

165. K. Auwers und W. A. Roth: Über Beziehungen zwischen Konstitution und Verbrennungswärme ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

[Vorgetragen von Herrn W. A. Roth in der Sitzung vom 28. Februar 1910.]
(Eingegangen am 2. April 1910.)

In der Sitzung vom 28. Februar d. J. hat der eine von uns (Roth) über die ersten Ergebnisse thermochemischer Untersuchungen berichtet, die wir gemeinsam durchzuführen gedenken.

Die Zuverlässigkeit unserer Beobachtungen und der aus ihnen gezogenen Schlüsse läßt sich nur beurteilen, wenn die Methode, die von uns beim Eichen des Calorimeters und bei den mit der Apparatur ausgeführten Bestimmungen angewandt wurde, genau beschrieben und die Resultate der verschiedenen Versuche im einzelnen angegeben werden. Da diese Darlegungen den uns hier zur Verfügung stehenden Raum vermutlich überschreiten würden, werden wir einen ausführlicheren Bericht über unsere Untersuchungen an anderer Stelle veröffentlichen und wollen hier nur zwei Ergebnisse unserer Forschungen mitteilen, die allgemeineres Interesse bieten.

In erster Linie haben wir uns, gemeinsam mit Herrn Dr. F. Eisenlohr, dem Studium der Terpene und Styrole gewidmet und konnten Folgendes feststellen:

1. Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen besitzen regelmäßig eine geringere Verbrennungswärme als ihre Isomeren ohne Konjugation, stellen also Gebilde geringerer chemischer Energie oder größerer Sättigung dar.

Es ist damit die experimentelle Bestätigung einer Vermutung erbracht, zu der Thiele¹⁾ bereits vor Jahren auf Grund seiner Theorie der Partialvalenzen gelangte.

Die Unterschiede der Verbrennungswärmenden innerhalb der einzelnen Körpergruppen ungleich groß. Bei den Terpenen betragen sie 2—3%, so daß man die gegenseitige Lage der Doppelbindungen in einem Terpen an dem Wert seiner Verbrennungswärme erkennen kann; bei den Styrolen und den isomeren Propenylverbindungen dagegen nur 0.6—0.7%.

2. Die vor kurzem an dieser Stelle²⁾ dargelegten Einflüsse, die »Störungen« eines konjugierten Systems auf das spektrochemische Verhalten ungesättigter Verbindungen ausüben, machen sich in ganz entsprechender Weise auch thermochemisch bemerkbar.

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 98 [1899].

²⁾ Auwers und Eisenlohr, diese Berichte 43, 806 [1910].

Der Zutritt von Seitenketten an die Kohlenstoffatome eines konjugierten Systems erhöht regelmäßigt die Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe, vermindert also deren Sättigungsgrad.

In den bisher untersuchten Fällen, die fast ausschließlich Styrole betreffen, handelt es sich dabei nur um kleine Beträge, die jedoch außerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen liegen. Es ist zu erwarten, daß in manchen anderen Körperklassen, deren Untersuchung in Angriff genommen werden soll, die Unterschiede größer sein werden.

Bemerkt sei noch, daß optische und thermische Wirkungen bestimmter Eigentümlichkeiten im Bau der Moleküle nicht immer, wie in diesem Fall, parallel gehen, sondern daß auch charakteristische Unterschiede vorhanden sind.

Wir sind damit beschäftigt, die Gültigkeit der mitgeteilten Regeln an einem größeren Beobachtungsmaterial zu prüfen, namentlich auch festzustellen, ob die gleichen Gesetzmäßigkeiten auch bei sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehen.

Da eine der Hauptschwierigkeiten derartiger Untersuchungen regelmäßig die Beschaffung der erforderlichen Verbindungen bildet, würden wir den Fachgenossen sehr zu Dank verpflichtet sein, wenn sie unsere Arbeit durch Überlassung geeigneten Materials fördern wollten. Gerade in den letzten Jahren sind von einer Reihe von Forschern zahlreiche ungesättigte Verbindungen dargestellt worden, die nach den verschiedensten Richtungen hin großes Interesse bieten; doch sind die einzelnen Substanzen meist nur soweit studiert worden, als es die besonderen Zwecke der verschiedenen Untersuchungen erforderten. Wenn auch die Neudarstellung einer Verbindung durch einen zweiten Forscher eine erwünschte Bestätigung und Kontrolle bilden kann, so steht doch im allgemeinen dieser Gewinn in keinem Verhältnis zu dem Aufwand von Zeit, Geld und Mühe, den die mitunter vielfach an verschiedenen Orten für verschiedene Zwecke wiederholte Darstellung einer schwer zugänglichen Substanz verursacht.

Wir bemerken noch, daß von reinen Substanzen, die vor der Verbrennung nur noch einmal destilliert zu werden brauchen, im allgemeinen 2 g für unsere Zwecke genügen. Etwas größere Mengen sind natürlich willkommen, da mit der Zahl der Verbrennungen die Sicherheit der erhaltenen Werte wächst. Übrigens sind wir gern bereit, auch von Verbindungen, die außerhalb unseres speziellen Arbeitsgebietes liegen, die Verbrennungswärmen zu bestimmen, falls deren Kenntnis aus bestimmten Gründen erwünscht und von Wert ist.

Greifswald, Chemisches Institut.