

vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, mit 0.01 ccm inaktivem Senföl getränkt. Nach Einschlagen des Papierstreifens in Cellophanfolie wurde die Radioaktivität gemessen. Von der aufgetragenen Radioaktivität (theoret. 44000 Imp./Min.) konnten nur 0.13 % (57 Imp./Min.) effektiv gemessen werden. Nach Wegnahme der Cellophanfolie stieg die Impulsausbeute bei der Messung der Aktivität von Flecken, wie sie auch in Papierchromatogrammen vorliegen, auf 0.5–1 % an. Der oben gemessene Wert von $9.5 \cdot 10^5$ Imp./Min. ist also mit dem Faktor $100/0.13 = 770$ zu multiplizieren, der die Impulsausbeute unter den ungünstigen Bedingungen der Messung korrigiert. Man erhält dann den Wert von $7.3 \cdot 10^8$ Imp./Min. für 3.41 g markiertes Phenylsenföl.

Die spezif. Aktivität (Aktivität pro g) beträgt demnach $2.14 \cdot 10^8$ Imp./Min., die molare Aktivität (Aktivität pro Mol) $2.8 \cdot 10^{10}$ Imp./Min. Grob überschlagen sind also ca. 20 % der zu erwartenden Aktivität im Endprodukt enthalten.

KURT SCHWABE und WOLFGANG WAGNER

Verbrennungs- und Bildungswärmen von Fumar- und Maleinsäure

Aus dem Erich-Müller-Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden
(Eingegangen am 23. Dezember 1957)

In Fortsetzung früherer Arbeiten¹⁾ wurden im Rahmen von methodischen Untersuchungen zur Präzisionskalorimetrie mit einem Metallblockkalorimeter die Verbrennungswärmen von Fumar- und Maleinsäure gemessen.

Die verwendete Meßanordnung entsprach im wesentlichen der früher beschriebenen¹⁾, wies aber einige Verbesserungen auf.

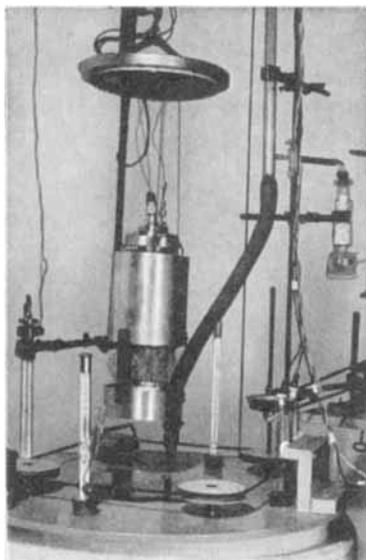
Der isotherme Kellerraum, in dem die ganze Anlage stand, hatte für die Dauer der Messung eine Temperaturkonstanz von $24 \pm 0.07^\circ\text{C}$. Die Temperaturregelung im äußeren Thermostaten — einem nach außen isolierten Metallbehälter von etwa 150 l Fassungsvermögen, ausgestattet mit einem ringförmigen Heizer und 4 Rührern — erfolgte mit einem in 0.01° geteilten Kontaktthermometer, dessen Hg-Gefäß als Spirale ausgebildet war. Damit und durch Einstellen einer optimalen Rührgeschwindigkeit sowie durch Einregeln einer geeigneten Heizleistung konnte im Thermostaten eine Temperaturkonstanz von $\pm 5 \cdot 10^{-4}^\circ$ und besser erzielt werden. Der zylinderförmige Rezipient wurde während der Messung durch ein Vakuumaggregat dauernd auf $1-2 \cdot 10^{-3}$ Torr gehalten. Durch mehrmaliges Auspenden und Stehenlassen konnte zwar ein höheres Vakuum als 10^{-4} Torr erreicht werden, im allgemeinen wurde aber davon zunächst Abstand genommen, weil dadurch trotz eines außerordentlich hohen Zeitaufwandes keine Steigerung der Meßgenauigkeit erzielt werden konnte; nähere Untersuchungen über den Einfluß des Vakuums auf den Temperaturgang usw. sind vorgesehen.

Auf Abbild. 1 ist der obere Teil des Thermostaten mit dem am Rezipientendeckel hängenden Kalorimeter, auf Abbild. 2 die Anordnung der beiden Metallblöcke zu sehen. Der

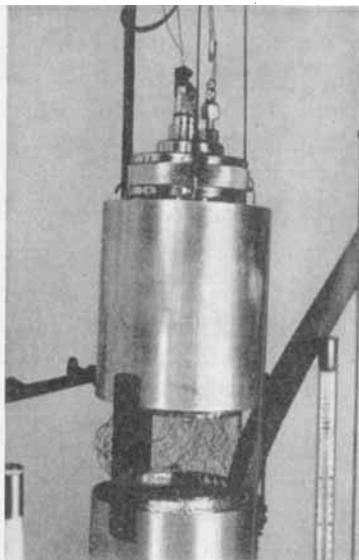
¹⁾ K. SCHWABE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 151 [1956].

Zwischenraum zwischen der Bombe und dem Metallblock ist zur Verbesserung des Wärmeüberganges mit Woodschem Metall ausgegossen. Verschiedene Beobachtungen deuten aber darauf hin, daß trotzdem der Wärmeübergang zwischen Bombe und Block noch etwas gehemmt ist, so daß eine weitere Verbesserung erwartet werden kann, wenn der Verbrennungsraum aus dem Kalorimeterblock herausgearbeitet wird und damit jede Phasengrenzfläche verschwindet.

Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität des Systems ist der Gegenblock, der die „kalten“ Lötstellen der Thermosäule aufnimmt, mit 3 Vinidurstreifen direkt am Meßblock befestigt. Die Wärmeleitung über diese 3 Verbindungen bleibt fast um eine Zehnerpotenz unter derjenigen über der Thermosäule selbst, so daß dadurch auftretende Fehler völlig zu vernachlässigen sind, zumal sie in gleicher Weise in die Eichungen und Messungen eingehen.



Abbild. 1. Oberer Teil des Thermostaten und Kalorimeterblöcke



Abbild. 2. Kalorimeter mit Thermosäule zwischen Meßblock und Gegenblock

Die Temperaturmessung der von der Thermosäule entwickelten Thermokraft erfolgte, wie schon beschrieben¹⁾, mittels eines Diesselhorst-Kompensators und eines empfindlichen Skalengalvanometers als Nullinstrument.

Die Substanzen wurden in der üblichen Weise zu Pastillen gepreßt und die Einwaagen mit einer Halbmikrowaage bestimmt. Die Zündung erfolgte mittels eines 0.02 mm starken Pt-Drahtes, der einen in die Pastille eingepreßten Baumwollfaden zur Entzündung brachte.

Die Bestimmungen wurden in der allgemein üblichen Weise²⁾ durch Unterteilung des Temperaturverlaufes in Vor-, Haupt- und Nachperiode ausgeführt. Als Auswerteverfahren zur Ermittlung des korrigierten Temperaturanstieges erwies sich für die vorliegenden Ver-

¹⁾ Vgl. z. B. W. A. ROTH, Thermochemie, Göschen Bd. 1057, Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin 1952; A. MAGNUS und F. BECKER, Z. physik. Chem. 196, 378 [1950]; A. MAGNUS und G. WITTEWITZ, ebenda, Neue Folge 9, 141 [1956].

hältnisse die auf H. C. DICKINSON³⁾ zurückgehende Methode des planimetrischen Flächenausgleichs als die geeignetste.

Zur Eichung des Kalorimeters diene Benzoesäure von MERCK, Darmstadt (Mercks Substanzen von bestimmter Verbrennungswärme, Nr. 137).

Besonderes Augenmerk wurde auf die Reindarstellung der beiden Säuren gerichtet. Die der Maleinsäure erfolgte über das Anhydrid, die der Fumarsäure durch mehrfache Umkristallisation aus verd. Salzsäure. Hierzu ist aber zu bemerken, daß es wünschenswert wäre, eine allgemein anwendbare Kontrollmethode für die Reinheitsprüfung der in der Präzisionskalorimetrie zur Untersuchung gelangenden organischen Stoffe zu besitzen. Bis zu einem gewissen Grad sind sonst alle Werte mit einer nicht in Zahlen ausdrückbaren Unsicherheit behaftet, was sich besonders beim Vergleich der Ergebnisse verschiedener Autoren nachteilig auswirken kann.

Nach Berücksichtigung der primären Korrekturen für die zur Zündung verwendete Baumwolle, die gebildeten Ruß- und Salpetersäuremengen, der Reduktion auf den isothermen Vorgang und schließlich Anbringen der WASHBURN-Korrektur ergaben sich für die beiden Säuren folgende Verbrennungswärmen bei konstantem Volumen:

$$\text{Fumarsäure: } Q_v = -319.60 \pm 0.11 \text{ kcal/Mol}$$

$$\text{Maleinsäure: } Q_v = -325.15 \pm 0.12 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Präzision der beiden Meßreihen beträgt demnach 0.034 bzw. 0.038 %.

In den endgültigen Werten der absoluten Verbrennungswärmen müssen aber auch die Unsicherheiten der Eichung und des angenommenen Wertes der Verbrennungswärme der Benzoesäure berücksichtigt werden. Bei allen Bestimmungen mit hoher und höchster Präzision sollte daher zur Abschätzung der Unsicherheiten der gemessenen Verbrennungsdaten stets das von F. D. ROSSINI und W. E. DEMING⁴⁾ vorgeschlagene Verfahren angewendet werden. Unsere Eichmessungen erfolgten mit einer Präzision von 0.026 %. Von entscheidendem Einfluß auf das Unsicherheitsintervall unserer Endwerte war jedoch die Benzoesäure. Die angegebene Verbrennungswärme betrug 6324 cal/g, d. s. nach Umrechnung auf Vakuumgewicht und Standardbedingungen 6318.1 cal/g_{vak}. Einer Mitteilung der Fa. Merck zufolge läßt sich über die Genauigkeit des angegebenen Wertes nur sagen, daß „die Physikalisch-technische Bundesanstalt Braunschweig die Fehlerbreite der Heizwertbestimmung für Benzoesäure mit ± 8 cal/g einsetzt“, d. s. 0.13 %! Wenn auch anzunehmen ist, daß die tatsächliche Unsicherheit der Merckschen Benzoesäure bedeutend geringer ist, muß doch mit dieser Abweichung gerechnet werden. Damit ergibt sich im Fall unserer Messung die „final overall standard deviation“ der Endwerte zu ± 0.14 %.

Für die Präzisionsbestimmung von absoluten Verbrennungswärmen auf der Basis von Benzoesäure-Eichung kommen demnach, wenn man nicht nur an irgendwelchen Differenzen (z. B. isomerer Verbindungen) interessiert ist, nur die Standardbenzoesäuren des National Bureau of Standards in Washington oder die unter Kontrolle der National Physical Laboratories in England hergestellten Benzoesäuren in Frage,

³⁾ Bull. Bur. Standard 11, 189 [1914].

⁴⁾ J. Washington Acad. Sci. 29, 416 [1939]; s. a. Experimental Thermochemistry, Measurement of Heats of Reaction; edit. by F. D. ROSSINI, New York 1956.

der einzigen Lieferanten von Benzoesäuren, deren Verbrennungswärmen mit einer Unsicherheit von etwa 0.01 % bekannt sind.

Für die beiden untersuchten Säuren ergeben sich schließlich die Verbrennungswärmen zu:

$$\text{Fumarsäure: } Q_v = -319.60 \pm 0.44 \text{ kcal/Mol}$$

$$\text{Maleinsäure: } Q_v = -325.15 \pm 0.46 \text{ kcal/Mol.}$$

Man erhält hieraus Verbrennungsenthalpien von

$$\text{Fumarsäure: } Q_p = -319.01 \text{ kcal/Mol und}$$

$$\text{Maleinsäure: } Q_p = -324.56 \text{ kcal/Mol.}$$

Zur Berechnung der Bildungsenthalpien nach dem HESSschen Satz wurden für CO_2 und H_2O die augenblicklich besten Werte von

$$\Delta J_{\text{CO}_2} = -94.05 \text{ kcal/Mol und } \Delta J_{\text{H}_2\text{O}} = -68.32 \text{ kcal/Mol}$$

eingesetzt.

Es errechnet sich damit die Bildungsenthalpie zu

$$\text{Fumarsäure: } \Delta J_F = -193.83 \text{ kcal/Mol und}$$

$$\text{Maleinsäure: } \Delta J_M = -188.28 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Differenz im Energieinhalt von Fumar- und Maleinsäure beträgt nach unseren Messungen also 5.55 ± 0.16 kcal/Mol. Da für beide Energieinhalte der gleiche Verbrennungswert der Benzoesäure zugrunde gelegt wurde, fällt die dadurch bedingte Unsicherheit heraus. Dadurch läßt sich die Differenz im Energieinhalt relativ genau angeben. Von allen früheren Bestimmungen der Verbrennungswärme des Isomerenpaares können nur die Werte von H. M. HUFFMAN und S. W. FOX⁵⁾ zu einem Vergleich herangezogen werden, da von allen übrigen die Unsicherheiten nicht bekannt bzw. beträchtlich größer sind. Die genannten Autoren erhalten eine Energiedifferenz von 5.43 kcal/Mol, die Absolutwerte sind um 0.3 bis 0.4 kcal geringer als unsere. Es ist leider nicht möglich, eine sichere Erklärung für die Differenz zwischen den zwei Bestimmungen zu geben. Vielleicht spielt hier schon die Vorgeschichte der Substanzen eine Rolle. Quantentheoretische Berechnungen der Energieinhalte von Fumar- und Maleinsäure sind uns nicht bekannt. Sie dürften auch kaum zu so genauen Ergebnissen führen, daß eine eindeutige Entscheidung zugunsten des einen oder anderen Wertes möglich wäre.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 1400 [1938].