

zu betonen, dass für deren Richtigkeit beim heutigen Stand der Kenntnisse keinerlei Gewähr vorliegt. Die Rechtfertigung dieser Annahmen kann zur Zeit einzig darin erblickt werden, dass sich auf ihrer Grundlage eine in sich geschlossene und konsequente Ableitung von Struktur und Konfiguration der Triterpene konstruieren lässt. Dieses Ergebnis darf als eine gewichtige Stütze zugunsten der Squalenhypothese und in diesem Sinne als Diskussionsbeitrag der Konstitutionsforschung zum Problem der Triterpenbiogenese gewertet werden.

Für diese Arbeit standen Mittel aus dem *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* zur Verfügung. Der eine von uns (D.A.) dankt dem *Schweiz. Nationalfonds* für die Gewährung eines Stipendiums.

#### SUMMARY.

The biogenetic isoprene rule in its application to the triterpenes is discussed from a stereochemical standpoint. On the basis of a well defined system of *arbitrary* assumptions a scheme has been developed leading from squalene to the formulae of the basic representatives of all known cyclic triterpene groups — i.e. euphol, tirucallol, lupeol, taraxasterol, germanicol,  $\beta$ -amyrin, taraxerol, friedelin,  $\alpha$ -amyrin, lanosterol — in their full structural and configurational detail. This result is considered to support the squalene hypothesis of the biogenesis of cyclic triterpenes.

Organ.-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---

### 227. Zur Verbrennungskalorimetrie mittlerer Präzision

von E. Kováts, E. Heilbronner und Hs. H. Günthard.

(13. X. 55.)

#### 1. Einleitung.

Die physikalisch-organische Chemie benötigt, was die Bestimmung von Verbrennungsenthalpien betrifft, neben Präzisionsmessungen höchster Genauigkeit solche mittlerer Präzision, die dem erreichbaren Reinheitsgrad der sie interessierenden Verbindungen adäquat sind<sup>1)</sup>. In der vorliegenden Arbeit sollen an einem praktischen Beispiel jene einfachen apparativen Modifikationen, die an einem „plain jacket“-Kalorimeter anzubringen sind, und vor allem die Arbeitsbedingungen beschrieben werden, die zur Herabsetzung

<sup>1)</sup> Vgl. T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, London 1954, S. 123.

der Fehlergrenze auf 0,1% bei der 95%-Sicherheitsschwelle pro Einzelmessung notwendig sind. In diesem Zusammenhang interessierte uns vor allem, ob das von *Dickinson*<sup>1)</sup> angegebene Verfahren zur Berechnung der Korrektur für den Wärmeaustausch zwischen Kalorimeter und Umgebung auf diesem Genauigkeitsniveau noch seine Gültigkeit bewahrt.

Ferner sollen in einem kurzen Anhang jene Konstanten und Zahlenwerte in tabellarischer Übersicht referiert werden, die bei den verbrennungskalorimetrischen Arbeiten im hier angegebenen Rahmen notwendig sind.

## 2. Experimentelles.

**2.1. Verbrennungskalorimeter.** Als Kalorimeter wurde ein „plain jacket“-Kalorimeter der Firma *Parr Instrument Company*, Moline, Illinois (USA) verwendet<sup>2)</sup>, an dem die im folgenden beschriebenen Modifikationen angebracht wurden.

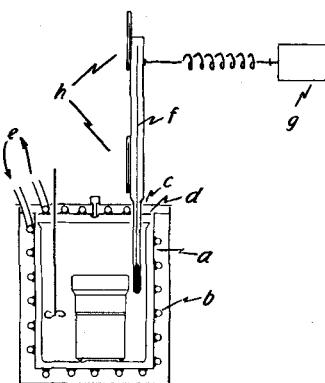


Fig. 1.

Die innere Wandung des aus Bakelit bestehenden doppelwandigen Mantels wurde durch einen Kupferfertopf (a) von 2 mm Wandstärke ersetzt, auf dessen Aussenseite eine Kupferrohr-Spirale (b) aufgelötet worden war (vgl. Fig. 1). Außerdem wurde der untere Teil des Mantel abschließenden Deckels (c) durch eine ebenfalls mit einem Kupferrohr verlötzte Platte (d) ersetzt, so dass mittels eines Umlötzthermostaten (e), der über die Kupferrohre kurzgeschlossen wurde, die gesamte Innentwandung des abgeschlossenen Kalorimetermantels mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,03^\circ$  auf einer vorgegebenen Temperatur ( $T_M$ ) gehalten werden konnte. Die Innenseite des Kupferfertopfes (a) und des Deckels (d) wurden matt geschwärzt.

An Stelle des mitgelieferten, in  $0,02^\circ$  eingeteilten Thermometers wurde ein *Beckman*-Thermometer (f) (Einteilung  $0,01^\circ$ ) verwendet, das

gegen ein Standard-Platin-Widerstandsthermometer geeicht wurde. Das obere Ende des *Beckman*-Thermometers wurde mittels einer harten Schraubenfeder mit einem kleinen Vibrator (g) verbunden. Vor jeder Ablesung des Thermometers wurde der Vibrator mit einem Druckschalter abgestellt, so dass der Quecksilberfaden kleben blieb und eine bequeme Ablesung der im Zeitpunkt der Abschaltung herrschenden Temperatur erlaubte. Der Nullpunkt des Thermometers wurde auf  $20,17^\circ$  C eingestellt. Die ablesbare Temperaturerhöhung betrug maximal  $5^\circ$  B<sup>3)</sup>. Am *Beckman*-Thermometer wurden noch zwei kleinere gewöhnliche Thermometer (h) angebracht, die eine Schätzung der Temperatur seines Quecksilberfadens erlaubten.

**2.2. Ausführung der Verbrennungen.** Die zu verbrennenden Substanzen wurden auf einer Semimikro-Waage der Firma *Mettler*, Zürich, auf  $\pm 0,04$  mg genau eingewogen und die Massen auf Vakuum reduziert. Feste Substanzen wurden wenn immer möglich zu Pillen gepresst, flüssige, schwer flüchtige Substanzen direkt im Tiegel ein-

<sup>1)</sup> H. C. Dickinson, J. Research nat. Bur. Standards 11, 189 (1934).

<sup>2)</sup> Serien-Nummer 1300. Für eine genaue Beschreibung des Kalorimeters siehe *Parr*-Manual Nr. 120.

<sup>3)</sup> Im folgenden werden am *Beckman*-Thermometer abgelesene Grade als  ${}^{\circ}\text{B}$  =  ${}^{\circ}\text{C} - 20,17^\circ$  angegeben.

gewogenen. Die Einwaage wurde jeweils so bemessen, dass die Temperatur-Exkursion stets innerhalb der Grenzen 2,3° B und 2,7° B zu liegen kam<sup>1)</sup>. Der Zünddraht (ca. 17 mg) wurde mittels der Semimikro-Waage auf  $\pm 0,04$  mg und das Wasser des Kalorimeters (2000 g) auf rund 50 mg genau auf einer Balkenwaage eingewogen. Die durch die Wägefehler verursachten Fehler in der Verbrennungswärme  $Q_B$  sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt.

|                           | Wägefehler | Fehler in $Q_B$ |
|---------------------------|------------|-----------------|
| Einwaage . . . . .        | 0,04 mg    | 0,1 cal         |
| Zünddraht . . . . .       | 0,04 mg    | 0,01 cal        |
| Kalorimeterwasser . . . . | 50 mg      | 0,1 cal         |

Für die Bombenfüllung wurden die folgenden standardisierten Bombenbedingungen soweit als möglich eingehalten<sup>2)</sup>:

Wasserzusatz: ca. 3 g/l Bombenvolumen, d.h. 1 g/360 cm<sup>3</sup>.

Bombenvolumen: 360 cm<sup>3</sup>.

Sauerstoffdruck bei der Füllung: 30  $\pm$  0,2 atm.<sup>3)</sup>

Die Temperatur des Kalorimeterwassers wurde vor Beginn der Vorperiode mit etwas Eis auf ungefähr 1° B (= 21° C) eingestellt und die Temperatur des Mantels so einreguliert, dass sie die Kalorimetertemperatur beim Zeitpunkt der Zündung um das 0,6fache der zu erwartenden Temperaturexkursion überragte.

Die den Verbrennungsversuch charakterisierende Temperatur/Zeitkurve wurde wie üblich in eine Vorperiode, eine Hauptperiode und eine Nachperiode eingeteilt. Dabei wurde die Ablesungsdichte wie folgt gewählt: Vorperiode (10 Min.): 1 Ablesung/Min. Hauptperiode (ca. 8 Min.): 1 Ablesung/15 Sek. Nachperiode (10 Min.): 1 Ablesung/Min.

Zur Analyse der Verbrennungsprodukte wurde der Bombeninhalt mit destilliertem Wasser ausgespült und mit einer Sodalösung der Konzentration 3,658 g/l elektrometrisch titriert. Dieser Titer ist so gewählt, dass der Verbrauch von 1 cm<sup>3</sup> Lösung, unter der Voraussetzung, dass sich ausschliesslich Salpetersäure gebildet hat, 1 cal entspricht. Die salpetrige Säure wurde nicht gesondert bestimmt und somit als Salpetersäure gezählt, wodurch ein 0,5 cal nicht übersteigender Fehler in  $Q_B$  eingeht. Die durch Rückstände im Tiegel verursachten Korrekturen betrugen jeweils weniger als 0,5 cal in  $Q_B$ . Auf Kohlenmonoxyd wurde nicht geprüft.

### 2.3. Auswertung der Messungen.

2.31. Temperatur-Korrekturen. Als unkorrigierte Anfangstemperatur  $T_A'$  wurde die nach 10 Min. Vorperiode abgelesene Temperatur genommen; als Endtemperatur  $T_E'$  die maximale Temperatur. Da mehrere Ablesungen dieses Maximum zeigten, wurde das zeitliche Ende der Hauptperiode gemäss folgendem Beispiel bestimmt (siehe obere Tabelle, Seite 1907).

Fiel die Anzahl der Maximalablesungen geradzahlig aus, so wurde als  $t_E$  systematisch der vor der Mitte stehende Zeitpunkt gewählt.

<sup>1)</sup> Die Verbrennungswärme kann für eine Substanz der Zusammensetzung x% C, y% H, z% O und w% N unter der Annahme, dass ihre Bildungsenthalpie vernachlässigbar klein ist, mittels der Formel  $Q_B = 78,4 x + 339,0 y$  geschätzt werden. Um die Einwaage zu ermitteln, wurde die Verbrennungswärme auf diese Weise geschätzt. Für Manteltemperaturinstellung wurde die Exkursion des ersten Versuches geschätzt, der Temperaturanstieg der darauffolgenden Verbrennungen wurde auf Grund des ersten errechnet.

<sup>2)</sup> E. W. Washburn, J. Research nat. Bur. Standards **10**, 525 (1933).

<sup>3)</sup> Es wurde Medizinalsauerstoff der *Sauerstoff- und Wasserstoff-Werke AG.*, Luzern, verwendet. Die vor der Füllung in der Bombe befindliche Luft wurde nicht ausgespült.

|            |       |              |              |              |              |              |       |       |
|------------|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|-------|
| Min. . . . | 17    |              | 30           | 45           | 18           |              | 30    | 45    |
| Sek. . . . | 00    | 15           |              |              | 00           | 15           |       |       |
| Ablesung . | 4,290 | <b>4,291</b> | <b>4,291</b> | <b>4,291</b> | <b>4,291</b> | <b>4,291</b> | 4,290 | 4,289 |

$$T'_E = 4,291^{\circ}\text{B}; t_E = 17,75 \text{ Min.}$$

Die korrigierten Anfangs- und Endtemperaturen wurden nach der Methode von *Dickinson*<sup>1)</sup> ermittelt („Strahlungskorrektur“). Durch lineare Interpolation wurde jener Zeitpunkt ermittelt, bei dem die Exkursion das 0,6fache des Endwertes erreichte (Kalorimetertemperatur = Manteltemperatur  $T_M$ ). Bei den von uns gewählten Bedingungen wurde  $T = T_M$  immer zwischen der 11. und 11,35. Min. erreicht. Mit Hilfe der Steigung in der Vorperiode  $[T(10) - T(0)]/10$  wurde die Anfangstemperatur ( $T(10) = T'_A$ ) auf diesen Zeitpunkt extrapoliert. Die Strahlungskorrektur der Endtemperatur wurde analog mit Hilfe der Maximaltemperatur und der Temperatur 10 Min. nach Überschreitung des Maximums ausgeführt (Steigung:  $[T(t_E) - T(t_E + 10)]/10$ ). Schliesslich wurde die Eichkorrektur angebracht und die Exkursion auf eine gewählte Standard-Zimmertemperatur von  $22^{\circ}\text{C}$  korrigiert (Fadenkorrektur).

#### Grössenordnung der Temperatur-Korrekturen in Milligrad.

|       | „Strahlungskorrektur“ | Eichkorrektur | Fadenkorrektur |
|-------|-----------------------|---------------|----------------|
| $T_A$ | 5                     | -3 ... +3     |                |
| $T_E$ | 18                    | -3 ... +3     | 1              |

2.32. Korrekturen erster Art. Die oben erhaltene korrigierte Temperatur-Exkursion mit dem Wasserwert multipliziert ergab  $\Sigma Q$ , die Summe aller im Kalorimeter freigewordenen Wärmemengen. Für die chemischen Nebenreaktionen wurden die folgenden Korrekturen angebracht (Korrekturen erster Art):

Drahtkorrektur =  $1,6 \times mg$  verbrauchter Zünddraht (15–25 cal); Salpetersäurekorrektur =  $\text{cm}^3$  verbrauchte Sodalösung (5–25 cal)<sup>2)</sup>.

Beide Korrekturen nahmen mit wachsender Verbrennungswärme der Substanz zu. Nach Abzug dieser Korrekturen, Division durch die Einwaage (korrigiert auf Vakuum) und Multiplikation mit der Molmasse, wurde  $\Delta U_B$  erhalten.  $\Delta U_B$  ist die Änderung der inneren Energie für die Verbrennungsreaktion pro Mol Substanz (entsprechend  $Q_B$  pro g Substanz), unter standardisierten Bombenbedingungen, bei  $25^{\circ}\text{C}$ <sup>3)</sup>. Die Grössenordnung der Korrekturen erster Art beträgt in cal:

<sup>1)</sup> *H. C. Dickinson*, I. c.

<sup>2)</sup> Bei schwefel- und chlorhaltigen Verbindungen wurden außerdem die Korrekturen für die Bildung von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und schwefriger Säure angebracht und auf die Standardprodukte Chlor (gasförmig) und Schwefel (rhombisch) umgerechnet. In den Verbrennungsprodukten konnte weder Chlorsäure noch Perchlorsäure nachgewiesen werden, so dass der kleine, nicht als Chlorwasserstoff vorliegende Rest als freies Chlor in Rechnung gesetzt wurde. Die zur Umrechnung auf die Standardprodukte notwendigen Enthalpiewerte wurden den Tab. des National Bureau of Standards entnommen. Schliesslich sei bemerkt, dass bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen (z.B. von Nitroverbindungen) fast der gesamte Stickstoff in Form von  $N_2$  vorliegt und somit der Salpetersäurewert nicht wesentlich erhöht wird (ca. auf 22 cal).

<sup>3)</sup> Die Eichung des Wasserwertes erfolgte mittels Benzoesäure, deren Verbrennungswärme bei  $25^{\circ}\text{C}$  bestimmt wurde (*R. S. Jessup*, J. Research nat. Bur. Standards **29**, 247 (1942), und **36**, 421 (1946):  $Q_B = 6317,8 \text{ cal g}^{-1}$ ). Da die Eichung und Verbrennungen bei einer mittleren Temperatur von  $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$  ausgeführt wurden, wurde eine Parallelität in den Temperaturkoeffizienten der Verbrennungswärme aller Substanzen zwischen 21 und  $25^{\circ}\text{C}$  angenommen. Unter dieser Voraussetzung entsprechen die erhaltenen Verbrennungswärmendenjenen bei einer mittleren Temperatur von  $25^{\circ}\text{C}$ .

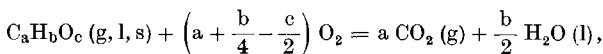
| $\Sigma Q$ | Salpetersäure | Draht   | $H_2SO_4$ | $H_2SO_3$ | HCl | $Cl_2$ |
|------------|---------------|---------|-----------|-----------|-----|--------|
| 6000       | 5...25        | 15...25 | 1000      | 50        | 400 | 3      |

Die Korrekturen für Rührwärme und Zündenergie wurden als konstant betrachtet. Wenn die Temperaturexkursion konstant gehalten wird, ist der durch diese Annahme verursachte Fehler in  $Q_B$  unter 0,5 cal.

2.33. Korrekturen zweiter Art. Berechnung von  $\Delta U_{c_{298.16}^0}$ ,  $\Delta H_{c_{298.16}^0}$ : Die Korrektur der Grösse  $\Delta U_B$  um die Wärmetönung der Nebenreaktionen erfolgte nach der von Washburn<sup>1)</sup> angegebenen vereinfachten Gleichung (für standardisierte Bombenbedingungen):

$$\% \text{ Korr} = -0,30 \cdot p_A [-1 + 1,1 (b - 2c)/4a - 2/p_A]/\Delta U_{B/a},$$

in welcher  $p_A$  den Sauerstoff-Anfangsdruck und die Grössen a, b und c die in der stöchiometrischen Gleichung der Verbrennungsreaktion



Reaktion isotherm bei  $T = 298,16^0$  K,  $p = 1$  At,  $V = \text{konst.}$ , definierten Zahlen bedeuten. Aus der inneren Energie der Verbrennungsreaktion unter Standard-Bedingungen wurde die Standard-Verbrennungs-Enthalpie  $\Delta H_{c, 298,16}^0$  mittels der bekannten Gleichung

$$\Delta H = \Delta U + RT \sum v_i$$

(für Substanzen in kondensierter Phase) berechnet, wobei die Summation ausschliesslich über die gasförmigen Reaktionsteilnehmer auszuführen ist. Für Verbindungen der Bruttotformel  $C_aH_bO_c(l,s)$  vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$\Delta H = \Delta U + 0,5925 \left(-\frac{b}{4} + \frac{c}{2}\right) \text{ in kcal/mol.}$$

#### Schema der Berechnung und Grössenordnungen.

| $Q_B$  | Molmasse | $\Delta U_B$ | „Washburn“ | $\Delta U_{c_{298.16}^0}$ | $RT \sum v_i$ | $\Delta H_{c_{298.16}^0}$ |
|--------|----------|--------------|------------|---------------------------|---------------|---------------------------|
| cal/g  |          | keal mol     |            |                           |               |                           |
| - 6000 | 200      | - 1200       | + 0,5      | - 1199,5                  | - 2           | - 1201,5                  |

### 3. Bestimmung der Abhängigkeit der Messgrösse $Q_B$ von der Manteltemperatur.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit der von Dickinson<sup>2)</sup> angegebenen Methode der Ermittlung der „Strahlungskorrektur“ wurde eine Messreihe<sup>3)</sup> für die Bestimmung des Wasserwertes bei verschiedenen Manteltemperaturen vorgenommen. Als Versuchsstoffe wurden zwei Proben Benzoesäure (bezeichnet als Benzoesäure I<sup>4)</sup> und Benzoesäure II<sup>5)</sup>, Naphtalin<sup>6)</sup> und Bernsteinsäure verwendet.

<sup>1)</sup> E. W. Washburn, J. Research nat. Bur. Standards **10**, 525 (1933). Diese Korrektur trägt der Lösungswärme des gebildeten Kohlendioxyds und den Expansionsarbeiten der nicht idealen Gase von 30 At auf 1 At Rechnung. <sup>2)</sup> H. C. Dickinson, l. c.

<sup>3)</sup> Wegen Einzelheiten betreffend die statistische Versuchsplanung siehe: A. Linder, Planen und Auswerten von Versuchen, Basel 1953.

<sup>4)</sup> Parr Instrument Company Ltd., Moline, Illinois (USA).

<sup>5)</sup> The British Drug Houses Ltd., Poole.

<sup>6)</sup> E. Merck, Darmstadt.

Die Variablen und deren Niveaus wurden wie folgt gewählt:

| Variable           | 1       | 2        | 3       | 4       | 5      |                               |
|--------------------|---------|----------|---------|---------|--------|-------------------------------|
| Tiegel . . . . .   | 2       | 1        | 3       | 1       | 3      | Nr.<br>× Exk + T <sub>A</sub> |
| Manteltemperatur   | 0,50    | 0,25     | 0,75    | 0,00    | 1,00   |                               |
| Substanz . . . . . | Benz. I | Benz. II | Bernst. | Benz. I | Napht. |                               |
| Versuch am Tag .   | 1       | 2        | 3       | 4       | 5      |                               |
| Tages-Nr. . . . .  | 1       | 2        | 3       | 4       | 5      |                               |

Die Versuche wurden nach Massgabe eines dreifach orthogonalen lateinischen Quadrates ausgeführt:

| Versuch \ Tages Nr. | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1                   | 111 | 222 | 333 | 444 | 555 |
| 2                   | 453 | 514 | 125 | 231 | 342 |
| 3                   | 245 | 351 | 412 | 523 | 134 |
| 4                   | 532 | 143 | 254 | 315 | 421 |
| 5                   | 324 | 435 | 541 | 152 | 213 |

Die drei Zahlen inkl. bedeuten die Niveaus der Manteltemperatur resp. die Verbindungen und die Tiegel.

Ergebnisse der Verbrennungen geordnet nach Manteltemperatur und Substanz:

| Niveau der<br>Manteltemp.<br>Substanz | 0,00   | 0,25   | 0,50   | 0,75   | 1,00   | Mittel |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Benzoesäure I . . .                   | 6294,1 | 6295,2 | 6320,1 | 6310,4 | 6337,7 | 6311,5 |
| Benzoesäure II . . .                  | 6296,7 | 6301,9 | 6323,0 | 6327,1 | 6313,6 | 6312,5 |
| Benzoesäure I . . .                   | 6294,6 | 6311,1 | 6300,4 | 6327,8 | 6321,7 | 6311,1 |
| Bernsteinsäure . . .                  | 3004,0 | 3021,5 | 3017,8 | 3013,0 | 3045,7 | 3020,6 |
| Naphtalin . . . . .                   | 9561,2 | 9561,0 | 9585,2 | 9606,0 | 9608,4 | 9584,4 |
| Mittel . . . . .                      | 6290,1 | 6298,1 | 6309,2 | 6316,1 | 6325,4 |        |
| Faktor für Ww <sup>1)</sup> .         | 1,0030 | 1,0018 | 1,0000 | 0,9989 | 0,9974 |        |

Streuungstabelle der signifikanten Terme:

| Str. Quelle                   | SQ    | f  | MS Q | F    | Sign. %         |
|-------------------------------|-------|----|------|------|-----------------|
| Substanz . . .                | 20149 | 4  | —    | —    | —               |
| Mantelt. <sub>lin</sub> . . . | 4005  | 1  | 4005 | 40,5 | kleiner als 0,1 |
| Rest . . . . .                | 1877  | 19 | 99   |      |                 |
| Total . . . . .               | 26031 | 24 |      |      |                 |

<sup>1)</sup> 0,50 als Bezugsniveau gewählt.

#### 4. Diskussion der Resultate.

Auf Grund der unter 3. beschriebenen Versuche zeigt sich, dass die relativen Wasserwerte linear von der Manteltemperatur abhängen, wenn man sie nach dem Verfahren von *Dickinson* bestimmt. (Vgl. Fig. 2, in welcher die Abweichungen relativ zum Wasserwert am Niveau 0,5 der Manteltemperatur angegeben sind.)

Aus diesem Grund ist es notwendig, alle Verbrennungen bei einem bestimmten aber frei wählbaren Niveau der Manteltemperatur auszuführen<sup>1)</sup>. In der Folge wurde für dieses Niveau der Wert 0,6 gewählt.

Abschliessend seien in einer Tab. eine Reihe von Verbrennungen zusammengefasst, aus denen sich erhellt, dass durch die unter 2. beschriebenen Modifikationen und die vorgenommenen Standardisierungen eine Erhöhung der Präzision auf das gewünschte Mass erzielt werden konnte.

Stichprobe von 6 konsekutiven Messungen an Benzoesäure:

$$Q_B = 6314,0 \quad 6317,1 \quad 6316,7 \quad 6319,4 \quad 6315,0 \quad 6310,4 \text{ cal}$$

$Q_B$  = Literaturwert

Streuung der Einzelmessung: 3,09 cal (Standardabweichung).

Fehlergrenze für die Einzelmessung bei der 95% Sicherheitsschwelle: 7,94 cal d. h. 0,13% des Gesamtwertes.

#### 5. Anhang.

##### Zahlenwerte und Konstanten.

|  |  |  |  |                            |
|--|--|--|--|----------------------------|
| Molare Enthalpien<br>( $H_{298,16}^0 - H_0^0$ )  | $O_2$<br>$H_2$<br>$N_2$<br>$Cl_2$<br>$B_2$<br>C<br>S | g<br>g<br>g<br>g<br>g<br>s, Graphit<br>s, rhomb. | 2,070<br>2,024<br>2,072<br>2,194<br>2,345<br>0,251 | kcal/mol                   |
| Bildungsenthalpien                               | $CO_2$<br>$H_2O$                                     | g<br>l   | 94,0518<br>68,3174                                 | kcal/mol<br>kcal/mol       |
| Gaskonstante                                     | R<br>$R \cdot 298,16$                                |  | 1,9872<br>0,5925                                   | cal/Grad · mol<br>kcal/mol |
| Verbrennungswärme von<br>Eichsubstanzen bei 25°C | Benzoesäure s<br>Naphtalin s                         |  | 6317,8<br>9581,6                                   | cal/g<br>cal/g             |

Atommassen: O: 16,000, H: 1,008, N: 14,008, Cl: 35,457, Br: 79,916, C: 12,010, S: 32,066.

<sup>1)</sup> Im Prinzip wäre es wünschenswert, das Niveau so zu legen, dass die Versuchsstreuung minimiert wird, doch genügen die bis jetzt vorliegenden Werte nicht, dieses Niveau eindeutig zu bestimmen.

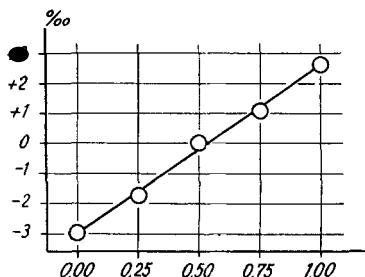
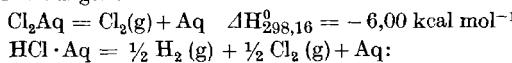


Fig. 2.

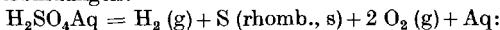
Die folgenden Tab. beziehen sich auf 10 cm<sup>3</sup> vorgelegtes Wasser (dazu werden ca. 0,2 cm<sup>3</sup> gebildet).

#### Chlorhaltige Verbindungen:

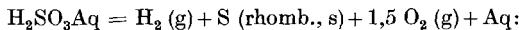


| mMol HCl gefunden | $-\Delta H_{298,16}^0$ kcal mol <sup>-1</sup> |
|-------------------|---|
| 0                 | 40,02   |
| 1                 | 39,88   |
| 2                 | 39,82   |
| 3                 | 39,79   |
| 4                 | 39,75   |
| 5                 | 39,72   |
| 10                | 39,64   |

#### Schwefelhaltige Verbindungen:

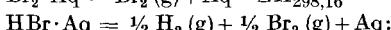


| mMol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gefunden | $-\Delta H_{298,16}^0$ kcal mol <sup>-1</sup> |
|--|---|
| 0  | 216,90  |
| 1  | 212,32  |
| 2  | 211,97  |
| 3  | 211,79  |
| 4  | 211,69  |
| 5  | 211,62  |
| 10   | 211,45  |



| mMol S <sub>tot</sub> - mMol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | $-\Delta H_{298,16}^0$ kcal mol <sup>-1</sup> |
|---|---|
| 0   | 79,27   |
| 1   | 78,86   |
| 2   | 78,60   |

#### Bromhaltige Verbindungen:



| mMol HBr gefunden | $-\Delta H_{298,16}^0$ kcal mol <sup>-1</sup> |
|-------------------|---|
| 0                 | 28,88   |
| 1                 | 28,77   |
| 2                 | 28,74   |
| 3                 | 28,71   |
| 4                 | 28,68   |
| 5                 | 28,66   |
| 10                | 28,55   |

Wir danken der Firma *Hoffmann-La Roche*, Basel (*E. K.*) und der *Rockefeller Foundation* in New York (*E. H.*) für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir dem *Schweizerischen Nationalfonds*, der die Mittel zur Anschaffung des Kalorimeters zur Verfügung gestellt hat (Projekt Nr. 201, *Hs. H. G.*).

#### SUMMARY.

A constant temperature jacket calorimeter is described, with which heats of combustion can be measured with a precision of 0,1% for a single determination at the 95% significance level. Tables of standard values for its operation are given.

Organisch-Chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---

## 228. Thermische Eigenschaften von Azulenen

von E. Kováts, Hs. H. Günthard und Pl. A. Plattner.

(13. X. 55.)

### 1. Einleitung.

Bis heute sind nur sehr wenige der thermischen Eigenschaften von Azulen und Azulenderivaten bekannt geworden. 1940 bestimmten *Briner, Perrottet & Taub*<sup>1)</sup> die Verbrennungswärmen von Guajazulen und dem isomeren Cadalin. Leider fehlt in dieser Arbeit eine Angabe des Aggregatzustandes des Guajazulens. Über eine Bestimmung des Dampfdruckes des festen und flüssigen Azulens berichteten *Heilbronner & Wieland*<sup>2)</sup>.

In der vorliegenden Mitteilung wird die Messung der Verbrennungswärmen von Azulen und Guajazulen sowie eine approximative Berechnung der thermodynamischen Funktionen des Azulens beschrieben. Ferner geben wir eine Gegenüberstellung der zur Zeit bekannten thermochemischen Daten von Naphtalin und Azulen.

### 2. Experimenteller Teil.

2.1. Substanzen. Das für die Messung benötigte Azulen wurde durch Dehydrierung von Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-ol<sup>3)</sup> an einem Molybdänsulfid-Katalysator<sup>4)</sup> hergestellt. Aus

<sup>1)</sup> *E. Perrottet, W. Taub & E. Briner*, Helv. **23**, 1260 (1940). –  $\Delta U_c^0$  von Guajazulen: 2022,9; Cadalin: 1993,4 kcal/mol. Die Fehlergrenze, abgeschätzt auf Grund der Resultate, ist ca.  $\pm$  3 kcal. Der in dieser Arbeit gefundene Wert beträgt für Guajazulen (fest): 2037,3  $\pm$  0,9 kcal/mol. Wahrscheinlich ist den genannten Autoren ein Eichfehler unterlaufen, da die Differenz der Verbrennungswärmen der zwei Isomeren zu stimmen scheint, nicht aber die absolute Größe.

<sup>2)</sup> *E. Heilbronner & K. Wieland*, Helv. **30**, 947 (1947).

<sup>3)</sup> *E. Kováts, A. Fürst & Hs. H. Günthard*, Helv. **37**, 534 (1954).

<sup>4)</sup> Für die Herstellung des Katalysators und eine genauere Beschreibung der Dehydrierung siehe: *E. Kováts, Hs. H. Günthard & Pl. A. Plattner*, Helv. **37**, 2123 (1954).