

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 Azulenen und Azulen-derivaten 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 Azulenen und Guajazulen sowie eine approximative Berechnung der thermodynamischen Funktionen des Azulens beschrieben. Ferner geben wir eine Gegenüberstellung der zur Zeit bekannten thermochemischen Daten von Naphthalin und Azulenen.

### 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).

dem Dehydrierungsprodukt wurde das in 50-proz. Ausbeute gebildete Azulen mit 85-proz. Phosphorsäure extrahiert. Das so gewonnene Rohprodukt wurde in zwei Proben geteilt. Die eine Hälfte wurde zehnmal aus Methanol umkristallisiert (I). Die andere Hälfte wurde in das Trinitrobenzolat übergeführt und das Trinitrobenzolat nach fünfmaliger Umkristallisation aus Äthanol (Smp. des Derivates 168°) an einer Alox-Säule zersetzt (II). Zum Schluss wurden beide Präparate I und II im Hochvakuum bei  $10^{-3}$  Torr und 80° sublimiert. Der Smp. beider Präparate betrug 100,5°.

Das Guajazulen wurde zuerst durch Hochvakuum-Destillation bei 0,1 Torr von Guajol getrennt, dann abwechslungsweise je dreimal aus Methanol und Aceton bei –80° umkristallisiert. Die Kristalle wurden in Petroläther gelöst, durch eine Alox-Kolonnen filtriert und schliesslich nach Abdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum sublimiert. Smp. 30,5°.

Für die empirische Eichung des Kalorimeters wurde Benzoesäure und Naphtalin verwendet, die aus folgenden Quellen stammten:

Benzoesäure I . . . . .	<i>Parr Instr. Comp., USA.</i>
Benzoesäure II . . . . .	<i>The British Drug Houses Ltd., Poole<sup>1)</sup></i>
Naphtalin . . . . .	<i>E. Merck, Darmstadt<sup>2)</sup></i>

2.2. Kalorimeter. Die Verbrennungen wurden in einem „Plain Jacket“-Kalorimeter<sup>3)</sup> der Firma *Parr Instr. Comp., Moline, Ill. (USA)*, ausgeführt. Um eine höhere Genauigkeit zu erzielen (die Genauigkeit des Kalorimeters betrug ca. 3 bis 5<sub>00</sub>°), wurde das Kalorimeter in ein „constant temperature environment“-Kalorimeter umgewandelt<sup>4)</sup>.

### 2.3. Arbeitsbedingungen.

#### 2.31. Bedingungen für die Messung der Verbrennungswärmen und des Wasserwertes.

Anfangstemperatur . . . . .	21°C ± 1°C
Manteltemperatur . . . . .	Anfangstemperatur + 0,6 mal Temperaturexkursion
Temperaturexkursion <sup>5)</sup> . . . . .	2,5° ± 0,2°
Dauer der Vorperiode . . . . .	10 Min.
Dauer der Hauptperiode . . . . .	Ende Vorperiode ... Temperaturmaximum
Dauer der Nachperiode . . . . .	10 Min.

#### Standardbedingungen für die Bombenfüllung:

Bombenvolumen . . . . .	360 cm <sup>3</sup>
Wasserzusatz . . . . .	1 g/Bombenvolumen
Sauerstoff-Anfangsdruck . . . . .	30,0 ± 0,2 At <sup>6)</sup>

2.32. Korrekturen und Auswertung der Messungen. Die angewandten Korrekturen für die Bestimmung des Wertes der Temperaturexkursion und die Korrekturen für die Ermittlung der inneren Energie  $\Delta U_{298,16}^0$  der Verbrennungsreaktion folgten den heute üblichen Verfahren<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Gereinigt gemäss der Vorschrift von *W. Schwab & E. Wichers, J. Research nat. Bur. Standards* **32**, 253 (1944).

<sup>2)</sup> Der von *Merck* angegebene Wert für  $Q_B = 9603 \text{ cal g}^{-1}$  scheint stark von dem heute bekannten abzuweichen (siehe *Helv.* **38**, 1904 (1955)).

<sup>3)</sup> Series 1300. Für eine genaue Beschreibung des Kalorimeters siehe *Parr-Manual* Nr. 120.

<sup>4)</sup> Für eine eingehendere Beschreibung der Modifizierungen und der Messtechnik siehe *Helv.* **38**, 1904 (1955).

<sup>5)</sup> Diese Grösse der Exkursion wurde durch passende Wahl der Einwaage erreicht.

<sup>6)</sup> Medizinal-Sauerstoff der *Sauerstoffwerke Luzern AG., Luzern*. Die Ladung mit Sauerstoff geschah ohne Ausspülen der in der Bombe enthaltenen Luft.

<sup>7)</sup> *H. C. Dickinson, J. Research nat. Bur. Standards* **11**, 189 (1934); *F. W. Washburn, ibid.* **10**, 525 (1933). Eine mehr ins Einzelne gehende Beschreibung hiezu siehe die vorangehende Mitt., *Helv.* **38**, 1904 (1955).

2.33. Die Bestimmung des Wasserwertes erfolgte mittels Benzoesäure. Für deren Verbrennungswärme wurde der bei 25°C bestimmte Wert angenommen:  $Q_B = 6317,8$  cal/g<sup>1</sup>).

Sowohl die Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters als auch die Messung von Verbrennungswärmen wurden bei einer mittleren Temperatur von 23°C ausgeführt. Für das Folgende wurde angenommen, dass die so bestimmten Wärmetönungen innerhalb der Fehlergrenzen den bei der Standardtemperatur 25°C zu messenden gleich sind.

### 3. Berechnung thermischer Eigenschaften aus beobachteten Daten.

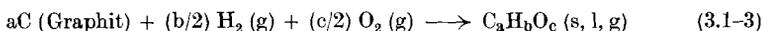
3.1. Berechnung von  $\Delta Hc_{298,16}^0$  und  $\Delta Hc_{298,16}^0$ .  $\Delta Hc_{298,16}^0$  wurde in der üblichen Näherung mittels der Gleichung

$$\Delta H = \Delta U + RT \sum \nu_1 \quad (3.1-1)$$

aus  $\Delta U_{c_{298,16}^0}$  bestimmt; dabei bezieht sich die Summierung nur auf die gasförmigen Reaktionsteilnehmer in der Definitionsgleichung für die Verbrennungsreaktion:



Analog wurde die Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta Hf_{298,16}^0$  definiert für die Reaktionsgleichung:



vermittels der Hess'schen Gleichung

$$-\sum \nu_1 \Delta Hc_{298,16}^0 + \Delta Hf_{298,16}^0 = 0 \quad (3.1-4)$$

berechnet.

Grössenordnung der Reaktionseffekte:

$Q_B$	Molmasse	$\Delta U_B$	Washburn-Korr.	$\Delta U_{c_{298,16}}$	$RT \sum \nu_1$	$\Delta Hc_{298,16}^0$
cal/g	g/mol	kcal/mol				
-6000	200	-1200	+0,5	-1199,5	-2	-1201,5

3.2. Statistische Berechnung thermodynamischer Funktionen von Azulen: 3.21. Daten für die Azulenmolekel. Da zur Zeit experimentelle Kenntnisse der spezifischen Wärme des Azulens fehlen, wurde eine statistische Berechnung der thermodynamischen Funktionen vorgenommen. Für die Molekel wurde ein  $C_{2v}$ -Modell<sup>2</sup>) mit folgenden Dimensionen angenommen:

$$\begin{aligned} d(C-C) &: 1,41 \text{ \AA} & d(C_9-C_{10}) &: 1,54 \text{ \AA} \\ d(C-H) &: 1,08 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die CCC-Winkel wurden quadratisch minimalisiert. Für ein solches Modell beträgt die Grösse  $I_A I_B I_C = 1,88 \cdot 10^{-112} g^3 cm^6$  und die Symmetriezahl 2. Als Werte für die Eigenfrequenzen wurden gewählt:

3070 (8mal), 1690, 1634, 1621, 1577, 1535, 1482, 1442, 1389, 1367, 1295, 1290, 1265, 1201, 1150, 1114, 1055, 1045, 1036, 1007, 978, 963, 945, 940, 899, 855, 820, 787, 766, 724, 708, 694, 671, 653, 610, (510, 475, 350, 280, 200, 175) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>) R. S. Jessup, J. Research nat. Bur. Standards **29**, 247 (1942); **36**, 421 (1946).

<sup>2</sup>) Hs. H. Günthard, Dissertation ETH., Zürich 1949.

Hierbei sind die in Klammer stehenden Frequenzen aus dem Vergleich mit Naphthalin geschätzt, die übrigen direkt dem Infrarot-Spektrum entnommen<sup>1)</sup>.

Mittels dieser Molekeleigenschaften wurden die thermodynamischen Funktionen des idealen Gases in der üblichen Näherung des starren Rotators und harmonischen Oscillators berechnet. Zur angenäherten Berechnung der Enthalpiefunktion für Guajazulen wurden die von *Benevitz & Rossner* und von *Dobratz* angegebenen Näherungsverfahren verwendet<sup>2)</sup>.

3.22. Zur Bestimmung der Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^0_{298,16}$  (g) des ideal-gasförmigen Azulens aus  $\Delta H_f^0_{298,16}$  (s) wurde der von *Heilbronner & Wieland*<sup>3)</sup> angegebene Wert für die Sublimationsenthalpie verwendet (siehe Tab. 4). Der so erhaltene Wert von  $\Delta H_f^0_{298,16}$  (g) ist innerhalb der Fehlergrenze unabhängig von der Dampfdruckkurve des festen Azulens.

3.23. Die für die theoretische Chemie des Azulens interessante Grösse  $\Delta H_f^0$  von Azulen (g, id.) wurde mittels der Gleichung

$$\Delta H_f^0 + \sum \nu_i (H_i^0(298,16) - H_i^0(0)) = \Delta H_f^0_{298,16} \quad (3.23-5)$$

angewandt auf die Gl. (3.1–3) bestimmt.  $\Delta H_f^0$  kann zur Abschätzung der Resonanzenergie verwendet werden (siehe Tab. 5).

### 3.3. Zahlenwerte und Konstanten.

Molare Enthalpien . . .	O <sub>2</sub>	g	2,070	kcal/mol <sup>4)</sup>
( $H_{298,16}^0 - H_0^0$ ) . . . . .	H <sub>2</sub>	g	2,024	
	C	s, Graphit	0,251	
Bildungsenthalpien . . .	CO <sub>2</sub>	g	94,0518	kcal/mol
	H <sub>2</sub> O	l	68,3174	kcal/mol
Gaskonstante . . . . .	R		1,9872	cal/Grad·mol
	R. 298,16		0,5925	kcal/mol
Verbrennungswärme von	Benzoessäure	s	6317,8	cal/g
Eichsubstanzen bei 25° .	Naphtalin	s	9581,6	cal/g

Atommassen: O: 16,000, H: 1,008, C: 12,010.

## 4. Resultate.

4.1. Verbrennungswärmen von Azulen und Guajazulen. Wasserwert für Nr. 124–134: 2428,6; Nr. 200: 2430,2.

Die Korrektur der Einwaage wurde mit den folgenden Dichten berechnet: Azulen  $d^{20} = 1,132$  g/cm<sup>3</sup>; Guajazulen  $d^{20} = 1,05$  g/cm<sup>3</sup>.

Der Fehler der Einzelmessung beträgt an der 95%-Sicherheitsschwelle: 12,7 cal, d.h. ca. 1/100.

Die Fehler der Mittelwerte sind in Tab. 1 aufgeführt.

<sup>1)</sup> *Hs. H. Günthard*, Dissertation ETH., Zürich 1949.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. *O. A. Hougen & K. M. Watson*, Chemical Process Principles, New York 1947, Seite 798.

<sup>3)</sup> *Helv.* **30**, 947 (1947).

<sup>4)</sup> Die meisten dieser Zahlenwerte entstammen dem Tabellenwerk: Tables of selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Nat. Bur. Standards, 1953.

Tabelle 1.

Nr.	Exk. <sub>korr</sub>	$\Sigma Q$	Draht	HNO <sub>3</sub>	Q <sub>B</sub> '	Q <sub>B</sub>	Q <sub>B</sub> (Mittel)
	°C	cal	cal	cal	cal	cal/g	cal/g
Azulen I							
124	2,656	6450,2	10,0	11,4	6427,9	9870,8	9867,5 ± 6,9 <sup>1)</sup>
115	2,689	6530,5	16,7	11,4	6502,4	9865,4	
106	2,670	6484,3	14,3	11,2	6458,8	9873,3	
134	2,856	6936,0	19,4	11,7	6904,9	9860,3	
Azulen II							
247	2,660	6464,2	10,3	11,9	6442,1	9849,5	9857,9 ± 6,7
248	2,698	6556,6	21,6	12,1	6523,0	9855,2	
249	2,684	6522,6	15,1	12,2	6495,3	9854,5	
250	2,688	6532,3	17,9	11,2	6503,2	9857,6	
251	2,741	6661,1	17,3	12,6	6631,2	9863,7	
252	2,819	6850,6	16,7	12,6	6821,3	9866,8	
Gujazulen							
253	2,611	6345,2	22,5	11,9	6310,8	10279,1	10279,2 ± 4,6
254	2,579	6267,4	17,5	9,9	6240,0	10279,3	
255	2,649	6437,6	24,2	10,8	6402,6	10279,8	
256	2,613	6350,1	20,5	11,0	6318,6	10285,7	
257	2,614	6352,5	17,8	11,0	6323,7	10277,4	
258	2,623	6374,0	18,3	11,8	6344,3	10275,2	

4.2.  $\Delta U_{C_{298,16}}^0$  und  $\Delta H_{C_{298,16}}^0$ .

Tabelle 2.

Q <sub>B</sub>	$\Delta U_B$	Washburn	$\Delta U_{C_{298,16}}^0$	p $\Delta V$	$\Delta H_{C_{298,16}}^0$	Fehler (95%)
cal mol <sup>-1</sup>	kcal mol <sup>-1</sup>					
Azulen - 9862,3 ± 6,0	-1264,1	0,77	-1263,3	-1,18	-1264,5	0,8
Guajazulen - 10279,2 ± 4,6	-2038,3	0,99	-2037,3	-2,67	-2040,0	0,9

4.3. Thermodynamische Funktionen für Azulen (A) und Naphtalin (N)<sup>2)</sup> (ideale Gase, 1 At.).

Tabelle 3.

T	c <sub>p</sub> <sup>0</sup>		$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$		$-\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$		s <sup>0</sup>	
°K	cal/grad · mol							
	A	N	A	N	A	N	A	N
200	19,59		12,04		58,86		70,92	
298,16	30,69	32,08	16,31	17,07	64,43	63,36	80,75	80,43
300	30,93	32,28	16,41	17,16	64,53	63,46	80,95	80,63
400	42,15	43,20	21,46	22,34	69,93	69,11	91,40	91,44
500	51,69	52,44	26,60	27,74	75,29	74,65	101,89	102,11
600	59,32	59,94	31,42	32,28	80,55	80,08	111,97	112,36
700	65,56	66,01	35,91	36,68	85,78	85,40	121,69	122,07
800	70,59	71,00	39,91	40,67	90,81	90,56	130,72	131,22
900	74,75	75,13	43,58	44,27	95,75	95,56	139,33	139,83
1000	78,24	78,58	46,23	47,54	100,50	100,40	146,73	147,93

<sup>1)</sup> Für diese Messungen siehe Diplomarbeit K. Frei, WS. 1954/5.<sup>2)</sup> Die Daten für Naphtalin sind einer Arbeit von A. L. McClellan & G. C. Pimentel, J. chem. Physics **23**, 245 (1955), entnommen.

## 4.4. Physikalische Daten von Azulen und Naphtalin.

Tabelle 4.

	Zustand	Azulen	Naphtalin	
$\Delta U_{298,16}^0$	s	-1263,3	-1227,3 <sup>1)</sup>	kcal/mol
$\Delta H_{298,16}^0$	s	-1264,5	-1228,5 <sup>1)</sup>	
$\Delta H_{298,16}^0$	s	53,5	18,8 <sup>1)</sup>	
$\Delta H_{298,16}^0$	g (id.)	-1680,7	-1239,5 <sup>1)</sup>	
$\Delta H_{298,16}^0$	g (id.)	69,7	36,1 <sup>1)</sup>	
$\Delta H_{\text{Subl.}}$	s $\rightarrow$ g	16,15 <sup>2)</sup>	17,34 <sup>1)</sup>	kcal/mol
$\Delta H_{\text{Verd.}}$	l $\rightarrow$ g	13,26 <sup>2)</sup>	13,06 <sup>1)</sup>	
$\Delta H_{\text{Schmelz}}$	s $\rightarrow$ l	2,89 <sup>2)</sup>	4,28 <sup>1)</sup>	
$H_{298,16}^0 - H_0^0$	g (id.)	- 4,86	- 5,09 <sup>3)</sup>	kcal/mol
$H_0^0$	g (id.)	- 90,9	- 89,7 <sup>3)</sup>	
$\Delta H_{f_0}^0$	g (id.)	75,4	31,2 <sup>1)</sup>	
Smp.	s $\rightarrow$ l	100,5	80,2 <sup>4)</sup>	°C
Kp. (760 Torr)	l $\rightarrow$ g	250	217,9 <sup>4)</sup>	
$d^{20}$	s	1,132 <sup>5)</sup>	1,145 <sup>4)</sup>	g/cm <sup>3</sup>

4.5. Resonanzenergien berechnet nach Pitzer<sup>6)</sup>.

Tabelle 5.

Substanz	RE in kcal/mol	Bemerkung
Naphtalin . . . . .	71,2	7)
Azulen . . . . .	46,8	8)
Guajazulen . . . . .	44	9)
Benzol . . . . .	42,4	7) <sup>10)</sup>
Mesitylen . . . . .	49,0	<sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> Auch an dieser Stelle möchten die Autoren Herrn Professor *F. D. Rossini* danken, dass er uns seine noch nicht publizierten Daten über Naphtalin mitgeteilt hat. Unser Wert betrug  $\Delta U_{298,16}^0$  (s) = 1227,9  $\pm$  0,9 kcal/mol, in Abweichung von den meisten bis jetzt publizierten Werten (z. B. *P. Schläpfer & W. Fiorini*, Helv. **6**, 723 (1923): 1231,3 kcal/mol; *D. A. Hougen & K. M. Watson*, Chemical Process Principles: 1230,4 kcal/mol).

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

<sup>3)</sup> *A. L. McClellan & C. G. Pimentel*, J. chem. Physics **23**, 245 (1955).

<sup>4)</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 35th ed.

<sup>5)</sup> Röntgenographische Dichte von Azulen: 1,18  $\pm$  0,02 g/cm<sup>3</sup>, Diss. *Günthard*, l. c.

<sup>6)</sup> *K. S. Pitzer*, Quantum Chemistry, New York 1953, Seite 168 ff.

<sup>7)</sup> Mit diesen Daten ist die Resonanzenergie bei Naphtalin und Benzol pro C-Atom 7,12 bzw. 7,07, also gleich.

<sup>8)</sup> *E. Heilbronner & K. Wieland*, Helv. **30**, 947 (1947). Resonanzenergie von Azulen berechnet auf Grund von Verbrennungsergebnissen an (wahrscheinlich) flüssigem Guajazulen und an festem Cadalin soll 29,5 kcal/mol kleiner sein als die von Naphtalin.

<sup>9)</sup> Um die Verdampfungs- und Schmelzenthalpie des Guajazulens abzuschätzen, wurde angenommen, dass die Verdampfungs- bzw. Schmelzentropie des Azulens und Guajazulens gleich sei. Der Sdp. des Guajazulens beträgt 320°C.

<sup>10)</sup> Die zur Berechnung nötigen Daten von Benzol und Mesitylen wurden den Tab. des Nat. Bureau of Standards entnommen.

## 5. Diskussion.

Zu den unter 3 angegebenen thermodynamischen Daten von Azulen möchten wir folgende Bemerkungen anfügen.

5.1. Die Standardentropie des ideal-gasförmigen Azulens setzt sich wie folgt zusammen:

translatorischer Teil:	40,48 cal/grad·mol
rotatorischer Teil:	27,61 cal/grad·mol
vibratorischer Teil:	12,67 cal/grad·mol
Entropie bei 298,16°K und 1 At.:	80,76 cal/grad·mol

5.2. Aus den Schmelzwärmen von Azulen und Naphtalin ergibt sich für die Schmelzentropien:

Azulen (373,7°K) $\Delta s_{\text{Schmelz}}$	= 7,73 cal/grad·mol
Naphtalin (352,4°K) $\Delta s_{\text{Schmelz}}$	= 12,13 cal/grad·mol

Der Unterschied dieser beiden Phasenumwandlungsentropien ist auffallend gross und dürfte mit den Ergebnissen der *Röntgen*-Strukturanalyse des festen Azulens in qualitativer Übereinstimmung stehen<sup>1)</sup>. Danach scheinen die Molekeln des Azulengitters statistisch orientiert zu sein, und zwar gibt es wahrscheinlich mindestens zwei Orientierungsmöglichkeiten für jede Molekel. Wenn das Azulen geordnet kristallisiert wäre, sollte die Schmelzentropie um mindestens  $R \cdot \ln 2$  grösser sein; d. h. mindestens ca. 9,2 cal/grad·mol. Dies ist immer noch weniger als beim Naphtalin. Aus der Annahme, dass die Entropien der Schmelzen der beiden Isomeren annähernd gleich sind, folgt für die Entropie des festen Azulens ein wesentlich höherer Wert als bei Naphtalin.

5.3. Fig. 1 gibt eine Übersicht über die molare Entropie der festen und flüssigen Phasen von Azulen und Naphtalin zwischen 25 und 250° C. Die Entropie beider Phasen wurde vermittels der Annäherung

$$S^0(s, P_0, T) \approx S^0(g, P_0, T) - R \cdot \ln(P/P_0) - \Delta H/T$$

aus der Gasentropie berechnet. In diese Rechnung geht neben der Phasenumwandlungs-Enthalpie  $\Delta H$  auch der Dampfdruck<sup>2)</sup>  $p(T)$  der

<sup>1)</sup> Diss. *Hs. H. Günthard*, l. c. — Azulen kristallisiert wahrscheinlich in der Kristallklasse  $C_{2h}$  mit der Raumgruppe  $C_{2h}^5$ ; das Gitter enthält zwei Molekeln pro Elementarzelle in einer speziellen Lage mit der Symmetrieförderung  $C_1$ . Eine einfache Erklärung für diesen Befund wäre, dass im Gitter bei gewöhnlicher Temperatur Fünfring und Siebenring praktisch äquivalent sind und damit im statistischen Mittel ein Symmetriezentrum in der Molekel vorgetauscht wird. Für eine Translationsreihe wäre



Demzufolge sollte Azulen bei tieferen Temperaturen einen Umwandlungspunkt haben, wo alle Molekeln sich nach Vorschrift der Raumgruppe einstellen. Die Umwandlungsentropie sollte, wenn dieses Modell zutrifft,  $R \cdot \ln 2$  betragen.

<sup>2)</sup> Dampfdruck des Azulens: *Heilbronner & Wieland*, l. c. Dampfdruck des Naphtalins: *Handbook of Physics & Chemistry*, S. 2211 und S. 2231, Literaturzusammenstellung hierzu. Kalorimetrischer Wert für die Entropie des festen Naphtalins bei 298,16°K, 1 At.: 39,9 cal/grad·mol; siehe bei *H. M. Huffmann, G. S. Parks & A. C. Daniels*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 1547 (1930), und *G. M. Barrow & A. L. McClellan*, *ibid.* **73**, 573 (1951). Dieser Wert steht, wie man leicht nachrechnet, in Übereinstimmung mit der Gasentropie.

festen und flüssigen Phase *explicite* ein. Der Fehler der Entropiewerte muss daher auf ca. 1 cal/grad·mol geschätzt werden.

Fig. 1 bestätigt den unter 5.2 angegebenen Hinweis, dass die Entropie des festen Azulens wesentlich höher als die des festen Naphtalins ist, obgleich die Gitter beider Stoffe kristallographisch sehr ähnlich sind. Diese höhere Entropie des kristallisierten Azulens ist kaum allein auf die niedrigere Symmetriezahl zurückzuführen und weist wie die *Röntgen*-Strukturanalyse auf ein statistisch ungeordnetes Gitter hin.

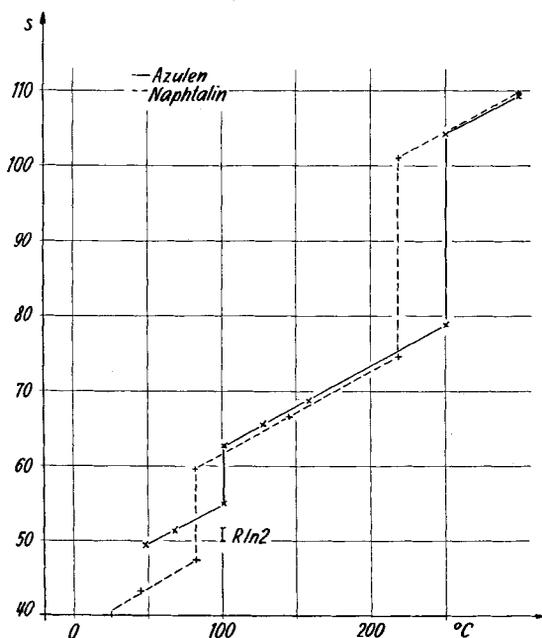


Fig. 1.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Projekt Nr. 201, *Hs. H. G.*) und der Firma *Hoffmann-La Roche & Cie.*, Basel (*E. K.*), für die Unterstützung dieser Arbeit.

## 6. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Mitteilung wurden die Ergebnisse der Bestimmung der Verbrennungswärmen und der Standardbildungsenthalpien von Azulene und Guajazulene beschrieben.

Für gasförmiges Azulene wurden approximative, statistisch berechnete molare thermodynamische Funktionen angegeben. Anhand dieser Zahlen werden die zur Zeit bekannten thermodynamischen Eigenschaften von Azulene und Naphtalin verglichen und der Unterschied der Entropien der Festkörper diskutiert.

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