\text{O}_2$	9,47	9,92	9,39

Zur Bestimmung des Wärmewerthes wurden hier, wie bei den meisten der weiteren Verbindungen, Präparate verschiedener Krystallisationen verwandt. Die Uebereinstimmung der Resultate beweist die Reinheit der angewandten Substanz.

## Wärmewerth der Erucasäure.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
1,0394	4,0544	18,9	9733,6	3290,0	99,94
0,8915	3,4801	19,3	9737,5	3291,3	99,98
0,9291	3,6306	23,6	9743,7	3293,4	100,05
1,0058	3,9297	22,5	9745,3	3293,9	100,06
0,9577	3,7353	17,2	9732,8	3289,7	99,93
Mittel			9738,6	3291,7	für const. Volum
				3297,2	für const. Druck
			Bildungswärme <sup>1)</sup> 219,8.		

Die Brassidinsäure ist von uns, nach dem Verfahren von Reimer und Will<sup>2)</sup>, aus reiner Erucasäure dargestellt. Erucasäure wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmt, und Kaliumnitrit, unter starkem Schütteln, in kleinen Antheilen eingetragen. Die Säure wurde mehrfach aus Alkohol und Aether umkrystallisirt. Sie ist in Alkohol weit schwerer löslich, als Erucasäure. Schmelzp.  $60^{\circ}$ .

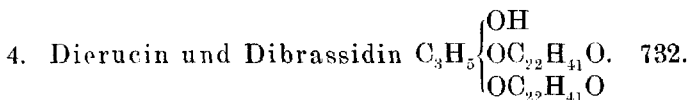
<sup>1)</sup>  $C = 94$ ,  $H_2 = 69$ .

<sup>2)</sup> Ber. 19, 3321.



## Wärmewerth der Brassidinsäure.

A	B	C	D	E	F
0,9439	3,6815	24,5	9724,8	3286,9	100,07
0,8870	3,4547	20,9	9713,6	3283,2	99,96
0,8340	3,2532	25,5	9721,2	3285,8	100,04
0,9088	3,5421	21,1	9720,7	3285,6	100,03
0,8605	3,3533	26,5	9711,5	3282,5	99,94
0,9508	3,7040	23,3	9714,6	3283,5	99,97
Mittel			9717,7	3284,6	für const. Volum
				3290,1	für const. Druck
Bildungswärme				226,9	



Das Dierucin ist von Reimer und Will<sup>1)</sup> in dem Fassgeläger der Rübfabriken aufgefunden. Wir haben solches wiederholt durch die Gefälligkeit der Herren Gebrüder Lodde hier erhalten. So wie es in unsere Hände gelangte, bildete es eine mit vielem Oel durchtränkte, mit mechanischen Verunreinigungen gemischte, aus kleinen, kugligen, mehr oder weniger zusammenhängenden Aggregaten bestehende Masse, die zunächst durch Ausbreiten auf trocknen Gypsplatten thunlichst von Oel befreit wurde. Durch Lösen in wenig Aether und Zusatz von absolutem Alkohol gelingt die Reindarstellung ungemein leicht. Es scheiden sich schon bei der ersten Krystallisation fast farblose Krystalle in feinen Schuppen aus, die nach dem Absaugen der Mutterlauge durch Lösen in Aether und Versetzen mit Alkohol gereinigt wurden. Die gleiche Behandlung wurde wiederholt, bis der Schmelzpunkt constant blieb und bei 47° lag.

## Elementaranalyse:

Substanz 0,2035 Grm. = 0,5735 Grm. CO<sub>2</sub> + 0,2215 Grm. H<sub>2</sub>O;

Substanz 0,2179 Grm. = 0,6146 Grm. CO<sub>2</sub> + 0,2346 Grm. H<sub>2</sub>O.

	Berechnet:		Gefunden:
C <sub>47</sub>	77,05	76,86	76,92
H <sub>88</sub>	12,02	12,09	11,96
O <sub>6</sub>	10,93	11,05	11,12

<sup>1)</sup> Ber. 19, 3320.

## Wärmewerth des Dierucins.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>			
Naphtalin	0,9122	3,4894	41,7	9517,4	6966,7	99,98			
	0,0020								
Naphtalin	0,9430	3,6127	60,3	9513,8	6964,1	99,94			
	0,0030								
Naphtalin	0,8906	3,4126	56,3	9516,3	6965,9	99,97			
	0,0035								
Naphtalin	0,9865	3,7824	50,0	9534,7	6979,4	100,16			
	0,0025								
Naphtalin	0,9504	3,6311	41,6	9507,8	6959,7	99,88			
	0,0019								
Naphtalin	0,9431	3,6117	49,7	9521,4	6969,7	100,02			
	0,0026								
Naphtalin	0,9184	3,5185	48,7	9524,8	6972,1	100,06			
	0,0026								
Mittel				9519,4	6968,2 für const. Volum				
					6979,5 für const. Druck				
Bildungswärme				474,5					

Das Dibrassidin ist auf gleiche Weise aus dem Dierucin dargestellt, wie die Brassidinsäure aus der Erucasäure. Nach wiederholter Umkrystallisation blieb der Schmelzpunkt constant bei 67°; Reimer und Will geben 65° als Schmelzpunkt an.

## Elementaranalyse:

0,1784 Grm. Substanz = 0,5025 Grm. CO<sub>2</sub> + 0,1930 Grm. H<sub>2</sub>O;

0,1360 Grm. Substanz = 0,3849 Grm. CO<sub>2</sub> + 0,1480 Grm. H<sub>2</sub>O.

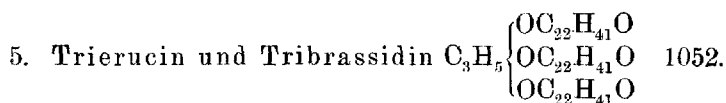
## Berechnet:

## Gefunden:

C <sub>47</sub>	77,05	76,82	77,13
H <sub>88</sub>	12,02	12,00	12,09
O <sub>5</sub>	10,93	11,18	10,78

## Wärmewerth des Dibrassidins.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
Naphtalin	0,9042	3,4596	83,4	9473,1	6934,3	99,88
	0,0061					
Naphtalin	0,8770	3,3542	69,1	9482,8	6941,4	99,99
	0,0047					
Naphtalin	0,9023	3,4604	90,4	9487,5	6944,8	100,03
	0,0069					
Naphtalin	0,9195	3,5086	44,2	9491,3	6947,6	100,07
	0,0023					
Naphtalin	0,8962	3,4111	20,1	9493,1	6948,9	100,09
	0,0041					
Naphtalin	0,9413	3,5946	65,8	9477,0	6937,2	99,93
	0,0041					
Mittel				9484,1	6942,4 für const. Volum	
					6953,7 für const. Druck	
Bildungswärme				500,3		



Das Trierucin wurde synthetisch aus reinem Dierucin und Erucasäure, nach dem Verfahren von Reimer und Will<sup>1)</sup>, dargestellt. Molekulare Mengen beider Substanzen wurden im Destillirkölbchen, in einem Bade von leicht schmelzbarem Metall, auf 300° erwärmt und so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis zuletzt kein Wasser mehr gebildet wurde. Aus der nur wenig gefärbten Masse wurde das Trierucin durch Lösen in Aether und Zusatz von Alkohol erhalten und durch mehrmaliges Lösen in Aether und Abscheidung durch Alkohol rein dargestellt. Der Schmelzpunkt unseres Präparates lag, wie von Reimer und Will gefunden, bei 31°.

Elementaranalyse:

0,1946 Grm. Substanz = 0,5588 Grm. CO<sub>2</sub> + 0,2100 Grm. H<sub>2</sub>O;

0,2051 Grm. Substanz = 0,5890 Grm. CO<sub>2</sub> + 0,2186 Grm. H<sub>2</sub>O.

	Berechnet:	Gefunden:	
C <sub>69</sub>	78,71	78,31	78,30
H <sub>128</sub>	12,17	11,99	11,84
O <sub>6</sub>	9,12	9,70	9,86

Wärmewerth des Trierucins.

	A	B	C	D	E	F
Naphtalin	0,6570}	2,5826	67,4	9724,6	10230,3	99,82
	0,6050}					
Naphtalin	0,8023}	3,1539	65,5	9746,1	10252,9	100,04
	0,0044}					
Naphtalin	0,8092}	3,1722	36,4	9755,4	10262,7	100,14
	0,0017}					
Naphtalin	0,7335}	2,8753	44,1	9739,9	10246,4	99,98
	0,0026}					
Naphtalin	0,9848}	3,8564	45,2	9743,9	10250,6	100,02
	0,0025}					
			Mittel	9742,0	10248,6	für const. Volum
					10265,5	für const. Druck
			Bildungswärme		636,5	

Das Tribrassidin wurde zunächst nach dem Verfahren von Reimer und Will aus Rüböl dargestellt. Das von uns erhaltene Präparat unterschied sich aber von dem von Reimer

<sup>1)</sup> Ber. 20, 2336.

und Will, insofern als das unsrige einen Schmelzpunkt von  $41^{\circ}$  zeigte, während das von Reimer und Will bei  $47^{\circ}$  und nach dem Ueberschmelzen bei  $36^{\circ}$  schmilzt; ausserdem erhielten wir bei der Verbrennung Werthe, welche um etwa 100 cal. pro Gramm tiefer lagen, als nach Analogie der übrigen Verbindungen zu erwarten war. Diese Abweichungen sind begreiflich, da sich im Handel, unter der Bezeichnung Rüböl, Oele verschiedener Herkunft finden, und wir werden daher höchst wahrscheinlich ein anderes Rohmaterial in Händen gehabt haben, als Jene. Um uns von diesen Zufälligkeiten frei zu machen, haben wir das Tribassidin synthetisch aus Dibassidin und Brassidinsäure, auf gleiche Weise wie das Tri-erucin, dargestellt. Das Reactionsprodukt wurde, um es von freier Brassidinsäure und unzersetzt gebliebenem Dibassidin zu befreien, wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht und mehrfach aus Aether umkrystallisirt. Die ätherische Lösung reagirte neutral. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Präparates lag bei  $57^{\circ}$  und blieb auch nach mehrmaliger Umkrystallisation constant; ein doppelter Schmelzpunkt war nicht vorhanden.

## Elementaranalyse:

0,1870 Grm. Substanz = 0,5380 Grm.  $\text{CO}_2$  + 0,2022 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
$\text{C}_{60}$	78,71	78,46
$\text{H}_{128}$	12,17	12,01
$\text{O}_6$	9,12	9,53

## Wärmewerth des Tribassidins.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
Naphtalin	0,8382}	3,2721	44,3	9706,5	10211,2	99,92
	0,0022}					
Naphtalin	0,7949}	3,1157	69,8	9711,2	10216,2	99,97
	0,0048}					
Naphtalin	0,8013}	3,1322	44,6	9716,6	10221,9	100,03
	0,0022}					
Naphtalin	0,7945}	3,1135	59,8	9721,8	10227,3	100,06
	0,0040}					
			Mittel	9714,0	10219,1 für const. Volum	
					10236,0 für const. Druck	
			Bildungswärme		682,9	

Für die drei Reihen der hier in Betracht kommenden Isomeren erhalten wir folgende Beziehungen:

	Schmelzp.:	Wärmewerth:	
Erucasäure . . .	34°	3297,3 Cal.	} 7,2 Cal.
Brassidinsäure . . .	60°	3290,1 „	
Dierucin . . . .	47°	6979,5 Cal.	} 25,8 Cal.
Dibrassidin . . . .	67°	6953,7 „	
Trierucin . . . .	31°	10265,5 Cal.	} 29,5 Cal.
Tibrassidin . . . .	57°	10236,0 „	

Die Brassidinverbindungen haben daher ausnahmslos einen weit höheren Schmelzpunkt als die Erucinverbindungen, dagegen ist ihr Wärmewerth, ebenso ausnahmslos, tiefer als der der Erucinverbindungen, oder die Bildung der Brassidinverbindungen aus den Erucinverbindungen ist exotherm.

Dieselben thermischen Verhältnisse zeigen sich in der Fumarsäure- und Maleinsäurereihe:

	Wärmewerth:
Maleinsäure <sup>1)</sup> . . . .	326,3 Cal.
Fumarsäure <sup>2)</sup> . . . .	320,1 „
Maleinsäure-Dimethyl .	669,6 Cal. (Ossipoff <sup>3)</sup> )
Fumarsäure-Dimethyl <sup>4)</sup>	664,7 „

Ueberall ist daher der Uebergang aus der labilen in die stabilere Form der isomeren Verbindungen mit einem Freiwerden von Wärme verbunden. Der Uebergang ist ein exothermer Process.

## 6. Laurinsäure und Myristinsäure.

Beide Säuren sind von uns früher mit Kaliumchlorat (Abhandl. III <sup>5)</sup>), sowie von Louguinine in freiem Sauerstoff, bei gewöhnlichem Drucke verbrannt. Obgleich die nach beiden Methoden gefundenen Werthe nicht weit von einander entfernt liegen, so erschien eine neue Bestimmung durch Verbrennung in der Bombe doch erwünscht.

### Laurinsäure, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. 200.

Zu den Verbrennungen diente unser früheres Präparat, (Darstellung s. dies. Journ. [2] 32, 88) nachdem dasselbe

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 40, 217.

<sup>2)</sup> Das. S. 216.

<sup>3)</sup> Ann. Chim. [6] 20, 385.

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 40, 350.

<sup>5)</sup> Das. 32, 93.

374 Stohmann u. Langbein: Ueb. d. Fette u. einige Fetts.

noch einige Male aus Aether-Alkohol umkrystallisirt worden war. Schmelzp.  $43,5^{\circ}$ .

#### Wärmewerth der Laurinsäure.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
0,9921	3,5218	24,1	8850,3	1770,1	100,07
0,9311	3,3048	24,1	8847,4	1769,5	100,03
0,9956	3,5287	20,8	8839,9	1768,0	99,95
1,3399	4,7486	26,1	8840,2	1768,0	99,95
Mittel			8844,4	1768,9	für const. Volum
				1771,8	für const. Druck
			Bildungswärme	184,2	

Bei der Verbrennung mit Kaliumchlorat hatten wir 1747,6 Cal., also 24,2 Cal. oder  $1,4\%$  zu wenig gefunden. Louguinine<sup>1)</sup> fand 1759,7 oder 12,1 Cal., d. i.  $0,7\%$  weniger als nach unserer jetzigen Bestimmung.

#### Myristinsäure; $C_{14}H_{28}O_2$ . 228.

Früheres Präparat, nach nochmaligem Umrkrystallisiren. Schmelzp.  $53,8^{\circ}$ . Darstellung Abhandl. I.<sup>2)</sup>

#### Wärmewerth der Myristinsäure.

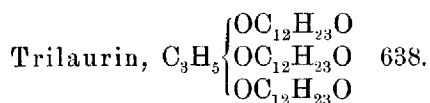
<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
0,9695	3,5498	20,5	9132,5	2082,2	99,99
0,9889	3,6193	24,5	9125,1	2080,5	99,91
0,9521	3,4929	27,1	9143,1	2084,6	100,11
Mittel			9133,5	2082,4	für const. Volum
				2085,9	für const. Druck
			Bildungswärme	196,1	

Die Verbrennung mit Kaliumchlorat hatte 2053,8 Cal. also 32,1 Cal. oder  $1,5\%$  zu wenig ergeben. Louguinine fand 2061,7 Cal., demnach 24,2 Cal. oder  $1,2\%$  weniger als bei unserer jetzigen Bestimmung.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. [6] **11**, 222.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] **31**, 298.

## 7. Trilaurin und Trimyristin.



Zur Darstellung wurde Lorbeeröl mit kaltem absolutem Alkohol behandelt. Es geht dabei ein grosser Theil der fremden Bestandtheile in Lösung. Nach mehrfach wiederholten Waschungen mit absolutem Alkohol bleibt Trilaurin als nur noch wenig gefärbte, krümelige Fettmasse zurück. Diese, in wenig Aether gelöst, scheidet das Trilaurin auf Zusatz von absolutem Alkohol ab. Nach mehrmaliger Wiederholung erhält man das reine Trilaurin in schönen, concentrisch gruppirten Prismen. Schmelzp.  $45^{\circ}$ — $46^{\circ}$ .

## Elementaranalyse:

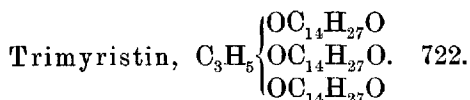
0,1876 Grm. Substanz = 0,5027 Grm.  $CO_2$  + 0,1985 Grm.  $H_2O$ ;  
0,2052 Grm. Substanz = 0,5507 Grm.  $CO_2$  + 0,2145 Grm.  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:	
$C_{39}$	73,35	73,08	73,20
$H_{74}$	11,60	11,75	11,62
$O_6$	15,05	15,17	15,18

## Wärmewerth des Trilaurins.

A	B	C	D	E	F
0,8817	3,1585	22,9	8929,7	5697,1	99,99
0,7990	2,8617	23,3	8924,9	5694,1	99,94
0,7823	2,8050	22,1	8935,7	5700,9	100,06
		Mittel	8930,1	5697,4	für const. Volum
				5707,0	für const. Druck
		Bildungswärme 512,0			

Louguinine<sup>1)</sup> fand für die Verbrennungswärme des Trilaurins 5707,4 Cal.



Unser früheres Präparat, dessen Darstellung in Abhandl. I<sup>2)</sup> gegeben ist, wurde mehrere Male umkrystallisirt, wodurch

<sup>1)</sup> Ann. Chim. [6] 11, 226.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 31, 298.

der Schmelzpunkt nicht verändert wurde. Zu den Verbrennungen dienten hier, wie auch bei den anderen Bestimmungen, Substanzen von verschiedenen Krystallisationen.

#### Wärmewerth des Trimyristins.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
	1,0579	3,9029	22,3	9202,1	6643,9	100,06
	0,9187	3,3878	20,1	9197,1	6640,3	100,01
	0,9500	3,5049	22,8	9199,4	6042,0	100,03
	0,9308	3,4548	86,1	9186,6	6632,7	99,89
Naphtalin	0,0065		Mittel	9196,3	6639,7 für const. Volum	
					6650,5 für const. Druck	
					Bildungswärme	546,5

Unsere Verbrennungen mit Kaliumchlorat<sup>1)</sup> hatten 6559,4 Cal. oder 1,4% zu wenig ergeben. Louguinine fand bei der Verbrennung in freiem Sauerstoff unter gewöhnlichem Druck 6601,9 Cal. also eine Differenz gegen unsere jetzigen Bestimmungen von -48,6 Cal. oder -0,7%.

#### 8. Bildungswärme der Glyceride aus Glycerin und Säuren.

Zur Controle unserer früher<sup>2)</sup> mit Kaliumchlorat ausgeführten Bestimmungen des Wärmewerthes des Glycerins, wurden neue Messungen ausgeführt. Das dazu bestimmte Glycerin wurde im Vacuum, bei einem Drucke von 120 Mm. destillirt. Der Siedepunkt stieg rasch auf 225° und blieb dann völlig constant. Die zuerst übergegangenen Antheile wurden beseitigt und nur das bei 225° Siedende zu den Verbrennungen verwandt.

Zur Verbrennung diente ein kleines, flaschenförmiges, aus Platin gefertigtes Gefäß, in welchem sich ein kleiner Asbestdocht befand, dessen aus dem Glycerin hervorragender Theil, vor dem Eintauchen, mit dem zur Zündung dienenden Eisendraht spiralförmig umwickelt war. Auf diese Weise gelang die Entzündung des Glycerins stets sicher.

<sup>1)</sup> Abhandl. I, dies. Journ. [2] 31, 306.

<sup>2)</sup> Abhandl. I, dies. Journ. [2] 31, 304.



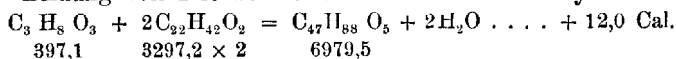
Wärmewerth des Glycerins,  $C_3H_8O_3$ . 92.

A	B	C	D	E	F
1,5961	2,7625	29,7	4308,4	396,4	99,90
1,5286	2,6448	21,1	4311,7	396,7	99,97
1,5925	2,7589	22,3	4317,1	397,2	100,10
Mittel			4312,4	396,8	für const. Volum
				397,1	für const. Druck
			Bildungswärme	160,9	

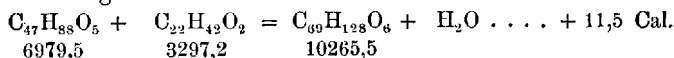
Unsere früheren Bestimmungen hatten 397,2 Cal. ergeben. Sie fallen genau mit den jetzigen zusammen. Louguinine<sup>1)</sup> fand 392,5, also 4,7 Cal. oder 1,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> weniger als unsere Verbrennungen ergeben haben.

Verfolgen wir nunmehr die thermischen Vorgänge der Bildung der Glyceride.

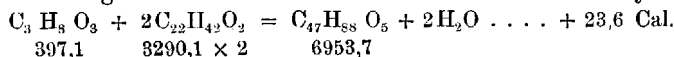
Bildung von Dierucin aus Erucasäure und Glycerin:



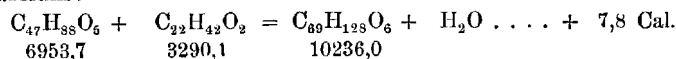
Bildung von Trierucin aus Erucasäure und Dierucin:



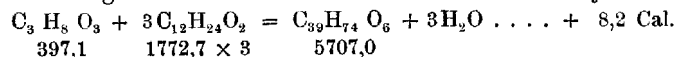
Bildung von Dibrassidin aus Brassidinsäure und Glycerin:



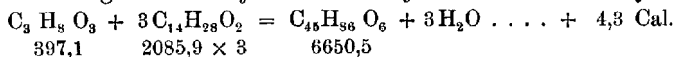
Bildung von Tribrassidin aus Brassidinsäure und Dibrassidin:



Bildung von Trilaurin aus Laurinsäure und Glycerin:



Bildung von Trimyristin aus Myristinsäure und Glycerin:



Die Bildung der sechs hier untersuchten Glyceride erfolgt daher exotherm. Sind auch die dabei stattfindenden Wärme-

<sup>1)</sup> Ann. Chim. [5] 20, 561.

tönungen, im Vergleich zu dem Gesamtenergieinhalt der Systeme, verschwindend kleine, so treten sie doch so gleichmässig in allen Fällen auf, dass dadurch jeder Zweifel ausgeschlossen ist. Hiernach sind frühere Angaben zu berichtigen. Diese Beobachtungen zeigen aber auch wieder, wie schon mehrfach hervorgehoben<sup>1)</sup>, dass die Bildung der zusammengesetzten Aether nicht nach einem allgemein gültigen Schema erfolgt, und dass man bei der Ableitung des Wärmewerthes der Säuren, aus dem Wärmewerth des Alkohols und des Aethers, nach der Berthelot'schen Regel, wohl angenäherte, aber niemals genau richtige Werthe finden kann. Es ist unzweifelhaft die bei der Aetherbildung erfolgende Wärmetönung bedingt durch die Art der in Reaction tretenden Alkohole und Säuren, sowie durch den Aggregatzustand der Säuren, der Alkohole und der Aether.

#### 9. Behensäure, Erucasäure und Behenolsäure.

Diese drei Säuren unterscheiden sich von einander durch den Mehr-, resp. Mindergehalt von je 2 At. Wasserstoff und dadurch, dass die Kohlenstoffatome der ersten Säure sämmtlich durch einfache Bindung vereint sind, während in der zweiten zwei der Kohlenstoffatome durch doppelte, und in der dritten zwei Kohlenstoffatome durch dreifache Bindung verkettet sind. Die Beziehungen zwischen gesättigten Säuren und den entsprechenden Säuren mit doppelter Bindung haben wir früher bereits bei der Zimmtsäure und Phenylpropionsäure<sup>2)</sup> und bei der Bernsteinsäure und Fumarsäure<sup>3)</sup> ermittelt. Dagegen fehlen bis jetzt noch die Beziehungen zwischen Säuren mit zweifacher und dreifacher Bindung gänzlich.

#### Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$ . 340.

Die Behensäure wurde nach dem von Reychler<sup>4)</sup> angegebenen Verfahren dargestellt. Reine Erucasäure, mit 1,5%

<sup>1)</sup> Vergl. dies. Journ. [2] 40, 354.

<sup>2)</sup> Abhandl. XVIII, dies. Journ. [2] 40, 151.

<sup>3)</sup> Abhandl. XIX, das. S. 224.

<sup>4)</sup> Bull. Paris 1889, 51, 296.

ihres Gewichtes Jod in Röhren eingeschlossen, wurde 4 Stunden lang auf  $270^{\circ}$  erhitzt. Das schwarzbraune Reactionsprodukt wurde in Alkohol gelöst und die Flüssigkeit mit Zink und Salzsäure behandelt, um etwa gebildete Jodsubstitutionsprodukte zu zersetzen. Die vom Zink abgegossene Flüssigkeit wurde, zur Zersetzung von entstandenen Aethern, mit alkoholischem Kali gekocht und das Kaliumsalz, nach dem Verdampfen des Alkohols, durch Chlorbaryum in Baryumsalz verwandelt. Nach dem Waschen wurde das Baryumsalz mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum, bei 60 Mm. Druck destillirt. Der Siedepunkt lag bei  $306^{\circ}$ . Nachdem die destillirte Säure aus Aether-Alkohol umkrystallisirt war, lag ihr Schmelzpunkt bei  $77^{\circ}$ — $78^{\circ}$ .

Elementaranalyse:

0,2616 Grm. Substanz = 0,7416 Grm.  $\text{CO}_2$  + 0,3032 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ ;

0,1995 Grm. Substanz = 0,5695 Grm.  $\text{CO}_2$  + 0,2318 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:	
$\text{C}_{22}$	77,64	77,33	77,84
$\text{H}_{44}$	12,94	12,87	12,90
$\text{O}_2$	9,42	9,80	9,26

Wärmewerth der Behensäure.

A	B	C	D	E	F
0,9045	3,5532	22,3	9796,2	3330,7	99,95
0,9342	3,6714	23,1	9800,2	3332,1	99,99
0,9690	3,8114	24,7	9807,8	3334,6	100,06
		Mittel	9801,4	3332,5	für const. Volum
				3338,3	für const. Druck
			Bildungswärme	247,7	

Die homologen Verbindungen zeigen das vielfach beobachtete Verhalten:

Laurinsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	. . . . .	1771,8 Cal.]	157,5 × 2
Myristinsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	. . . . .	2085,9 „	
Behensäure $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	. . . . .	3338,5 „	156,5 × 8

Trilaurin $\text{C}_{39}\text{H}_{74}\text{O}_6$	. . . . .	5507,0 Cal.]	157,2 × 6
Trimyristin $\text{C}_{45}\text{H}_{86}\text{O}_6$	. . . . .	6650,5 „	

Erucasäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ . 338 s. S. 368.

Behenolsäure,  $C_{22}H_{40}O_2$ . 336.

Dargestellt nach dem Verfahren von Hausknecht.<sup>1)</sup> Dibromerucasäure, welche durch Eintropfen von Brom in eine Lösung von Erucasäure in Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisiren der gebromten Säure gewonnen war, wurde mit überschüssigem alkoholischen Kali in zugeschmolzenen Röhren 8 Stunden lang bei einer Temperatur von  $140^{\circ}$ — $150^{\circ}$  erhalten. Der in Wasser gelöste Röhreninhalt wurde, nach dem Verdampfen des Alkohols, mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure erst mehrfach aus Alkohol, dann aus Aether umkrystallisirt, wobei sie sich in dünnen, concentrisch gruppirten Nadeln ausschied. Schmelzp.  $58^{\circ}$ .

## Elementaranalyse:

0,2157 Grm. Substanz = 0,6195 Grm.  $CO_2$  + 0,2310 Grm.  $H_2O$ ;  
 0,2170 Grm. Substanz = 0,6237 Grm.  $CO_2$  + 0,2335 Grm.  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:	
$C_{22}$	78,57	78,33	78,39
$H_{40}$	11,90	11,90	11,95
$O_2$	9,53	9,77	9,66

## Wärmewerth der Behenolsäure.

A	B	C	D	E	F
0,9572	3,7108	21,9	9668,9	3248,7	99,96
0,9242	3,5859	22,9	9675,3	3250,9	100,03
0,9370	3,6374	27,3	9675,7	3251,0	100,03
0,9601	3,7215	20,4	9669,2	3248,8	99,97
Mittel			9672,3	3249,9 für const. Volum	
				3255,1 für const. Druck	
Bildungswärme				192,9	

Für die drei Säuren ergeben sich daher folgende Beziehungen:

Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$	. . . . .	3338,3 Cal.	} 41,1 Cal.
Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$	. . . . .	3297,2 „	
Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$	. . . . .	3255,1 „	

Durch den Uebergang der Behensäure in Erucasäure wird der Wärmewerth um 41,1 Cal. vermindert, während der Uebergang der Erucasäure in Behenolsäure eine Verringerung des Wärmewerthes um 42,1 Cal. herbeiführt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 143, 40.

Um den Vergleich mit den entsprechenden Säuren der Zimmtsäurereihe durchführen zu können, haben wir auch die Phenylpropionsäure verbrannt, welche bei anderer Gelegenheit eingehender zu berücksichtigen sein wird. Der Wärmerwerth derselben ist 1023,7 Cal. Wir erhalten daher folgende Reihe:

Phenylpropionsäure $C_9H_{10}O_2$ . . . .	1085,5 Cal.	] 43,2 Cal.
Phenylacrylsäure $C_9H_8O_2$ . . . .	1042,3 „	
Phenylpropionsäure $C_9H_8O_2$ . . . .	1023,7 „	] 18,6 Cal.

Während zwischen Phenylpropionsäure und Phenylacrylsäure dieselben Beziehungen obwalten, wie zwischen Behensäure und Erucasäure, so ist dieses bei der Phenylacrylsäure und Phenylpropionsäure nicht der Fall.

Wir behalten uns vor, diesen Gegenstand, sobald wir über mehr zur Vergleichung geeignetes Material verfügen, weiter zu verfolgen.

#### 10. Dioxybehensäure, $C_{22}H_{42}(OH)_2O_2$ . 372.

Um einen Vergleich mit den Oxysäuren der aromatischen Reihe (Abhandl. XVIII<sup>1)</sup> zu haben, haben wir auch den Wärmewerth der Dioxybehensäure ermittelt. Die Dioxybehensäure wurde durch Oxydation von reiner Erucasäure, auf gleiche Weise wie Urwanzoff<sup>2)</sup> arbeitete, dargestellt, mit dem Unterschiede jedoch, dass der Niederschlag von Mangansuperoxyd nicht abfiltrirt, sondern durch Einleiten von schwefliger Säure, in die vorher neutralisirte Flüssigkeit, gelöst wurde. Die abgeschiedene Säure wurde wiederholt aus Aether umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb. Der Schmelzpunkt der chemisch reinen Säure liegt bei  $130^{\circ}$ — $131^{\circ}$ , ihr Erstarrungspunkt bei  $122^{\circ}$ . Urwanzoff fand  $127^{\circ}$ , resp.  $115^{\circ}$ .

##### Elementaranalyse:

0,3205 Grm. Substanz = 0,8320 Grm.  $CO_2$  + 0,336 Grm.  $H_2O$ ;  
0,3061 Grm. Substanz = 0,7930 Grm.  $CO_2$  + 0,3225 Grm.  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:	
$C_{22}$	70,97	70,79	70,66
$H_{44}$	11,83	11,65	11,70
$O_4$	17,20	17,56	17,64

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 40, 146.

<sup>2)</sup> Das. 39, 334.

## Wärmewerth der Dioxybehensäure.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
0,8768	3,0521	21,9	8677,4	3228,0	99,92
0,9159	3,1919	23,5	8686,8	3231,5	100,03
0,8988	3,1310	23,7	8687,3	3231,7	100,03
0,8857	3,0866	23,3	8686,0	3231,2	100,02
Mittel			8684,4	3230,6	für const. Volum
				3235,5	für const. Druck
			Bildungswärme	350,5	

Zwischen der Behensäure und der Dioxybehensäure ergeben sich folgende Beziehungen:

Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$	. . . . .	3338,3	} $51,25 \times 2$ Cal.
Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$	. . . . .	3235,5	

Durch den Eintritt von zwei Hydroxylgruppen an Stelle von 2 At. Wasserstoff ist also der Wärmewerth um  $2 \times 51,25$  Cal. verringert worden.

Bei den aromatischen Säuren hatten wir gefunden:

Benzoësäure	. . . . .	771,7	} 42,2 Cal.
Salicylsäure	. . . . .	729,5	
Benzoësäure	. . . . .	771,7	} 42,7 Cal.
Metaoxybenzoësäure	. . . . .	729,0	
Benzoësäure	. . . . .	771,7	} 45,8 Cal.
Paraoxybenzoësäure	. . . . .	725,9	
Benzoësäure	. . . . .	771,7	} $47,4 \times 2$ .
Resorecylsäure	. . . . .	725,9	
Benzoësäure	. . . . .	771,7	} $45,9 \times 3$ .
Gallussäure	. . . . .	634,1	
Benzoësäure	. . . . .	771,7	} $46,0 \times 3$ .
Pyrogallolcarbonsäure	. . . . .	633,7	

Leipzig, im August 1890.