

111. W. A. Roth und Fr. Müller: Thermische Untersuchungen an einigen Olefinen und Acetylen-Derivaten.

[Aus d. Laborat. für physikal. Chemie u. Elektrochemie
d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 26. Januar 1927.)

Die untersuchten Substanzen (vergl. die voranstehende Arbeit von Ott und Schröter) wurden in einer Mikrobombe nach Roth¹⁾ verbrannt. Benutzt wurde das billigste Modell aus Bronze mit bromierter Feinsilber-Auskleidung; die Armaturen bestanden aus Platin. Geeicht wurde die Apparatur vor der Vornahme der Verbrennungen mit reiner Benzoessäure (6324.5 cal/g, in Luft gewogen) und mit reiner, sicher wasser-freier Salicylsäure (5241.5 cal/g, in Luft gewogen).

0.13–0.24 g Substanz wurden mit einem frisch geeichten Gewichtssatz auf einer guten Analysenwaage abgewogen, die halbe Zehntel mg noch sicher angab. Der Wasser-Wert der Apparatur war unabhängig von der Temperatur-Erhöhung (1.44–2.59°) konstant: im Mittel 599.2 ± 0.1 cal pro Grad des benutzten Beckmann-Thermometers. Diese Unabhängigkeit beweist, daß das Rühren genügend stark war, um auch große, plötzlich auftretende Wärmemengen rasch zu verteilen, sonst hätte man infolge von Wärmeverlusten bei den größten Temperatur-Erhöhmungen einen deutlich zu hohen Wasser-Wert finden müssen. Das benutzte Beckmann-Thermometer von Max Tischler & Co. (Ilmenau) war von uns vorher sorgfältig durchkalibriert und dabei gut befunden; für die kleinen Kaliberfehler wurde korrigiert, während eine Korrektur für den mit der Temperatur wechselnden Gradwert nicht angebracht zu werden brauchte, da die Temperatur in unserem rings umbauten Kellerraum bei allen Messungen fast konstant (ca. 21°) war. Wegen aller Einzelheiten sei auf frühere Publikationen aus unserem Institut hingewiesen. Nur eines sei erwähnt: Beim Arbeiten mit der Mikrobombe ist es wichtig, daß man stets genau zur selben Zeit zwischen zwei Ablesungen zündet.

Die festen Körper (die Diole) wurden anfangs als Pastillen oder in Form von einzelnen Krystallen verbrannt, später zur Kontrolle nach vollständigem Schmelzen, um sicher zu sein, daß die letzten Spuren Lösungsmittel (Petroläther vom Sdp. 30–50° und einer spezifischen Verbrennungswärme von etwa 11000 cal) entfernt waren. Die Unterschiede waren bis auf einen Fall, wo ohne Schmelzen ein merklich höherer Wert erhalten wurde, innerhalb der Fehlergrenzen (etwa $\frac{1}{2}\%$) identisch; jener herausfallende, höhere Wert wurde daraufhin gestrichen, da der Grund des Herausfallens erkannt war; alle anderen Werte wurden benutzt.

Es kamen zur Untersuchung: 1. Tetramethyl-butindiol (Schmp. 94°),
2. Tetramethyl-butendiol, α -Form, „malenoid“ (Schmp. 76–77°),
3. Tetramethyl-butendiol, β -Form, „fumaroid“ (Schmp. 68–69°).

Wie üblich, ist die Verbrennungswärme der niedriger schmelzenden Form größer als die der höher schmelzenden. Hier ist die „malenoide“ Form die höher schmelzende und energie-ärmere, während sonst die „fumaroid“ diese Eigenschaften besitzt. Der Unterschied in den Verbrennungs- und Bildungswärmen ist pro Mol nur 3.4 kcal, während er in der Zimtsäure-

¹⁾ Ztschr. Elektrochem. 30, 417, 607 [1924].

Reihe regelmäßig etwa 6 kcal beträgt (bei der Zimt- und *allo*-Zimtsäure nach den Messungen des einen von uns²⁾ 6.7 kcal); auch zwischen Malein- und Fumarsäure beträgt der Unterschied 6–7 kcal pro Mol.

Die Bildungswärme sämtlicher drei Verbindungen, auch des Butin-Körpers, ist positiv, was namentlich beim Butin seinen Grund in der Anwesenheit von zwei O-Atomen im Molekül hat (partielle Oxydation, kleinerer Energie-Inhalt).

Geht man von gewöhnlichem Graphit (Verbrennungswärme pro g 7856 ± 1 cal; pro Grammatom 94.27 kcal) aus (denn der papierne Luxus, die Bildungswärme aus Diamant zu berechnen, ist bei der Metastabilität des Diamanten dem Graphit gegenüber wenig zweckmäßig!), so ist die Bildungswärme des Tetramethyl-butindiols + 90.5 kcal/Mol, die für die „malenoide“ Form des Tetramethyl-butendiols + 128.9, für die „fumaroiden“ β -Form + 125.5 kcal/Mol. Die Unsicherheit der Bildungs-, Umwandlungs- und der folgenden Hydrierungswärmen schätzen wir auf 0.4–0.5 kcal. Die Hydrierungswärme des Butin-Körpers berechnet sich zu + 35.0 bzw. zu + 38.4 kcal/Mol, je nachdem ob man die „fumaroiden“ oder die „malenoide“ Form entstehen läßt. Diese Hydrierungswärme ist etwas kleiner als die von anderen flüssigen und festen Acetylen-Derivaten, für die allerdings nicht allzuviel Vergleichsmaterial vorliegt. Für Tolan \rightarrow Stilben ergeben sich + 45.1 kcal, wenn man die Mittel aus allen vorliegenden Daten benutzt. Für die von Mouren und André untersuchten festen und flüssigen Alkohole mit Acetylen-Bindung sind die Verbrennungswärmen der betreffenden Stoffe mit Doppelbindung nicht genau bekannt. Für die Wärmetönung Acetylen + Wasserstoff = Äthylen findet man nach Mixer + 35.0 kcal/Mol, also eine Zahl, die den hier gefundenen nahekommt; aber man weiß ja, wie mißlich es ist, die Reaktionswärmen zwischen Gasen mit solchen zwischen festen Körpern zu vergleichen, wenn die Schmelz- und Verdampfungswärmen unbekannt sind.

Jedenfalls zeigen unsere Messungen genau wie die ganz anders gearteten von Ott und Schröter (siehe die voranstehende Arbeit), daß die niedrig schmelzende Form des Butendiols, die sog. „fumaroiden“, die energie-reichere ist.

Meßresultate.

	Sbst. in g	korr. Temp.- Erhöhung (°)	Wasser- Wert in cal/g	Meß- Temp. (°)
1. Eichung der Mikrobombe.				
Benzoesäure-Pastillen	0.13390	1.4425	599.1	19.5
„	0.13710	1.4755	599.5	20.1
„	0.24280	2.5940	598.8	22.2
„	0.21795	2.3330	599.1	21.5
Salicylsäure-Pastillen	0.18900	1.6825	599.5	20.2

Mittelwert: 599.2 ± 0.1 cal pro Grad bei 20.7°.

Mittlere Abweichung vom Mittel: $0.25 = 0.4^\circ/_{100}$.

²⁾ Wegen aller Vergleichszahlen sei auf die 5. Auflage des Landolt-Börnstein und den im Druck befindlichen Ergänzungsband verwiesen.

	Sbst. in g	korr. Temp.- Erhöhung (°)	Verbrenn.- Wärme	Meß- Temp. (°)
--	------------	---------------------------------	---------------------	----------------------

2. Tetramethyl-butindiol fest, $C_8H_{14}O_3$.

Pastillen	0.10575	1.4425	8027 cal/g	20.8
„	0.12440	1.6935	8019 „	21.2
Krystalle	0.09960	1.3625	8039 „	21.0
geschmolzen	0.07380	1.0190	8027 „	20.5

Mittelwert: 8028 ± 4 cal/g; mittlere Abweichung vom Mittel $8 = 1\%$.
 1140.9 kcal/Mol. bei konst. Volumen, 1142.3 kcal/Mol. bei konst. Druck.

3. Tetramethyl-butindiol fest α -Form, „malenoid“, $C_8H_{16}O_2$.

Pastillen	0.15150	2.0800	8121 cal/g	23.4
Krystalle	0.09105	1.2610	8114 „	21.7
geschmolzen	0.11050	1.5295	8130 „	19.2

Mittelwert: 8122 ± 5 cal/g; mittlere Abweichung vom Mittel $6 = 0.7\%$.
 1170.6 kcal/Mol. bei konst. Volumen, 1172.3 kcal/Mol. bei konst. Druck.

4. Tetramethyl-butindiol fest, β -Form, „fumaroid“, $C_8H_{16}O_2$.

Pastillen	0.13300	1.8445	8142 cal/g	22.4
Krystalle	0.15030	2.0725	8146 „	22.1
geschmolzen	0.08625	1.1985	8147 „	20.2

Mittelwert: 8145 ± 2 cal/g; mittlere Abweichung vom Mittel $2 = 1/4\%$.
 1173.9 kcal/Mol. bei konst. Volumen, 1175.7 kcal/Mol. bei konst. Druck.

Für eine Makroverbrennung hätte man etwa ebensoviel Substanz verbraucht, wie für 4—5 Mikroverbrennungen, hätte aber keine Kontrolle und keinen Anhalt für die Unsicherheit des Resultates gehabt.

Die Handhabung der Mikroapparatur ist einfach und angenehmer als beim Arbeiten mit der teureren Makrobombe; der Zusammenbau ist zwangsläufig. So ist zu wünschen, daß sich die thermochemische Untersuchung auch von kostbaren organischen Präparaten allmählich mehr einführt, als bisher der Fall gewesen ist. Denn will man über den Energie-Inhalt einer Verbindung einen Anhalt haben oder den Energie-Umsatz bei der Verwandlung eines Körpers in einen isomeren wissen, so ist nach wie vor — von verschwindenden Ausnahmen abgesehen — die Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe der einzige Weg.

Unser kleines Instrument erlaubt, die Verbrennungswärme mit wenigen Dezigrammen und einer Unsicherheit von etwa $1/2\%$ zu bestimmen. Bedingung ist nur die Benutzung eines sehr guten Beckmann-Thermometers und genaues Einhalten aller Vorschriften. Ein fortgeschrittener Praktikant erlernt alle Manipulationen und die Berechnung in wenigen Wochen.