

Verbrennungswärmen von Peroxyden und verwandten Verbindungen sowie von Polystyrolen.

Neubestimmung des Wasserwertes.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und **J. Derkosch**.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 25. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dez. 1950.)

Den in den beiden vorhergehenden Mitteilungen¹ veröffentlichten Verbrennungswärmen liegt ein Wasserwert unseres Kalorimeters (Wasserwert II) von $2398,6 \pm 1,3$ cal zugrunde. Dieser wurde mit einer Benzoesäure „für calorimetrische Bestimmungen“ — Verbrennungswärme 6322 cal/g, gewogen im Vakuum — von *Schering-Kahlbaum* bestimmt.

Inzwischen erhielten wir vom National Bureau of Standards, Washington, eine Benzoesäure (Standard sample 39 g — Benzoic acid for calorimetric or acidimetric use) mit einer Verbrennungswärme von 6317,9 cal/g, gewogen im Vakuum, entsprechend einer Verbrennungswärme von 6323 cal/g, gewogen in Luft, unter Standardbedingungen. Bei unseren Bestimmungen entsprach die Versuchstemperatur und der Sauerstofffülldruck den Standardbedingungen; lediglich in der Einwaage der Substanzen sowie in der Menge des einpipettierten „Sentina-Wassers“ wichen wir von den Standardbedingungen ab. Gemäß einem der Benzoesäure beigelegten Zertifikat sind die sich aus diesen beiden Abweichungen ergebenden Änderungen der Verbrennungswärme der Benzoesäure zu vernachlässigen.

Wir haben mit dieser Benzoesäure eine Neubestimmung des Wasserwertes II vorgenommen. Aus 7 Verbrennungen erhalten wir $2395 \pm 1,0$ cal, also einen um 0,13% kleineren Wert.

Unter Zugrundelegung dieses Wasserwertes ergeben sich natürlich für alle in den beiden Mitteilungen bestimmten Verbrennungswärmen um 0,13% tiefere Werte als dort berechnet. Größere Änderungen ergeben sich für die Verbrennungswärme der Bernsteinsäure und die unter Zusatz von Bernsteinsäure verbrannten Substanzen, da für die Verbrennungswärme der Bernsteinsäure (wahrscheinlich durch Verwendung eines schlecht definierten Paraffinöls) zuerst ein zu tiefer Wert erhalten worden war. Wir haben jetzt ein Paraffinöl von *Schering-Kahlbaum* mit einer angegebenen Verbrennungswärme von 11002 ± 3 cal/g (im luftleeren Raum gewogen) verwendet, für das wir selbst einen Wert von 10997 cal/g (im luftleeren Raum gewogen) als Mittel von 3 Messungen bestimmt haben. Für die heftig verbrennenden Peroxyde

¹ J. W. Breitenbach und J. Derkosch, Mh. Chem. 81, 689, 698 (1950).

hatte sich das Aufsetzen eines Wassertropfens auf die Pille bei der Verbrennung zur Erreichung einer vollständigen Verbrennung sehr bewährt. Wir haben nun auch das Benzoylperoxyd nach dieser Methode verbrannt und erhielten tatsächlich einen höheren Wert für seine Verbrennungswärme. Eine Neubestimmung haben wir auch beim Benzoesäureanhydrid durchgeführt. Sie stimmt mit dem aus den früheren Messungen berechneten Wert überein. Wir stellen die Neuberechneten Werte in Tabelle I zusammen.

Tabelle I. Verbrennungswärmen, Verbrennungsenthalpien und Bildungsenthalpien von Peroxyden, verwandten Verbindungen und von Polystyrolen.

Substanz	Verbrennungswärme cal/g	Standard- Verbrennungsenthalpie	Standard- bildungsenthalpie
		ΔH° kcal/Mol	ΔH_B°
Benzoylperoxyd	6465,4	— 1564,5	— 93,5
Benzoessäureanhydrid	6880,4	— 1555,2	— 102,8
o-Toluyloperoxyd	6900,5	— 1863,3	— 119,4
o-Toluylsäureanhydrid	7300,7	— 1855,4	— 127,3
o-Toluylsäure	6786,8	— 923,6	— 101,9
p-Toluyloperoxyd	6943,6	— 1875,0	— 107,7
p-Toluylsäureanhydrid	7312,6	— 1858,4	— 124,3
p-Toluylsäure	6793,5	— 924,5	— 101,0
Cinnamoyloperoxyd	7092,6	— 2085,9	— 84,7
Zimtsäureanhydrid	7506,7	— 2087,9	— 82,8
Dekalinhydroperoxyd	8639,7	— 1471,9	— 83,2
Dekalol	9385,8	— 1449,1	— 106,0
Tetralinhydroperoxyd	7951,9	— 1305,6	— 44,6
Tetralol	8650,3	— 1282,2	— 68,0
Bernsteinsäure	3027,6		
		kcal/Grundmol	
Polystyrol 1	9927,5	— 1034,3	— 11,4
„ 2	9920,1	— 1033,5	— 10,6
„ 3	9922,7	— 1033,7	— 10,8
„ 4	9923,5	— 1033,8	— 10,9
„ 5	9940,7	— 1035,3	— 12,7

Die Unterschiede in den aus den Verbrennungsenthalpien der Peroxyde abgeleiteten Reaktionsenthalpien sind nicht mehr so groß wie ursprünglich gefunden. Die Hydrierungsenthalpien liegen für die Acylperoxyde z. B. zwischen $-94,3$ kcal/Mol beim p-Toluyloperoxyd und $-73,8$ kcal/Mol beim Cinnamoyloperoxyd. Bei den am heftigsten verbrennenden Peroxyden liegt der Absolutwert am tiefsten, so daß es nicht ausgeschlossen erscheint, daß hier doch noch eine nicht ganz vollständige Verbrennung vorliegt, obwohl z. B. beim Benzoyloperoxyd

keinerlei Rußabscheidung zu beobachten war. An den Schlüssen, die wir aus den Verbrennungswärmen der Polystyrole gezogen haben, ändert sich durch die kleine Korrektur nichts. Wir möchten aber darauf hinweisen, daß unsere Werte für die Polystyrole jetzt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von *Roberts, Walton* und *Jessup*² bestimmten Wert von $\Delta H^\circ = -1033,8$ kcal/Grundmol übereinstimmen. Den Messungen dieser Autoren liegt ebenfalls ein mit einer Benzoesäure vom National Bureau of Standards erhaltener Wasserwert zugrunde.

Ultrarot-spektrographische Untersuchung der Styrol-Chloranil-Mischpolymerisation.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und **H. Tschamler**.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

Makromolekulare Mischpolymerisate aus Styrol und Chloranil werden bei Polymerisationsanregung mit Benzoylperoxyd erhalten^{1, 2}. Sie besitzen eine gewisse Analogie zu den Mischpolymerisaten aus ungesättigten Verbindungen und Sauerstoff. Die Doppelbindung in der Sauerstoffmolekel ist ersetzt durch die beiden Carbonyldoppelbindungen und den Kohlenstoffsechsring des Chinons. Der Bildung von hochmolekularen Peroxyden im Falle des Sauerstoffs entspricht die Bildung der hochmolekularen Tetrachlorhydrochinonäther³. Man muß die Beteiligung semichinonartiger, wachstumsfähiger Radikale bei ihrer Bildung annehmen⁴.

In Abb. 1 sind die Ultrarotabsorptionsspektren der Ausgangsstoffe Styrol und Chloranil, eines Mischpolymerisats sowie einiger interessierender Modellsubstanzen zusammengestellt. Sie wurden mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrometer (Modell 12 C) unter Verwendung eines Natriumchloridprismas aufgenommen. Das Mischpolymerisat ist die Fraktion 1 aus der Arbeit von *Breitenbach* und *Renner*³. Seine Makromolekel enthält im Mittel 94 Styrol- und 80 Chloranilreste und wahrscheinlich 2 Benzoesäureester-Endgruppen. Die Mischung g besteht aus Tetrachlorhydrochinondiäthyläther, 1,3-Diphenylpropan und o-Brombenzoesäuremethyl-ester im Molverhältnis 12 : 6 : 1.

² *D. E. Roberts, W. W. Walton* und *R. S. Jessup*, *J. Polymer. Sci.* **2**, 420 (1947).

¹ *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **76**, 1088 (1943).

² *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, *Mh. Chem.* **80**, 463 (1949).

³ *J. W. Breitenbach* und *A. J. Renner*, *Canad. J. Res., Sect. B* **28**, 507 (1950).

⁴ *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, *Mh. Chem.* **81**, 95 (1951).