

Magnetische Messungen an Dehydrodianthron in konz. Schwefelsäure

Für die Durchführung der Messungen gilt das schon früher²⁾ Gesagte. Alle Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt, Lösungsmittel und Lösungen mit trockenem Stickstoff gesättigt. Als Lösungsmittel diente die ko z. Schwefelsäure p. a. des Handels. Da ein unterschiedlicher Wassergehalt der Schwefelsäure schon einen erheblichen Fehler bei der magnetischen Messung hervorrufen kann, wurde das Lösungsmittel genau denselben Bedingungen unterworfen, wie sie bei der Herstellung der Lösungen durch längeres Schütteln notwendig waren, vor allem wurde die Verweilzeit an der Luft beim Umfüllen gleich gehalten. Da alle Abweichungen von dem nach Pascal berechneten und dem an der festen Substanz gemessenen Wert für die Molsuszeptibilität ($212 \cdot 10^{-8} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$) innerhalb der Meßgenauigkeit lagen, wird von einer Wiedergabe der einzelnen Meßwerte abgesehen und auf die Zusammenfassung in Tafel I verwiesen.

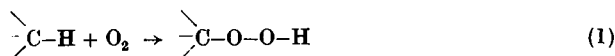
328. Wilhelm Pritzkow und Karl Adolf Müller: Über die energetische Stellung der organischen Hydroperoxyde und die O—O-Bindungsenergie

[Aus dem Institut für Katalyseforschung, Rostock, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin]

(Eingegangen am 28. Juni 1956)

Von zehn sehr gut gereinigten organischen Hydroperoxyden wurden die Verbrennungswärmen bestimmt. Vergleich mit den Verbrennungswärmen der zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe ergab befriedigend übereinstimmende Reaktionsenthalpien für die autoxydative Hydroperoxydbildung. Aus dem Mittelwert dieser Reaktionsenthalpien ließ sich für organische Hydroperoxyde eine atomare O—O-Bindungsenergie von 53 kcal berechnen, ein Wert, der um 19 kcal größer ist als die O—O-Bindungsenergie im Wasserstoffperoxyd.

Es ist möglich, die Wärmetönungen organisch-chemischer Reaktionen aus den atomaren Bindungsenergien der beteiligten Bindungen abzuschätzen. Benutzt man die von K. S. Pitzer¹⁾ errechneten, z. Z. besten Werte der atomaren Bindungsenergien, um die Wärmetönung der Reaktion



abzuschätzen, so erhält man für den Gaszustand bei 0° K eine Reaktionsenthalpie von -7.0 kcal.

Tafel 1. Atomare Bindungsenergien in kcal für den Gaszustand bei 0°K nach Pitzer¹⁾

Bindung	C-H	C-O	O-O	O-H	O=O
Bindungsenergie	98.2	79	34	109.4	117.2

Der Tabelle von Pitzer liegt die aus der Bildungswärme des Wasserstoffperoxyds berechnete O—O-Bindungsenergie zugrunde. Die Anwendung dieses Wertes zur Berechnung der Wärmetönung von Autoxydationen ist nur be-

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 70, 2140 [1948].

reichtigt, wenn die O-O-Bindungsenergie in organischen Hydroperoxyden gleich der in Wasserstoffperoxyd ist. Ob das wirklich der Fall ist, muß das Experiment entscheiden.

Tafel 2. Eigenschaften und Verbrennungsenthalpien reiner organischer Hydroperoxyde

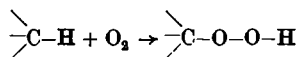
Peroxyd	Analysenwerte in %			Kennzahlen		Verbrennungsenthalpie kcal/Mol
	O _{akt}	C	H	n _D (20°)	Sdp./Torr	
Cyclohexanhydroperoxyd						
ber.	13.78	62.04	10.41			
gef.	13.49	61.50	10.50	1.4655	40–42°/0.5–1	– 908.9 ± 0.7
<i>n</i> -Hexanhydroperoxyd						
ber.	13.54	60.98	11.94			
gef.						
1-Hydroperoxy- <i>n</i> -hexan	13.00	60.93	11.73	1.4224	42–45°/1–2	– 970.9 ± 1.2
2-Hydroperoxy- <i>n</i> -hexan	12.90	61.28	11.87	1.4194	34–36°/1–2	– 968.4 ± 0.7
3-Hydroperoxy- <i>n</i> -hexan	13.17	60.71	11.77	1.4208	30–35°/1–2	– 969.6 ± 1.8
<i>n</i> -Heptanhydroperoxyd						
ber.	12.10	63.59	12.20			
gef.						
1-Hydroperoxy- <i>n</i> -heptan	11.98	63.51	12.10	1.4261	51–53°/0.5–1	–1122.9 ± 1.2
2-Hydroperoxy- <i>n</i> -heptan	11.88	63.48	12.12	1.4241	35–41°/0.5–1	–1122.1 ± 0.5
3-Hydroperoxy- <i>n</i> -heptan	11.81	63.34	12.12	1.4243	38–42°/0.5–1	–1122.0 ± 1.0
4-Hydroperoxy- <i>n</i> -heptan	11.86	63.71	12.02	1.4245	36–40°/0.5–1	–1125.1 ± 0.5
Methylcyclohexanhydroperoxyd						
ber.	12.29	64.57	10.84			
gef.	11.92	–	–	1.4643	48–52°/0.5–1	–1057.6 ± 1.5
Tetralinhydroperoxyd ..					Schmp. 55°	–1307 ± 2

Wegen der großen Bedeutung organischer Hydroperoxyde als Zwischenprodukte bei Autoxydationen und Verbrennungen haben wir von den zehn in Tafel 2 aufgeführten, von uns in großer Reinheit dargestellten Hydroperoxyden die Verbrennungswärmen bestimmt; Tafel 2 enthält die Mittelwerte aus jeweils fünf Einzelmessungen und die mittleren Fehler. Vergleich mit den Verbrennungswärmen der zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe²⁾ ergibt für die Wärmetönung der Reaktion (1) bei Zimmertemperatur und konstantem Druck Werte zwischen 24 und 34 kcal, im Mittel 28 kcal (Tafel 3). Unter der Annahme, daß die Verdampfungswärme der Hydroperoxyde stets um 2–3 kcal höher ist als die der zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe, errechnet sich für den Gaszustand bei 20–25°C eine Reaktionsenthalpie von 25–26 kcal/Mol. Dieser Wert dürfte sich beim Übergang von Zimmertempe-

²⁾ F. D. Rossini u. Mitarbb., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Press, Pittsburgh 1953.

ratur (295°K) auf 0°K nur sehr wenig ändern, die experimentell gefundenen Wärmetönungen liegen also um etwa 19 kcal/Mol höher als der aus den Pitzersehen atomaren Bindungsenergien berechnete Wert. Das ist am einfachsten

Tafel 3. Wärmetönung der Autoxydation



bei 20–25°C und konstantem Druck

Verbrennungsenthalpien in kcal/Mol		Differenz = Reaktions- enthalpie
Cyclohexan	– 936.9	–28.0
Cyclohexanhydroperoxyd	– 908.9	
<i>n</i> -Hexan	– 995.0	–24.1
1-Hydroperoxy- <i>n</i> -hexan	– 970.9	
<i>n</i> -Hexan	– 995.0	–26.6
2-Hydroperoxy- <i>n</i> -hexan	– 968.4	
<i>n</i> -Hexan	– 995.0	–25.4
3-Hydroperoxy- <i>n</i> -hexan	– 969.6	
<i>n</i> -Heptan	–1151.3	–25.4
1-Hydroperoxy- <i>n</i> -heptan	–1125.9	
<i>n</i> -Heptan	–1151.3	–29.2
2-Hydroperoxy- <i>n</i> -heptan	–1122.1	
<i>n</i> -Heptan	–1151.3	–29.3
3-Hydroperoxy- <i>n</i> -heptan	–1122.0	
<i>n</i> -Heptan	–1151.3	–26.2
4-Hydroperoxy- <i>n</i> -heptan	–1125.1	
Tetralin	–1339.5	–32.5
Tetralinhydroperoxyd	–1307	
Methylcyclohexan	–1091.1	–33.5
Methylcyclohexanhydroperoxyd .	–1057.6	–28.0

durch die Annahme zu deuten, daß die O–O-Bindungsenergie in organischen Hydroperoxyden um etwa 19 kcal höher ist als im Wasserstoffperoxyd, sie muß also bei 53 kcal liegen.

Da den Einzelwerten der atomaren Bindungsenergien keine einfache physikalische Bedeutung zukommt – sie sind nur Rechengrößen zur Ermittlung der atomaren Bildungswärme von Verbindungen – könnte man die Diskrepanz von 19 kcal natürlich auch jeder anderen Bindung, etwa der C–O- oder der O–H-Bindung der Hydroperoxydmolekel zuschreiben.

In der Literatur findet man bereits vereinzelte Angaben über die Verbrennungswärmen organischer Hydroperoxyde, doch sind die mitgeteilten Werte in vielen Fällen offensichtlich ungenau. Aus den besten Literaturwerten erhält man, wie Tafel 4 zeigt, mit unseren Werten gut übereinstimmende Wärmetönungen für die autoxydative Hydroperoxydbildung.

Tafel 4. Verbrennungswärmen von Hydroperoxyden bei 20–25°C und konst. Druck (Angaben der Literatur)

Verbrennungsenthalpien	kcal/Mol	Differenz
Tetralin, flüssig ³⁾	-1339.5	
Tetralinhydroperoxyd, fest ⁴⁾	-1307.3	-32.2
Dekalin, flüssig ³⁾	-1501.2	
Dekalinhydroperoxyd, fest ⁴⁾	-1472.8	-28.5
Isobutan, flüssig ²⁾	- 630.9	
tert.-Butylhydroperoxyd, flüssig ⁵⁾).	- 654.2	-26.7

Beschreibung der Versuche

Die Hydroperoxyde von Cyclohexan, *n*-Hexan und *n*-Heptan wurden aus den entsprechenden Alkylchloriden nach der Methode von C. Walling und S. A. Buckler^{6,7)} dargestellt und durch Verteilen zwischen Petroläther bzw. *n*-Heptan oder *n*-Hexan und 10-proz. Kalilauge⁷⁾ gereinigt.

Methylcyclohexanhydroperoxyd wurde durch Autoxydation von Methylcyclohexan unter Normaldruck bei 100° hergestellt und durch Destillation gereinigt⁸⁾.

Tetralinhydroperoxyd wurde durch Autoxydation von Tetralin bei 75° und anschließendes Einengen i. Vak. gewonnen; es wurde aus Petroläther umkristallisiert⁹⁾.

Die Verbrennungswärmen wurden in einem Kalorimeter der Firma A. Schrader, Babelsberg, mit automatisch dichtender Bombe bestimmt. Das Kalorimeter wurde mit Benzoesäure und Salicylsäure geeicht, es wurde mit linearer Gangkorrektur gerechnet.

329. Wilhelm Pritzkow und Karl Adolf Müller: Über die Zersetzung sekundärer Alkylhydroperoxyde^{*})

[Aus dem Institut für Katalyseforschung, Rostock, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin]

(Eingegangen am 28. Juni 1956)

Die Zersetzung sekundärer Alkylhydroperoxyde wird, wie das allgemein bei organischen Hydroperoxyden der Fall ist, durch Schwermetallsalze und durch starke Säuren beschleunigt. Bei der durch Schwermetallsalze katalysierten Zersetzung entstehen zu etwa gleichen Teilen das entsprechende Keton und der entsprechende Alkohol, bei der durch Perchlorsäure katalysierten Zersetzung findet nicht, wie bei tertiären Hydroperoxyden, eine Umlagerung statt, vielmehr führt die Reaktion zur Bildung des dem Hydroperoxyd entsprechenden Ketons.

Lösungen organischer Hydroperoxyde in Kohlenwasserstoffen, in Alkoholen oder in Eisessig sind recht stabil, und der titrierbare Peroxydgehalt solcher Lösungen nimmt bei Temperaturen unter 100° auch nach Stunden nur sehr

³⁾ W. A. Roth u. K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. 407, 145 [1915].

⁴⁾ J. W. Breitenbach u. J. Derkosch, Mh. Chem. 81, 689 [1950].

⁵⁾ W. E. Vaughan, Discuss. Faraday Soc. 10, 330 [1951].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 4372 [1953]; 77, 6032 [1955].

⁷⁾ W. Pritzkow u. K. A. Müller, Liebigs Ann. Chem. 597, 167 [1956].

⁸⁾ K. J. Iwanow u. V. K. Sawinowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 59, 493 [1948]; E. J. Gasson, E. G. E. Hawkins, A. F. Millidge u. D. C. Quin, J. chem. Soc. [London] 1950, 2798.

⁹⁾ M. Hartmann u. M. Seiberth, Helv. chim. Acta 15, 1390 [1932]; H. Hock u. W. Susemihl, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 61 [1933].

^{*}) Vorgetragen auf der Chemie-Dozententagung der DDR am 16. 5. 1956.