



Emil Fischer, W. von Loeben

Über die Verbrennungswärme einiger Glucoside

(Vorgetragen am 28. Februar 1901)

In:

Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. –
Berlin: Verlag der Königlich Akademie der Wissenschaften (in Commission bei Georg
Reimer)

Jahrgang 1901 : Erster Halbband (Januar bis Juni)

S. 323-326

Persistent Identifier: [urn:nbn:de:kobv:b4-opus4-40565](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:b4-opus4-40565)



Über die Verbrennungswärme einiger Glucoside.

VON EMIL FISCHER und Dr. W. VON LOEBEN.

(Vorgetragen am 28. Februar [s. oben S. 267].)

Bei der Synthese der Glucoside aus Zucker und Alkohol bei Gegenwart von wenig Salzsäure entstehen, wie früher nachgewiesen wurde, zwei isomere Formen, welche als α - und β -Verbindung bezeichnet wurden, und ausserdem ein drittes Product, welches wahrscheinlich das Acetal des Zuckers ist.¹ Alle drei Substanzen werden durch wässrige verdünnte Salzsäure sehr leicht in Alkohol und Zucker gespalten. Ferner konnte nachgewiesen werden, dass jedes dieser Producte unter den Bedingungen, unter denen es selbst entsteht, auch theilweise in die beiden anderen verwandelt wird, so dass also schliesslich immer ein Gleichgewichtszustand zwischen den drei Körpern, dem Zucker und dem Alkohol eintreten muss. Diese Erscheinungen erinnern an die bekannten Phänomene bei der Esterbildung und der kürzlich von DELÉPINE² ausführlich studirten Bildung der Acetale. Um diese Analogie weiter zu verfolgen, schien es uns nützlich, den Verlauf der Reactionen thermisch zu untersuchen. Wir haben dafür die schön krystallisirenden Methylglucoside gewählt und nicht allein die Derivate des Traubenzuckers, sondern auch diejenigen der Galactose und Mannose zum Vergleich herangezogen, um den Einfluss der Stereoisomerie auf die thermischen Eigenschaften gleichzeitig zu prüfen. Da ferner von den natürlichen Glucosiden keine thermischen Daten bekannt sind, so wurden noch Salicin und das nahe verwandte Helicin zugefügt. Die Bestimmungen sind nach der ausgezeichneten Methode von BERTHELOT ausgeführt. Der Wasserwerth der Bombe und des Calorimeters war mit reiner Benzoessäure (6322.0 cal pro Gramm)³ festgestellt und durch Rohrzucker, bei dem der Mittelwerth zwischen den Bestimmungen von STOHMANN und BERTHELOT benutzt wurde, controlirt.

Die Einrichtung des Arbeitsraumes und die Ausführung der Bestimmungen geschah unter den von BERTHELOT und STOHMANN angegebenen Vorsichtsmaassregeln. Als grösste erlaubte Fehlergrenze wurde

¹ E. FISCHER, Ber. d. D. chem. Ges. 28, 1145 (1895).

² Compt. rend. 131, 684 und 745, ferner 132, 331 (1901).

³ BERTHELOT und LONGININE, Ann. chim. [6] 13, 330. STOHMANN, Journ. pract. Chemie 40, 128. Vergl. BERTHELOT, Thermochemie II, 549. Mit dem dort angegebenen Mittelwerth würden die späteren Zahlen für Verbrennungswärmen etwas anders werden.

bei mehreren Bestimmungen mit derselben Substanz eine Differenz von 10 cal pro Gramm angenommen. Als Beispiel für die Ausführung der Operationen, die Art der Correctionen und der Berechnung wollen wir für das α -Methylglucosid die ausführlichen Daten anführen. Wasserwerth des Calorimeters 2856^{gr}.

	I	II
v	-0°0010	-0°0026
v'	+0°0026	0°0010
τ	16°921	16°082
τ'	18°468	17°776
$\sum_{i=1}^{n-1} \mathcal{S}_n$	55.184	53.051
n	4 Minuten	4 Minuten
$\frac{\mathcal{S}_n + \mathcal{S}_0}{2}$	17°697	17°780
$\Sigma \Delta t$	+0°008	+0°002
\mathcal{S}_n	18°473	17°774
\mathcal{S}_0	16°913	16°074
Differenz	1°560	1°700

	I	II
Producirte Wärme	4455 cal	4855 cal
Correctur für Eisen	11 "	11 "
" " Salpetersäure	10 "	11 "
Substanzmenge	1 ^{gr} 0167	1 ^{gr} 1071
Verbrennungswärme pro Gramm	4361 "	4365 "
Verbrennung im Mittel		4363 cal.

Die Zeichen beziehen sich auf die Formel zur Correctur der Strahlung von REGNAULT und PFAUNDLER.

$$\sum \Delta t = n v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau} \left(\sum_{i=1}^{n-1} \mathcal{S}_n + \frac{\mathcal{S}_n + \mathcal{S}_0}{2} - n\tau \right),$$

wobei n die Minutenzahl des Hauptversuches, v und v' das mittlere Fallen des Thermometers pro Minute in Vor- beziehentlich Nachversuch, τ und τ' die mittleren Temperaturen des Vor- und Nachversuches und \mathcal{S} die Temperaturablesung am Ende jeder Minute des Hauptversuches sind.

	Formel	Moleculargewicht	Verbrennungswärme pro Gramm		
			I	II	Mittelwerth
β -Methylglucosid	$C_7H_{14}O_6$	194	4351 cal	4360 cal	4355 cal
α -Methylgalactosid	$C_7H_{14}O_6$	194	4324 "	4331 "	4327 "
Methylmannosid	$C_7H_{14}O_6$	194	4343 "	4343 "	4343 "
Salicin	$C_{13}H_{18}O_7$	286	5330 "	5320 "	5325 "
Helicin	$C_{13}H_{16}O_7$	284	5211 "	5216 "	5213 "
		Moleculare	Bildungswärme		
		Verbrennungswärme	$C_{Diam.} + H_{Gas} + O_{Gas}$		
		Const. Vol.	Const. Druck		
α -Methylglucosid		846.4 Cal	846.7 Cal	296.5 Cal	
β -Methylglucosid		844.9 "	845.2 "	298.0 "	
α -Methylgalactosid		839.4 "	839.7 "	303.5 "	
" Methylmannosid		842.6 "	842.9 "	300.3 "	
Salicin		1523.0 "	1523.6 "	323.4 "	
Helicin		1480.5 "	1480.8 "	297.2 "	

Bei β -Methylglucosid, Methylmannosid und α -Methylgalactosid wurde zum Zünden eine genau gewogene Menge Benzoesäure (etwa $0.5^{\text{gr}} \text{O}_3$) zugesetzt und die erzeugte Wärmemenge in Abrechnung gebracht.

Bezüglich der Präparate ist Folgendes zu bemerken: das β -Methylglucosid enthält Krystallwasser, welches bei gewöhnlicher Temperatur auch im Vacuum nicht entweicht. Da das Präparat schon bei 100° sintert, so wurde es bei 80° im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Operation nahm aber mehrere Tage in Anspruch. Da die wasserfreie Substanz bisher nicht analysirt worden ist, so wollen wir hier die erhaltenen Zahlen anführen:

$0.5^{\text{gr}} 2242$	gaben	$0.5^{\text{gr}} 3559$	CO_2	und	$0.5^{\text{gr}} 1457$	H_2O
		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$			Gefunden	
		C 43.30	Procent		C 43.29	Procent
		H 7.22	" "		H 7.23	" "

Beim α -Methylgalactosid, welches ebenfalls das Krystallwasser ziemlich hartnäckig zurückhält, wurde das gleiche Verfahren zum Trocknen angewandt. Die übrigen Präparate sind bei 100° getrocknet, und ihre Reinheit ist jedesmal durch die Elementaranalyse controlirt worden.

Der Einfluss der Isomerie ist bei α - und β -Methylglucosid verschwindend klein, denn die Differenz zwischen den molecularen Verbrennungswärmen beträgt nur 1.5 Cal und liegt mithin innerhalb der Fehlergrenzen der Methode. Dagegen ist die moleculare Verbrennungswärme des α -Methylgalactosid um 7 Cal kleiner als die des α -Methylglucosid. Die Abweichung entspricht fast genau derjenigen zwischen Glucose und Galactose, welche 7.3 beträgt, wenn man für den ersten Zucker den von BERTHELOT und RECOUR¹ gefundenen Werth 677.2 Cal und für Galactose die von STOHMANN² angegebene Zahl 669.9 annimmt. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Erfahrung, dass die Galactose im Allgemeinen ein stabileres System ist als der Traubenzucker. Die Verbrennungswärme des Methylmannosid liegt ungefähr in der Mitte zwischen den beiden anderen.

Nimmt man für Methylalkohol den von STOHMANN³ und LANGBEIN ermittelten Werth 170.6 Cal und für Glucose, beziehentlich Galactose die schon oben benutzten molecularen Verbrennungswärmen an, so ergibt sich, dass die Reaction $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (fest) + CH_4O (flüssig) = $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$ (fest) + H_2O (flüssig) folgenden thermischen Effect hat:

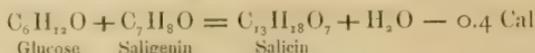
bei α -Methylglucosid	+ 1.1 Cal
" β -	+ 2.6 "
" α -Methylgalactosid	+ 0.8 "

¹ A. Ch. [6] 13, 304.

² J. pr. Chem. 45, 321.

³ J. pr. Chem. 40, 343.

Ferner würde Salicin nach der Gleichung



entstehen, wenn man für Saligenin und Glucose die von BERTHELOT gegebenen Werthe 846.0 und 677.2 einstellt.

Endlich ergibt sich mit dem von BERTHELOT für Salicylaldehyd ermittelten Werth (807.6)¹ die Bildungswärme des Helicins aus Glucose und Salicylaldehyd zu +4.0 Cal. Die Differenz zwischen Helicin und Salicin ist 42.8 Cal, während die zwischen Salicylaldehyd und Saligenin 38.4 Cal beträgt.

Man ersieht daraus, dass die Bildung der Glucoside ebenso wie die der Acetale nur sehr geringe thermische Veränderungen hervorruft, was mit der oben erwähnten Erfahrung, dass der Process leicht umkehrbar ist, in Übereinstimmung steht.

Schliesslich haben wir noch anhangsweise den Triacetonmannit² untersucht, mit folgenden Resultaten:

	Formel	Molecular- gewicht	Verbrennungswärme pro Gramm		
			I	II	Mittelwerth
Triacetonmannit	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$	302	6633 cal	6633 cal	6633 cal
			Moleculare Verbrennungswärme		Bildungswärme
			Const. Vol.	Const. Druck	$\text{C}_{\text{Diam}} + \text{H}_{\text{Gas}} + \text{O}_{\text{Gas}}$
Triacetonmannit			2003 Cal	2005 Cal	306.6

Mit den Werthen für Mannit 728.5³ und Aceton 426.9⁴ berechnet sich die Bildungswärme des Triacetonmannit aus drei Molekülen Aceton und einem Molekül Mannit zu +4.2 Cal, ein Werth, der auch nahe an der Grenze der Versuchsfehler liegt. Das entspricht wiederum dem äusserst leichten Zerfall der Verbindung in die Componenten und steht auch in Übereinstimmung mit der Beobachtung DELÉPINE's über die sehr geringe Bildungswärme der Acetale mehrwerthiger Alkohole.

¹ BERTHELOT, Thermochemie II, 524.

² Ber. d. D. chem. Ges. 28, 1167.

³ A. Ch. [6] 10, 456.

⁴ Compt. rend. 130, 1049.