

Stephan Pawlenko

Zur Thermochemie der metallorganischen Verbindungen, I

Thermochemische Werte der Aluminiumalkyle

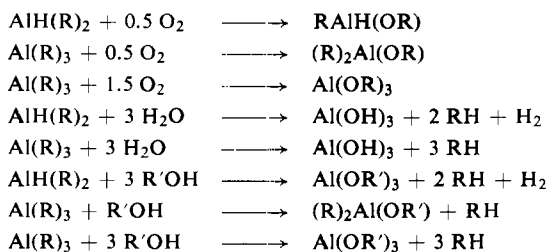
Aus der Chemisch-Technischen Forschung der Schering AG, Zweigniederlassung Bergkamen (Eingegangen am 20. Mai 1967)

■

Unter Verwendung einer speziell konstruierten kalorimetrischen Bombe wird die Verbrennungsenthalpie für Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- bzw. Isobutylgruppen enthaltende Dialkylaluminiumhydride und Aluminiumtrialkyle bestimmt. Aus der Verbrennungsenthalpie werden die Bildungsenthalpien für den flüssigen Zustand dieser Dialkylhydride und Trialkyle, die Wärmetönungen der Anlagerung von Äthylen, Propen, Buten und Isobuten an die entsprechenden Dialkylaluminiumhydride sowie die Wärmetönungen der AlR_3 -Bildung durch die Verdrängung von Isobuten aus $AlH(i-C_4H_9)_2$ mittels Äthylen, Propen und Buten berechnet.

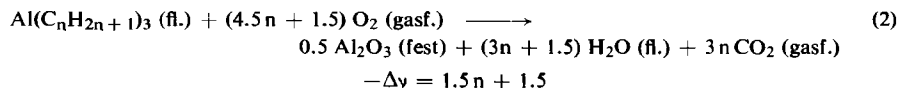
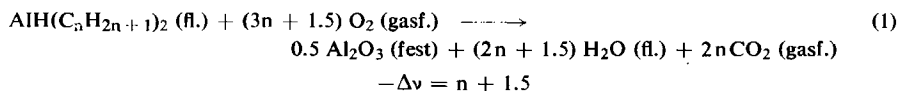
■

Dialkylaluminiumhydride und Aluminiumtrialkyle besitzen eine außerordentlich starke Affinität zum Sauerstoff. So reagieren sie z. B. mit O_2 , H_2O und $R'OH$ in folgender Weise:



Ein direktes Zusammenbringen der die C-Zahlen 1 bis 4 aufweisenden Dialkylaluminiumhydride und Aluminiumtrialkyle mit Luft, Wasser oder niederen Alkoholen bewirkt eine außerordentlich heftige Reaktion unter Entzündung oder sogar Explosion.

Bei der Verbrennung in Sauerstoff entstehen $\alpha-Al_2O_3$, CO_2 und H_2O nach folgenden Gleichungen:

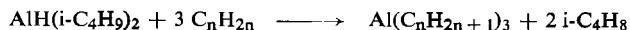


Obwohl Aluminiumalkyle bereits eine beachtliche industrielle Verwendung gefunden haben, sind nur vereinzelte thermochemische Untersuchungen bekannt geworden. $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ wurde von *Long* und *Norrish*¹⁾ (Verbrennungsenthalpie) sowie von *Mortimer* und *Sellers*²⁾ (Bildungsenthalpie aus der Umsetzung von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) untersucht. *Schaulow* und Mitarbb. bestimmten $-\Delta H_{\text{v}}^0$ und ΔH_{B}^0 für $\text{AlH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ³⁾, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ³⁾, $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ ³⁾ und $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ⁴⁾. *Fic*⁵⁾ verwendete für die Bestimmung von $-\Delta H_{\text{v}}^0$, ΔH_{Bgas}^0 , $E(\text{Al}-\text{C})$ und $D(\text{Al}-\text{Et})$ von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ die Verbrennung einer Lösung in n-Heptan. Außerdem wurden die Verbrennungswärmen für $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ⁶⁾ und $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ⁷⁾ ohne experimentelle Belege mitgeteilt.

Die experimentellen Schwierigkeiten der bisherigen Verbrennungstechnik verzögerten die thermochemische Untersuchung von Aluminiumalkylen. Man kann diese nur in solchen Glasampullen, die mindestens 25 at Druck aushalten, in die kalorimetrische Bombe eintragen. Um die Ampulle zu geeigneter Zeit zum Zerplatzen zu bringen und dabei eine ausreichende Substanzverbrennung zu gewährleisten, bedient man sich verschiedener Hilfsstoffe, wie Collodium^{3,4,8)}, Mg-Draht¹⁾ oder Polyäthylen-Folie^{3,5,8)}. Diese Hilfsubstanzen liefern eine bis zu 100 cal betragende und mit vielen Unsicherheitsfaktoren behaftete Zusatzkomponente der Wärmebilanz. Dazu kommt, daß das voluminöse Al_2O_3 sich an der Bruchstelle der Ampulle bildet, die noch nicht verbrannten Anteile des Alkyls einschließt und eine unvollkommene Verbrennung, gegebenenfalls unter Ruß- statt CO_2 -Bildung, verursacht.

Eine Neugestaltung der kalorimetrischen Bombe beseitigt die bisherigen Schwierigkeiten (Abbild.). Das im Versuchsteil näher beschriebene Verfahren besteht darin, daß man die das Aluminiumalkyl enthaltende Ampulle durch ein Fallgewicht bei der Initialzündung fein zertrümmert und dabei die Voraussetzung einer vollkommenen Verbrennung schafft. Eine solche Einrichtung ist auch für andere sauerstoffempfindliche Substanzen geeignet. Man verringert die Fehlerquellen beträchtlich und erhält gut reproduzierbare Meßwerte.

Die Dialkylaluminiumhydride und Aluminiumtrialkyle der C-Zahlen 2 bis 4 sind Gegenstand dieser Untersuchung. In Tab. 1 werden die von uns ermittelten $-\Delta H_{\text{v}}^0$, $\Sigma\Delta H_{\text{B}}^0$ (Al_2O_3 , CO_2 , H_2O)- und ΔH_{B}^0 (fl.)-Werte für diese Substanzen angegeben. Darüber hinaus sind hier die bei der Olefin-Anlagerung an die Dialkylaluminiumhydride und die bei der Verdrängungsreaktion



auf tretenden Wärmeeffekte berechnet.

- 1) *L. H. Long* und *R. G. Norrish*, *Trans. Roy. Soc. Edinburgh A.* **241**, 587 (1949).
- 2) *C. T. Mortimer* und *P. M. Sellers*, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 1978.
- 3) *J. H. Schaulow*, *G. O. Schmyrewa* und *W. S. Tubjanskaja*, *Ž. fiz. Chim. (Z. phys. Chem.)* **39**, 105 (1965), *C. A.* **62**, 9868 a (1965).
- 4) *J. H. Schaulow*, *W. S. Tubjanskaja*, *H. W. Jewstegnejewa* und *G. O. Schmyrewa*, *Ž. fiz. Chim. (Z. phys. Chem.)* **38**, 1779 (1964), *C. A.* **1965**, 14-0325.
- 5) *V. Fic*, *Chem. Prumysl* **16**, 607 (1966), *C. A.* **66**, 37296 g (1967).
- 6) *G. F. Nobis*, *Ind. Engng. Chem.* **49**, 45 A (1957).
- 7) *J. E. Knap*, *R. E. Leech*, *A. I. Reid* und *W. S. Tamplin*, *Ind. Engng. Chem.* **49**, 874 (1957).
- 8) *W. F. Lautsch*, *A. Tröber*, *H. Körner*, *K. Wagner*, *R. Kaden* und *S. Blase*, *Z. Chem.* **6**, 171 (1966).

Zwischen den thermochemischen Größen bestehen die Beziehungen:

$$-\Delta H_{\text{V}}^{\circ} = \frac{-\Delta U}{1000} \cdot M + \Delta_{\text{V}}RT \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{fl.}) = \Sigma \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}) + (-\Delta H_{\text{V}}^{\circ}) \quad (4)$$

$$-\Delta W (\text{Olefin-Anlagerung bzw. -Verdrängung}) = \quad (5)$$

$$-\Delta H_{\text{V}}^{\circ} (\text{Ausgangssubstanzen}) - (-\Delta H_{\text{V}}^{\circ}) (\text{Endprodukte})$$

Dabei werden die folgenden Bezugswerte in kcal/Mol berücksichtigt:

$$RT \approx 0.6$$

$\Delta H_{\text{B}}^{\circ} \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	=	-68.315 ⁹⁾
$\Delta H_{\text{B}}^{\circ} \text{CO}_2 (\text{g})$	=	-94.052 ⁹⁾
$\Delta H_{\text{B}}^{\circ} \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})$	=	-400.4 ¹⁰⁾
$-\Delta H_{\text{V}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_4$	=	-337.23 ¹¹⁾
$-\Delta H_{\text{V}}^{\circ} \text{C}_3\text{H}_6$	=	-491.9 ¹¹⁾
$-\Delta H_{\text{V}}^{\circ} \text{n-C}_4\text{H}_8$	=	-649.45 ¹¹⁾
$-\Delta H_{\text{V}}^{\circ} \text{i-C}_4\text{H}_8$	=	-645.43 ¹¹⁾

Die Verbrennungswärme der Aluminiumalkyle ist mit derjenigen der Kohlenwasserstoffe vergleichbar. Bei den Verbindungen, die C₂–C₄-Alkyl-Reste enthalten, liegt sie zwischen 10000 und 11000 cal/g; 10469 cal/g für AlH(C₂H₅)₂ und 10886 cal/g für Al(n-C₄H₉)₃. Die höheren Homologen besitzen einen Heizwert über 11000 cal/g. So z. B. beträgt $-\Delta U$ von Al(n-C₆H₁₃)₃ 11099 cal/g¹²⁾.

Die Bildungsenthalpie $\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{fl.})$ ist innerhalb der homologen Reihe C₁–C₄ abhängig von der C-Zahl.

Tab. 1. Thermochemische Werte der Dialkylaluminiumhydride und Aluminiumtrialkyle in kcal/Mol

Substanz	$-\Delta H_{\text{V}}^{\circ}$	$\Sigma \Delta H_{\text{B}}^{\circ}$ (Al ₂ O ₃ , CO ₂ , H ₂ O)	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}$ (fl.)	$-\Delta W$ der Olefin-An- lagerung	$-\Delta W$ der Verdrängung
AlH(C ₂ H ₅) ₂	903.4 ± 1.6	-952.1	-48.7 ± 1.6	20.3 ± 2.3	
AlH(n-C ₃ H ₇) ₂	1218.8 ± 0.8	-1276.9	-58.1 ± 0.8	23.7 ± 0.9	
AlH(n-C ₄ H ₉) ₂	1534.0 ± 1.3	-1601.6	-67.6 ± 1.3	21.4 ± 1.6	
AlH(i-C ₄ H ₉) ₂	1532.5 ± 1.0	-1601.6	-69.1 ± 1.0	19.6 ± 2.8	
Al(CH ₃) ₃			-36.1 ¹²⁾		
Al(C ₂ H ₅) ₃	1220.3 ± 0.7	-1276.9	-56.6 ± 0.7		33.0 ± 2.5
Al(n-C ₃ H ₇) ₃	1687.0 ± 0.1	-1764.0	-77.0 ± 0.1		30.3 ± 1.9
Al(n-C ₄ H ₉) ₃	2162.1 ± 0.3	-2251.1	-89.0 ± 0.3		28.1 ± 2.1
Al(i-C ₄ H ₉) ₃	2158.3 ± 1.8	-2251.1	-92.8 ± 1.8		

⁹⁾ F. D. Rossini, D. D. Wagman und W. H. Evans, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular 500 of the National Bureau of Standards, Washington 1952.

¹⁰⁾ A. D. Mah, J. phys. Chem. **61**, 1572 (1957).

¹¹⁾ F. D. Rossini, R. L. Arnett, B. N. Braun und G. C. Pimentel, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Cornegie Institute of Technology, Pittsburg/Pensilvania 1953.

¹²⁾ S. Pawlenko, unveröffentl.

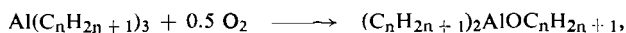
Der Tab. 1 ist ferner zu entnehmen, daß die Wärmetönung der Olefin-Anlagerung an das Dialkylhydrid¹³⁾ etwa 20 kcal/Mol und die der Isobuten-Verdrängung¹⁴⁾ etwa 30 kcal/Mol beträgt. Dadurch bekommt der günstige Verlauf dieser für die technische Aluminiumalkyl-Herstellung wichtigen Reaktionen seine thermochemische Begründung.

Wir haben uns bemüht, möglichst reine Präparate für die Verbrennung anzuwenden. Einige Schwierigkeiten prinzipieller Art standen uns im Wege. Ein hydridfreies Aluminiumtrialkyl konnte bis jetzt noch nicht dargestellt werden, weil bei der für Reindarstellung erforderlichen Destillation trotz aller Vorsichtsmaßnahmen stets eine Olefin-Abspaltung nach



erfolgt und so einen merklichen Hydridgehalt des Präparates mit sich bringt.

Bereits O₂-Spuren im Schutzgas führen zur Reaktion



so daß die „Aktivität“¹⁵⁾ der Dialkylaluminiumhydride und Aluminiumtrialkyle nie 100% erreicht.

Bei den Äthyl-Al-Verbindungen macht sich die sogenannte „Aufbaureaktion“, d. h. die Anlagerung von Äthylen an eine Alkylgruppe am Al bemerkbar. So enthält Al(C₂H₅)₃, gleichgültig ob es durch Direktsynthese aus Al, H₂ und C₂H₄ oder nach der Verdrängungsmethode mit C₂H₄ hergestellt ist, stets eine kleine Menge der Aufbauprodukte Al(n-C₄H₉)₃, Al(n-C₆H₁₃)₃ usw.

Die hier ermittelten thermochemischen Werte sind trotzdem als durchaus brauchbar anzusehen, wenn sie sich auch um einige cal von denen der bis jetzt nicht zur Verfügung stehenden „absolut reinen“ Substanzen unterscheiden mögen.

In der nächsten Arbeit dieser Reihe werden die thermochemischen Werte der Alkylaluminiumhalogenide einschließlich der Bindungsenergien der Al—C-, Al—H-, Al—F-, Al—Cl-, Al—Br- und Al—J-Bindungen erörtert.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der *Geschäftsleitung der Schering AG* für die Förderung dieser Arbeit und für die Genehmigung zur Veröffentlichung bestens zu danken.

Mein Dank gebührt auch Herrn *P. Neumann*, der sich an der Versuchsausführung aktiv beteiligte.

¹³⁾ K. Ziegler, H. Martin und F. Kroll, Liebigs Ann. Chem. **629**, 14 (1960).

¹⁴⁾ K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Lehmkuhl, W. Pfuhl und K. Zosel, Liebigs Ann. Chem. **629**, 1 (1960).

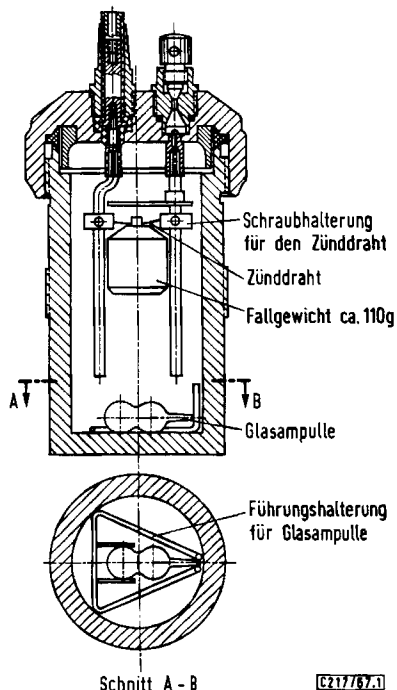
¹⁵⁾ Über die Definition und Bestimmung der „Aktivität“: K. Ziegler und H. G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. **629**, 20 (1960).

Beschreibung der Versuche

1. Kalorimetrische Einrichtung

Für die Messungen verwenden wir ein anisothermes Flüssigkeitskalorimeter der Firma Janke & Kunkel IKA C 210. Die dazugehörige IKA Kalorimeter-Bombe 7 wird von uns gemäß der Abbild. umgeändert. Man begradigt die Zündpole, entfernt die Haltevorrichtung für das Quarz- bzw. Platinschälchen, montiert an den begradigten Polen je eine Halteschraube für das Fallgewicht tragenden Zünddraht und bringt eine Halteführung für die Glasampulle an. Bei der Zündung schmilzt der Zünddraht durch und das Fallgewicht fällt auf die Glasampulle. Von Bedeutung ist die Ampullenform. Flache oder deformierte Ampullen halten nur einen Druck von 5–10 at aus. Die Einzelkugeln sind zu beständig; sie widersetzen sich auch dem Fallgewicht. Die von uns angewandten Ampullen bestehen aus einer Doppelkugel. Sie können den Druck von 25–30 at aushalten, werden aber leicht zertrümmert.

Anordnung der
kalorimetrischen Bombe
zur Verbrennung von
Aluminiumalkylen



Bei allen Verbrennungsversuchen benutzt man den „Rumfordschen Kniff“, wobei die Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit (2000.00 ± 0.01 g H_2O) bei $24.00 \pm 0.05^\circ$ und die Manteltemperatur bei $25.000 \pm 0.005^\circ$ gehalten wird. Zur Ausführung der Messungen und zur Berechnung der Temperaturkorrekturen gelten die allgemein üblichen Vorschriften^{8, 16–18}). Als Hilfssubstanzen dienen: Benzoesäure des National Bureau of Standards, Standard Sample 39 g ($-\Delta U = 6321$ cal/g für die Wägung an der Luft und Verbrennung bei 25°) und ICA Reineisen-Draht (Stärke 0.12 mm, $-\Delta U = 1.5$ cal/cm). Es werden ständig 25 at O_2 aufgepreßt.

¹⁶) F. Becker und A. Magnus in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), IV. Aufl., Bd. III/1, S. 485, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹⁷) W. A. Roth und F. Becker, Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung chemischer Reaktionswärmen, Vieweg Verlag, Braunschweig 1956.

¹⁸) DIN Vorschrift Nr. 51900 vom April 1966.

Tab. 2. Experimentelle Ergebnisse der Verbrennung von Dialkylaluminiumhydriden und Aluminiumtrialkylen.
 q der Hilfssubstanz (Reineisen-Draht) durchweg 9 cal

Substanz	Vers. Nr.	Einwaage (g)	$\Delta T_{\text{exp.}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Korrektur ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta T_{\text{kor.}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	CO_2 gef. (%)	Ca (cal/Grad)	$C \cdot \Delta T$ (cal)	$-\Delta U$ (cal/g)	$-\Delta U$ Mittel (cal/g)	$\Delta \nu RT$ (kcal/Mol)	$-\Delta H_0^0$ (kcal/Mol)
AlH(C ₂ H ₅) ₂	1	0.6547	2.797	0.0188	2.8158	99.2	2446	6887.4	10506	10469 \pm 23	2.1	903.4 \pm 1.6
	2	0.6901	2.932	0.0208	2.9528	98.9		7222.5	10453			
	3	0.6422	2.733	0.0132	2.7462	98.8		6717.2	10446			
	4	0.5613	2.990	0.0161	2.4061	99.2		5885.3	10469			
AlH(n-C ₃ H ₇) ₂	1	0.5560	2.401	0.0142	2.4152	99.7	2454	5926.8	10644	10658 \pm 9	2.7	1218.8 \pm 0.8
	2	0.9042	3.907	0.0268	3.9338	99.2		9653.5	10666			
	3	0.6277	2.708	0.0233	2.7313	99.6		6702.6	10664			
AlH(n-C ₄ H ₉) ₂	1	0.8119	3.539	0.0415	3.5805	99.6	2446	8757.9	10776	10762 \pm 11	3.6	1534.0 \pm 1.3
	2	0.7666	3.342	0.0307	3.3727	99.3		8249.6	10750			
	3	0.5487	2.387	0.0302	2.4172	99.5		5912.5	10759			
AlH(i-C ₄ H ₉) ₂	1	0.5092	2.223	0.0204	2.2434	98.9	2446	5487.4	10759	10752 \pm 9	3.6	1532.5 \pm 1.0
	2	0.4874	2.125	0.0188	2.1438	98.8		5243.7	10740			
	3	0.5029	2.199	0.0146	2.2136	99.2		5414.5	10749			
	4	0.6069	2.658	0.0142	2.6732	98.9		6538.6	10759			

Al(C ₂ H ₅) ₃	1	0.5682	2.465	0.0183	2.4833	98.9	2446	6074.2	10674	10671 ± 7	2.7	1220.3 ± 0.7
	2	0.6022	2.613	0.0154	2.6284	99.2		6429.1	10661			
	3	0.5129	2.230	0.0110	2.2410	99.5		5481.5	10670			
	4	0.5744	2.495	0.0168	2.5118	99.3		6143.9	10680			
Al(n-C ₃ H ₇) ₃	1	0.6508	2.852	0.0187	2.8707	99.0	2446	7021.7	10776	10777 ± 1	3.6	1687.0 ± 0.1
	2	0.6541	2.864	0.0215	2.8855	99.3		7057.9	10777			
	3	0.5981	2.672	0.0173	2.6393	99.4		6455.7	10779			
	4	0.5681	2.487	0.0195	2.5065	98.8		6130.9	10776			
Al(i-C ₄ H ₉) ₃	1	0.4779	2.118	0.0119	2.1299	99.2	2446	5209.7	10883	10886 ± 2	4.5	2162.1 ± 0.3
	2	0.5799	2.565	0.0197	2.5847	99.2		6322.2	10887			
	3	0.4702	2.083	0.0134	2.0964	99.1		5127.8	10886			
	4	0.4259	1.883	0.0115	1.8995	99.5		4646.2	10888			
Al(i-C ₄ H ₉) ₃	1	0.4249	1.878	0.0103	1.8893	99.5	2446	4621.2	10855	10867 ± 11	4.5	2158.3 ± 1.8
	2	0.5418	2.394	0.0171	2.4142	99.7		5905.1	10882			
	3	0.5060	2.241	0.0104	2.2514	99.4		5506.9	10865			

230*

a) C = Wärmekapazität des Kalorimeters.

2. *Eingesetzte Substanzen*a) *Dialkylhydride*

$AlH(C_2H_5)_2$, Sdp._{0.4} 77–79°, Al 30.5% (ber. 31.8), Aktivität 96.1%, Zers. zu 736 Nml Gas/g (ber. 775), davon in Vol. % H₂ 33.0 (ber. 33.8), C₂H₆ 65.4 (ber. 66.4), n-C₄H₁₀ 1.1, Hydridgehalt ca. 96%.

$AlH(n-C_3H_7)_2$ undestilliert, Al 22.7% (ber. 23.6), Aktivität 98.7%, Zers. zu 568 Nml Gas/g (ber. 582), davon in Vol. % H₂ 33.8 (ber. 33.8), C₂H₆ 0.8, C₃H₈ 64.9 (ber. 66.2), n-C₄H₁₀ 0.3, Hydridgehalt ca. 97%.

$AlH(n-C_4H_9)_2$ undestilliert, Al 18.3% (ber. 19.0), Aktivität 95.6%, Zers. zu 427 Nml Gas/g (ber. 460), davon in Vol. % H₂ 33.9 (ber. 34.3), n-C₄H₁₀ 64.9 (ber. 65.7), i-C₄H₁₀ 1.2, Hydridgehalt 96%.

$AlH(i-C_4H_9)_2$, Sdp._{0.4} 106°, Sdp.₁ 114°, Sdp.₂ 126°, Al 19.0% (ber. 19.0), Aktivität 99.4%, Zers. zu 464 Nml Gas/g (ber. 464), davon in Vol. % H₂ 33.7 (ber. 34.0), C₂H₆ 0.2, n-C₄H₁₀ 0.2, i-C₄H₁₀ 65.4 (ber. 66.0), Hydridgehalt ca. 99%.

b) *Trialkyle*

$Al(C_2H_5)_3$, Sdp._{0.5} 55°, Sdp.₁ 62°, Al 23.6% (ber. 23.6), Aktivität 99.5%, Zers. zu 582 Nml Gas/g (ber. 582), davon in Vol. % H₂ 2.5, C₂H₆ 95.5, n-C₄H₁₀ 1.7.

$Al(n-C_3H_7)_3$, Sdp._{0.1} 65°, Sdp.₁ 78°, Sdp.₂ 85°, Al 17.3% (ber. 17.3), Aktivität 93.6%, Zers. zu 415 Nml Gas/g (ber. 422), davon in Vol. % H₂ 1.1, C₃H₈ 98.6.

$Al(n-C_4H_9)_3$, Sdp.₁ 98°, Sdp.₂ 119°, Al 13.6% (ber. 13.6), Aktivität 94.9%, Zers. zu 319 Nml Gas/g (ber. 325), davon in Vol. % H₂ 2.2, C₂H₆ 2.1, n-C₄H₁₀ 94.8, i-C₄H₁₀ 0.9.

$Al(i-C_4H_9)_3$, Sdp._{0.4} 34°, Sdp.₁ 42°, Sdp.₂ 48°, Al 13.6% (ber. 13.6), Aktivität 98.0%, Zers. zu 329 Nml Gas/g (ber. 329), davon in Vol. % H₂ 1.2, C₂H₆ 1.4, i-C₄H₁₀ 96.6.

3. *Experimentelle Ergebnisse und ihre Erläuterung*

Tab. 2 gibt die Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse wieder. Etwa 0.5 g Substanz werden verbrannt. Die Meßdauer beträgt 25–30 Min., davon entfallen je 5 Min. für den Vor- und Nachversuch und 15–20 Min. für den Hauptversuch. Der größte Teil der Verbrennungswärme wird bei uns bereits innerhalb der 1. Minute des Hauptversuches an die kalorimetrische Flüssigkeit abgegeben. Die Anwesenheit des Fallkörpers verlangsamt aber die Restwärmeabgabe, so daß der Hauptversuch hier im ganzen länger als üblich ist.

CO₂ wird bei einer langsamen (2–3 Stdn.) Entspannung der kalorimetrischen Bombe in bekannter Weise mittels Gaseinleitung in KOH-Lösung gravimetrisch erfaßt. Die ermittelten CO₂-Werte liegen zwischen 98.8 und 99.7%. Man findet keine Rußablagerung in der Bombe. Es ist sicher nicht angebracht, das gegenüber 100% fehlende CO₂ als Ergebnis einer unvollständigen Substanzverbrennung zu betrachten, sondern vielmehr anzunehmen, daß die Differenz zum ber. CO₂-Wert überwiegend auf Erfassungsmängeln beruht.

Die Korrektur auf die HNO₃-Bildung beträgt bei unseren unter sorgfältiger O₂-Spülung der Apparatur ausgeführten Versuchen 1 bis 3 cal. Auf die Berücksichtigung dieser Korrektur wird hier in Übereinstimmung mit l. c.¹⁾ verzichtet, und zwar deshalb, weil eine eventuell vorhandene, minimale und quantitativ nicht erfaßbare Rußbildung den Effekt der HNO₃-Bildung aufhebt.

Bei allen Versuchen werden einheitlich 6 cm Reineisen-Draht benutzt, so daß 9 cal jedesmal zum Abzug von der Gesamtmenge der kalorimetrischen Wärme kommen. Die Verbrennungswärme wird dann durch eine einfache Formel wiedergegeben:

$$-\Delta U = \frac{C \cdot \Delta T_{\text{kor.}} - 9}{\text{Einwaage}} \text{ cal/g}$$

[217/67]