

119. G. Becker und W. A. Roth: Verbrennungswärmen einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe.

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

(Eingegangen am 22. Februar 1934.)

Die Literatur über die Verbrennungswärmen organischer Körper weist an vielen Stellen noch große Lücken auf, einerseits sind viele ältere Daten als unsicher anzusprechen, andererseits manche Reihen von Verbindungen noch kaum untersucht.

Auf Anregung von Hrn. Dr. Kurt Alder, Kiel, haben wir im folgenden eine Reihe von Substanzen verbrannt, deren Verbrennungswärmen K. Alder und G. Stein für die von ihnen bearbeiteten stereochemischen Probleme zu kennen wünschten. Die Präparate wurden uns in sehr reiner Form zur Verfügung gestellt. Einige lagen in 2 Fraktionen vor, die beide zur Verbrennung gebracht wurden. Teilweise wurden die Präparate nach Bestimmung der Verbrennungswärme in Kiel noch einmal einer neuen Behandlung unterzogen. In allen Fällen erhielten wir die ursprünglichen Werte innerhalb der Versuchsfehler, so daß auch die uns nur in einer Probe zur Verfügung stehenden Präparate als sehr rein anzunehmen sind. Sämtliche Zahlen beziehen sich also auf ganz scharf definierte Verbindungen, die noch niemals verbrannt worden sind.

Zur Ausführung der Verbrennungen benutzten wir eine Bombe aus Kruppschen V_2A -Stahl von 332 ccm Inhalt mit Silber-Silberbromid-Armaturen; der Wasserwert betrug 2807.0 ± 0.6 und war mit Benzoesäure vom Bureau of Standards bestimmt. Als Sentina wurde stets 1 ccm Wasser einpipettiert, der O_2 -Druck betrug stets 38 Atm. Gewichtssatz und Beckmann-Thermometer waren geeicht. Die Versuchs-Temperatur war etwa 19° . Gezündet wurde elektrisch mit einem Baumwollfaden als Initialzündler. Verbrennungen mit Rußbildung wurden stets verworfen. Als Hilfssubstanzen dienten Paraffinöl 10938 ± 3 cal/g, Vaseline 11003 ± 4 cal/g und Cellon 4908 ± 4 cal/g. Weitere Einzelausführungen findet man an entsprechender Stelle. Bezüglich der Konstitution der zu den Verbrennungen verwendeten Stoffe vergl. die voranstehende Abhandlung.

1) α -Di-cyclopentadien, $C_{10}H_{12}$ (Schmp. 32° , Sdp.₁₄ 61° ; Mol.-Gew. 132.096). Der Kohlenwasserstoff ist bis zu einem gewissen Grade autoxydabel. Um eine Oxydation möglichst zu vermeiden, wurde die Substanz mit 3 Tropfen Paraffinöl bedeckt. Die Verbrennung verlief stets vollständig ohne jegliche Rußabscheidung. Etwa 15–20 % der gesamten Wärme-Tönung sind Korrektur-Wärmen für Paraffinöl, Baumwollfaden, Zündung und gebildete HNO_3 .

Nr.	g Einwaage	g Paraffinöl	Δt korr.	Gesamt- cal	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
1	0.41675	0.06740	1.8210	5111.5	768.5	4342.0	10421
2	0.37140	0.07220	1.6720	4693.3	820.5	3872.8	10428
3	0.44710	0.06520	1.9245	5402.1	743.1	4659.0	10420
4	0.41285	0.06810	1.8075	5073.7	773.5	4300.2	10416
	nach erneuter Reinigung						
5	0.37685	0.06850	1.6790	4712.9	783.5	3929.4	10427
6	0.36825	0.06825	1.6445	4616.1	781.2	3834.9	10414

Mittel 10421 ± 2.3 cal

Mittlere Abweichung vom Mittel 4.3
kcal konst. Vol. 1376.6
kcal konst. Druck 1378.4

2) Dihydro- α -di-cyclopentadien, $C_{10}H_{14}$ (Schmp. 52–53°, Sdp.₁₅ 66°, Mol.-Gew. 134.11₂). Die Verbrennung konnte ohne Hilfssubstanz ausgeführt werden. Die Substanz wurde im Verbrennungs-Schälchen geschmolzen und erstarren gelassen. Gewichtsabnahme während der Einwaage war nicht festzustellen, ebenso trat beim Schmelzen keine Zersetzung ein.

Nr.	g Einwaage	Δt korrr.	Gesamt- cal	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
1	0.43970	1.6575	4652.4	30.1	4622.5	10513
2	0.42720	1.6105	4520.9	29.8	4491.1	10513
3	0.48395	1.8265	5127.0	30.3	5096.7	10531
4	0.43585	1.6457	4619.7	31.8	4587.9	10526
5	0.44245	1.6805	4717.1	60.8*)	4656.3	10524
Mittel 10521 \pm 3.6 cal						
m. A. v. M. 6.8						
*) 3-mal Zündungswärme						
keine Kontrollsubstanz						
kcal konst. Vol. 1411.0						
kcal konst. Druck 1413.1						

3) Tetrahydro- α -di-cyclopentadien, $C_{10}H_{16}$ (Schmp. 77–78°, Sdp.₇₄₉ 187°, Mol.-Gew. 136.12₈). Die Substanz ist unzersetzt destillierbar. Ausföhrung der Verbrennung wie beim Dihydro- α -di-cyclopentadien.

Nr.	g Einwaage	Δt korrr.	Gesamt- cal	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
1	0.51130	1.9535	5483.4	29.4	5454.0	10667
2	0.45745	1.7495	4910.9	30.4	4880.5	10669
3	0.44580	1.7045	4784.8	32.9	4751.7	10659
4	0.40815	1.5655	4394.3	39.8	4354.8	10670
nach erneuter Reinigung						
5	0.39915	1.5280	4289.0	35.1	4253.9	10657
6	0.45730	1.7497 ₆	4911.8	32.2	4879.4	10670
Mittel 10665 \pm 2.4 cal						
m. A. v. M. 5.0						
kcal konst. Vol. 1451.8						
kcal konst. Druck 1454.2						

4) α -Tri-cyclopentadien, $C_{15}H_{18}$ (Schmp. 68°, Sdp.₁₆ 142°, Mol.-Gew. 198.14₄). Diese Substanz schmilzt ohne Zersetzung. Zusatz einer Hilfssubstanz war ebenso wenig erforderlich wie bei den folgenden vier Verbindungen. Auch Rußbildung trat nie auf.

Nr.	g Einwaage	Δt	Gesamt- cal	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
1	0.4915	1.5570	4370.6	29.2	4341.3	10357
2	0.46450	1.7257 ₆	4844.2	30.7	4813.5	10363
3	0.51325	1.9075	5354.4	33.7	5320.7	10367
4	0.40805	1.5170	4258.2	28.4	4229.8	10366
nach erneuter Reinigung						
5	0.45975	1.7100	4800.0	31.4	4768.6	10365
6	0.43860	1.6290	4572.8	31.4	4541.2	10354
Mittel 10362 \pm 2.2 cal						
m. A. v. M. 4.3						
kcal konst. Vol. 2053.1						
kcal konst. Druck 2055.8						

5) Dihydro- α -tri-cyclopentadien, $C_{15}H_{20}$ (Schmp. 35–36°, Sdp.₁₅ 148°, Mol.-Gew. 200.16₀).

Nr.	g Einwaage	Δt	Gesamt- cal	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
1	0.42060	1.5740	4418.1	28.2	4389.9	10437
2	0.44170	1.6547	4644.7	34.3	4610.4	10438
3	0.48940	1.8305	5138.2	28.6	5109.6	10441
4	0.49605	1.8535	5202.9	27.8	5175.1	10433
nach erneuter Reinigung						
5	0.41445	1.5505	4352.2	29.5	4322.7	10430
6	0.52050	1.9480	5468.6	35.8	5432.2	10433
Mittel 10435 \pm 1.7 cal						
m. A. v. M.						3.3
kcal konst. Vol.						2088.6
kcal konst. Druck						2091.6

6) Tetrahydro- α -tri-cyclopentadien, $C_{15}H_{22}$ (Schmp. 53°, Sdp.₁₅ 151°, Mol.-Gew. 202.17₀).

Nr.	g Einwaage	Δt	Gesamt- cal	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
1	0.41180	1.5580	4373.3	27.6	4345.7	10553
2	0.57310	2.1635	6072.3	30.1	6042.2	10543
3	0.39485	1.4925	4189.6	26.6	4162.9	10543
4	0.41875	1.5835	4444.9	28.7	4416.2	10546
nach erneuter Reinigung						
5	0.39840	1.5080	4232.9	32.9	4200.0	10543
6	0.52160	1.9735	5539.6	35.1	5504.5	10553
Mittel 10547 \pm 1.8 cal						
m. A. v. M.						3.7
kcal konst. Vol.						2132.4
kcal konst. Druck						2135.6

7) β -Dihydro-tri-cyclopentadien, $C_{15}H_{20}$ (Schmp. 88–89°, Mol.-Gew. 200.16₀).

Nr.	g Einwaage	Δt korr.	Gesamt- cal	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
1	0.44070	1.6482 ₆	4626.7	31.0	4595.7	10428
2	0.41715	1.559 ₅	4377.6	32.1	4345.4	10417
3	0.45860	1.7152 ₆	4814.7	32.1	4782.6	10429
4	0.39730	1.4857 ₆	4170.6	30.5	4140.0	10420
nach erneuter Reinigung						
5	0.39440	1.4760	4143.2	31.6	4111.7	10425
Mittel 10424 \pm 2.3 cal						
m. A. v. M.						4.2
kcal konst. Vol.						2086.4
kcal konst. Druck						2089.4

8) β -Tetrahydro-tri-cyclopentadien, $C_{15}H_{22}$ (Schmp. 100—101°, Mol.-Gew. 202.176).

Nr.	g Einwaage	Δt korr.	Gesamt- cal	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
1	0.45250	1.7065	4790.1	28.8	4761.3	10522
2	0.42650	1.6105	4520.8	29.8	4491.5	10531
3	0.41075	1.5505	4352.2	27.3	4324.9	10529
4	0.45430	1.7135	4809.8	25.6	4784.2	10531
nach erneuter Reinigung						
5	0.40165	1.5185	4262.5	31.5	4231.0	10534
						Mittel 10529 \pm 2.0 cal
						m. A. v. M. 3.2
						kcal konst. Vol. 2128.7
						kcal konst. Druck 2132.0

9) Tetra-cyclopentadien, $C_{20}H_{24}$ (Schmp. 206—207°, Mol.-Gew. 264.19₂). Die Substanz ist sehr leicht und verstäubt stark. Beim Schmelzen im Verbrennungs-Schälchen bildet sich schon teilweise Ruß, so daß die Substanz, ohne vorher geschmolzen zu sein, verbrannt werden muß. Ein Tränken der stark voluminösen Substanz mit Paraffinöl als Hilfssubstanz ist ebenfalls nicht möglich, da die Benetzung schlecht eintritt, und daher beim Einlassen von Sauerstoff in die Bombe ein Teil der Substanz aus dem Schälchen herausgerissen und so der Verbrennung entgehen würde. Die Substanz mußte daher in Form einer Pastille zur Verbrennung gebracht werden. Aber auch hier ergaben sich wieder Schwierigkeiten, denn bei der direkten Verbrennung ohne Hilfssubstanz, ferner mit Cellon und Vaseline trat immer eine sehr starke Rußbildung ein, desgleichen mit wenig Paraffinöl. Eine vollständige Verbrennung wurde erst erzielt mit etwa nur 0.25 g Substanz und 0.2 g Paraffinöl als Hilfssubstanz, und zwar so, daß die Substanz bei der Einwaage mitten in das Schälchen gebracht werden und vollständig vom Paraffinöl umgeben sein muß. Es zeigt sich also, daß organische Verbindungen nicht immer nach einem bestimmten Schema verbrannt werden können. Bei dieser Substanz sind fast 50 % der Wärme-Tönung als Korrektur in Kauf zu nehmen, wodurch selbstverständlich die Unsicherheit der erhaltenen Resultate ein wenig größer wird.

Nr.	g Einwaage	g Paraffinöl	Δt korr.	Gesamt- cal	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
1	0.21915	0.23575	1.7378	4878.0	2616.3	2261.7	10320
2	0.29890	0.20795	1.9237	5399.9	2311.9	3088.0	10331
3	0.26910	0.16805	1.6576	4652.9	1874.8	2778.1	10324
4	0.27490	0.18720	1.7524	4918.9	2078.9	2840.0	10326
5	0.25540	0.17345	1.6257	4563.3	1929.7	2633.6	10312
Mittel							10323 ± 3.2 cal
m. A. v. M.							5.2
keine Kontrollsubstanz					kcal konst. Vol.	2727.3	
					kcal konst. Druck	2730.8	

10) Dihydro-tetra-cyclopentadien, $C_{20}H_{26}$ (Schmp. 205° , Mol.-Gew. 266.20₈). Diese Substanz wurde in gleicher Weise wie die vorhergehende verbrannt.

Nr.	g Einwaage	g Paraffinöl	Δt korr.	Gesamt- cal	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
I. Fraktion							
1	0.22195	0.23345	1.7409	4886. ₈	2584. ₂	2302. ₆	10374
2	0.29530	0.20035	1.8860	5294. ₀	2227. ₀	3067. ₀	10386
3	0.33490	0.17815	1.944 ₈	5459. ₁	1982. ₁	3477. ₀	10382
4	0.24555	0.18505	1.642 ₂	4609. ₈	2065. ₅	2544. ₁	10361
II. Fraktion							
5	0.26395	0.21380	1.8190	5105. ₉	2370. ₀	2735. ₉	10365
6	0.27905	0.18870	1.779 ₄	4994. ₈	2096. ₃	2898. ₅	10385
Mittel 10376 ± 4.4 cal							
m. A. v. M.							8.8
kcal konst. Vol.							2762.2
kcal konst. Druck							2766.0

11) Nor-campher, $C_7H_{10}O$ (Schmp. 95.5° , Mol.-Gew. 110.08₀). Die Substanz ist sehr zähe und sehr flüchtig. Eine direkte Verbrennung ohne Hilfs-substanz ist nicht möglich. Beim Verbrennen mit wenig Paraffinöl war die Zündung so explosions-artig, daß die ganze Bombenwand voll Ruß war, sogar der Silber-Silberbromid-Belag der Armatur z. T. abgerissen wurde. Die Verbrennung gelang mit höchstens 0.25 g Substanz + mindestens 0.25 g Paraffinöl, trotzdem trat mitunter noch Rußbildung auf. Vollkommen sicher gelangt man zu einer vollständigen Verbrennung mit etwa 0.2 g Substanz + etwa 0.28 g Paraffinöl, wobei die Substanz möglichst zu einer Masse zusammengedrückt und ganz von Paraffinöl umgeben sein muß. Von der Gesamt-wärmetönung kommen nur 35–45 % auf die Substanz, etwa 0.75° Temperatur-Erhöhung. In gleicher Weise wurde das folgende Präparat Endo-äthylen-cyclohexanon verbrannt.

Nr.	g Einwaage	g Paraffinöl	Δt korr.	Gesamt- cal.	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
1	0.23350	0.28615	1.839 ₉	5164. ₈	3162. ₈	2001. ₈	8573
2	0.23320	0.25735	1.728 ₀	4850. ₄	2849. ₂	2001. ₂	8581
3	0.22980	0.27100	1.772 ₀	4973. ₉	2999. ₇	1974. ₂	8591
4	0.25835	0.25085	1.778 ₁	4991. ₁	2776. ₈	2214. ₅	8572
5	0.23560	0.25760	1.740 ₉	4886. ₇	2860. ₇	2026. ₀	8599
6	0.28280	0.25405	1.872 ₄	5255. ₈	2828. ₂	2427. ₆	8584
Mittel 8583 ± 4.3 cal							
m. A. v. M.							8.0
keine Kontrollsubstanz							
kcal konst. Vol.							944.9
kcal konst. Druck							946.1

12) Endo-äthylen-cyclohexanon, $C_8H_{12}O$ (Schmp. 179° , Mol.-Gew. 124.096).

Nr.	g Einwaage	g Paraffinöl	Δt korr.	Gesamt- cal	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
I. Fraktion							
1	0.20800	0.27160	1.722 ₅	4835.0	3001.8	1833.4	8815
2	0.23380	0.26290	1.771 ₃	4972.0	2906.4	2065.6	8835
3	0.26900	0.23555	1.776 ₁	4985.5	2606.8	2378.7	8843
4	0.29450	0.23075	1.836 ₆	5155.2	2554.0	2601.2	8832
5	0.28840	0.23075	1.794 ₄	5036.9	2494.2	2542.7	8817
6	0.31085	0.22480	1.876 ₃	5267.3	2524.7	2742.6	8823
II. Fraktion							
7	0.20060	0.32280	1.900 ₂	5333.9	3565.3	1768.6	8817
Mittel 8828 \pm 4.5 cal							
m. A. v. M. 9.2							
kcal konst. Vol. 1095.3							
kcal konst. Druck 1096.8							

13) Di-cyclohexadien, $C_{12}H_{16}$ (Sdp.₁₆ 104°, Mol.-Gew. 160.12₈). Die Substanz ist eine Flüssigkeit mit merkbarem Dampfdruck, so daß „geschützt“ verbrannt werden mußte: Auf den geglätteten Rand des Platin-Schälchens wurde mit wenig Vaseline ein Cellon-Blatt geklebt, auf diesem wurde mit einem Klümpchen Vaseline der Zündfaden befestigt. Ebenso wurde bei der folgenden Substanz vorgegangen.

Nr.	g Einwaage	g Cellon	g Vaseline	Δt korr.	Gesamt- cal	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
I. Fraktion								
1	0.33395	0.07655	0.07265	1.6780	4710.1	1209.9	3500.2	10481
2	0.32875	0.08360	0.05000	1.5810	4437.8	993.3	3444.5	10478
3	0.36705	0.07665	0.04675	1.7005	4773.3	924.1	3849.2	10487
4	0.44040	0.08150	0.04015	1.9575	5494.6	875.8	4618.8	10488
II. Fraktion								
5	0.35180	0.07265	0.03100	1.5747 ₆	4420.3	731.8	3688.5	10485
6	0.38935	0.07630	0.02745	1.7080	4794.3	707.6	4086.8	10496
Mittel 10486 \pm 2.6 cal								
m. A. v. M. 4.5								
kcal konst. Vol. 1679.1								
kcal konst. Druck 1681.5								

14) Tetrahydro-di-cyclohexadien, $C_{12}H_{20}$ (Sdp.₇₅₅ I: 238.5°, II: 239°; Mol.-Gew. 164.16).

Nr.	g Einwaage	g Cellon	g Vaseline	Δt korr.	Gesamt- cal	cal Korrektur	cal für Substanz	cal/g
I. Fraktion								
1	0.35675	0.07685	0.04585	1.6855	4731.2	914.9	3816.3	10698
2	0.38955	0.07370	0.03910	1.7810	4999.2	827.2	4172.0	10712
3	0.43360	0.07085	0.03830	1.9405	5447.0	803.8	4643.2	10709
II. Fraktion								
4	0.34725	0.08075	0.03260	1.6050	4505.3	786.3	3719.0	10710
5	0.35985	0.08265	0.04735	1.7160	4816.8	961.7	3855.1	10713
Mittel 10708 \pm 2.7 cal								
m. A. v. M. 4.4								
kcal konst. Vol. 1757.9								
kcal konst. Druck 1760.9								

Braunschweig, den 15. Dezember 1933.