

Kinetische Messungen: $6,23 \cdot 10^{-3}$ Mol der reaktionsfähigen Verbindung wurden in 400 ml¹⁰⁾ abs. Alkohol gelöst und bei der Messtemperatur mit 100 ml¹⁰⁾ ebenfalls auf Messtemperatur eingestellte 1,25 N Natronlauge in einem thermostatierten Rührgefäss versetzt. Für die Bestimmung des abgespaltenen Chlors wurden jeweils 20 ml¹⁰⁾ der Lösung mit 100 ml Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure sauer gestellt. Die Titrationskurven wurden mittels eines Potentiographen (METROHM) aufgenommen. Für die Auswertung wurden meist 6-8 Punkte im Bereich von 10 bis 50-proz. Umsatz verwendet.

ZUSAMMENFASSUNG

2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin wurde mit Ammoniak, aliphatischen und aromatischen Aminen umgesetzt und es konnte gezeigt werden, dass dabei fast ausschliesslich das Chlor in 4-Stellung des Pyrimidinrings substituiert wird.

Die Kinetik der Reaktion zwischen 2,5,6-Trichlorpyrimidyl-(4)-amino-Verbindungen und Natriumäthylat wurde studiert. Es wurde gefunden, dass die von primären aromatischen Aminen ableitbaren Verbindungen schwache, unter den Reaktionsbedingungen dissoziierende Säuren sind. Dieser Befund erklärt die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit befriedigend.

Forschungslaboratorien der J. R. GEIGY AG., Basel
Farbstoffabteilung

¹⁰⁾ Die angegebenen Volumina beziehen sich auf 20°.

196. Dampfdruck von Azulen

von A. Bauder und Hs. H. Günthard

(17. V. 62)

1. Einleitung. – Der Dampfdruck von Azulen wurde erstmals von HEILBRONNER & WIELAND¹⁾ mit einem Quecksilbermanometer gemessen. Die veröffentlichten Daten sind jedoch von beschränkter Genauigkeit und können unseres Erachtens nur mit grossen Fehlern extrapoliert werden. HOYER & PEPPERLE²⁾ berichteten über Dampfdruckmessungen an Azulen bei tieferen Temperaturen, welche wesentlich von den vorgenannten Messresultaten abzuweichen scheinen. Um zuverlässigere Dampfdruckdaten für spektroskopische Arbeiten zu erhalten, haben wir den Dampfdruck von Azulen mit zwei Methoden nochmals gemessen. Im Temperaturbereich von 20–50°C wurde die Effusionsmethode von KNUDSEN³⁾ gewählt, da hier die direkte Beobachtung mit dem Quecksilbermanometer nicht mehr möglich ist. Die letztere Methode gelangte im Temperaturbereich von 50–150°C zur Anwendung.

Für den Dampfdruck über einer kondensierten Phase gilt die Beziehung (1)⁴⁾. Die einzige Voraussetzung, die bei deren Anwendung gefordert werden muss, besteht in

¹⁾ E. HEILBRONNER & K. WIELAND, *Helv.* 30, 947 (1947).

²⁾ H. HOYER & W. PEPPERLE, *Z. Elektrochem.* 62, 61 (1958).

³⁾ M. KNUDSEN, *Ann. Phys.* 28, 999 (1909); J. R. PARTINGTON, *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*, Vol. II, p. 241, Longmans, London (1955).

⁴⁾ E. A. MOELWYN-HUGHES, *Physical Chemistry*, p. 275, Pergamon Press, New York (1957).

der Annahme der Gültigkeit der idealen Gasgesetze für die Dampfphase, was bei den tiefen beobachteten Dampfdrücken sicher zutrifft.

$$\ln p(T) = -\frac{\Delta H(T_0)}{RT} + \frac{\Delta S(T_0)}{R} + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{\Delta c_p}{T'} dT' - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \Delta c_p dT' \quad (1)$$

Dabei bedeuten $\Delta H(T_0)$ und $\Delta S(T_0)$ wie üblich die molare Phasenumwandlungsenthalpie resp.-entropie beim Übergang in die Dampfphase bei der Temperatur T_0 . Ohne einen grossen Fehler zu begehen, darf man die Temperaturabhängigkeit von Δc_p vernachlässigen⁵⁾. Somit können die Integrationen in Beziehung (1) noch ausgeführt werden, und man erhält die 2. ULICH'sche Näherung (2), die den Dampfdruck auch über ein grösseres Temperaturgebiet gut wiedergibt⁶⁾.

$$\ln p(T) = -\frac{\Delta H(T_0)}{RT} + \frac{\Delta S(T_0)}{R} + \frac{\Delta c_p}{R} \left(\ln \frac{T}{T_0} + \frac{T_0}{T} - 1 \right) \quad (2)$$

Für die Temperatur T_0 wurden zur Tabellierung 298,16°K (25°C) und 372,56°K (Tripelpunkt des Azulens) verwendet.

2. Experimenteller Teil. – 2.1. *Substanzen.* Das Azulen wurde an einer neutralen Alox-Säule mit Pentan chromatographiert und anschliessend dreimal im Hochvakuum sublimiert. Die Quecksilbermanometer wurden mit Quecksilber *p. a.*, MÉRCK, beschickt.

2.2. *Effusion nach KNUDSEN* (Temperaturbereich von 20–50°C). Bei dieser Methode³⁾ lässt man den in einem geschlossenen Behälter mit der kondensierten Phase im Gleichgewicht stehenden Dampf durch eine kleine Öffnung ins Hochvakuum ausströmen. Der Behälter aus gut wärmeleitendem Material befindet sich in einem Thermostaten. Wir erzeugten das benötigte Hochvakuum von 10^{-5} Torr mit einer mechanischen Vorpumpe und einer Öldiffusionspumpe EDWARDS 102. Ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Ausfriergefäss hielt die Azulendämpfe von der Diffusionspumpe ab.

Die pro Zeiteinheit durch eine kreisförmige Öffnung vom Radius r ausströmende Dampfmenge m/t kann mit Hilfe der kinetischen Gastheorie berechnet werden. Man erhält dafür die folgende Beziehung, wenn der Aussendruck vernachlässigbar klein ist:

$$\frac{m}{t} = \sqrt{\frac{\pi M}{2RT}} r^2 p. \quad (3)$$

Der Dampfdruck p wird bei bekanntem Molekulargewicht M aus dem Gewichtsverlust des Behälters pro Zeiteinheit und der Dimension der Öffnung berechnet. Die Wägungen wurden auf einer METTLER-Semimikrowaage ausgeführt. Da dazu der Behälter jedesmal aus der Vakuumapparatur entfernt werden musste, war es nötig den Beginn jeder Messung speziell zu behandeln, weil zur Erreichung des erforderlichen Hochvakuums eine gewisse Zeit verstrich. Die Zeiten der Versuche, die sich über 20 bis 80 min erstreckten, wurden mit einer Stoppuhr gemessen. Damit das Gleichgewicht zwischen der kondensierten und der Gasphase durch das Abpumpen nicht gestört wird, ist die Dimension der Öffnung kritisch, und man kann mit einer gegebenen Öffnung nur in einem engen Wertebereich des Dampfdruckes arbeiten. Es wurden zwei kreisförmige Öffnungen verwendet, deren Durchmesser (1,014 mm und 0,492 mm) unter einem Mikroskop ausgemessen wurden. Die Temperatur des Thermostaten wurde auf einem Normalthermometer abgelesen. Bei jeder Messtemperatur wurde der Dampfdruck jeweils durch Mittelung über 5–7 Einzelmessungen bestimmt⁷⁾.

2.3. *Methode des Quecksilbermanometers* (Temperaturbereich von 50–150°C). Ein zweiseitenkliges Manometer von mindestens 10 mm Rohrdurchmesser wurde zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt und im Hochvakuum durch Ausheizen und Auskochen entgast; darauf wurden die beiden

⁵⁾ J. R. PARTINGTON, loc. cit.³⁾, Vol. II, p. 270.

⁶⁾ H. ULICH, Z. Elektrochem. 45, 521 (1939).

⁷⁾ Diplomarbeit von J. RÉTEY.

Schenkel abgeschmolzen. Die Verbindung zum seitlichen Azulenreservoir wurde dann unter Vakuum mit Hilfe eines magnetischen Hammers aufgebrochen. Das fertige Manometer wurde in einem mit Paraffinöl gefüllten Thermostaten aufgehängt, dessen Temperatur mit einem Widerstandsthermometer gemessen wurde. Die Höhenunterschiede der Quecksilbersäule in den beiden Schenkeln wurden von aussen mit einem Kathetometer bestimmt. Um systematische Fehler auszugleichen, wurden drei dieser Manometer verwendet⁸⁾.

2.4. *Auswertung.* Zur Auswertung der Messdaten wurde die Gleichung (2) auf folgende Form gebracht:

$$\log_{10} p = \frac{M}{R} \left(\Delta S(T_0) - \Delta c_p \left[1 + \frac{1}{M} \log_{10} T_0 \right] \right) + \frac{M}{RT} (-\Delta H(T_0) + \Delta c_p T_0) - \frac{\Delta c_p}{R} \log_{10} \frac{1}{T}. \quad (4)$$

$$(M = \log_{10} e = 0,43429)$$

Nach der Methode der kleinsten Quadrate⁹⁾ wurde ausgehend von den Messresultaten eine Regressionsgerade mit den Substitutionen $x_1 = 1/T$ und $x_2 = \log 1/T$ nach (5) berechnet.

$$\log p = a + b_1 x_1 + b_2 x_2. \quad (5)$$

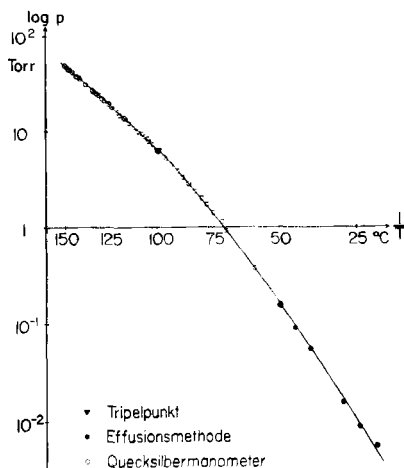
Durch Vergleich der berechneten Koeffizienten der Regressionsgeraden mit denjenigen der Beziehung (4) können die massgebenden thermodynamischen Grössen bestimmt werden. Man erhält die folgenden Zusammenhänge

$$\Delta c_p = R b_2, \quad (6a)$$

$$\Delta H(T_0) = - \frac{R}{M} b_1 - R T_0 b_2, \quad (6b)$$

$$\Delta S(T_0) = - \frac{R}{M} (a - b_2 [M + \log T_0]). \quad (6c)$$

3. **Resultate.** – In Tabelle 1 sind die Dampfdruckgleichungen, die die gemessenen Drucke am besten wiedergeben, sowie die normalisierte Streuung um diese Gleichung zusammengefasst. Der Einfluss des Gliedes in $\log 1/T$ ist auch für den Übergang flüssig-gasförmig mit der Sicherheitsschwelle $t_{0.01}$ statistisch gesichert¹⁰⁾. Die Rest-



Dampfdruckkurve von Azulen

⁸⁾ Diplomarbeiten von M. LARDON und H. KUMMER.

⁹⁾ A. LINDER, Statistische Methoden (3. Aufl.), p. 206, Birkhäuser, Basel (1960).

streuung der Messpunkte um die Regressionsgerade zeigt keine systematischen Abweichungen mehr an. In der Figur sind die Messpunkte und die berechneten Dampfdruckkurven dargestellt. Der Tripelpunkt als Schnittpunkt der beiden berechneten Kurven wurde bei 96,2°C und 5,4 Torr gefunden, während 99,4°C und 6,3 Torr gemessen wurden. Diese Diskrepanz ist in Anbetracht des kleinen Schnittwinkels nicht verwunderlich.

Tabelle 1. *Dampfdruck von Azulen*

fest-gasförmig	$\log p = 156,7395 - 11\,312,89\,1/T + 48,8337 \log 1/T$ $\sigma^2(\log p) = 2,30 \cdot 10^{-5} + 503 (1/T - 2,946 \cdot 10^{-3})^2 + 2,42 \cdot 10^{-2} (\log 1/T - 2,532)^2$
flüssig-gasförmig	$\log p = 48,8610 - 5067,82\,1/T + 13,4014 \log 1/T$ $\sigma^2(\log p) = 1,11 \cdot 10^{-6} + 130 (1/T - 2,511 \cdot 10^{-3})^2 + 4,35 \cdot 10^{-3} (\log 1/T - 2,600)^2$

[*p*] = Torr; [*T*] = °K.

Aus den Koeffizienten der Regressionsgeraden wurden die thermodynamischen Grössen nach den Gleichungen (6a–c) berechnet (s. Tabelle 2). Die Entropieänderungen sind mit Hilfe des idealen Gasgesetzes auf Normaldruck (760 Torr) umgerechnet worden. Die angegebenen Grenzen der Resultate entsprechen den normalisierten Streuungen.

Tabelle 2. *Thermodynamische Daten der Phasenumwandlungen von Azulen*

Übergang	$\Delta H(T_0)$ [kcal/mol]		$\Delta S(T_0)$ [cal/grad·mol]		Δc_p [cal/grad·mol]
	298,16° K	372,56° K	298,16° K 760 Torr	372,56° K 760 Torr	
fest-flüssig	7,58 ± 0,12	2,34 ± 0,12	22,03 ± 0,33	6,35 ± 0,33	70,4 ± 13,6
fest-gasförmig	22,82 ± 0,10	15,60 ± 0,10	54,04 ± 0,30	32,43 ± 0,30	97,0 ± 9,8
flüssig-gasförmig	15,24 ± 0,05	13,26 ± 0,05	32,01 ± 0,14	26,08 ± 0,13	26,6 ± 9,5

Die Sublimationsentropie $\Delta S_s^0(T)$ zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit, die in der Tabelle 3 separat dargestellt ist (auf Normaldruck bezogen).

Tabelle 3. *Temperaturabhängigkeit der Sublimationsentropie*

<i>T</i> [° K]	298,16	300	310	320	330	340	350	360	370	372,56
$\Delta S_s^0(T)$ [cal/grad·mol]	54,04	53,44	50,26	47,18	44,20	41,30	38,49	35,76	33,10	32,43

4. Diskussion. – Die Dampfcurven in Tabelle 1 sind über einen ziemlich grossen Druck- und Temperaturbereich bestimmt worden und dürften zuverlässiger als die bisher bekannten Daten sein, welche die Temperaturabhängigkeit von ΔH und ΔS vernachlässigten. Die grössten Abweichungen zu den Messungen von HEILBRONNER & WIELAND¹⁾ treten bei kleinen Drucken auf, die natürlich mit dem Quecksilbermanometer allein nicht mehr genau messbar sind. Weiterhin passen auch die von HOYER &

¹⁰⁾ A. LINDER, loc. cit.⁹⁾, p. 160.

PEPERLE²⁾ gemessenen Dampfdrucke gut zu der von uns gefundenen Sublimationskurve, die damit einen hohen Sicherheitsgrad erhält.

Die von HEILBRONNER & WIELAND aufgeführten thermodynamischen Grössen stimmen teilweise gut mit denjenigen für den Tripelpunkt in Tabelle 2 überein. Dagegen scheint die von HOYER & PEPPERLE bestimmte Verdampfungsenthalpie mit grossen Fehlern behaftet zu sein. Besonders zu beachten ist auch die starke Temperaturabhängigkeit der Phasenumwandlungsenthalpien und -entropien¹¹⁾.

Wir danken Herrn Prof. PL. A. PLATTNER (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE, Basel) sowie dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Gesuche Nr. 1938 und 1948) für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

The vapor pressure from 20 to 150°C of the liquid and solid state of azulene has been measured with a mercury manometer and with the effusion method. The vapor pressure equations, which fit best the measured values, have been calculated. From these equations, the enthalpies and entropies of phase transitions have been determined; the results agree well with previously reported data.

Laboratorium für physikalische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

¹¹⁾ Über eine Anwendung dieser Messergebnisse zur Diskussion der Entropie des festen Azulens werden wir später berichten.

197. Das Trennrohr XXIV. Darstellung von ¹⁸O₂ und das Problem der Anreicherung von ¹⁷O¹⁾

von Klaus Clusius und Kuno Schleich

(16. V. 62)

Einführung

1. Zur Untersuchung der Dampfdrucke des schweren Sauerstoffs ¹⁸O₂ und der Dampfdrucke seiner Verbindungen mussten grössere Mengen dieses Gases dargestellt werden²⁾. Dazu eignet sich das Trennrohr sehr gut, wie schon eine früher durchgeführte Reindarstellung von ¹⁸O₂ gezeigt hatte³⁾. Doch blieb dabei noch manche Frage offen, weil das Ergebnis nur in summarischer Weise durch Messungen der Gasdichte kontrolliert werden konnte, während es wünschenswert ist, mit einem Massenspektrometer die Häufigkeit der einzelnen Molekelsorten selbst festzustellen. So blieb es unbekannt, wie rasch und wie weitgehend sich die Gleichgewichte zwischen den sechs Sorten isotoper Sauerstoffmolekeln einstellen und welche Rolle dem seltenen Isotop ¹⁷O bei der Trennung zufällt. Es ist natürlich vorauszusehen, dass

¹⁾ Trennrohr XXIII: Einfluss des Trägheitsmoments auf die Thermodiffusion der 4 Chlorwasserstoffe, *Helv.* **44**, 1349 (1961).

²⁾ ¹⁶O₂/¹⁸O₂: K. CLUSIUS, F. ENDTINGER & K. SCHLEICH, *Helv.* **44**, 98 (1961); S¹⁶O₂/S¹⁸O₂: K. CLUSIUS, K. SCHLEICH & R. B. BERNSTEIN, *Helv.* **45**, 252 (1962).

³⁾ K. CLUSIUS & G. DICKEL, *Z. physik. Chem.* **193**, 274 (1944).