©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über Verbrennungswärmen des Perylens und einiger seiner Derivate

(XXVI. Mitteilung)

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

Von

Alfred Pongratz und Franz Griengl

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie und dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Durch die Untersuchungen von A. Zinke[1] und seinen Mitarbeitern sind das Perylen und eine Reihe seiner Derivate zugänglich geworden. Durch die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten wurde schon ein ziemlich weitgehender Einblick in die Chemie des Perylens vom Standpunkt des Organikers erreicht.

Des weiteren hat A. Dadieu[2] die sichtbaren Absorptionsspektren von Perylen und einer Reihe seiner Derivate gemessen und konnte auf Grund der Ergebnisse die bemerkenswerte Feststellung machen, daß bestimmte für die im sichtbaren Teil des Spektrums liegenden Absorptionsbanden maßgebende Elektronenbahnen (Bindungen) durch Einführung von Substituenten in ihrem Energiegehalt gesteigert werden.

Es schien uns vielversprechend, durch Ermittlung thermochemischer Größen (Verbrennungswärmen) einen weiteren Einblick in das Perylenproblem zu gewinnen und, soweit dies zulässig ist, die Ergebnisse mit dem in der Literatur bekannten thermochemischen Zahlenmaterial zu vergleichen.

Unter den zahlreichen wohldefinierten Abkömmlingen des Perylens trafen wir eine bestimmte Auswahl, u. zw. wurden zunächst 3, 9-Diazetylperylen, 3, 9-Dipropionylperylen, 3, 9-Dibutyrylperylen, die sich in ihrer Zusammensetzung um je 2 (CH_2)-Gruppen unterscheiden, sowie 3, 9-Dibenzoylperylen und 3, 9-Di-*o*-toluylperylen, die sich in ihrer Zusammensetzung ebenfalls um 2 (CH_2)-Gruppen unterscheiden, in das Bereich der Untersuchungen gezogen, um die Wirkung der CH_2-Gruppe auf die Verbrennungswärmen festzustellen.

Mit Hilfe dieser Reihen konnten wir aus der Differenz der molaren Verbrennungswärmen den Wert der homologen Differenz (CH_2) berechnen. Wie aus der Tabelle, Seite 261, ersichtlich, beträgt die Differenz der molaren Verbrennungswärmen

[1] I.—XXV. Mitteilung.

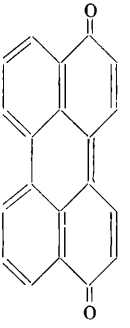
A. Dadieu, Z. physikal. Chem., Abtlg. B, 2, 1929 S. 253, *135*, 1928, S. 347.

zwischen Diazetylperylen und Dipropionylperylen $2 \times (149{\cdot}5)$, zwischen Dipropionyl- und Dibutyrylperylen $2 \times (157{\cdot}9)$ und schließlich unterscheiden sich Dibenzoylperylen und Di-*o*-toluylperylen in den Verbrennungswärmen voneinander um $2 \times (167{\cdot}5)$ *K* cal. .

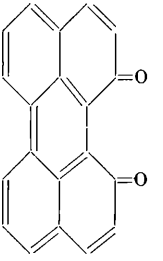
Wir sehen also, daß der Unterschied in den Verbrennungswerten in den homologen Reihen nicht konstant ist, sondern von der Zahl der Kohlenstoffatome bzw. ihrer Anordnung im Molekül beeinflußt wird, wie man das bei manchen sogenannten „additiven" Eigenschaften findet.

Ganz ähnlich erhält man beim Vergleich der Verbrennungswerte von 3, 10-Perylenchinon und 1, 12-Perylenchinon, also von 2 isomeren Verbindungen, eine Differenz von 54·5 *K*cal. der beiden Verbrennungswerte. Dieser ziemlich beträchtliche Unterschied der beiden Verbrennungswärmen kann durch die verschiedene Verteilung der Bindungen in beiden Systemen erklärt werden.

3, 10-Perylenchinon

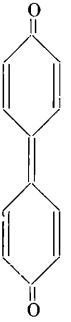


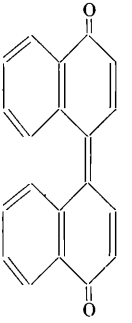
1, 12-Perylenchinon



In dieser Hinsicht ist der optische Befund A. Dadieus[3] von Interesse, der findet, daß die sichtbaren Absorptionsbanden des 3, 10-Perylenchinons bei größeren Wellenlängen liegen als die des 1, 12-Perylenchinons.

3, 10-Perylenchinon, also die energieärmere Verbindung, entsteht bei der Oxydation von Perylen; 1, 12-Perylenchinon erhält man durch Oxydation von 1, 12-Dioxyperylen.



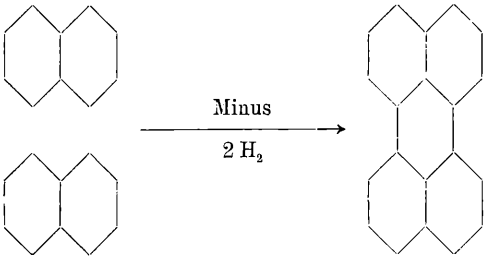


[3] A. Dadieu, siehe Note 2.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das spätere Studium der Verbrennungswärmen von Diphenochinon bzw. 1,1'-Dinaphtho-4,4'-chinon wird es dann ermöglichen, eine quantitative Beziehung für den genetischen Zusammenhang des 3,10-Perylenchinons mit diesen beiden Chinonen auszudrücken. Auf diesen wahrscheinlichen Zusammenhang haben schon seinerzeit A. Zinke[4] und A. Pongratz hingewiesen.

Definiert man das Perylen als Naphthalinabkömmling, so kann die Bildung aus Naphthalin durch folgendes Schema veranschaulicht werden.



Bezeichnet x die Bildungswärme einer aromatischen Kohlenstoff-Wasserstoffbindung (C-H), y die Bildungswärme einer aromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung (C-C), v die Bildungswärme des flüssigen Wassers aus 1-g-Atom atomaren Wasserstoff und molekularen Sauerstoff und endlich z die Bil-Bildungswärme des flüssigen Wassers aus 1-g-Atom atomaren Kohlenstoff (d. h. aus einatomigem Kohlenstoffdampf) und molekularen Sauerstoff, so kann man die Energiebilanz der durch das oben gezeigte Reaktionsschema durch zwei Verbrennungsgleichungen nach Thomsens[5] Vorbild wiedergeben. K. Fajans[6] und A. L. v. Steiger[7] bedienten sich ebenfalls solcher Verbrennungsgleichungen.

2 Moleküle Naphthalin	$-22y+20z-16x+16v=(N)_2$
1 Molekül Perylen	$-24y+20z-12x+12v=(P)$

Eliminiert man aus den beiden Gleichungen x und v, indem man die obere Gleichung mit 3 und die untere mit 4 multipliziert und die obere Gleichung von der unteren subtrahiert, so erhält man:

$$\begin{array}{rr} -66y+60z-48x+48v=(N)_6 & \\ -96y+80z-48x+48v=(P)_4 & \\ \hline -30y+20z & =(P)_4-(N)_6 \end{array}$$

$$\text{oder} \qquad z-{}^3/_2\,y=\frac{(P)_4-(N)_6}{20} \qquad \text{a)}$$

[4] Monatsh. Chem. *44*, 1923, S. 379, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), *132*, 1923, S. 365.

[5] Jul. Thomsen, Z. physikal. Chem. *1*, 1887, S. 369; Thermochemische Untersuch. *4*, 1886; Z. anorg. Chem. *40*, 1904, S. 185.

[6] K. Fajans, Ber. *53*, 1920, S. 643; *55*, 1922, S. 2826.

[7] A. L. v. Steiger, Ber. *53*, 1920, S. 666.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wobei (N) die molare Verbrennungswärme von Naphthalin und (P) die molare Verbrennungswärme von Perylen bezeichnet. Setzt man in die Gleichung a) die Verbrennungswärmen für Naphthalin (W. Swietoslawski[8]) und den von uns ermittelten Wert für Perylen, wie er in der Tabelle auf Seite 261, Zeile 1, zu finden ist, ein, so erhält man:

$$z - {}^3/_2\, y = \frac{4.(2333) - 6.(1232{\cdot}3)}{20} = 96{\cdot}9 \ K_{\text{cal}}.$$

Der Wert von $z - {}^3/_2\, y = 96{\cdot}9$ *K*cal liegt also zwischen dem von K. Fajans[9] und A. L. v. Steiger[10] aus einer Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Diphenyl, Naphthalin, Phenanthren) ermittelten Durchschnittswerte von 100·4 *K*cal und dem für Graphit ermittelten Werte: $z - {}^3/_2\, y = 94{\cdot}3$ *K*cal.

Wir wollen auf Grund dieses Befundes die Vermutung aussprechen, daß mit zunehmender 6-Ringanzahl der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei gleichzeitiger dichterer Packung der Ausdruck: $z - {}^3/_2\, y$ sich dem für Graphit ermittelten Werte sich nähern dürfte, denn der Wert des Bruches:

$$\frac{\text{Anzahl der H-Atome}}{\text{Anzahl der C-Atome}}$$

verschiebt sich schon in der kurzen Reihe: Benzol, Naphthalin, Phenanthren und Perylen von

$$\frac{6}{6},\ \frac{8}{10},\ \frac{10}{14} \text{ bis } \frac{12}{20}$$

und erreicht im Graphit den Grenzwert Null.

Gegen diesen Schluß spricht allerdings die Tatsache, daß in der Reihe Benzol, Diphenyl, Naphthalin und Phenanthren ein entsprechender Abfall des Wertes $(z - {}^3/_2\, y)$ nicht beobachtet wird, wobei allerdings die lineare Aneinanderreihung der 6-Ringe in dieser Reihe auch von Einfluß sein dürfte.

Es ist beabsichtigt, unsere Versuche in der oben angedeuteten Richtung fortzusetzen.

Experimenteller Teil.

Die Bestimmung der Verbrennungswärmen erfolgte in der von Berthelot angegebenen Verbrennungsbombe, in welcher die Substanzen in einer Sauerstoffatmosphäre unter hohem Druck bei konstantem Volumen verbrannt wurden. Die Bombe selbst befand sich in einem Kalorimeter, dessen Temperaturerhöhung gemessen wurde.

Die von uns benützte Apparatur in neuester Ausführungs-

[8] W. Swietoslawski, Handbuch d. allg. Chemie 7, (Thermochemie) 1928, S. 89.

[9] Siehe Note 6.

[10] Siehe Note 7.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

form wurde von W. A. Roth[11], H. Ginsberg und R. Lasse beschrieben. Sie besteht aus einem Mikrokalorimeter und der dazugehörigen Mikroverbrennungsbombe aus Kruppschem säurebeständigem V2A-Stahl. Diese Apparatur schien uns sehr geeignet, da uns zur Verbrennung nur geringe Mengen peinlichst gereinigter Substanzen zur Verfügung standen und die erreichbare Genauigkeit der Meßresultate doch an die mit den großen Kalorimetern erhaltenen heranreichen. Ein gleichmäßig umlaufender Elektromotor sorgte für die Rührung des Kalorimeterwassers.

Bezüglich der Reindarstellung der zur Verbrennung gelangenden Substanzen hielten wir uns an die von Zinke[12] und seinen Mitarbeitern angegebenen Darstellungsweisen und versuchten durch Vermehrung der Zahl der Umkristallisationen den bisherigen Reinheitsgrad noch zu steigern.

Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, daß die ganze für eine Verbrennungsserie bestimmte Substanzmenge vor dem einstündigen Trocknen im Vakuum bei 120—130° feinst gepulvert wurde.

Die Eichung erfolgte durch Normalsubstanzen. Wir verwendeten hiezu „Benzoesäure (Kahlbaum) für kalorimetrische Messungen", welche von P. E. Verkade geprüft war. Ihre Verbrennungswärme betrug 6324 cal 15° pro g, in Luft gewogen. Außerdem bedienten wir uns Merckschen Naphthalins reinster Herkunft für „kalorimetrische Zwecke" mit einer Verbrennungswärme von 9634 cal pro g.

Für die Berechnung des Wärmewertes des kalorimetrischen Systems benützten wir die Formel: $Aa + Bb + Cc = K.(t_n - t_o + \Sigma v)$, wobei a die verwendete Menge Standardsubstanz, A ihr Verbrennungswert, b das Gewicht des verbrannten Eisendrahtes, B die Verbrennungswärme des Eisens, c die entstandene Menge Salpetersäure in Millimol und C die Bildungswärme der Salpetersäure, K die gesuchte kalorimetrische Konstante des Systems, t_n und t_o die End- und Anfangstemperatur der Hauptperiode und schließlich v die Rechnungskorrektion bedeuten. Da wir die Bombe stets durch einen kräftigen Sauerstoffstrom ausspülten und ihr Inhalt nur 21·5 cm^3 betrug, vernachlässigten wir die Korrektion mit dem Wärmewert der gebildeten Salpetersäure bei sämtlichen Messungen. Ebenso vernachlässigten wir die Korrektion durch die elektrische Zündung, da das Durchschmelzen des hiezu verwendeten Eisendrahtes die Dauer einer Fünftelsekunde nicht überschritt und die dem System zugeführte Energie (Stromstärke 3 Ampere, 18 Volt) bei der

[11] W. A. Roth, H. Ginsberg u. R. Lasse, Z. Elektrochem. *30*, 1924, S. 417.

[12] In der Reihenfolge der Tabelle S. 261. Monatsh. Chem. *43*, 1922, S. 125, *48*, 1927, S. 589, *51*, 1929, S. 233, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), *131*, 1922, S. 125, *136*, 1927, S. 589, *137*, 1928, S. 1185; Ber. *58*, 1925, S. 326; Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 589, *48*, 1927, S. 586, *40*, 1919, S. 407, *45*, 1924, S. 232, bzw. Sitzb. Ak. Wien (II b), *136*, 1927, S. 589, *136*, 1927, S. 586, *128*, 1919, S. 407, *133*, 1924, S. 232.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Eichung der Apparatur wie bei den nachfolgenden Messungen dieselbe war. Die zu verbrennende Substanz wurde zu Pillen geformt mit einem mittleren Gewicht von 0·14 *g*. Die Bombe wurde mit Sauerstoff von 30 Atmosphären gefüllt. Die Temperatur des Kalorimeterwassers wurde stets so gehalten, daß es in der Mittelzeit der Hauptperiode eine durchschnittliche Temperatur von 16·5° hatte, wobei an der Einstellung des von uns benützten Beckmann-Thermometers stets die Möglichkeit gegeben war, sich bei Berechnung des Endwertes auf 15° cal zu beziehen.

Die Bestimmung des Wasserwertes bei der Bombe (I) ergab in einer Meßreihe von 8 Bestimmungen einen Mittelwert von 579·5 *g*, mit einer mittleren Abweichung vom Mittel um ± 1·27 *g*. Die Unsicherheit des Resultates beträgt demnach 0·15‰. Die zweite von uns verwendete Verbrennungsbombe (II) veränderte den Wasserwert zu 578·5 *g* mit einer mittleren Abweichung vom Mittel um ± 1·32 *g*, entsprechend einer Genauigkeit von 0·12‰.

Substanz	Verbrennungswärme 15° cal im Mittel pro *g*:	Anzahl der Messungen:	Mittlere Abweichung vom Mittel in cal:	Unsicherheit des Resultates $\sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$	Molekulare Verbrennungswärme in *Kcal*
Perylen	9254·29	10	17·5	0·7‰	2333·0
3, 9-Diazetylperylen .	8271·8	10	10·7	0·58‰	2780·5
3, 9-Dipropionylperylen	8456·8	4	14·3	0·3‰	3079·6
3, 9-Dibutyrylperylen .	8657·5		14·3	0·5‰	3395·4
3, 9-Dibenzoylperylen .	8427·7	3	31·5	0·9‰	3878·0
3, 9-Di-*o*-toluylperylen	8629·6	4	17·0	0·3‰	4213·0
3, 9-Dizyanperylen .	8347·0	3	22·5	0·5‰	3156·0
Perylen-3, 10-chinon	7653·1	4	13·0	0·3‰	2158·8
Perylen-1, 12-chinon	7845·3	3	15·1	0·6‰	2213·3

Nach der früher angegebenen Formel ist die Verbrennungswärme durch den Ausdruck

$$A = \frac{K(t_n - t_0 + \Sigma v) - Bb - Cc}{a}$$

gegeben. Die Menge des verbrannten Eisendrahtes wurde sorgfältig bestimmt und die durch seine Verbrennung dem System zugeführte Wärmemenge berechnet. Diese Korrektur schwankte

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zwischen 7·6 und 9·7 cal. Die Strahlungskorrektion wurde nach der Formel

$$V = \frac{(v - v_0)\, n}{2}$$

berechnet, wobei v_0 und v den geradlinigen Gang der Anfangs- und Endperiode während der Messung vorstellen.

Zur Umrechnung der bei den Versuchen erhaltenen Verbrennungswärmen auf 15° cal. bedienten wir uns der Zahlen von Jaeger[13] und v. Steinwehr.

Dem Vorstand des Institutes für theoretische und physikalische Chemie Herrn Professor Dr. R. Kremann möchten wir für das rege Interesse, das er an unserer Arbeit durch freundlichste Überlassung der Apparaturen und Meßgeräte bewies, sowie für die tatkräftige Förderung an dieser Stelle herzlichst danken.

[13] Berl. Sitz. Ber. 1915, S. 424.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b_Supp

Autor(en)/Author(s): Pongratz Alfred, Griengl Franz

Artikel/Article: Über Verbrennungswärmen des Perylens und einiger seiner Derivate. (XXVI. Mitteilung) Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. 256-262