

Mittheilungen.

341. Rudolph Fittig: Ueber die Oxydation ungesättigter Säuren.

(Eingegangen am 2. Juni; mitgetheilt von Hrn. W. Will).

Durch die Bemerkungen des Hrn. A. Saytzeff (diese Berichte XXI, 1648) scheint mir der Vorwurf gemacht werden zu sollen, dass ich in ein von ihm occupirtes Arbeitsgebiet eingegriffen habe. Dieser Vorwurf ist durchaus ungerechtfertigt. Wie Hr. v. Regel (diese Berichte XX, 414) mitgetheilt hat, sind seine Versuche über die Oxydation der beiden Hydropiperinsäuren im hiesigen Institut auf meine Anregung ausgeführt worden, lange bevor Hr. Saytzeff irgend etwas über die Oxydation der Oelsäure publicirt hatte. Hr. v. Regel hat damals durch viele Versuche ermittelt, unter welchen Bedingungen allein glatte Resultate zu erzielen waren und diese Bedingungen sind dann bei allen unseren späteren Versuchen stricte eingehalten worden. Dass die bei den Hydropiperinsäuren gewonnenen glatten Resultate die Veranlassung zu einem allgemeinen Studium der ungesättigten Säuren wurden, wird wohl Jeder natürlich finden, der weiss, wie eingehend ich mich seit länger als einem Jahrzehend mit diesen Körpern beschäftige.

Als darauf die Versuche von Saytzeff über die Oelsäure und kurze Zeit später die von Bauer und Hazura (Wien. Monatsh. 7, 216; 8, 156; 8, 260; 9, 157) über die Hanfölsäure, Leinölsäure und ähnliche wenig scharf definirbare Körper erschienen, hatte ich um so weniger Veranlassung, meine und meiner Schüler Untersuchungen abzubrechen, da mein Plan ein ganz anderer als der der genannten Herren war. Ich wollte allgemein gültige Gesetzmässigkeiten auffinden und studirte deshalb eine Anzahl einfacherer Säuren von bekannter, aber verschiedener Constitution, während Hr. Saytzeff, wie in dem Schlusssatz seiner Arbeit Journ. f. prakt. Chem. 33, 318 in unzweideutiger Weise ausgesprochen ist, nur die Beziehungen zwischen Oelsäure und Elaidinsäure ermitteln und Hr. Hazura die Natur der trocknenden Oele feststellen wollte.

Meine Versuche sind demnach absolut unabhängig von denen der genannten Herren ausgeführt und letztere haben nichts zur Erkennung der von mir dargelegten Gesetzmässigkeiten beigetragen.

Wenn Hr. Saytzeff sich dadurch verletzt fühlt, dass seine Versuche mit keinem Worte von mir erwähnt sind, so bemerke ich, dass

in der vorherigen Mittheilung v. Regel bereits auf meinen ausdrücklichen Wunsch die Arbeiten von Saytzeff citirt sind, eine abermalige Erwähnung also wohl überflüssig war.

Hr. Saytzeff sagt dann weiter: »Die factischen Data unserer Arbeiten führen zu denselben Gesetzmässigkeiten, zu denen auch R. Fittig in seiner oben erwähnten Mittheilung gelangt ist«. Soll das etwa heissen, dass Hr. Saytzeff dieselben Gesetzmässigkeiten, die ich entwickelt habe, bereits früher erkannt habe, so ist das entschieden unrichtig, denn abgesehen davon, dass wohl Niemand, auch Hr. Saytzeff nicht, glauben wird, dass man überhaupt aus Versuchen über die Oelsäure, Elaïdinsäure und Leinölsäure zu gültigen Schlussfolgerungen auf das Verhalten der ungesättigten Säuren im Allgemeinen gelangen kann, zeigt auch die letzte Publication des Hrn. Saytzeff im Aprilheft 1888 des Journ. f. prakt. Chem. klar, dass ihm die Beziehungen, welche ich entwickelt habe, noch unbekannt waren, denn er giebt der Oelsäure die Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2\text{COOH}$. Aus einer Säure von dieser Constitution aber müsste ein Oxylacton und keine beständige Dioxystearinsäure erhalten werden. Die Bildung eines neutralen Oxylactons der Stearinsäure hat Saytzeff aber niemals beobachtet. Ich halte es für möglich, dass der im Journ. f. prakt. Chem. 33, 313 beschriebene Körper, dessen Analyse zu keiner bestimmten Formel führte, ein solches Oxylacton ist, aber Alles, was Hr. Saytzeff über den Körper anführt, und namentlich die Analysen der Salze sprechen eher dagegen. Vielleicht gelingt es Hrn. Saytzeff nach meinen Darlegungen nunmehr auch, solche Oxylactone aufzufinden und überhaupt etwas mehr Klarheit in seine Resultate zu bringen. Er würde dann eher in der Lage sein, Formeln für die Oelsäure, Elaïdinsäure und die sogenannte feste Oelsäure aufzustellen, als im Augenblick.

Die fernere Bemerkung von Hrn. Saytzeff, dass die von mir entwickelten Gesetzmässigkeiten dadurch, dass Hr. Bulitsch die Diallyloxalsäure mit verdünnter Salpetersäure oxydirt habe, eine weit allgemeinere Geltung erhalten hätten, ist ganz unverständlich, — auch dann, wenn man die für jeden mit den Lactonen bekannten Chemiker sehr unwahrscheinliche Annahme machen wollte, dass der gelbe Syrup, den Hr. Bulitsch erhielt, wirklich das ist, wofür er ihn ausgiebt — denn aus einer vereinzelter Thatsache lassen sich niemals allgemeine Gesetzmässigkeiten ableiten. Hr. Saytzeff möge doch einmal die Zimmtsäure mit verdünnter Salpetersäure oxydiren und versuchen, sie so glatt in Phenylglycerinsäure überzuführen.

Die Bemerkungen des Hrn. Saytzeff sind also in jeder Beziehung ungerechtfertigt und ebenso sein Verlangen, dass ich meine Versuche auf aromatische Säuren beschränken solle. Ich erkläre indess ausdrücklich, dass ich, getreu dem von mir stets befolgten Princip, das

Arbeitsgebiet des Hrn. Saytzeff, welches im Journ. f. prakt. Chem. 33, 318 klar bezeichnet ist, nicht berühren werde. Ich würde das übrigens auch schon deshalb nicht gethan haben, weil Oelsäure, Leinölsäure, Ricinusölsäure u. dergl. für meine Zwecke keine geeigneten Versuchsobjecte sind.

Strassburg, den 1. Juni 1888.

342. Hermann Kopp: Zur Kenntniss der Moleculargewichts-Wärmen starrer Verbindungen.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor neun Jahren hatte ich in einer Besprechung der Anhaltspunkte für Atomgewichts-Feststellungen (diese Berichte XII, 868 ff.) bei der Erörterung, was hierfür das Dulong-Petit'sche, das Neumann'sche und das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem leisten, daran zu erinnern, dass einzelne Elemente (namentlich C, B, Si) Ausnahmen von dem ersten, viele Verbindungen Ausnahmen von den beiden letzteren Theoremen abgeben, wenn man die specifischen Wärmen so in Betracht nimmt, wie sie den betreffenden Körpern in der starren Aggregatform für eine von der gewöhnlichen nur wenig abweichende Temperatur zukommen. — Für das — allgemein genommen — Das aussprechende Neumann'sche Theorem, dass für Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung die Formelgewichts-Wärmen ($F.G.-W. = F.G. \times sp. W.$) annähernd gleich seien, sind die Ausnahmen in der That zahlreich und beträchtlich. Während es z. B. zutrifft für eine grössere Anzahl von Verbindungen X_2O_3 (wo X ein mit dem Dulong-Petit'schen Theorem in Einklang stehendes Element bedeutet): für Fe_2O_3 , $FeTiO_3$, $AsKO_3$ u. a. ($F.G.-W. = 25$ ungefähr), stehen — verglichen mit diesen Verbindungen und unter einander — im Widerspruche zu ihm die Carbonate XCO_3 (20 ungefähr) und B_2O_3 (16.6); während es zutrifft für viele Verbindungen XCl_2 , XBr_2 , XJ_2 ($F.G.-W. = 18.5-19.5$ etwa), ist Dies nicht der Fall für Verbindungen XO_2 (14.4 ungefähr) und noch weniger für SiO_2 (11.3). — Was eben angeführt wurde, lässt auch ersehen, wie oft das für einzelne Gruppen von Verbindungen zutreffende Garnier-Cannizzaro'sche Theorem sich nicht bestätigt findet: für eine Verbindung, in deren Formel n elementare Atome stehen, sei $\frac{F.G.-W.}{n} =$ der Atomgewichts-Wärme der dem Dulong-Petit'schen Gesetz folgenden Elemente, ungefähr 6.4.