

# Verbrennungswärmen von organischen Peroxyden und verwandten Verbindungen.

Von

J. W. Breitenbach und J. Derkosch.

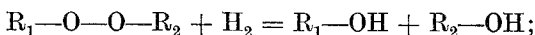
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 18. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Jan. 1950.)

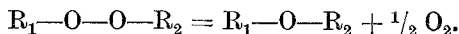
Im Hinblick auf die beobachteten großen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit organischer Peroxyde schien es uns wichtig, zu untersuchen, ob auch in den Energieumsetzungen der typischen Reaktionen der Peroxyde entsprechende Unterschiede auftreten.

Wir haben die Verbrennungswärme verschiedener Peroxyde sowie die Verbrennungswärme einiger verwandter Stoffe gemessen, die zur Berechnung der Standard-Reaktionsenthalpien ( $\Delta H^\circ$ ) folgender zwei Reaktionen notwendig sind:

## I. Wasserstoffaufnahme



## II. Sauerstoffabspaltung



Die gemessenen Substanzen sind: Benzoylperoxyd, o-Toluylperoxyd, p-Toluylperoxyd, Cinnamoylperoxyd, 9-trans-Dekalinhydroperoxyd, 5-Tetralinhydroperoxyd, Benzoessäureanhydrid, o-Toluylsäureanhydrid, p-Toluylsäureanhydrid, Zimtsäureanhydrid, 9-trans-Dekalol, 5-Tetralol, o-Toluylsäure und p-Toluylsäure.

## 1. Experimentelles.

Es handelt sich meist um die gleichen Präparate, die wir auch zur Messung der UV-Spektren verwendet haben<sup>1</sup>; an der zitierten Stelle sind auch die nötigen präparativen Angaben gemacht. Der jodometrisch bestimmte Peroxyd-gehalt der einzelnen Präparate war: bei Benzoylperoxyd 99,7%, o-Toluylperoxyd 97,4%, p-Toluylperoxyd 99,1% und Cinnamoylperoxyd 100,0%.

Die o- und p-Toluylsäure wurden durch Sublimation eines Handelsproduktes rein erhalten; Schmp. der o-Verbindung 104,8°C, der p-Ver-

<sup>1</sup> J. W. Breitenbach und J. Derkosch, Mh. Chem. 81, 530 (1950).

bindung 178,0° C. Die als Hilfssubstanz verwendete Bernsteinsäure war ein einmal umkristallisiertes technisches Produkt. Die zur Eichung des Kalorimeters verwendeten Substanzen waren „Präparate zu kalorimetrischen Zwecken“ der Firma *Merck-Darmstadt* oder der Firma *Schering-Kahlbaum*. Sie hatten folgende Verbrennungswärmen pro Gramm: Benzoesäure 6322 cal, Paraffinum liquidum 10992 cal und Naphthalin 9568 cal.

Das Kalorimeter war in einem kleinen Raum aufgestellt, der mit einem temperaturgesteuerten Heizkörper auf 25° C gehalten wurde. Größere Schwankungen der Raumtemperatur machen sich bereits in einer Änderung der spezifischen Gangänderung bemerkbar. Da das Wasser im Mantel des Kalorimeters auch bei konstanter Raumtemperatur nicht genügend konstant zu halten ist (offenbar infolge Abstrahlungsverluste an die meist kältere Mauer), wurde mit einem *Höpplerschen* Ultrathermostaten Wasser von 25° C  $\pm$  0,05° durch den Mantel des Kalorimeters gepumpt. Zur Rührung wurde ein Hubrührer verwendet, der 100 Hübe pro Min. ausführte. Um eine möglichste Konstanz der Hubzahl zu erreichen, wurde ein Wechselstrommotor großer Leistung verwendet, um so von Schwankungen der Netzspannung weitgehend unabhängig zu sein. Das Wasser, welches die Verbrennungsbombe, eine *Berthelot-Mahlersche* Bombe aus V 2 A-Stahl von *Jul. Peters*, Berlin, umgab, wurde in einem Thermostaten bereitet und hatte zu Beginn des Versuches 24,2 bis 24,3° C. Der kalorische Effekt des Zündstromes wurde mit einem entsprechend geschalteten Amperemeter und Voltmeter und Stoppuhr ermittelt. Zur Zündung wurde ein Platindraht, an dem ein feiner Baumwollfaden befestigt war, verwendet. Die Pille der Substanz lag auf dem etwas eingerollten Baumwollfaden oder war daran befestigt. Der Sauerstoffdruck betrug 30 Atm. bei ungefähr 20° C.

Das verwendete *Beckmann*-Thermometer war von 0,1° zu 0,1° kalibriert. Der Meßbereich war so eingestellt, daß bei den in Betracht kommenden Temperaturanstiegen die Korrekturen an den einzelnen Temperaturablesungen der Vor- und Nachperiode gleich groß und überdies über einen größeren Bereich konstant waren. Die Ablesung erfolgte mit einem Kathetometer, dessen Okularmaßstab 0,01 Grade des Thermometers in 10 Teile teilte und so 0,0005 Grade genau bestimmen ließ. Die Ablesungen während des Versuches erfolgten alle 30 Sek. Ein Schutz des Thermometers vor Einflüssen durch die Körperwärme war nicht nötig, da der Abstand durch Verwendung des Kathetometers genügend groß war. Die Korrektur der einzelnen Temperaturablesungen erfolgte nach der Kaliberberichtigung des Thermometers, die Berechnung des gesamten Temperaturanstieges wurde nach *W. A. Roth*<sup>2</sup> vorgenommen. Der Gang der Vor- und Nachperiode war meist von Versuch zu Versuch konstant — und da immer solche Einwaagen gewählt wurden, die gleiche Temperaturanstiege ergaben, war auch die spezifische Gangänderung befriedigend konstant. Abweichungen in dieser scheinbar in einer Schwankung der Raumtemperatur begründet zu sein. Als Verbrennungswärme für die verwendete Baumwolle wurden 3,89 cal/mg in Rechnung gesetzt. Da der verwendete Sauerstoff nicht stickstofffrei war, wurde die gebildete Salpetersäure durch Titration mit Sodalösung und Kongorot als Indikator bestimmt. Alle Wägungen wurden auf 0,01 mg genau ausgeführt.

Da die meisten Peroxyde im reinen Zustand nur unvollständig verbrennen<sup>3</sup>, wurden sie mit Bernsteinsäure gemischt verbrannt. Durch Ver-

<sup>2</sup> *W. A. Roth*, Liebigs Ann. Chem. **373**, 249 (1910).

<sup>3</sup> *W. A. Roth* und *R. Lassé*, Z. Elektrochem. **30**, 607 (1924).

mischung der möglichst fein gepulverten Substanzen war aber eine genügend gleichmäßige Zusammensetzung nicht zu erreichen. Es wurde daher wie folgt verfahren: In einem Wägegläschen wurden ungefähr 0,2 g Peroxyd genau eingewogen, hierauf die Bernsteinsäure (diese muß nicht mit letzter Genauigkeit eingewogen werden), beide Substanzen mit einem Silberdraht gut durchmischt und unter peinlichster Vermeidung von Verstäuben der Substanz die Mischung möglichst quantitativ in die Pillenpresse eingebracht und die Pille gepreßt. Die nicht gepreßte Substanz wurde mit einem feinen Haarpinsel in das Wägegläschen zurückgebracht, dort in Essigsäureanhydrid gelöst und das Peroxyd jodometrisch bestimmt. Wiegt man nun die Pille, so kennt man die genaue Einwaage des Peroxyds und der Bernsteinsäure in der Pille. Die Fehler und Verluste beim Vermischen wurden so möglichst vermieden bzw. erfaßt.

Bei besonders heftig verbrennenden Peroxyden (*o*-Toluylperoxyd und Cinnamoylperoxyd) wurde zur weiteren Verminderung der Verbrennungsgeschwindigkeit ein gemessener Wassertropfen auf die Pille gesetzt. Mit der Verdünnung durch Bernsteinsäure darf man nämlich nicht zu weit gehen, da sonst die Genauigkeit der Messung stark vermindert wird. Eine Lösungswärme, hervorgerufen durch den aufgesetzten Wassertropfen, braucht nicht berücksichtigt zu werden, da dieser in die stark gepreßte Pille nicht eindringt. Nur mußte beim Einsetzen des Schälchens darauf geachtet werden, daß der Baumwollfaden nicht naß wurde, da sonst die Zündung versagte. Dekalin- und Tetralinhydroperoxyd wurden im ungemischten Zustand verbrannt. Rußspuren bei der Verbrennung der Acylperoxyde waren nicht größer als 0,2 mg, meist aber viel geringer. Die dadurch bedingte Korrektur war etwa 1 cal. War die Rußabscheidung größer, so wurde die Messung verworfen. Als Schälchen wurde ein flaches Platinschälchen verwendet, da die sonst verwendeten Quarztiegelchen infolge ihrer Größe manchmal zu Rußabscheidungen führten.

Es sei noch bemerkt, daß sich das *o*-Toluylperoxyd beim Verreiben in der Reibschale etwas zersetzt. Es wurde daher in so fein kristallinem Zustand dargestellt, daß es nicht mehr gepulvert werden mußte.

Gegen das Pressen in der Pastillenpresse waren alle Peroxyde, sowohl in reinem Zustand als auch mit Bernsteinsäure gemischt, völlig beständig.

## 2. Ergebnisse.

In Tabelle 1 sind die Wasserwerte des Kalorimeters angegeben. Die beiden Werte sind nicht identisch, da im Laufe der Versuche Passungen im Kalorimeter angebracht wurden, die zu einer Erhöhung der Masse des Kalorimeters und damit des Wasserwertes führten. In dieser und in der folgenden Tabelle bedeutet  $\Delta T$  die Differenz zwischen dem ersten Wert der Nachperiode und dem letzten Wert der Vorperiode,  $\Delta T_{\text{korr}}$  den nach *W. A. Roth* korrigierten gesamten Temperaturanstieg.

In Tabelle 2 sind die Verbrennungswärmen der einzelnen Substanzen zusammengestellt.

Tabelle 3 enthält die daraus berechneten molaren Größen. Die in Rechnung gesetzte Standardbildungsenthalpie von Wasser bei 25° C beträgt — 68,313 kcal, die des CO<sub>2</sub> — 94,03 kcal. Die in Spalte 4 an-

gegebenen  $\Delta U^\circ$ -Werte sind nach *E. W. Washburn*<sup>4</sup> korrigiert. Die Korrektur wurde nach folgender Formel vorgenommen:

$$\% \text{ korr.} = - \frac{4,8 a}{\Delta \bar{U}_B} \left[ \frac{-\Delta p}{p_1} \left( \frac{1}{x} + \frac{h}{x} \right) - \frac{h}{x} + 0,96 \frac{b-2c}{4a} - \right. \\ \left. - 1,15 - 2,43 b n + \frac{0,0057 \Delta p}{a n p_1} \right],$$

die sich nur sehr geringfügig in den von *Washburn* verwendeten Koeffizienten unterscheidet (*Washburns* Versuchsbedingungen sind etwas von den von uns angewandten verschieden) und die nur mehr für die von uns verwandten Versuchsbedingungen gilt. Diese waren: Der Sauerstofffülldruck betrug 30 Atm. bei 20° C, die Menge des in die Bombe einpipettierten Wassers betrug 5 g und die Molenzahl des von Nebenreaktionen verbrauchten Sauerstoffs wurde vernachlässigt. Der dadurch bedingte Fehler ist sicher geringer als 0,01%. In der angegebenen Formel haben die Buchstaben die Bedeutung, die ihnen auch *Washburn* gibt. Die *Washburn*-Korrektur für die gemischt verbrannten Substanzen wurden ebenfalls nach der von *Washburn* angegebenen Formel berechnet.

Tabelle 1. Wasserwerte des Kalorimeters.

Wasserwert I	Einwaage	$\Delta T$	$\Delta T_{\text{korr}}$	Wasserwert cal	Mittelwert der Wasserwerte cal	
Zur Eichung verwendete Substanz						
Benzoesäure	0,66620	1,7675	1,7735	2385,4	2384,4 $\pm$ 1,1	
	0,62978	1,6760	1,6840	2378,9		
	0,63283	1,6780	1,6910	2380,9		
Paraffinöl	0,41085	1,8810	1,9035	2383,3		
	0,37660	1,7375	1,7420	2388,6		
	0,37593	1,7380	1,7410	2386,0		
Naphthalin	0,43038	1,7360	1,7390	2385,8		
	0,42812	1,7280	1,7310	2386,6		
2384,4 $\pm$ 1,1						
Wasserwert II	Einwaage	$\Delta T$	$\Delta T_{\text{korr}}$	Wasserwert cal		Mittelwert der Wasserwerte cal
Zur Eichung verwendete Substanz						
Benzoesäure	0,65949	1,7380	1,7520	2394,1		2398,6 $\pm$ 1,3
	0,66080	1,7460	1,7530	2398,8		
	0,64855	1,7090	1,7190	2401,6		
	0,66019	1,7325	1,7540	2398,3		
	0,64867	1,7110	1,7195	2400,2		
2398,6 $\pm$ 1,3						

<sup>4</sup> *E. W. Washburn*, Bur. Standards J. Res. 10, 525 (1933).

Tabelle 2. Verbrennungswärmen.

Substanz	Einwaage	Einwaage an Hilfs- substanz <sup>6</sup>	$\Delta T$	$\Delta T_{\text{korr}}$	Verbrennungswärme cal pro Gramm	
						im Mittel
Benzoylperoxyd	0,22250	0,84218	1,6715	1,6745	6445,4	6447,1 $\pm$ 1,3
	0,22176	0,84657	1,6735	1,6765	6446,2	
	0,22308	0,86043	1,6955	1,6985	6449,7	
Benzoessäure- anhydrid	0,59530	—	1,7255	1,7280	6880,5	6886,9 $\pm$ 6,3
	0,60340	—	1,7475	1,7500	6893,3	
o-Toluyperoxyd <sup>5</sup>	0,20029	0,90309	1,7190	1,7285	6962,4	6965,1 $\pm$ 4,0
	0,20129	0,90905	1,7255	1,7430	6960,2	
	0,20091	0,90611	1,7210	1,7360	6972,8	
o-Toluylsäure- anhydrid	0,55530	—	1,7095	1,7115	7327,3	7310,2 $\pm$ 9,5
	0,55351	—	1,7005	1,7030	7294,5	
	0,55097	—	1,6945	1,6980	7308,8	
o-Toluylsäure <sup>5</sup>	0,59457	—	1,6820	1,6955	6797,2	6795,6 $\pm$ 2,3
	0,60598	—	1,7160	1,7285	6798,6	
	0,60712	—	1,7190	1,7390	6791,0	
p-Toluyperoxyd <sup>5</sup>	0,20072	0,89771	1,7110	1,7220	7021,7	7018,9 $\pm$ 2,3
	0,20085	0,90386	1,7255	1,7380	7020,7	
	0,19987	0,90767	1,7245	1,7345	7014,5	
p-Toluylsäure- anhydrid	0,55173	—	1,6995	1,7025	7321,0	7322,1 $\pm$ 1,1
	0,55418	—	1,7085	1,7115	7323,2	
	0,61210	—	1,7340	1,7485	6803,3	
p-Toluylsäure <sup>5</sup>	0,60795	—	1,7240	1,7370	6802,7	6802,3 $\pm$ 1,2
	0,60261	—	1,7030	1,7210	6804,2	
	0,60903	—	1,7260	1,7380	6798,9	
Cinnamoyl- peroxyd <sup>5</sup>	0,19357	0,90186	1,7125	1,7260	7154,0	7170,6 $\pm$ 8,8
	0,19667	0,90521	1,7260	1,7400	7184,2	
	0,19612	0,90343	1,7205	1,7345	7173,5	
Zimtsäure- anhydrid <sup>5</sup>	0,56155	—	1,7615	1,7730	7516,0	7516,5 $\pm$ 0,5
	0,55870	—	1,7515	1,7640	7517,0	
Dekalinhydro- peroxyd	0,4202	—	1,5265	1,5370	8657,4	8650,9 $\pm$ 6,5
	0,4772	—	1,7375	1,7405	8638,0	
	0,50534	—	1,7550	1,7585	8657,4	
Dekalol <sup>5</sup>	0,43226	—	1,6945	1,7070	9398,0	9398,0
	0,5235	—	1,7550	1,7580	7960,5	
Tetralinhy- ro- peroxyd	0,51915	—	1,7365	1,7395	7952,4	7962,2 $\pm$ 6,2
	0,50534	—	1,6970	1,7005	7973,8	
	0,47739	—	1,7405	1,7435	8667,2	
Tetralol	0,47696	—	1,7380	1,7405	8655,8	8661,5 $\pm$ 5,7
	0,78490	0,15169	1,6995	1,7025	3018,8	
Bernsteinsäure	0,79718	0,15455	1,7145	1,7295	3016,3	3016,9 $\pm$ 1,6
	0,78623	0,16196	1,7485	1,7520	3021,5	
	0,78738	0,16142	1,7455	1,7485	3015,8	
	0,80526	0,15415	1,7355	1,7385	3012,1	

<sup>5</sup> Die Verbrennungswärmen dieser Substanzen wurden mit Wasserwert II bestimmt. — <sup>6</sup> Diese war bei Bernsteinsäure Paraffinöl, in allen anderen Fällen Bernsteinsäure.

Tabelle 3. Molare Verbrennungsenergien, -enthalpien und Bildungswärmen.

Substanz	Molgewicht	Molare Verbrennungsenergie $\Delta U$	$\Delta U$ korrigiert nach Washburn $\Delta U^\circ$	Standard-Verbrennungsenthalpie $\Delta H^\circ$	Standard-Bildungsenthalpie $\Delta H^\circ_B$
Benzoylperoxyd . . . . .	242,22	— 1561,6	— 1559,7	— 1560,0	— 98,0
Benzoesäureanhydrid . .	226,22	— 1557,9	— 1556,0	— 1556,6	— 101,4
o-Toluyloxyd . . . . .	270,27	— 1882,5	— 1880,3	— 1881,2	— 101,5
o-Toluylsäureanhydrid .	254,27	— 1858,8	— 1856,6	— 1857,8	— 124,9
o-Toluylsäure . . . . .	136,15	— 925,2	— 924,2	— 924,8	— 100,7
p-Toluyloxyd . . . . .	270,27	— 1897,0	— 1894,8	— 1895,7	— 87,0
p-Toluylsäureanhydrid .	254,27	— 1861,8	— 1859,6	— 1860,8	— 121,9
p-Toluylsäure . . . . .	136,15	— 926,1	— 925,1	— 925,7	— 99,8
Cinnamoyloxyd . . . . .	294,29	— 2110,3	— 2108,0	— 2108,9	— 61,8
Zimtsäureanhydrid . . .	278,29	— 2091,8	— 2089,4	— 2090,6	— 80,1
Dekalinhydroperoxyd . .	170,25	— 1472,8	— 1471,7	— 1473,8	— 81,3
Dekalol . . . . .	154,25	— 1449,6	— 1448,6	— 1451,0	— 104,1
Tetralinhydroperoxyd . .	164,20	— 1307,3	— 1306,1	— 1307,3	— 42,9
Tetralol . . . . .	148,20	— 1283,6	— 1282,4	— 1283,9	— 66,3

Tabelle 4. Standardreaktionsenthalpien.

$\Delta H_I^\circ$ $R_1-O-O-R_2 + H_2 = R_1-OH + R_2-OH$				
$\Delta H_{II}^\circ$ $R_1-O-O-R_2 = R_1-O-R_2 + \frac{1}{2} O_2$				
$\Delta H_{III}^\circ$ $R_1-O-R_2 + H_2O = R_1-OH + R_2-OH$				
$R_1$	$R_2$	$\Delta H_I^\circ$	$\Delta H_{II}^\circ$	$\Delta H_{III}^\circ$
$C_6H_5CO-$ . . . . .	$R_1$	— 83,9	— 3,4	— 12,2
o- $C_6H_4CH_3CO-$ . . . . .	$R_1$	— 99,9	— 23,4	— 8,2
p- $C_6H_4CH_3CO-$ . . . . .	$R_1$	— 112,6	— 34,9	— 9,4
$C_6H_5CH:CHCO-$ . . . . .	$R_1$	— 97,0	— 18,9	— 10,4
$C_{10}H_{17}-$ . . . . .	H	— 91,1	— 22,8	—
$C_{10}H_{11}-$ . . . . .	H	— 91,7	— 23,4	—

Allgemein wird die Washburn-Korrektur in ihrem Absolutbetrag um so größer, je sauerstoffreicher die untersuchte Verbindung ist und beträgt in unseren Fällen zwischen — 0,064% beim Paraffin und — 0,182% bei der Bernsteinsäure. Die Reaktionsenthalpien werden durch die Washburn-Korrektur wenig beeinflusst, da diese z. B. für Benzoesäureanhydrid und Benzoylperoxyd gleich viel, nämlich — 1,9 kcal ausmacht. Die Standardbildungsenthalpien würden aber durch ein Weglassen der Washburn-Korrektur um ungefähr 2% verfälscht werden. Die Korrekturen betragen unter den von Washburn angegebenen Verbrennungsbedingungen ungefähr die Hälfte der Werte, die unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen angebracht werden müssen.

Tabelle 4 enthält die Standardreaktionsenthalpien der typischen Reaktionen sowie die Hydratationsenthalpien der untersuchten Anhydride.

### 3. Diskussion.

Zunächst fällt die Übereinstimmung der Reaktionsenthalpien beim Dekalin- und Tetralinhydroperoxyd auf. Der Umstand, daß das Dekalol bei 25° C fest, das Tetralol aber flüssig ist, verschlechtert zwar die Übereinstimmung etwas, aber nicht wesentlich.

Die bekannten Reaktionsenthalpien des Wasserstoffperoxyds stimmen damit ebenfalls bemerkenswert gut überein:

Hydrierungsenthalpie . . . . .	— 91,4 kcal
Sauerstoff-Abspaltungsenthalpie . . .	— 23,1 „

Diese Zahlen gelten für die Umwandlung des flüssigen Wasserstoffperoxyds in flüssiges Wasser; für das Wasserstoffperoxyd kann man aber auch die Enthalpien für die Gasphasereaktion berechnen. Sie ergibt sich für die Sauerstoffabspaltung zu — 24,2 kcal. Bei dieser nahen Übereinstimmung scheint es sinnvoll, aus der Sauerstoff-Abspaltungsenthalpie die Bindungsenergie der —O—O-Bindung im Peroxyd zu berechnen, was man unter der Voraussetzung kann, daß alle anderen Bindungsenergien in den beiden entsprechenden Verbindungen, z. B. Dekalinperoxyd und Dekalol, gleiche Werte besitzen. Für die —O—O-Bindungsenergie ergeben sich so 35 bis 36 kcal. Für die Spaltung der Peroxyde in die entsprechenden Radikale hat diese Zahl natürlich nur soweit Bedeutung, als man eine Resonanzstabilisierung der Radikale vernachlässigen kann.

In ungefährer Übereinstimmung mit diesen Werten stehen noch die am Cinnamoylperoxyd gefundenen, obwohl das Cinnamoylperoxyd neben dem o-Toluyperoxyd das reaktionsfähigste der hier untersuchten Peroxyde ist.

Ganz unerwartet groß sind aber die Unterschiede in den Reaktionsenthalpien, die beim Benzoylperoxyd und seinen Methylsubstitutionsprodukten auftreten.

Die erreichte Reproduzierbarkeit läßt es als ganz unwahrscheinlich erscheinen, daß es sich um Fehler bei den Verbrennungswärmen handelt. Besonders die hohen Absolutwerte der Enthalpien beim p-Toluyperoxyd können als sicher betrachtet werden, da dieses Peroxyd am besten von den untersuchten Acylperoxyden verbrennt und außerdem eine unvollständige Verbrennung ja nur zu zu kleinen Absolutwerten der Enthalpien führen kann.

Am eindrucksvollsten werden diese Unterschiede, wenn man auch hier aus der Sauerstoff-Abspaltungsenthalpie die —O—O-Bindungsenergie berechnet. Man erhält für

Benzoylperoxyd . . . . .	56 kcal
o-Toluylperoxyd . . . . .	36 „
p-Toluylperoxyd . . . . .	24 „
Cinnamoylperoxyd . . . . .	40 „

Der tatsächliche Energiebedarf des Peroxydzerfalls in Lösung wird sich davon natürlich wieder um die Resonanzenergie der Radikale und die Lösungsenthalpie der beteiligten Stoffe unterscheiden; es scheint aber doch unmöglich zu sein, diese Zahlen mit dem beim Peroxydzerfall in Lösung auftretenden Aktivierungsenergien in Übereinstimmung bringen zu können. Diese sind unter bestimmten Bedingungen für

Benzoylperoxyd . . . .	30,1 kcal
o-Toluylperoxyd . . . .	28,9 „
p-Toluylperoxyd . . . .	30,6 „
Cinnamoylperoxyd . . .	25,8 „ <sup>7</sup>

Die in Tabelle 4 in der letzten Spalte angegebenen Hydratisationsenthalpien der Anhydride zeigen, daß auch diese deutlich von der Substitution abhängig sind.

Zu einer vollständigen thermodynamischen Behandlung der Peroxydreaktionen fehlt noch die Kenntnis der Entropien der beteiligten Stoffe. Besonders interessant wäre natürlich die Kenntnis der Entropieänderung bei der Hydrierung, da man damit die entsprechende freie Enthalpie  $\Delta G^\circ$  und aus dieser das an einer reversiblen Elektrode zu erwartende Redoxpotential berechnen könnte. Nun liefert, wie bei anderen Hydrierungen, auch hier die Enthalpie sicher den bestimmenden Beitrag zur freien Enthalpie, während das Entropieglied viel weniger ins Gewicht fallen wird. Bei der Hydrierung von Benzochinon, Toluchinon und Thymochinon beträgt z. B.  $-\Delta G^\circ$  rund 75% von  $-\Delta H^\circ$ , während bei der Hydrierung von Wasserstoffperoxyd zu Wasser  $-\Delta G^\circ$  sogar 95% von  $-\Delta H^\circ$  ausmacht. Übernehmen wir in erster Näherung den Bruchteil von 95% auch für unsere Peroxyde, so erhalten wir für die Redoxpotentiale von

Benzoylperoxyd . . . . .	rund 1,7 V
o-Toluylperoxyd . . . . .	„ 2,0 „
p-Toluylperoxyd . . . . .	„ 2,3 „
Cinnamoylperoxyd . . . . .	„ 1,9 „

Diese gelten für Lösungen, die sowohl an Peroxyd als auch an der entsprechenden Säure gesättigt sind gegen eine Wasserstoffelektrode von

<sup>7</sup> Diese Zahlen sind dem unveröffentlichten Versuchsmaterial von *E. Kindl* entnommen.



gleichem pH. Will man das Potential für andere Konzentrationen berechnen, so muß man die Sättigungskonzentrationen in dem betreffenden Lösungsmittel kennen, wobei noch zu beachten ist, daß hier in die *Nernst*-sche Gleichung das Quadrat der Säurekonzentration eingeht.

#### Zusammenfassung.

Es werden die Verbrennungswärmen der folgenden Substanzen gemessen: Benzoylperoxyd, o- und p-Toluylperoxyd, Cinnamoylperoxyd, 9-trans-Dekalin- und 5-Tetralinhydroperoxyd, Benzoesäureanhydrid, o- und p-Toluylsäureanhydrid, Zimtsäureanhydrid, 9-trans-Dekalol, 5-Tetralol, o- und p-Toluylsäure.

Daraus werden die Standard-Reaktionsenthalpien für die Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff durch die Peroxydbindung, für die Abspaltung von einem halben Mol Sauerstoff aus der Peroxydgruppe und für die Hydratation der Anhydride berechnet.