

Aufteilung der Bildungswärmen organischer Moleküle auf Bindungsinkremente

II. Normale Ketten und Isomere

Von

M. REBEK

Aus dem Laboratorium für org. Chemie, Chemisches Institut der Universität Laibach.

(Eingegangen am 6. 3. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 6. 3. 1941)

In der ersten Veröffentlichung¹ habe ich gezeigt, daß man unter Voraussetzungen, die ich hier wiederhole, zu einem Bilde von den Energieverhältnissen in den Kohlenwasserstoffmolekülen gelangen kann, wie es in dieser Form noch nicht entwickelt worden ist und das mit den experimentellen Erfahrungen gut übereinstimmt. Jeder Bindung werden zwei charakteristische Größen — Postulate — zugesprochen, deren je eine einem der beiden, die Bindung realisierenden Atome zugeordnet ist: die Summe der beiden Postulate ist der Bindungsenergie proportional.

Alle auf ein gesättigtes Atom entfallenden Postulate bilden seine Atompostulatsumme. Diese wird für eine bestimmte Atomart innerhalb einer Verbindungsklasse als konstant angenommen. An den untersuchten Verbindungen (Kohlenwasserstoffen) unterschieden wir in dieser Beziehung das Kohlenstoffatom und das Wasserstoffatom, wobei wir dem ersteren die Atompostulatsumme 4 zusprachen. Das Postulat des Wasserstoffs bezeichneten wir mit *w*.

Auf Grund der Annahme, daß sich die eine Bindung charakterisierenden Postulate gegenseitig so beeinflussen, daß sie sich anzugleichen suchen, konnten die einzelnen Molekülformeln bezüglich ihrer Bindungen analysiert werden. So ergaben sich die Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen (CH) der gradzahligen, normalen Alkane als untereinander gleichwertig und auch gleich jeder zweiten, vierten, sechsten usw. Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung (CC) in der Kette. *Die Energie dieser typischen Bindung wurde mit A bezeichnet.* Durch Inbezugsetzung sämtlicher Atom-

¹ M. REBEK, Mh. Chem. 73 (1940) 57—81.

postulatsummen eines Kohlenwasserstoffmoleküls mit seiner Bildungswärme errechneten wir die Energie dieser (CH), wobei sich für die einzelnen Alkane ziemlich gute Übereinstimmung ergab: A fand sich zu 106'85 kcal.

Bei Verwendung neuerer Zahlen (Dissoziationswärme $H_2 = 102'9$ kcal, Verbrennungswärme des Diamanten $= 94'46$ kcal, Verbrenn.-W. von $\frac{1}{2} H_2 = 33'71$ kcal.) berechnet sich A als Mittel aus zehn Alkanen zu 108'71 kcal.

Bislang wurden die Berechnungen der Bindungsenergien so durchgeführt, daß man die verschiedenen Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen in den Alkanen, Alkenen und Alkinen als untereinander energetisch gleichwertig annahm. Ebenso unterschied man nicht zwischen den einzelnen einfachen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen in den Molekülen der erwähnten Stoffklassen: Dagegen fand man es für richtig, die aromatische Kohlenstoff-Wasserstoffbindung als verschieden von den übrigen Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen zu betrachten und dafür einen besondern Wert auszurechnen, was an sich schon wenig konsequent erscheint. Ebenso konnte diese Berechnungsart keine Unterschiede zwischen den Doppelbindungen in den Äthylenen bzw. zwischen den Dreifachbindungen in den Acetylenen machen, wie solche durch die neueren Untersuchungen über die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe experimentell festgestellt worden sind.

Auf Grund der in der ersten Abhandlung dargelegten Methode der Kettenanalyse ist es nun möglich, die eine Bindung charakterisierenden Postulate als Funktionen des Wasserstoffpostulats, der Atompostulatsumme des Kohlenstoffs und der Konstitution der Verbindung darzustellen. Die Anwendung des Prinzips führte verschiedentlich zu Forderungen, die sich wenigstens dem Sinne nach, mit der Erfahrung decken. Folgende Punkte seien hervorgehoben:

1. Die den ungesättigten Stellen (Doppel- und Dreifachbindung, aromatische Systeme, gespannte Ringe) zunächst stehenden (H gebunden an das C-Atom, welches mit der Träger der ungesättigten Bindung ist) (CH)-Bindungen haben eine größere Bildungsenergie als die normale (CH)-Bindung (d. i. eine (CH)-Bindung in den gradzahligen Alkanen). Die diesen (CH)-Bindungen zunächst stehenden (CH)-Bindungen sind wieder energetisch schwächer als die (CH)-Bindungen in unmittelbarer Nachbarschaft der ungesättigten Stelle. Diese Ergebnisse der Theorie gehen mit den Resultaten der Raman- und der Ultrarotanalyse parallel.

2. Aus der Theorie sich ergebende Unterschiede zwischen den (CC)-Einfachbindungen in einem Molekül mit einer ungesättigten Stelle decken sich mit der chemischen Erfahrung (Doppelbindungsregel von O. SCHMIDT) wie auch mit den Resultaten der Ramananalyse.

3. Die Monomerisierbarkeit der stark belasteten Äthane läßt sich, wenigstens soweit reine Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen in Betracht kommen, durch das System gut beschreiben. Ebenso wird die Beständigkeit des Tetraphenylmethans und des Hexa-benzoyl-äthans verständlich. Die (CC)-Bindung im Pentaphenyläthan läßt sich als nahezu normale (CC)-Bindung berechnen.

4. Ableitung der CRIEGERSchen Radikalregel.

5. Darstellung der verschiedenen Sättigungswärmen der Doppelbindung als Funktionen des Molekülbaus (konjugierte Systeme, einsame und kumulierte Doppelbindungen).

In den folgenden Abschnitten soll nun das Problem der Additivität der Verbrennungswärmen vom Standpunkt der Postulattheorie betrachtet werden.

Zur Ermittlung von A dienten uns sowohl normale als auch verzweigte Alkane. Die einzelnen Werte für A aus den normalen Verbindungen stimmten untereinander gut überein, nicht jedoch mit jenen aus den Isomeren. Es lag nahe, den Grund dafür in einer Störung durch die Methylgruppen zu suchen.

Die Verbrennungswärme wird in den Lehrbüchern als eine annähernd additive Eigenschaft bezeichnet. Diesem Umstand trug der im Schlußwort der ersten Abhandlung für die Bildungswärme der Alkane angegebene Ausdruck Rechnung:

$$\text{Bildungswärme der Alkane} = [4n + (2n + 2)w] A/2w \text{ kcal.} \quad (1)$$

Daraus ergibt sich für die Verbrennungswärme:

$$\begin{aligned} &\text{Verbrennungswärme der} \\ \text{Alkane} &= 264'78n + 170'32 - (n+1) A \text{ kcal.} \quad (2) \end{aligned}$$

Durch neuere Untersuchungen verschiedener Forscher konnte jedoch festgestellt werden, daß die Unterschiede der Verbrennungswärmen isomerer Verbindungen die Fehlergrenzen weit übersteigen und oft 2 bis 3 große Kalorien betragen. Dies kann zur Folge haben, daß *an komplizierten Molekülen die durch die Kettenverzweigung hervorgerufenen Effekte schwer von jenen getrennt werden*

können, die durch andere Einflüsse (doppelte oder mehrfache Bindung usw.) bedingt sind. Somit ergibt sich die Notwendigkeit, den Einfluß der Isomerie zuerst an den einfachsten Verbindungen, den gesättigten Kohlenwasserstoffen, zu studieren.

Bestimmung von A aus dem konstanten Inkrement der Verbrennungswärme in den homologen Reihen.

F. D. ROSSINI² bewies durch genaue Messungen, daß die Inkremente der Verbrennungswärmen für eine CH₂-Gruppe in den homologen Reihen der n-Alkane, n-Alkanole-1 und n-Alkene-1 nahezu gleich sind, wenn die Ketten-C-Zahl größer als 5 ist. Dieses Inkrement — V. W._{CH₂} — wurde zu 157 kcal. (für 1 Atm. Druck und 25°) bestimmt.

Aus diesem für drei so verschiedene Reihen konstanten Inkrement kann A nach der Gleichung:

$$[4 + 2w] A/2w = 94'46 + 33'71 \cdot 2 + 102'9 + 2 A/w - V.W._{CH_2} \quad (3)$$

ermittelt werden. Für V. W._{CH₂} = 156'7 kcal (für konst. Vol.) ergibt sich A zu 108'08 kcal.

Die Atompostulatsumme des Kohlenstoffs der CH₂-Gruppe wie auch des Diamantkohlenstoffs ist in der obigen Gleichung = 4. Wie schon erwähnt, ist die Übereinstimmung der einzelnen A-Werte aus normalen und isomeren Alkanen nicht sehr befriedigend; außerdem weicht der Durchschnittswert dieser Zahlen von dem aus dem Inkrement errechneten beträchtlich ab (108'71 gegen 108'08). Wir versuchten nun durch Einführung einer besonderen Atompostulatsumme für die Endkohlenstoffe bessere Übereinstimmung zu erlangen. Zur Ermittlung dieser Atompostulatsumme dienten uns die methylreichen Moleküle des Isopentans, Tetramethyl-methans und Trimethyl-methans. Es gelten die Ansätze:

$$[3c_1 + 8 + 12w] A/2w = 94'46 \cdot 5 + 33'71 \cdot 12 + 102'9 \cdot 6 + 10 A/w - V.W. \quad (4)$$

$$[4c_1 + 4 + 12w] A/2w = 94'46 \cdot 5 + 33'71 \cdot 12 + 102'9 \cdot 6 + 10 A/w - V.W.' \quad (5)$$

$$[3c_1 + 4 + 10w] A/2w = 94'46 \cdot 4 + 33'71 \cdot 10 + 102'9 \cdot 5 + 8 A/w - V.W.'' \quad (6)$$

² F. D. ROSSINI, J. Res. nat. Bur. Standards 12 (1934) 735; 13 (1934) 21; 15 (1935) 357.

wobei c_1 die Atompostulatsumme des Methylkohlenstoffs und V.W., V.W.' und V.W." die Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe bedeuten. Wir finden so $c_1 \sim 4 + 0.03w$. Die Verwendung dieses Wertes für die Methylkohlenstoffe und der Zahl 108.08 für A liefert die Bildungswärme eines beliebigen gasförmigen Alkans mit der Kohlenstoffzahl n und m Methylgruppen:

$$\text{Bildungswärme} = [mc_1 + 4(n - m) + (2n + 2)w] A/2w = 94.46n + 33.71(2n + 2) + 102.9(n + 1) + 2n A/w - V.W. \quad (7)$$

Daraus errechnet sich die Verbrennungswärme für konst. Volum und gasförmigen Zustand:

$$V.W. = 156.7n + 62.24 - 1.62m \text{ kcal.} \quad (8)$$

Folgende Tabelle zeigt die gemessenen und die nach (7) berechneten Verbrennungswärmen verschiedener Alkane:

Alkan	Verbrennungswärme gemessen, kcal f. konst. Vol. und gasf. Zustand	Verbrennungswärme ger. nach (7)	Verbrennungswärme gerechnet nach KHARASH V. W. = 26.29 · N
Äthan	371.36	372.40	368.06
Propan	528.82	529.10	525.80
n-Butan	685.90	685.80	683.54
i-Butan	684.26	684.18	683.54
n-Pentan	843.12	842.50	841.28
i-Pentan	840.90	840.88	841.28
Tetramethyl-methan	838.15	839.26	841.28
n-Heptan	1156.6	1155.9	1156.76
2-Methylhexan	1154.4	1154.3	1156.76
3-Methylhexan	1154.4	1154.3	1156.76
2, 2-Dimethylpentan	1154.1	1152.7	1156.76
3, 3-Dimethylpentan	1153.3	1152.7	1156.76
Triäthylmethan	1155.5	1154.3	1156.76
n-Octan	1313.1	1312.6	1314.50
Hexamethyl-äthan	1307.3	1306.1	1314.50
n-Dodekan	1939.8	1939.4	1945.46

In der vierten Kolonne stehen Werte, die sich nach der Formel von M. KHARASH ergeben. KHARASH³ findet für die Verbrennungswärmen der Alkane und der Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen $V.W. = 26.05 \cdot N$, wobei N die Zahl der die Bindungen vermittelnden Elektronen bedeutet. Die Konstante 26.05 gilt für flüssigen Zustand. Berechnet man dieselbe aus den sichersten Werten für die Verbrennungswärmen gewisser Alkane im gasförmigen Zustand (Butan, i-Butan, n-Pentan,

³ M. S. KHARASH u. B. SHER. J. physik. Chem. 29 (1925) 625.

i-Pentan, Tetramethylmethan, n-Heptan, n-Oktan), so erhält man 26'29. Aus dem Inkrement der Verbrennungswärmen der normalen Reihen — 156'7 kcal. —, resultiert der Wert 26'12. Zur Berechnung der Zahlen in der vierten Kolonne wurde 26'29 verwendet.

Cykloalkane.

Das Inkrement der Verbrennungswärme für die Methylengruppe in den hochgliedrigen cyklischen Alkanen wird mit 157 kcal. angegeben. Daraus würde in ziemlich guter Übereinstimmung mit den offenen, normalen Alkanen $A = 107'78$ folgen. Doch darf nicht verschwiegen werden, daß auch Abweichungen von dem obigen Wert für das Inkrement vorkommen⁴.

Die Verbrennungswärme eines spannungslosen Cykloalkans mit n Kohlenstoffatomen und m Methylgruppen rechnet sich nach dem Ausdrucke:

$$V. W. = 94'46 n + 31'12 \cdot 2 n - 1'62 m \text{ kcal.} \quad (8a)$$

Folgende Tabelle zeigt einige in der Literatur angeführte Zahlen:

Cykloalkan	Verbrennungswärme f. gasf. Zust. und konst. Vol.			D
	gemessen	gerechnet nach	gerechnet nach	Differenz zwischen ge- messenen und gerechn. nach (8)
		KHARASH V. W. = 26'29 · N	(8a)	
Cyklohexan	941'57	946'44	940'2	1'37
Cyklooktan	1262'4	1261'9	1253'7	8'7
Cyklopentadecan	2356'5	2366'1	2350'5	6'0
Cykloheptadecan	2672'4	2681'6	2663'9	8'5
Cyklotriakontan	4665'0	4732'2	4701'0	-36'0

Cyklopentadecan und Cykloheptadecan dürften in Anbetracht der geringen Abweichungen bei den hohen Zahlen als Kohlenwasserstoffe mit normalen Verbrennungswärmen gelten, nicht so jedoch Cyklooktan und Cyklotriakontan. Das erste verhält sich so, als ob sein Ring eine geringe Spannung aufwiese, das zweite dagegen zeigt eine viel niedrigere Verbrennungswärme, als sie ihm für spannungslosen Zustand zukommen sollte. Wir glauben, daß die geschlossene Kette von 30 C-Atomen etwa die Gestalt zweier paralleler, an den Enden miteinander verknüpfter Fäden haben könnte, wobei die Distanz zwischen den beiden Fäden eine gegenseitige Beeinflussung der Kettenatome nicht ausschließen würde. Die Bildungswärme eines solchen Moleküls er-

⁴ L. Ruzicka und Schläpfer, Helv. chim. Acta 16 (1933) 162.

hält dann eine Zusatzgröße, wie etwa beim Wechsel des Aggregatzustands von gasförmig auf flüssig ⁵.

Die Bildungswärme der gespannten Cykloalkane läßt sich durch die Formel wiedergeben:

$$\begin{aligned} \text{Bild.-W.} &= [(4 + 0.03w)m + 4(n - m) + 2nw - d] A/2w = \\ &= 94.46n + 33.71 \cdot 2n + 102.9n + 2nA/w - V.W. \end{aligned} \quad (9)$$

Daraus folgt die Verbrennungswärme:

$$V.W. = 156.7n - 1.62m + D \text{ kcal.} \quad (10)$$

In (9) ist d der infolge der Ringspannung nicht engagierte Postulatbetrag des Gesamtmoleküls; D ist das entsprechende Dekrement im Ausdruck für die Bildungswärme im kalorischen Maß, das dann in der Verbrennungswärme als Inkrement erscheint. D ist eine Funktion der Ringspannung und der Ringgliederanzahl. Es kann aus (10) bestimmt werden. Bei Annahme einer bestimmten Spannungscharakteristik η können d und D nach der Postulattheorie gerechnet und auf die einzelnen Ringbindungen verteilt werden ⁶. $D = dA/2w$.

Die in der Literatur angeführten Zahlen für die Verbrennungswärmen der niederen Cykloalkane sind sämtlich veraltet bis etwa auf den Wert für Methylcyklopentan:

	Verbrennungswärme			D
	kcal. f. gasf. Zust. bei konst. Vol.			
	gemessen	ger. nach KHARASH V.W. = 26.29 · N	spannungslos ger. V.W. = 156.7 · 6 - 1.62	
Methyl-cyklopentan	945.26	946.44	938.58	6.7

Somit ergibt sich ein Fehlbetrag von 6.7 kcal., der auf die Ringspannung zu buchen ist. Solcherart können die Einflüsse der Substituenten von denen der Ringspannung getrennt werden.

Alkene.

Für die Bildungswärme der Alkene gilt die Beziehung:

$$\begin{aligned} \text{Bild.-W.} &= [(4 + 0.03w)m + 4(n - m) + 2nw - d] A/2w = \\ &= 94.46n + 33.71 \cdot 2n + 102.9n + 2nA/w - V.W., \end{aligned} \quad (11)$$

wobei d wieder die in der Doppelbindung nicht engagierten Postulatbeträge bedeutet. Die Verbrennungswärme ist dann:

$$V.W. = 156.7n - 1.62 + D \text{ kcal.} \quad (12)$$

⁵ Zu demselben Resultat kommt für flüssigen Zustand Ruzicka auf Grund des Studiums der Dichten hochgliedriger Ringe. Vgl. Helv. chim. Acta 20 (1937) 548.

⁶ M. REBEK, Mh. Chem. 73 (1940) 519 ff.

m ist die Zahl der Endkohlenstoffe und $D = dA/2w$. D und d haben konstitutiven Charakter; immerhin zeigt es sich, daß für die Reihe der n -Alkene-1 mit $n > 5$ die Größe D konstant und $= 2456$ kcal ist⁷.

KISTIAKOWSKY und Mitarbeiter⁸ haben die Hydrierwärmen zahlreicher normaler und verzweigter Olefine bestimmt und festgestellt, daß die Wärmetönung für die Hydrierung einer Doppelbindung keineswegs konstant ist, sondern von der Struktur der Verbindung abhängt. Geht man von Äthylen als Basis aus, dann erniedrigt Monosubstitution die Hydrierwärme um etwa 2.7 kcal, Disubstitution um 4.2 bis 5.2 kcal, Trisubstitution um 5.9 und Tetrasubstitution um 6.2 kcal.

Nun kann man aus den Hydrierwärmen die Verbrennungswärmen der betreffenden Olefine berechnen, wenn die Verbrennungswärmen der entsprechenden Alkane bekannt sind:

$$\begin{aligned} \text{V. W. (Olefin)} + \text{V. W. (H}_2) = \\ \text{V. W. (Alkan)} + \text{Hydrierwärme (Olefin)}. \end{aligned} \quad (13)$$

Um ganz genaue Zahlen zu erhalten, müßte die Hydrierwärme für die gangbare Temperatur von 25° bekannt sein. Für die Reihe der n -Alkene-1 wurde von KASSEL eine Korrektur von 0.321 ± 0.040 kcal berechnet: diese fand entsprechende Berücksichtigung bei der Ermittlung der Verbrennungswärmen von n -Alkenen-1 durch ROSSINI⁹. Benützen wir für die isomeren Olefine dieselbe Korrektur, dann ergeben sich folgende Zahlen:

Olefin	Hydrierwärme bei 83°, 1 Atm. in kcal	Verbrennungswärme des bei der Hydrierung entst. Alkans bei 25°, konst. Vol. in kcal	Verbrennungswärme des Olefins gerechnet nach (13) in kcal	D in kcal	Verbrennungswärme gemach KHARA
CH ₂ =CH ₂	32.82	371.36	336.06	25.9	338.46
CH ₃ -CH=CH ₂	30.115	528.82	490.41	23.55	486.22
CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	30.34	685.90	647.87	24.31	643.96
CH ₃ CH=CHCH ₃	28.57	685.90	646.09	22.53	643.96
CH ₃ CH=CHCH ₃	27.62	685.90	645.14	21.58	643.96
(CH ₃) ₂ C=CH ₂	28.39	684.26	644.27	22.33	643.96
n-Hepten	30.14	1156.6	1118.22	24.56	1117.2
(C ₂ H ₅) ₂ C=CH ₂	28.49	840.90	800.98	22.34	801.7
(CH ₃) ₂ C=CHCH ₃	26.92	840.90	799.41	20.77	801.7

⁷ Ermittelt auf Grund der Werte von ROSSINI, s. Fußnote 9.

⁸ G. B. KISTIAKOWSKY u. a., J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 65; 57 (1935) 876; 58 (1936) 137.

⁹ F. D. ROSSINI und J. W. KNOWLTON, J. Res. nat. Bur. Standards 19 (1937) 339.

¹⁰ Verbrennungswärme = $26.29 \cdot N + 13$ kcal.

Die Hydrierwärmen wurden auf 25° und konst. Volum korrigiert; aus (13) folgen dann die Verbrennungswärmen der Olefine für konst. Volum. Die letzte Kolonne zeigt für ein bestimmtes Olefin die Zahl der Kalorien — D — an, um welche sich seine Verbrennungswärme von der eines gleichgebauten, gesättigten (hypothetischen!) Kohlenwasserstoffs unterscheidet. Die Ermittlung von D geschieht folgendermaßen: da die Verbrennungswärmen der vollkommen getrennten Atome beider Kohlenwasserstoffe — des Olefins wie des hypothetischen gleichmolekularen gesättigten — gleich sind, ist D auch der Unterschied ihrer Bildungswärmen ($D = dA/2w$); setzt man für jeden Endkohlenstoff in Postulateinheiten $4 + 0.03w$, dann erhält man:

$$\begin{aligned} \text{Bildungswärme des Olefins} &= \\ &= [m(4 + 0.03w) + 4(n - m) + 2nw - d] A/2w \text{ kcal.} \quad (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Bildungswärme des hypothet. gesättigten Kohlenwasserstoffs} &= \\ &= [m(4 + 0.03w) + 4(n - m) + 2nw] A/2w \text{ kcal.} \quad (15) \end{aligned}$$

Die Verbrennungswärme eines beliebigen Olefins wäre somit wiedergegeben durch die Formel (9), wenn für D je nach dem Grad der Verzweigung ein Wert zwischen 26 bis etwa 21 kcal gesetzt wird; aus der oben wiedergegebenen Tabelle folgt:

	D
Äthylen	26 kcal.
monosubstituiert mit Methyl	23.5 "
monosubstituiert mit Äthyl	24.3 "
monosubstituiert mit Propyl	24.4 "
monosubst. mit Alkyl, $n > 3$	24.6 "
Disubstituiert mit Methyl	21.6—22.5 kcal.
Disubst. mit Methyl und Äthyl (unsym.)	22.3 "
Trisubst. mit Methyl	20.8 "

Die mit Berücksichtigung der Endgruppen errechneten Werte für D unterscheiden sich nicht unbeträchtlich von den in der ersten Veröffentlichung auf S. 79 angeführten Zahlen.

Zusammenfassung.

Es wurde der Versuch unternommen, den Einfluß der Endgruppen und der Verzweigung auf die Verbrennungswärmen bzw. Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe im Sinne des in der ersten Abhandlung entwickelten Prinzips zu erfassen, um eine Trennung der durch die erwähnten Ursachen hervorgerufenen Effekte von solchen zu ermöglichen, die durch andere Faktoren bedingt sind. An Hand der zuverlässigsten Werte für das Inkre-

ment der Verbrennungswärme für eine Methylengruppe in den normalen Reihen der Alkane, Alkene-1 und Alkanole-1 mit $n > 5$ wurde A , die typische Kohlenstoff-Wasserstoffbindung mit der Bindungspostulatsumme $2w$, zu 108'08 kcal bestimmt. Aus den besten Zahlen für die Verbrennungswärmen der normalen und isomeren Alkane ergab sich sodann die Atompostulatsumme eines Endkohlenstoffs mit $4 + 0'03w$ (statt 4). Nach Aufstellung der Ausdrücke für die Bildungswärmen bzw. Verbrennungswärmen der Alkane folgte ein Vergleich der auf Grund dieser Ausdrücke berechneten Zahlen mit den experimentell bestimmten.

Aus den Verbrennungswärmen der Cykloalkane und Alkene ergaben sich nach entsprechender Berücksichtigung ihrer Endgruppen bestimmte Zusatzgrößen D , die von der Ringspannung bzw. von der Verzweigung abhängig sind.

In einer spätern Abhandlung soll die Konstitutionsabhängigkeit dieser nunmehr vom Einfluß der Endgruppen befreiten D mit Hilfe der Postulattheorie beschrieben werden.