

Mitteilungen  
aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.

## Thermochemische Untersuchungen.

(Eingelaufen am 6. April 1910.)

### I. Über Beziehungen zwischen Konstitution und Verbrennungswärme ungesättigter Verbindungen;

von *K. Auwers* und *W. A. Roth*.

Trotz des bereits in reicher Fülle vorliegenden Materials an thermochemischen Daten kennen wir verhältnismäßig wenig über die Beziehungen, die zwischen der Konstitution organischer Verbindungen und ihrer Verbrennungswärme bestehen. Noch spärlicher sind die Versuche, die Verbrennungswärme, wie andere Konstanten, zur Entscheidung von Fragen der Strukturchemie mit heranzuziehen. In weiteren Kreisen der Chemiker sind in dieser Beziehung wohl nur die Bemühungen bekannt geworden, das Benzolproblem auf thermochemischer Grundlage zu lösen, eine Aufgabe, mit der sich vor allem Thomsen, Horstmann, v. Baeyer, Stohmann und Brühl beschäftigt haben.

Bekannt ist ferner die Regel, daß von isomeren Substanzen die labilere die größere Verbrennungswärme besitzt, eine Beziehung, die man jedoch bisher nur ganz ausnahmsweise bei der Konfigurationsbestimmung stereoisomerer Verbindungen verwertet hat.

Die Untersuchung labiler Modifikationen dürfte in Zukunft eine häufigere Aufgabe für Thermochemiker werden; allerdings mehr nach der quantitativen, als nach der konstitutiven Seite hin. Denn in neuerer Zeit wird mehrfach <sup>1)</sup> versucht, stabile Körper durch Bestrahlung

<sup>1)</sup> Vgl. besonders die interessanten Arbeiten von Stoermer, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4865 (1909).

mit ultraviolettem Licht und dergl. in eine labile Modifikation überzuführen. Das einzige sichere und allgemein anwendbare Instrument, um den von organischen Körpern aufgenommenen Energiebetrag zu messen, ist aber zurzeit noch die calorimetrische Bombe. Als einen solchen Versuch möchten wir die Arbeit von Riiber und Schetelig<sup>1)</sup> anführen, bei der allerdings die aus der Belichtung, Polymerisation und Änderung der Bindungsverhältnisse resultierenden Differenzen im Energieinhalt die recht beträchtlichen Versuchsfehler kaum überstiegen. Auch bei dem viel diskutierten System Anthrazen—Dianthrazen führte die calorimetrische Verbrennung<sup>2)</sup> bisher noch zu keinem sicheren Resultat über das Ausmaß der aufgenommenen Energie.

Ein weiteres Beispiel für die Nutzbarmachung thermochemischer Daten für die Zwecke der Strukturchemie bieten Stohmanns<sup>3)</sup> Untersuchungen über die Verbrennungswärmen von Polymethylenverbindungen, aus denen gefolgert werden konnte, daß die Camphersäure ein Penta- oder Hexamethylderivat, jedoch keine Tri- oder Tetramethylenverbindung sein könne.

Erwähnt sei endlich, daß Lemoult<sup>4)</sup> aus den Verbrennungswärmen von Oxyazofarbstoffen den Schluß zog, daß die untersuchten Substanzen echte Azoverbindungen, keine Chinonderivate, seien.

Daß die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen keinen rein additiven Charakter besitzen, sondern daß sich Unterschiede der Konstitution bei ihnen geltend machen, lehrt jede genauere Durchmusterung des Materials, und es ist dies bereits von verschiedenen Seiten betont worden. Schon die Tatsache, daß in verschiedenen homologen Reihen der Zuwachs der Verbrennungswärme von Glied zu Glied nur annähernd konstant ist, und in manchen

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 344 (1904).

<sup>2)</sup> Weigert, Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 458 (1908).

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 495 (1892).

<sup>4)</sup> Compt. rend. **143**, 603 (1906).

Fällen recht erhebliche Abweichungen vom Mittel beobachtet worden sind, läßt den Einfluß der Strukturverschiedenheiten erkennen. Im einzelnen ist beispielsweise festgestellt worden, daß primäre Alkohole sich vor sekundären und tertiären durch eine größere Verbrennungswärme auszeichnen. Dasselbe Verhältnis besteht nach den Untersuchungen Stohmanns<sup>1)</sup> zwischen den Malonsäuren und den isomeren Bernsteinsäuren. Besonderes Interesse verdient die von dem gleichen Forscher ermittelte Tatsache, daß anscheinend allgemein von zwei isomeren Säuren diejenige die größere Verbrennungswärme besitzt, deren Affinitätskonstante die größere ist.

Wenn derartige Regelmäßigkeiten bis jetzt von den Chemikern im ganzen wenig beachtet und noch weniger verwertet worden sind, so liegt dies wohl hauptsächlich daran, daß die Unterschiede, um die es sich hier handelt, meist verhältnismäßig klein sind, und ihre zuverlässige Bestimmung mit Schwierigkeiten verbunden ist. Es ist schon ein ungewöhnlich günstiger Fall, wenn sich die Verbrennungswärmen isomerer Verbindungen, wie bei der Fumar- und Maleinsäure oder bei der Bernsteinsäure und Methylmalonsäure, um rund 2 Proz. unterscheiden. Vielfach liegen die Differenzen zwischen 0,5—1 Proz. oder werden gar noch kleiner. Die Verbrennungswärmen der zu vergleichenden Substanzen müssen daher auf 1—2 Promille genau bestimmt sein, wenn man sich bei diesen Untersuchungen auf sicherem Boden bewegen will.

Diese Genauigkeit ist allerdings von mehreren Forschern, namentlich von Stohmann, erreicht worden, aber bis vor kurzem waren die Messungen *verschiedener* Beobachter nur unsicher vergleichbar, so daß für feinere Konstitutionsfragen im wesentlichen nur die Werte eines und desselben Forschers herangezogen werden durften, wodurch die Verwertbarkeit des Gesamtmaterials stark beeinträchtigt wurde.

---

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 40, 206 (1889).

Die Gründe hierfür sind vor einigen Jahren von E. Fischer und Wrede<sup>1)</sup> dargelegt worden; ihnen gebührt auch das Verdienst, diesen Übelstand aus der Welt geschafft und im Verein mit Jaeger und v. Steinwehr die calorimetrischen Bestimmungen auf eine früher unerreichte Stufe von Präzision gebracht zu haben. Durch ihre Arbeiten<sup>2)</sup> sind wir jetzt im Besitz sicherer Fundamentalwerte, mit denen eine zuverlässige Eichung des Calorimeters möglich ist, so daß *alle* neueren Werte — Reinheit der Substanzen und genaue Arbeit vorausgesetzt — untereinander vergleichbar sein werden.

Unter diesen Umständen besteht die Aussicht, daß durch das Zusammenwirken einer genügenden Zahl von Forschern, wie es bereits von E. Fischer und Wrede gewünscht wurde, ein thermochemisches Material beschafft werden kann, das zusammen mit den bereits vorhandenen brauchbaren Bestimmungen gestatten wird, die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Verbrennungswärme klarer zu erkennen, als dies zurzeit der Fall ist. Um einen Beitrag zur Lösung dieser Aufgabe zu liefern, haben wir uns vereinigt und gemeinsam mit jüngeren Mitarbeitern eine Anzahl calorimetrischer Versuchsreihen begonnen.

Zunächst haben wir uns mit den Verbrennungswärmen *ungesättigter Verbindungen* beschäftigt, da die Erforschung der Konstitution dieser oft so labilen Substanzen bekanntlich besondere Schwierigkeiten bietet, und jedes weitere Hilfsmittel für diesen Zweck vom Standpunkt der praktischen Chemie aus willkommen sein muß. Ferner aber ist die möglichst genaue Feststellung der thermischen Verhältnisse ungesättigter Verbindungen an sich von Interesse, denn es ist zu hoffen, daß hierdurch unsere noch keineswegs befriedigende Er-

---

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1904, 687.

<sup>2)</sup> S. o. und Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1908, 129, bzw. Zeitschr. f. physik. Chem. 69, 218 (1909).

kenntnis von dem Wesen der Doppelbindung vertieft werden wird.

Da die *konjugierten Doppelbindungen* durch besondere Eigentümlichkeiten ausgezeichnet sind, haben wir uns als erste Aufgabe gestellt, zu ermitteln, wie weit die Verbrennungswärmen zum Nachweis dieser Art von Doppelbindungen und damit zur Bestimmung der Konstitution mehrfach ungesättigter Körper verwendet werden können. Hinzu kam, daß die im hiesigen Institut ausgeführten spektrochemischen Untersuchungen neben der Bestätigung der Brühlschen optischen Grundregeln gleichzeitig neue, noch feinere Zusammenhänge zwischen Konstitution und optischem Verhalten bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen aufgedeckt hatten. Dies regte dazu an, nachzuforschen, ob sich etwa ähnliche Erscheinungen auch auf thermochemischem Gebiete bemerkbar machen.

Daß Beziehungen zwischen der gegenseitigen Lage von Doppelbindungen und den Verbrennungswärmen vorhanden sind, ergibt sich bereits aus der Literatur. Am wichtigsten ist in dieser Beziehung eine Arbeit von Stohmann und Langbein<sup>1)</sup> über isomere *Allyl-* und *Propenylverbindungen*, die auf eine Anregung von Eijkman hin unternommen wurde. Die Untersuchung von sieben Paaren solcher Verbindungen ergab, daß die Verbrennungswärmen der labilen Propenylderivate ausnahmslos um 0,5—0,8 Proz. höher waren, als die der stabilen Allylderivate. Das Zusammenrücken zweier ursprünglich weiter voneinander entfernter Doppelbindungen in die konjugierte Lage vermindert also die Verbrennungswärme, während es umgekehrt das spez. Gewicht und die Mol-Refraktion und -Dispersion erhöht.

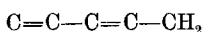
Später ist von Thiele<sup>2)</sup> in seiner bekannten Arbeit über die Theorie der ungesättigten Verbindungen aus

---

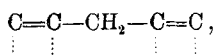
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 530 (1892).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 306, 98, 103 (1899).

seinen Anschauungen über das Wesen der Doppelbindung gefolgert worden, daß das System



gesättigter sei und daher eine geringere Verbrennungswärme haben müsse als das System



doch vermißte Thiele Beweismaterial für diese These. Für die weitere Folgerung, daß  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säuren eine kleinere Verbrennungswärme haben werden als  $\beta,\gamma$ -ungesättigte, konnte Thiele dagegen bereits einige Beispiele aus der Literatur anführen; allerdings lagen die Differenzen zum Teil innerhalb der Fehlergrenzen oder hart an ihnen.

Entsprechend haben dann Fischer und Wrede (erste Arbeit<sup>1)</sup>) aus ihren Messungen an Capronsäure, Hydrosorbinsäure,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , und Sorbinsäure,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , abgeleitet, daß der letzten Säure eine im Verhältnis zur Hydrosorbinsäure zu kleine Verbrennungswärme zukomme.

Bei der Durchsicht der Literatur haben wir zwei weitere, sicher beglaubigte Beispiele für den gleichen Einfluß konjugierter Doppelbindungen aufgefunden.

Nach den Bestimmungen von Stohmann bestehen zwischen den Verbrennungswärmen des *Diphenyls*, *Diphenylmethans* und *Dibenzyls* folgende Beziehungen:

Diphenyl . . . . .	1492,8	kg-cal	} Diff. 161,1
Diphenylmethan . . .	1653,9	„	
Dibenzyl . . . . .	1809,3	„	
			} „ 155,4

Das Diphenyl, das allein von den drei Substanzen „aktive“ konjugierte Doppelbindungen enthält, besitzt offenbar eine verhältnismäßig zu kleine Verbrennungswärme, denn die Differenz 161,1 übersteigt das übliche Mittel in homologen Reihen, 155—158, nicht unbeträchtlich.

<sup>1)</sup> a. a. O., S. 712.

Ähnliches ergibt sich, wenn man die, gleichfalls von Stohmann bestimmten, Verbrennungswärmen der Benzoesäure, *m*-Toluylsäure und Phenyllessigsäure miteinander vergleicht.

<i>m</i> -Toluylsäure .	928,7 kg-cal	Phenyllessigsäure	934,4 kg-cal
Benzoesäure . .	771,4 „	Benzoesäure . .	771,4 „
	157,3 kg-cal		163,0 kg-cal

Benzoesäure und *m*-Toluylsäure, die beide  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Säuren darstellen, haben analoge Verbrennungswärmen, während die  $\beta, \gamma$ -Verbindung, die Phenyllessigsäure, ein deutliches Plus aufweist.

Bestätigt wird dieser Befund durch die neueren Messungen von Fischer und Wrede.<sup>1)</sup> Kombiniert man nämlich den in der ersten Arbeit angeführten Wert für die molekulare Verbrennungswärme der Phenyllessigsäure mit der zuverlässigeren Zahl für die Benzoesäure, die jene Forscher in der zweiten Arbeit angeben, so erhält man, wenn man die Angaben in Wattsekunden mit dem zurzeit als richtig angenommenen Faktor 4,189 auf Calorien umrechnet, eine Differenz von 159,2 kg-cal (931,2 — 772,0). Bei allen anderen Körpern finden Fischer und Wrede für  $\text{CH}_2$  eine durchschnittliche Zunahme von nur 155,8 kg-cal, wenn man die Originalzahlen mit demselben Faktor in Calorien umrechnet. Der Unterschied in den Werten für  $\text{CH}_2$  ist also auch hier erheblich, denn er beträgt gut 2 Proz.

Wir haben die Bestimmungen für Phenyllessigsäure und zwei Toluylsäuren wiederholt; die mit Benzoesäure angestellten Versuche können hier keine Verwendung finden, da sie zur Eichung des calorimetrischen Systems dienten (s. folgende Abhandlung).

Untersucht wurde ein Präparat von *o*-Toluylsäure (Schmelzp. 105,5°), eins von *m*-Toluylsäure (Schmelzp. 111° bis 113°) und zwei von Phenyllessigsäure (Schmelzp. 78,0° und 77,5°).

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1904, 687; 1908, 129.

Im folgenden sind die Einzelresultate nur in Gramm-calorien, dem allgemein gebräuchlichen Maß, die Schlußzahlen hingegen auch in Joule, dem schärfer definierten Maß, angegeben. Alle drei Säuren wurden in dem Platinschälchen der Verbrennungsbombe vorsichtig geschmolzen und im krystallinisch erstarrten Zustand untersucht. Wegen der Einzelheiten der Arbeitsmethode sei auf die folgende Abhandlung verwiesen.

Substanz	Gramm	Korrektur in g-cal	Temperatur- korrektur	Temperatur- erhöhung korr.	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
o-Toluylsäure	0,5071	34,6	-0,0055°	1,3225°	3434,3	6772
m-Toluylsäure	0,5306	34,1	-0,0035°	1,3845°	3597,4	6780
—	0,6110	41,8	-0,0025	1,5955	4143,2	6781
Phenylelessig- säure	0,5958	36,6	-0,0030°	1,5695°	4080,2	6849
—	0,5329	39,1	-0,0080	1,4050	3646,2	6842
—	0,5559	41,6	-0,0005	1,4645	3800,2	6836

	g-cal pro g	kg-cal pro Mol	Joule pro g	kg-Joule pro Mol
o-Toluylsäure . . . .	6772	921,4	28370	3860
m-Toluylsäure . . . .	6781 ± 1	922,5	28410	3864
Phenylelessigsäure . . .	6842 ± 4	930,9	28660	3900

Die Differenz zwischen den beiden Toluylsäuren einerseits und der Phenylelessigsäure andererseits beträgt rund 0,9 Proz., und zwar gibt wieder der Körper ohne Konjugation den größeren Wert.

Mit der Zahl für Phenylelessigsäure ist ein guter Anschluß an die Bestimmungen von Fischer und Wrede gewonnen, die 28669 Wattsekunden oder 6844 g-cal pro Gramm angeben. Stohmann fand für die beiden Toluylsäuren erheblich höhere Werte: 6829 und 6827, ebenso für die Phenylelessigsäure 6856—6857 g-cal pro Gramm. Ob dieser Unterschied an den Präparaten oder der Methode liegt, können wir nicht feststellen. Wäre aus dem Schmelzfluß unserer Säuren eine glasige oder



labile Modifikation entstanden, so hätten wir größere Werte als Stohmann und seine Mitarbeiter finden müssen, nicht kleinere.

Zu den Verbrennungswärmen fester Körper ist indessen folgendes zu bemerken, was unseres Wissens bisher noch nicht scharf genug betont worden ist: Streng vergleichbar sind nur die Verbrennungswärmen von Gasen, allenfalls noch diejenigen von Flüssigkeiten, deren Siedepunkte nahe beieinander liegen. Denn dann unterscheiden sich nach der Troutonschen Regel die molekularen Verdampfungswärmen, durch deren Addition zu den Verbrennungswärmen man die Werte für den *gasförmigen* Zustand erhält, nur wenig. Über die *Schmelzwärmen* aber bestehen keinerlei allgemeine Gesetzmäßigkeiten, außerdem schwanken die Werte von Modifikation zu Modifikation erheblich, und Polymorphie scheint nach den Arbeiten der letzten Jahrzehnte weit verbreiteter zu sein, als man früher annahm.

Aus alledem folgt, daß man beim Vergleich der Verbrennungswärmen fester Körper vorsichtig sein muß.

Literaturangaben über Schmelzwärmen sind verhältnismäßig spärlich. Von den hier besprochenen Säuren sind nur die Benzoesäure und die Phenyllessigsäure untersucht worden; man findet die Angaben 19,2 bzw. 3,45 kg-cal pro Mol, also stark divergierende Werte, von denen der erste ältere (Hess) wohl sicher zu hoch ist. Jedenfalls ist hier noch viel Arbeit zu leisten, und es wäre wünschenswert, wenn neben der Verbrennungswärme fester Substanzen sofort auch deren Schmelzwärme bestimmt würde. Arbeitet man dabei nach der Mischungsmethode, so geht man von der Flüssigkeit aus und läßt diese im Calorimeter *rasch* erstarren. Dabei bildet sich dann dieselbe Modifikation wie beim Einschmelzen der Substanz in den Platintiegel der Verbrennungsbombe. Die Verbrennungs- und die Schmelzwärme beziehen sich also auf die gleiche Modifikation, und man erhält vergleichbare Werte.

Für die genannten Säuren sowie für das Camphen hat der eine von uns die Messungen in Angriff genommen.

Nach den angeführten Zahlenbeispielen war zu erwarten, daß ähnliche Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Lage der Doppelbindungen auch bei zahlreichen anderen ungesättigten Verbindungen vorhanden sein würden, doch blieb festzustellen, ob die Gesetzmäßigkeiten so allgemeiner und deutlich erkennbarer Natur sind, daß sie als zuverlässige Hilfsmittel bei Konstitutionsbestimmungen Verwendung finden können.

Wenn wir bereits jetzt in der zweitfolgenden Arbeit einige Ergebnisse unserer Untersuchungen veröffentlichen, so leitet uns dabei der Wunsch, zu Beginn unserer gemeinsamen Arbeit an einem Beispiel von allgemeinerem Interesse die Brauchbarkeit der Methode und an einem anderen die Grenzen ihrer praktischen Anwendbarkeit zu zeigen; zugleich aber auch die interessanten Zusammenhänge zwischen optischen und thermischen Eigenschaften darzulegen. Wir tun dies in der Hoffnung, daß andere Forscher an dem Material, das ihnen zur Verfügung steht, diese und spätere Versuchsreihen von uns ergänzen oder ähnliche anstellen werden, denn nur aus einer großen Menge von Einzelbeobachtungen werden sich sichere Schlüsse ableiten lassen.