

Ubrany
Roth

THEORETISCHE BERECHNUNG DER VERBRENNUNGSWÄRMEN VON KRAFTSTOFFEN UNGEWÖHNLICHER ART¹

Von Rudolf Roth

Es werden die Beziehungen zwischen den molaren Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, namentlich der Sauerstoffverbindungen, zusammengestellt und eine Formel für die Berechnung des Heizwertes aus dem Prozentgehalt an C, H, S, O für Kohlenwasserstoffe ohne Gehalt an hochsiedenden Aromaten abgeleitet.

Si raccolgono le relazioni intercorrenti tra il calore di combustione molare degli idrocarburi e dei loro derivati, specialmente dei composti ossigenati e si ricava una formola per il calcolo del potere calorifico dal tenore percentuale in C, H, S, O per gli idrocarburi esenti di aromatici ad alto punto di ebollizione.

L'article donne un résumé des relations entre les chaleurs de combustion molare des hydrocarbures et de leurs dérivés en particulier des combinaisons d'oxygène, et indique une formule pour le calcul du pouvoir calorifique en partant du pourcentage en C, H, S, O des hydrocarbures non contenant des aromates à point d'ébullition élevé.

A composition of the relations between the molar heat of combustion of the hydro-carbons and their derivative compounds, especially of the oxygen compositions is being effected, and further, a formula for the calculation of the heating value from the proportion at C, H, S, O for hydro-carbon without any proportion at high-boiling aromats is being derived.

Die Verbrennungswärme organischer Verbindungen ist nicht einfach eine additive Funktion der Zusammensetzung aus den Elementen, also einfacher atomarer Verbrennungswärmen; es muß auch die Bindungsart berücksichtigt werden. Die Stoffe gleicher Zusammensetzung und gleicher Größe des Moleküls, die sogenannten Isomeren, haben verschiedenen Energieinhalt. Sogenannte Mehrfachbindungen und Ringbildungen müssen in Rechnung gestellt werden. Daher läßt sich aus der Elementaranalyse der Heizwert von Gemischen, wie sie in der Regel in Kraftstoffen vorliegen, nicht berechnen. Es gibt aber heute genug Fälle, wo praktisch reine Stoffe, z. B. Neohexan, Isopropylester, Di-isopropyläther, als Zusatz verwendet werden und der Ingenieur den Heizwert dieses Stoffes wissen möchte.

Für Stoffe gleichen Baues, die sich nur durch Zahl der Glieder — CH₂ — unterscheiden, und für Stoffe im Verhältnis von Derivaten zu ihren Grundstoffen bestehen aber recht brauchbare Beziehungen.

Man gewinnt solche Beziehungen in einfacher Form, wenn man den Heizwert nicht in kcal/kg ausdrückt, sondern auf das Molgewicht z. B. in Gramm bezieht. Bei einem Kohlenwasserstoff (K.W.) der Formel C_mH_n ist dann die Bezugsgröße der molaren Verbrennungswärme (W) die Masse von 3 × 12 + 8 × 1 g = 44 g. Die Differenz der m. Vw. von C₄H₁₀ und C₃H₈ 687,2 — 592,2 = 158 muß dann dem Gliede CH₂ entsprechen. Auf diese Weise sind die im folgenden angegebenen Beziehungen aus den Messungen errechnet worden. Man kann dabei nicht unbegrenzt zurückgehen. Die Anfangsglieder der Reihen der K.W. sind gewissermaßen die untere Grenze der Integration; Ringspannungen und Bau kommen in der m. Vw. zum Ausdruck, am deutlichsten bei den sogenannten Aromaten, wo sie sich auch bei Substitution in Abweichungen mancher Werte zeigen. So weicht z. B. die Differenz der mittleren Verbrennungswärme von Nitroäthan und Äthan gegenüber der von Nitrobenzol und Benzol etwas ab.

A. Berechnung der Heizwerte in kcal/kg aus der molaren Verbrennungswärme

gemessen. Es ist also

$$H_0 \text{ (In kcal/kg)} = 1000 \frac{W}{\text{Molgewicht}}$$

¹ Vgl. Smiles-Herzog, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften. Zahlenwerte im Chemiker-Kalender.

Für das Molgewicht ist 12 × m + 2 × n einzusetzen, im obigen

$$\text{Beispiel mit C}_3\text{H}_8 \text{ ist also } H_0 = 1000 \frac{592,2}{44} = 13\,470 \text{ kcal/kg.}$$

Da aus 2 n Atomen H eines K.W. sich n Moleküle H₂O mit einem Wärmeinhalt von (bezogen auf 20°) n × 10,5 kcal bilden, so ist

$$H_u = H_0 - 1000 \frac{n \times 10,5}{\text{Molgewicht}} = 1000 \frac{W - n \times 10,5}{\text{Molgewicht}}$$

$$H_u \text{ ist also bei C}_3\text{H}_8 \text{ } 1000 \frac{592,2 - 4 \times 10,5}{44} = 12\,500 \text{ kcal/kg.}$$

B. Berechnung der molaren Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe

Für aliphatische K.W. C_mH_{2n} mit d Doppelbindungen und e Dreifachbindungen erhält man aus den Messungen durch Vergleich folgende Formel, die außer den atomaren Verbrennungswärmen von C und H in den Faktoren d und e die mehrfachen Bindungen berücksichtigt.

$$1) \quad W(\text{C}_m\text{H}_{2n}) = 106,9m + 51,6n + 15,2d + 55e$$

Beispiel: Butylen C₄H₈ hat eine Doppelbindung: m = 4; 2n = 8; d = 1, W (C₄H₈) = 4 × 106,9 + 4 × 51,6 + 1 × 15,2 = 649 (gemessen 650 kcal)

Daß die Existenz isomerer Verbindungen in der Formel nicht zum Ausdruck kommt, entspricht der Tatsache, daß Isomere, die der gleichen homologen Reihe angehören, annähernd gleiche molare Verbrennungswärmen haben.

Z. B. haben n-Butan und i-Butan mit 687,9 und 686,3³ nahezu gleiche Verbrennungswärmen. Dagegen haben das Olefin Hexylen C₆H₁₂ und das Isomere Naphthen Cyclohexan C₆H₁₂ mit 954,1 gegen 938,5 den einer Doppelbindung entsprechenden Unterschied und das Naphthen-Methyl-cyclopentan C₆H₁₂ zeigt mit 946,8 gegenüber dem Wert des Cyclohexans 938,3 deutlich den Einfluß der Ringspannung, die im Fünfring energiereicher ist als im Sechsring.

Dagegen können wieder die Isomeren der Benzolreihe, z. B. Äthylbenzol C₈H₁₀ und die drei Xylole C₈H₁₀ verglichen werden, ebenso die verschiedenen Butylalkohole C₄H₉OH usw. Die Regel gilt also nicht nur für Kohlenwasserstoffe, sondern für die Isomeren jeder Reihe.

³ Bezogen auf gasförmigen Zustand.

Für die Beziehung zwischen einem K.W. mit Seitenketten und den zugehörigen K.W. ergibt sich aus I durch einfachen Vergleich die Formel

$$II) \quad W(C_nH_{2m+1} \cdot C_pH_q+1) = W(C_nH_{2n+2}) + W(C_pH_q+2) - 51,6$$

Beispiel: $W(\text{Toluol } C_6H_5 \cdot CH_3) = W(\text{Benzol } C_6H_6) + W(\text{Methan } CH_4) - 51,6 = 783 + 211,9 - 51,6 = 943,3$ (gemessen 937).

Für das Glied $-CH_2-$ ergibt sich aus I als Durchschnittswert:

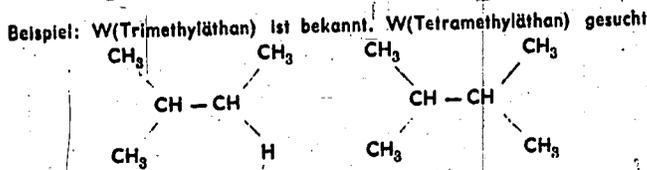
$$III) \quad W(CH_2) = 158,5.$$

Selbst wenn sich also das Anfangsglied der Reihe wie z. B. die einfachsten Naphthene nur ungenau oder wie Benzol gar nicht nach Formel I berechnen läßt, gilt doch für die Homologen jeder Reihe, die um $-CH_2-$ als Glied fortschreitet⁴.

$$Ia) \quad W(\text{Grundglied} + nCH_2) = W(\text{Grundglied}) + 158,5 \times n.$$

Z. B. $W(C_6H_5 \cdot CH_3 \text{ Toluol}) = W(\text{Benzol } C_6H_6) + W(1 CH_2) = 783 + 158,5 = 941,5$ (gemessen ist 934).

Es empfiehlt sich, diese Formel Ia soweit als möglich auch auf aliphatische Verbindungen anzuwenden statt I. Man gehe also auf die nächste bekannte homologe Verbindung zurück, z. B. wenn es sich um stark verzweigte Isomere handelt und ein verwandter ebenfalls stark verzweigter K. W. bekannt ist, den man als Grundglied einsetzt.



Formel I liefert für C_6H_{11} : $6 \times 106,9 + 7 \times 51,6 = 1002,6$,

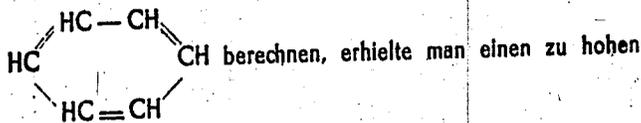
Ia mit dem Wert 840,4 für Trimethyläthan $840,4 + 158,5 = 998,9$, also fast genau den gemessenen Wert 999,2.

Da die Werte der Formel I für kürzere Ketten berechnet sind, so zeigt sich bei höheren Homologen eine Differenz, die verbessert werden kann, indem man auf bekannte höhere Glieder zurückgreift.

$W(\text{Eikosan } C_{20}H_{42})$ berechnet sich aus I zu 3221,6. Aus $W(\text{Hexadekan } C_{16}H_{34} + 4W(CH_2) = W(C_{20}H_{42})$ erhält man nach $256,2 + 4 \times 158,5 = 3196,2$ in besserer Uebereinstimmung mit dem gemessenen Wert 3186,3 als nach I.

Der nach I) berechnete Wert ist also etwa 1,1% zu hoch.

Daß die Grundglieder der ringförmigen Naphthene sich der Formel I weniger streng und die Aromaten gar nicht fügen; wurde bereits erwähnt. Würde man die m. Vw. von Benzol C_6H_6 gemäß der Kekulé'schen Formel eines Cyclo-Triolefins



Wert:

$$6 \times 106,9 + 3 \times 51,6 + 3 \times 15,2 = 842 \text{ (gemessen 783).}$$

Läßt man das letzte Glied, das die Energie der Doppelbindungen enthalten soll, fort, so kommt man mit $W(C_6H_6) = 796$ der Wirklichkeit näher (1,6% zu hoch). Ähnliches gilt für Naphthalin $W(C_{10}H_8)$. Ohne das Glied mit dem Faktor 15,2 erhalten wir 1275 (gemessen 1232, also 3,8% zu hoch). Damit sind zugleich die Grenzen aufgezeigt, die für eine Berechnung von H_n und H_{11} aus-% Gehalt an C und H gelten. Diese wird bei Gehalt an höheren Aromaten, also schon bei Dieselölen, unsicher.

⁴ Nicht aber bei Eintritt des CH_2 in den Ring. Bei 3- und 4-Ringen ist der Fehler noch größer als beim Übergang vom 5- zum 6-Ring.

C. Die molaren Verbrennungswärmen der Sauerstoffverbindungen

Die folgende Tafel gibt die empirischen und (jeweils unter b) die daraus mit Hilfe der Formel I berechneten Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen, die wir dann eingehend an Beispielen erörtern.

Die Grundtypen der Sauerstoffverbindungen

1. Alkohole

Für jede Hydroxylgruppe sind 45 von der m. Vw. des zugehörigen Kohlenwasserstoffs abzuziehen:

$$W(\text{Alkohol}) = W(\text{Kohlenwasserstoff}) - 45,$$

also z. B.:

$$W(\text{Aethanol } C_2H_5OH) = W(\text{Aethan } C_2H_6) - 45 = 370,4 - 45 = 325,4.$$

Wir setzen für Aethan die Werte nach Formel I ein und erhalten:

$$W(C_2H_5OH) = 2 \times 106,9 + 3 \times 51,6 - 45 = 324 \text{ (gemessen 328).}$$

$$W(\text{Glykol } CH_2OH \cdot CH_2OH) = W(\text{Aethan } C_2H_6) - 2 \times 45 = 370,4 - 90 = 280 \text{ (gemessen 283).}$$

Die Beziehung zwischen K.W. und Alkohol gilt auch in andern Reihen: $W(\text{Phenol } C_6H_5OH) = W(\text{Benzol } C_6H_6) - 45 = 783 - 45 = 738$ (gemessen 732).

2. Aldehyde und Ketone

Diese enthalten die charakteristische Gruppe $>C=O$. Es ist

$$W(C_mH_{2n}O) = W(C_mH_{2n+2}) - 95,$$

d. h. die Ketone und Aldehyde haben eine um 95 kleinere m. Vw. als der zugehörige K.W.

$$\text{Beispiel: } W(\text{Diäthylketon } C_2H_5COC_2H_5) = W(C_6H_{10}O)$$

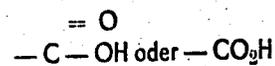
$$= W(C_6H_{12} \text{ Pentan}) - 95 = 742 \text{ (gemessen 737).}$$

$$W(\text{Diphenylketon } C_6H_5-CO-C_6H_5) = W(C_6H_5-CH_2-C_6H_5) - 95 = 1656 - 95 = 1561 \text{ (gemessen 1558).}$$

3. Carbonsäuren

Reine Säuren werden zwar ihrer korrodierenden Eigenschaft wegen kaum als Kraftstoff verwendet werden; wir dürfen sie aber als Komponente der wichtigen Ester nicht übergehen.

Die charakteristische Gruppe der Carbonsäuren



enthält bereits soviel Sauerstoff, daß tatsächlich praktisch nur der Wasserstoff noch Energie liefert. Eine beliebige Säure $C_mH_{2n+1}(CO_2H)$ hat also die gleiche m. Vw. wie der zugrunde liegende K.W. C_mH_{2n+2} .

$$W(\text{Säure } C_mH_{2n+1}CO_2H) = W(\text{K.W. } C_mH_{2n+2})$$

Beispiel:

$$W(\text{Buttersäure } CH_3-CH_2-CH_2-CO_2H) = W(CH_3-CH_2-CH_3 \text{ Propan}) = 528 \text{ (gemessen 524).}$$

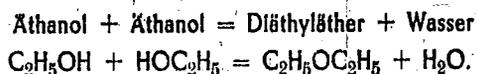
$$W(\text{p-Benzoldicarbonsäure } C_6H_4(CO_2H)_2) = W(C_6H_6) = 783 \text{ (gemessen 772).}$$

Durch Alkohol substituierte Grundtypen

Durch Wasseraustritt zwischen Alkoholen und einer anderen Komponente entstehen eine Reihe Stoffe, ohne daß wesentliche Energieänderung eintritt.

4. Äther

Erfolgt der Wasseraustritt zwischen Alkoholen, so erhalten wir die (ein- oder mehrwertigen) Äther, z. B.



a) Es gilt:

$W(\text{Äther}) = \text{Summe } W(\text{Alkohole}),$

oder wenn wir auf 1) zurückgehen:

$W(\text{Äther}) = \text{Summe } W(K.W.) - 90n.$

Hier bezeichnet n die Zahl der Äther-Sauerstoff-Atome.

Beispiel:

$W(\text{Aethyl-Phenyl-Aether}) = W(\text{Aethanol}) + W(\text{Phenol})$
 $= W(C_2H_5OC_6H_5) = W(C_2H_5OH) + W(C_6H_5OH) =$
 $732 + 326 = 1058$ (gemessen 1058);

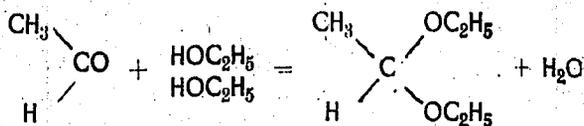
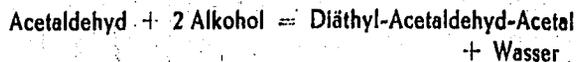
oder
 $W(C_2H_5OC_6H_5) = W(\text{Benzol } C_6H_6) + W(\text{Aethan } C_2H_6) - 90$
 $= 783 + 370,4 - 90 = 1063,4.$

b) Die Energieverminderung durch Einschub eines Sauerstoffatoms zwischen 2 K.W.-Reste ergibt den um $W(2H)$ gegen a) kleineren Wert $-90 + 51,6 = -38,4$.

$W(C_mH_{2n+1} - O - C_pH_{q+1}) = W(C_mH_{2n+1} - C_pH_{q+1}) - 38,4$
 $W(C_6H_5 - O - C_2H_5) = W(\text{Aethylbenzol } C_8H_8 - C_2H_5) - 38,4$
 $= 1091,2 - 38,4 = 1052,8.$

5. Acetale

Die Acetale entstehen aus Aldehyden oder Ketonen und Alkoholen:



Die Reaktion verläuft mit geringer Energie:

a) $W(\text{Acetal}) = W(\text{Keton oder Aldehyd}) + 2 W(\text{Alkohol}) - 10$

Im obigen Beispiel ist

$W(\text{Diäthyl-acetaldehyd-acetal}) = 278,6 + 2 \times 328 - 10 = 924,6$ (gemessen 920).

Inkrementen der molaren Verbrennungswärmen der Sauerstoff-Verbindungen

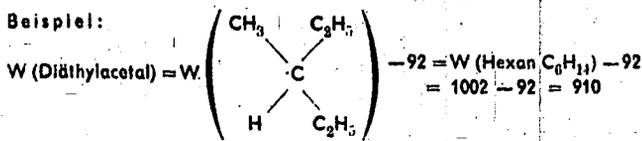
Art der Sauerstoff-Verbindung	Formel	wirklicher oder gedachter Vorgang	Art	zu vergleichender Stoff Formel	Differenz d. m. Vw.* °C
I. Grundtypen					
1. Alkohol	$C_mH_{2n+1}OH$	Eintritt von O als Hydroxyl in	K.W.	C_mH_{2n+2}	-45
2. Aldehyde u. Ketone	$C_mH_{2n} > CO$	Ersatz von $>CH_2$ durch $>CO$ in	K.W.	$C_mH_{2n} > CH_2$	-95
3. Säuren	$C_mH_{2n+1}CO_2H$	Eintritt von CO_2H für H in	K.W.	C_mH_{2n+2}	0
II. durch Alkohol (Phenol) substituierte Grundtypen					
4. Aether	$C_mH_{2n+1} - O - C_pH_{q+1}$	a) Vereinigung von 2 Alkoholen b) Einschlebung von O in	K.W.	$C_mH_{2n+1}OH + C_pH_{2q+1}OH$ $C_mH_{2n+1} - C_pH_{2q+1}$	0 -38,4
5. Acetale	$C_mH_{2n} (OC_pH_{q+1})_2$	a) Vereinigung von 2 O in b) Einschlebung von 2 O in	Carbonyl und 2 Alkoholen K.W.	$C_mH_{2n}CO + 2 C_pH_{q+1}OH$ $C_mH_{2n} (C_pH_{q+1})_2$	-10 -92
6. Ester	$C_mH_{2n+1}CO_2 + C_pH_{q+1}$	a) Vereinigung von b) Einschlebung von CO_2 in	Säure und Alkohol K.W.	$C_mH_{2n+1}CO_2H + C_pH_{2q+1}OH$ $C_mH_{2n+1} \cdot C_pH_{2q+1}$	0 +6,6
III. Peroxyd-Derivate der Grundtypen					
7. Alkylhydroperoxyd	$C_mH_{2n+1} - O - OH$	a) Einschlebung in b) Einschlebung in	Alkohol K.W.	$C_mH_{2n+1}OH$ C_mH_{2n+2}	0 -45
8. Dialkylperoxyd . .	$C_mH_{2n+1} - O - O - C_mH_{2n+1}$	a) Vereinigung von b) Einschlebung in	Alkylhydroperoxyd + Alkohol K.W.	$C_mH_{2n+1} - O - OH + C_mH_{2n+1}OH$ $C_mH_{2n+1} - C_mH_{2n+1}$	0 -38,4
9. Persäure	$C_mH_{2n+1}CO - O - OH$	Einschlebung in	Säure	$C_mH_{2n+1}CO_2H$	7**
10. Diacylperoxyd . .	$C_mH_{2n+1}CO - OO - C_mH_{2n+1}$	Vereinigung von	2 Säuren + H_2O_2	$2 C_mH_{2n+1}CO_2H$	0-7**
11. Keton- und Aldehydperoxyd	$(C_mH_{2n}CO_2)_p$	Einschlebung in	Keton usw.	$pC_mH_{2n}CO$	24**

* Mittelwerte, auf etwa ± 5 kcal genau; ** Vgl. Text

b) Vergleich des Acetals $C_nH_{2n}O$ mit dem K. W. C_nH_{2n} , der durch Herausnahme der Sauerstoffatome entsteht, ergibt

$$W(\text{Acetal } C_nH_{2n}O_2) = W(\text{K.W. } C_nH_{2n}) - 92^5$$

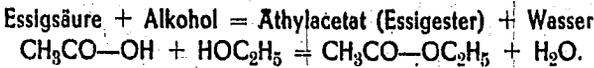
Beispiel:



Vernachlässigt sind hier die geringen Unterschiede der m. Vw. der isomeren Hexane.

6. Ester

Sie bilden sich aus Säure und Alkohol durch Wasseraustritt:



a) Es ist:

$$W(\text{Ester}) = W(\text{Säure}) + W(\text{Alkohol})$$

Beispiel:

$$\begin{aligned} W(\text{Glykoldiacetat } \text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{COCH}_3) &= W(\text{Glykol}) + 2W(\text{Essigsäure}) \\ &= W(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}) + 2W(\text{HO}-\text{CO}-\text{CH}_3) \\ &= 283 + 2 \times 209,4 = 702 \text{ (gemessen 700)}. \end{aligned}$$

Es ist natürlich zu beachten, daß gemäß der Basizität von Säure und Alkohol das richtige Vielfache des Alkohols bzw. der Säure, also hier beim zweiwertigen Alkohol das Doppelte der Säure eingesetzt wird. Beim Ester der zweibasischen Bernsteinsäure ist der Wert des Alkohols zu verdoppeln:

$$\begin{aligned} W(\text{Bernsteinsäurediäthylester } (C_2H_5O-CO-CH_2-CH_2-CO-OC_2H_5)) &= W(\text{Bernsteinsäure}) + 2W(\text{Alkohol}) \\ &= W(CO_2H-CH_2-CH_2-CO_2H) + 2W(C_2H_5OH) \\ &= 357 + 2 \times 328 = 1013 \text{ (gemessen 1007)}. \end{aligned}$$

b) Vergleich von Ester und K.W. ergibt:

$$W(C_mH_{n+1} - CO_2 - C_pH_{q+1}) = W(C_mH_{2n+1} - C_pH_{q+1}) + 6,6.$$

Beispiel:

$$W(\text{Bernsteinsäurediäthylester } C_2H_5-O_2C-CH_2-CH_2-CO_2-C_2H_5) = W(C_2H_5-CH_2-CH_2-C_2H_5) + 2 \times 6,6 = W(C_6H_{14}) + 11,2 = 1016.$$

Es ist also für jede Carboxylgruppe + 6,6 hinzuzufügen.

Man wird bei der Anwendung unserer Formeln nie weiter zurückgehen als nötig. Natürlich kann man die Formeln weiter auflösen, aber oft auf Kosten der Genauigkeit. So kann man z. B. berechnen nach B 1 und B 3:

$$W(\text{Bernsteinsäure-Ester}) = W(\text{Äthan}) + 2W(\text{Äthan}) - 2 \times 45 = 3 \times 370,4 - 90 = 1021,$$

oder man löst nach Formel I völlig auf.

$$W = 6 \times 106,9 + 9 \times 51,6 - 2 \times 45 = 1001,5.$$

Die Berechnungen der m. Vw. der Sauerstoffverbindungen aus W (K.W.) stellen solche Auflösungen dar. Wir müssen diese abgeleiteten Werte benutzen, wenn wir im folgenden H_o und H_u aus der Elementaranalyse (Gehalt an C, H, S, O) berechnen wollen.

Peroxyd-Abkömmlinge der Grundtypen

7. Hydroperoxyde $C_nH_{2n+1}-O-OH$

a) Nach Harris (Chem. Centralbl. 1940, II, 1003) sind die Heizwerte von Äthylhydroperoxyd C_2H_5-O-OH und n-Propylhydroperoxyd $n-C_3H_7-O-OH$ 5400 und 6300 kcal/kg. Daraus folgt, daß die molaren Verbrennungswärmen denen der zu-

⁵ Der Wert - 92 ergibt sich aus dem Vergleich zwischen den Bildungswärmen der Komponenten des Acetals und der Zahl der Wasserstoffatome. Die Summe der ersteren ergibt nach B 1, B 2 und B 4a: $-2 \times 45 - 95 - 10 = -195$. Andererseits sind in der Formel des Acetals die beiden H der Alkohol-Hydroxyle nicht mehr enthalten und das Paar, das durch den Sauerstoff der Carbonyl-Gruppe ersetzt ist. Diese sind aber mit $2 \times 51,6 = 103$ kcal in Rechnung gestellt. Es ist daher nur die Differenz $-195 + 103 = -92$ einzusetzen.

Dieselbe Ueberlegung liefert für Ester den Wert $-45 + 51,6 = +6,6$.

gehörigen Alkohole C_2H_5OH und C_3H_7OH , durchschnittlich gleich sind.

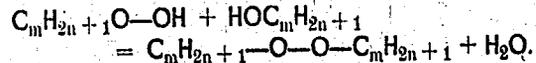
$$W(\text{Alkylhydroperoxyd}) = W(\text{Alkyl-Alkohol}).$$

b) Unter Berücksichtigung der Beziehung zwischen Alkohol und Kohlenwasserstoff folgt weiter:

$$W(\text{Alkylhydroperoxyd}) = W(\text{K.W.}) + 45.$$

8. Dialkylperoxyde $C_mH_{2m+1}-O-O-C_mH_{2m+1}$

Man kann sich diese Stoffe aus den Hydroperoxyden 7a und Alkohol durch Wasseraustritt gebildet denken und in Analogie zur Ätherbildung annehmen, daß diese Reaktion ohne wesentliche Energieänderung erfolgt:⁶



$$W(\text{Dialkylperoxyd}) = W(\text{Alkylhydroperoxyd}) + W(\text{Alkohol}).$$

Daraus folgt weiter:

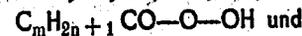
$$W(\text{Dialkylperoxyd}) = 2W(\text{Alkohol}) = 2W(\text{K.W.}) - 2 \times 45.$$

Beispiel:

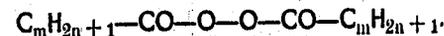
$$W(C_2H_5-O-O-C_2H_5, \text{ Diäthylperoxyd}) = 2W(C_2H_5OH) - 2W(C_2H_6) - 90 = 2 \times 370 - 90 = 650.$$

Gemessen 644.

9. Acyl-Hydroperoxyde (Percarbonsäuren)



10. Diacyl-peroxyde



Die Analogie zur Perschwefelsäure würde zwar darauf schließen lassen, daß die m. Vw. der Persäure etwa um 53 größer ist als die der Säure. Die Messungen am Benzoylperoxyd, die die einzigen bekannten dieser Gruppe sind, machen jedoch einen kleineren Wert wahrscheinlich. Es folgt aus:

$$\begin{aligned} W(\text{Benzoylperoxyd } C_6H_5-CO-O-O-CO-C_6H_5) &= 1554 \\ &= 2W(\text{Benzoessäure } C_6H_5-CO-OH) + 7 = 1547 + 7 \end{aligned}$$

$$W(\text{Diacyl-peroxyd}) = 2W(\text{Säure}) + 7.$$

Aus dieser Gleichung läßt sich für die Wärmetönung der Reaktion Persäure + Säure = Diacylperoxyd + Wasser $R-CO-O-OH + HO-CO-R = R-CO-O-O-CO-R + H_2O$ die Folgerung ziehen, daß sie entweder wie bei der Bildung von Säure-Anhydriden aus Säuren mit einem kleinen Zuwachs der m. Vw.⁷ verknüpft ist oder Null ist. Das würde auch mit der Analogie zur Veresterungs-Reaktion aus Alkohol und Säure übereinstimmen. Es folgt also als wahrscheinlich $W(\text{Persäure}) = W(\text{Säure}) + 7$ oder weniger.

Die dritte Möglichkeit, daß einer Abnahme der Vw. bei der Bildung des Diacylperoxydes eine entsprechend größere Zunahme der m. Vw. der Persäure entspricht, ist unwahrscheinlich.

Die m. Vw. der Persäure ist zum Glück ohne großes Interesse, da sie als Säuren korrodierende Eigenschaften haben.

11. Keton-(Aldehyd-)Peroxyde

Über das Verhältnis der Ketone zu den Ketonperoxyden, die als Zündbeschleuniger für Dieselöle vorgeschlagen sind, könnte man ähnliche Betrachtungen anstellen.

Eigene Messung an kristallisiertem Dimeren Di-n-propyl-Ketonperoxyd ($H_o = 8295$) ergab den Wert $W(\text{Ketonperoxyd}) = W(\text{Keton}) + 24$

⁶) Stathis und Egerton, Chem. Centralblatt 1941, I, 3, 55

⁷) Dort etwa 13.

D. Einfluß sonstiger Stickstoff, Schwefel, Chlor usw. enthaltender Gruppen

Wird ein K.W. oder sonstige Verbindung RH, wo R ein beliebiger Rest, z. B. der Propylrest C_3H_7 ($CH_3-CH_2-CH_2-$) ist, zu RX substituiert, z. B. zu $CH_3-CH_2-CH_2-NO_2$ Nitropropan, so ist die m. Vw. von RH um den in der folgenden Tabelle aufgeführten Wert zu ändern, entsprechend wie der Wert der Alkohole berechnet wurde.

Änderung der molaren Vw. durch Substitution

R—X	Gruppe X	Differenz RH gegen RX
R—SH	Mercaptan	+ 85 kcal
R—Cl	Chlorid	— 52 kcal
R—NH ₂	Amin (aliphatisches RH) (aromatisches RH)	+ 45 kcal + 28 kcal
R—NO ₂	Nitro-K.W. (aliphatisches RH) (aromatisches RH)	— 49 kcal — 42 kcal
R—ONO	Nitrit	— 36 kcal
R—ONO ₂	Nitrat	— 46 kcal
R—CN	Nitril	+ 28 kcal

Z. B. W (Nitropropan) = W (Propan) — 49
529,2 — 49 = 480 (gemessen 471).

Vorsicht ist geboten, wenn mehrere Substituenten an das gleiche C-Atom treten. Z. B. sind die Differenzen in der Reihe



nicht konstant. Auch bei Substitution an benachbarten C beeinflussen sich die Substituenten oft, wenn auch schwächer; daß sich auch je nach dem Grundstoff Differenzen zeigen können, geht z. B. aus den verschiedenen Werten für aliphatische und aromatische Nitro- und Amino-Verbindungen hervor.

E. Berechnung des Heizwertes von Benzin

Es scheint möglich, auf Grund der Formel I den Heizwert von Kraftstoffen aus dem Prozentgehalt der Bestandteile zu berechnen, wenigstens soweit es sich um olefinarme Stoffe handelt. Ein kleiner Olefingehalt würde durch seinen höheren Verbrennungswert den zu hoch eingesetzten der Aromaten bei der Rechnung ausgleichen. (Eine genaue Berücksichtigung der Zahl der Doppelbindungen wäre möglich, wenn man die Jodzahl kennt: Die Kor-

rektur wäre $\frac{10 \text{ J.Z.}}{254} \times 15,2 = 0,6 \text{ J.Z. kcal/kg}$; doch geben

viele Olefine nach den üblichen Methoden zu niedrige Jodzahlen).

Tatsächlich gibt die im folgenden abgeleitete Formelreihe IV, in der um 1 % niedrigere atomare Verbrennungswärmen als in I (nämlich 105,8 und 51,0) eingesetzt wurden (gemäß den Messungen, an höheren K.W. wie Eikosan), bei Benzin gute Ergebnisse und ebenso bei aliphatischen Dieselölen (bis zu einem spezifischen Gewicht von etwa 0,86). Bei Teerölen, Heizölen und aromatischen Dieselölen erhält man 2 bis 3 % zu hohe Werte.

In einem kg Kraftstoff mit P_C % Kohlenstoff sind $\frac{10 P_C}{12}$ g-Atome Kohlenstoff mit der atomaren Verbrennungswärme $W(C) = 105,8$ enthalten, also mit $\frac{10 P_C}{12} \times 105,8 = 88,16 P_C$ kcal/kg. Ent-

sprechend ist bei P_H % Wasserstoff, wenn wir für $W(2H)$ jetzt den kleineren Wert 51,0 setzen, 255 P_H kcal der Anteil der oberen Verbrennungswärme des Wasserstoffes.

Bei einem reinen K.W. erhalten wir also

$$H_o = 88,2 P_C + 255 P_H$$

$$H_u = 88,2 P_C + 201 P_H$$

Die Formel läßt sich auf schwefel- und sauerstoffhaltige Stoffe erweitern. Man muß jedoch berücksichtigen, daß die Werte $W(S)$ und $W(O)$ nach der Bindungsart verschieden sind.

Bei einem als Verunreinigung vorliegenden Schwefelgehalt unter 3% werden wir keinen großen Fehler machen, wenn wir für $W(S)$ den Wert 85 für Sulfidschwefel einsetzen und damit für P_S den Faktor $85 \times 10/32 = 26,1$. Für Sauerstoff können wir die im Abschnitt B in den Unterabschnitten meist unter b als Verminderung des Wärmeinhaltes gegenüber den K.W. angegebenen Werte bei Alkoholen und Aethern als $W(O)$ einsetzen, also — 45 bzw. 38,4. Bei Ketonen und Aldehyden dürfen wir nur — 95 + 51,6 = — 43,4 einsetzen, da die Wasserstoffbestimmung nur den Gehalt von $C_mH_{2n}O$ und nicht den des verglichenen K.W.: $C_mH_{2n} + 2$ liefert. Da ein Atom Sauerstoff auch einem Mol Alkohol usw. entspricht, erhalten wir den betreffenden Faktor P_O durch Multiplikation mit $10/1 \times 16$. Bei Säuren, Acetalen, Estern und Peroxyden entsprechen zwei Atome Sauerstoff einem Mol Säure usw. Bei Acetalen müssen wir also $W(O) = -92$ mit $10/2 \times 16$ multiplizieren. Bei Säuren und Estern müssen wir berücksichtigen, daß das C-Atom der Carboxylgruppe nichts zur Verbrennungswärme beiträgt, aber bei der Angabe des C-Gehaltes mitgezählt wird. Wir müssen also als $W(O)$ den Wert 105,8 bzw. — 105,8 + 6,6 = — 99,2 einsetzen. Die Berücksichtigung des Peroxydgebietes erfolgt in analoger Rechnung.

Wir erhalten so die in der Tafel angegebenen Werte für f in den genaueren Formeln IV. Für kleine Mengen Sauerstoffverbindungen unbekannter Art (Sauerstoff unter 1 bis 2 %) können wir als Mittelwert den von Alkohol und Keton einsetzen.

$$IVa) H_o = 88,2 \% P_C + 255 P_H + 26,1 P_S - f \times P_O$$

(f s. Tafel)

$$IVb) H_u = 88,2 \% P_C + 201 P_H + 26,1 P_S - f \times P_O$$

Faktor in Gleichung IVa und IVb
(Verbrennungswärme des Sauerstoffs):

Der Sauerstoff liegt vor als	f
Säure	33,1
Keton (Aldehyd)	27,1
Alkohol	28,1
Äther	24,0
Acetal	28,8
Ester	35,1
Peroxyd RO_2H (vgl. B 7)	14
Peroxyd RO_2R (vgl. B 8)	12
In unbekannter Bindung (unter 1 bis 2 % O_2)	27,5

Die Bindungsart des Sauerstoffs, d. h. der Gehalt an Säure, Keton (Aldehyd), Alkohol, Acetal und Ester läßt sich leicht durch besondere chemische Methoden feststellen, schwerer der von Äther.

Beispiele: Der Kraftstoff enthält

$$C \ 85,79\%, \ H \ 13,48\%, \ S \ 0,62\%, \ O \ 0,11\%$$

$$H_u = 85,72 \times 88,16 + 13,48 \times 201 + 0,62 \times 26,1 - 0,11 \times 27,5 = 10.286$$

(gemessen 10 200).

Methyl-isopropyl-keton technisch.

$$C \ 68,6\%, \ H \ 11,73\%, \ O \ 20,65\%, \ S \ 0\%$$

$$H_u = 68,6 \times 88,2 + 11,7 \times 20 - 1 \ 20,65 \times 26,5 = 7882$$

(gemessen 7889).

Es sei nochmals betont, daß die auf der Elementaranalyse aufgebaute Ableitung nur eine Näherungsformel ist, die einigermaßen streng nur für die aliphatische Reihe und die Benzolreihe gilt.

* P_C ... % C usw.