

halogénure qui se forme lorsqu'une surface d'halogénure de plomb est mise en contact avec un solvant aqueux neutre ou légèrement acide. La photo-insolubilisation observée dans ce cas est probablement due à la présence d'une «image latente» formée d'oxyhalogénure de plomb, moins soluble que l'halogénure correspondant, et résultant de l'oxydation, sous l'effet de la lumière, de l'halogénure de plomb ou du plomb photolytique par l'oxygène adsorbé en surface.

Dans le cas d'expositions en absence d'oxygène, l'action du solvant se traduit par un dépôt d'hydroxyhalogénure plus abondant dans la partie éclairée que sur le reste du cristal.

Nous remercions le Dr *Francis Persoz* de sa contribution dans l'analyse par diffraction des rayons X et *Ciba-Geigy*, Photochimie S.A. de la mise à disposition de différents appareils de mesure.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *A. Kaldor & G. A. Somorjai*, J. phys. Chem. **70**, 3538 (1966).
- [2] *J. F. Verwey*, Thèse, Utrecht (1967).
- [3] *Ch. G. Boissonnas*, Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity, J. W. Mitchell éd., London (Butterworths Scientific Publications), 36 (1951).
- [4] *S. Z. Lewin*, J. phys. Chem. **59**, 1030 (1955).
- [5] *P. W. Bridgman*, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **60**, 303 (1925).
- [6] *H. E. Buckley*, Crystal Growth, Wiley, New York, 77 (1951).
- [7] *D. C. Stockbarger*, Rev. scient. Instr. **7**, 133 (1936).
- [8] *L. M. Balyaev, M. V. Koshuashvili, K. S. Chernyshev, G. I. Gorshtein & V. S. Nechaeva*, Rost Kristallov **3**, 338 (1961).
- [9] *D. Roulet*, Travail de diplôme, Université de Neuchâtel (1970).
- [10] *W. Seith*, Z. Physik **56**, 802 (1929).
- [11] *K. J. de Vries & J. H. van Santen*, Physica **29**, 482 (1963).
- [12] *G. A. Kataev & B. A. Kulikov*, Tr. Tomskogo Gos. Univ., Ser. Khim. **157**, 221 (1963).
- [13] *B. A. Kulikov & G. A. Kataev*, Zh. Fiz. Khim. **44** (7), 1696 (1970) & Zh. Fiz. Khim. **44** (9), 2257 (1970).
- [14] *K. L. Yadava, U. S. Pandey & K. M. Lal*, J. inorg. nucl. Chem. **30**, 2915 (1968).
- [15] *J. F. Verwey & N. G. Westerink*, Physica **42**, 293 (1969).
- [16] *R. K. Blake*, Phot. Sci. Eng. **9**, 91 (1965).
- [17] *R. Steiger & Ch. G. Boissonnas*, Chimia **19**, 459 (1965).
- [18] *M. Guillemin*, Thèse, Neuchâtel (1969).

143. Thermochemische Untersuchungen an cyclischen Ketonen

von **G. Wolf**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(6. 3. 72)

Summary. The enthalpies of formation of the nine cyclic ketones $C_nH_{2n-2}O$ ($n = 4-12$) were determined by combustion calorimetry. The heats of vaporization were determined by measuring the vapor pressure as a function of temperature and the heats of fusion of the three compounds with $n = 8, 9, 12$ which are solids at room temperature, by DSC.

Problemstellung. - In der vorliegenden Arbeit werden die Bildungsenthalpien $\Delta H_f^\circ_{298,16}(g)$ von neun cyclischen Ketonen $(\text{CH}_2)_{n-1}\text{C}=\text{O}^1$ in der Gasphase bestimmt und mit denjenigen cyclischer Alkane $(\text{CH}_2)_n^2$ verglichen.

Messresultate. - Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung der Resultate.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Resultate

Nr.	$\Delta H_f^\circ_{298,16}(l, s)$ kcal/Mol	$\Delta H_v^\circ_{298,16}$ kcal/Mol	$\Delta H_m^\circ_{T_m}$ kcal/Mol	$\Delta H_f^\circ_{298,16}(g)$ kcal/Mol
I	-33,34 ± 0,28	9,14 ± 0,10		-24,20 ± 0,30
II	-56,74 ± 0,40	10,19 ± 0,10		-46,55 ± 0,41
III	-65,16 ± 0,42	10,73 ± 0,15		-54,43 ± 0,45
IV	-71,14 ± 0,27	11,84 ± 0,15		-59,30 ± 0,31
V	-77,30 ± 0,39	11,59 ± 0,15	0,655 ± 0,025	-65,05 ± 0,42
VI	-80,05 ± 0,38	12,70 ± 0,15	0,498 ± 0,020	-66,85 ± 0,41
VII	-86,86 ± 0,43	13,95 ± 0,15		-72,91 ± 0,46
VIII	-92,34 ± 0,50	15,38 ± 0,15		-76,96 ± 0,52
IX	-103,09 ± 0,52	15,65 ± 0,15	4,004 ± 0,120	-83,44 ± 0,56

Für II, III und IV liegen bereits Werte vor [1, 2], welche in Tab. 2 mit den hier gemessenen verglichen werden.

Tabelle 2. Vergleich der eigenen mit den Literaturwerten

Nr.	$\Delta H_c^\circ_{298,16}(l, s)$ kcal/Mol	Literatur kcal/Mol [1] [2]	$\Delta H_f^\circ_{298,16}(g)$ kcal/Mol	Literatur kcal/Mol [1] [2]	Δ kcal/ Mol
II ^b	-686,79 ± 0,39	-686,97 ± 0,44	-46,55 ± 0,41	-46,34 ± 0,46	-0,21
III	-840,74 ± 0,41	-841,07 ± 0,50	-54,43 ± 0,45	-54,04 ± 0,51	-0,39
IV	-997,13 ± 0,25	-996,70 ± 0,30	-59,30 ± 0,31	-59,63 ± 0,35 ^a	+0,33
V	-1153,34 ± 0,38	-1152,70 ± 1,20	-65,05 ± 0,42	-65,65 ± 1,30 ^a	+0,60

a) Mit den in dieser Arbeit gemessenen Verdampfungs- resp. Sublimationsenthalpien berechnet.

b) Für die Verbindungen I und VI bis IX gibt es keine Messungen.

In Tab. 3 sind die gemessenen $\Delta H_f^\circ_{298,16}(g)$ der cyclischen Ketone denen der cyclischen Kohlenwasserstoffe [1] zum Vergleich gegenübergestellt.

In Fig. 1 ist die Differenz

$$\Delta \Delta H_f^{\circ*}_{298,16}(g) = \Delta H_f^\circ_{298,16}(g) (\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}) - \Delta H_f^\circ_{298,16}(g) (\text{C}_n\text{H}_{2n})$$

(cyclische Ketone) (cyclische KW)

(n = 4–12)

der Differenz

$$\Delta \Delta H_f^{\circ**}_{298,16}(g) = \Delta H_f^\circ_{298,16}(g) (\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}) - \Delta H_f^\circ_{298,16}(g) (\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$$

(aliphatische Ketone) (aliphatische KW)

(n = 4, 5, 6, 9 und 11)

gegenüber aufgetragen.

1) n = 4, 5, ... 12, entspricht den Nummern I, II ... IX.

2) n' = 4, 5, ... 12, entspricht den Nummern I', II' ... IX'.

Tabelle 3. Vergleich zwischen den cyclischen Ketonen und den entsprechenden Kohlenwasserstoffen

	$\Delta H_f^{\circ}_{298,16}(\text{g})$ kcal/Mol	$\Delta\Delta H_f^{\circ}_{298,16}(\text{g})$ kcal/Mol	$\Delta H_f^{\circ a)}_{298,16}(\text{g})$ kcal/Mol	$\Delta\Delta H_f^{\circ 1)}_{298,16}(\text{g})$ kcal/Mol	$\Delta\Delta H_f^{\circ*}_{298,16}(\text{g})$ kcal/Mol
I	-24,20 ± 0,30		I'	+ 6,78 ± 0,14	-30,98 ± 0,34
II	-46,55 ± 0,41	-22,35 ± 0,52	II'	-18,44 ± 0,20	-28,11 ± 0,46
III	-54,43 ± 0,45	-7,88 ± 0,61	III'	-29,50 ± 0,15	-24,93 ± 0,47
IV	-59,30 ± 0,31	-4,87 ± 0,55	IV'	-28,41 ± 0,18	-30,89 ± 0,36
V	-65,05 ± 0,42	-5,75 ± 0,52	V'	-29,73 ± 0,28	-35,32 ± 0,50
VI	-66,85 ± 0,41	-1,80 ± 0,58	VI'	-31,73 ± 0,40	-35,12 ± 0,57
VII	-72,91 ± 0,46	-6,06 ± 0,62	VII'	-36,88 ± 0,40	-36,03 ± 0,61
VIII	-76,96 ± 0,52	-4,05 ± 0,70	VIII'	-42,87 ± 0,42	-34,09 ± 0,67
IX	-83,44 ± 0,56	-6,48 ± 0,76	IX'	-55,03 ± 0,54	-28,41 ± 0,78

a) Sämtliche Werte wurden Lit. [1] entnommen.

$$\Delta\Delta H_f^{\circ}_{298,16}(\text{g}) = \Delta H_f^{\circ}_{298,16}(\text{g}) (\text{C}_{2n}\text{H}_{2n-2}\text{O}) - \Delta H_f^{\circ}_{298,16}(\text{g}) (\text{C}_{n-1}\text{H}_{2(n-1)-2}\text{O}) \quad [n = 5 \text{ bis } 12]$$

$$\Delta\Delta H_f^{\circ 1)}_{298,16}(\text{g}) = \Delta H_f^{\circ}_{298,16}(\text{g}) (\text{C}_n\text{H}_{2n}) - \Delta H_f^{\circ}_{298,16}(\text{g}) (\text{C}_{n-1}\text{H}_{2(n-1)}) \quad [n = 5 \text{ bis } 12]$$

$$\Delta\Delta H_f^{\circ*}_{298,16}(\text{g}) = \Delta H_f^{\circ}_{298,16}(\text{g}) (\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}) - \Delta H_f^{\circ}_{298,16}(\text{g}) (\text{C}_n\text{H}_{2n}) \quad [n = 4 \text{ bis } 12]$$

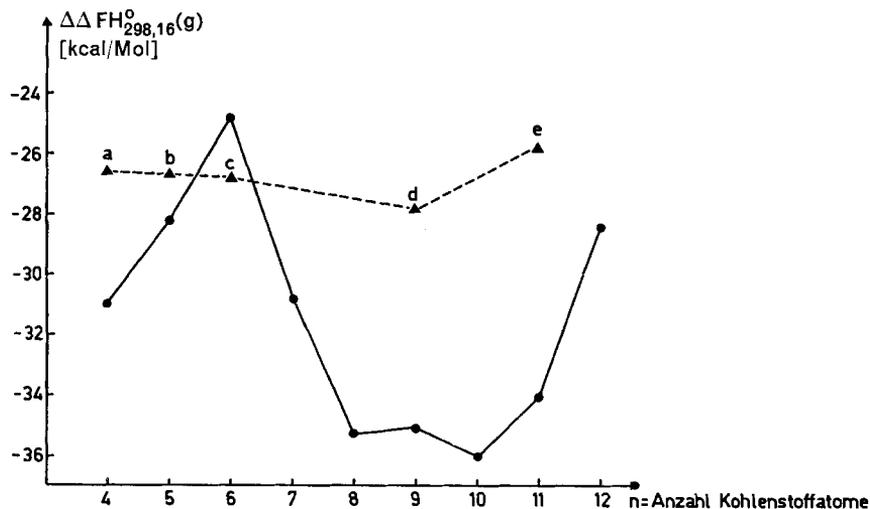


Fig. 1. ●—●: $\Delta\Delta H_f^{\circ*}_{298,16}(\text{g})$; ▲—▲: $\Delta\Delta H_f^{\circ 1)}_{298,16}(\text{g})$
(a, b, c) Lit. [1]; (d, e) Lit. [1] [4]

Beim Übergang vom aliphatischen Kohlenwasserstoff zum aliphatischen Keton zeigt sich eine ungefähr konstante Differenz $(\Delta\Delta H_f^{o*}{}_{298,16}(g))$ von ca. -27 kcal/Mol. Beim Übergang vom cyclischen Kohlenwasserstoff zum cyclischen Keton zeigt die Differenz $(\Delta\Delta H_f^{o*}{}_{298,16}(g))$ eine deutliche Abhängigkeit von der Ringgrösse. Die Kurve durchläuft ein Minimum ungefähr dort, wo *Prelog* [3] eine spezielle Struktur der Ringketone, mit der Carbonylgruppe nach innen, postuliert hat. Für $n = 4$ und 5 ist $\Delta\Delta H_f^{o*}{}_{298,16}(g)$ grösser als $\Delta\Delta H_f^{o*}{}_{298,16}(g)$. Das ist vermutlich bedingt durch veränderte Winkelverhältnisse am Carbonyl-Sauerstoff und/oder Abbau von *Pitzer*-Spannung.

Experimenteller Teil

1. Verbindungen¹⁾. – *a) – Reinigung.* Die Ketone wurden mehrmals gaschromatographisch gereinigt und möglichst vollständig von Wasserspuren befreit. Für die Ketone V, VII und IX wurde ein Gaschromatograph 712 (Flammenionisationsdetektor) der Firma *Varian* verwendet (Säulen: Für V und IX: $\frac{3}{8}$ Zoll, Länge 15 m, 20% Carbowax 20M auf Chromosorb W 30/60 mesh, Trägergas: Stickstoff; für VII: $\frac{3}{8}$ Zoll, Länge 15 m, 20% SE 30 auf Chromosorb W 30/60 mesh, Trägergas: Stickstoff). Für die Ketone I bis IV, VI und VIII kam ein Gaschromatograph A-90-P der Firma *Varian* mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor und Helium als Trägergas zur Anwendung (Säule: $\frac{3}{8}$ Zoll, Länge 5 m, 20% Carbowax 20M auf Chromosorb W 60/80 mesh, DMCS (40 ± 5 ml He/min.)). Nach dieser Vorreinigung wurden die Ketone zweimal im oben erwähnten Gaschromatograph A-90-P bis zur vollständigen Entfernung von Wasserspuren nachgereinigt (Säule: $\frac{3}{8}$ Zoll, Länge 2 m, 20% Carbowax 4000 auf Chromosorb W 60/80 mesh, DMCS (40 ± 5 ml He/Min.)). Verbleibende Spuren von Verunreinigungen wurden mit einem analytischen Gaschromatographen der Firma *Perkin-Elmer*, Norwalk, Connecticut, bestimmt (Flammenionisationsdetektor, Trägergas: Stickstoff; Säule: Carbowax 1540-Kapillarsäule). Je eine Probe der für die Messungen benützten Fraktionen wurde zur Kontrolle massenspektrographisch untersucht und ihr Protonenresonanzspektrum aufgenommen.

b) Physikalische Daten. – Tab. 4 gibt die physikalischen Daten und den Reinheitsgrad der gemessenen Verbindungen wieder.

Tabelle 4. *Physikalische Daten*

Name	Nr.	Sdp. 760 t°C	Smp. ^{a)} °C	d_4^{25}	n_D^{25}	Reinheit %	Wasser %
Cyclobutanon	I	$99,7 \pm 0,5$	–	0,942	1,4218	$99,94 \pm 0,03$	$\leq 0,01$
Cyclopentanon	II	$130,7 \pm 0,5$	–	0,944	1,4354	$99,96 \pm 0,03$	$\leq 0,01$
Cyclohexanon	III	$155,5 \pm 0,5$	–	0,941	1,4500	$99,95 \pm 0,03$	$\leq 0,01$
Cycloheptanon	IV	$179,8 \pm 0,5$	–	0,942	1,4596	$99,94 \pm 0,03$	$\leq 0,01$
Cyclooctanon	V	$205,5 \pm 0,5$	$44,2 \pm 0,1$	0,952	–	$99,95 \pm 0,03$	$\leq 0,01$
Cyclononanon	VI	$220,4 \pm 1,5$	$31,9 \pm 0,1$	0,947	–	$99,50 \pm 0,03^a)$	$\leq 0,01$
Cyclodecanon	VII	$236,0 \pm 1,5$	$22,8 \pm 0,1$	0,960	1,4822	$99,60 \pm 0,03$	$\leq 0,01$
Cycloundecanon	VIII	$247,1 \pm 1,5$	–	0,945	1,4798	$99,92 \pm 0,03$	$\leq 0,01$
Cyclododecanon	IX	$265,1 \pm 2,0$	$62,4 \pm 0,1$	0,946	–	$99,95 \pm 0,03$	$\leq 0,01$

^{a)} Der höchste in der Literatur gefundene Schmelzpunkt beträgt 34° [9]. Zusammen mit dem hier gemessenen Schmelzpunkt und der Schmelzwärme $\Delta H_m = 0,5$ kcal/Mol lässt sich nach der Gleichung von *van't Hoff* [1] der Molenbruch x_2 der Verunreinigung bestimmen. Resultat: 0,55 Mol-%. Dieser Wert stimmt mit der gas-chromatographisch gefundenen Reinheit überein.

¹⁾ Die Verbindungen wurden von Herrn Dr. *E. Vogel* der Firma *Fluka AG*, Buchs, zur Verfügung gestellt. An dieser Stelle sei ihm dafür herzlich gedankt. Cyclononanon und Cycloundecanon stammen von der Firma *Aldrich & Co.*, Milwaukee, USA.

Die Sdp. wurden nach der Methode von *Siwoloboff* [5] bestimmt (5 Messungen gemittelt) und auf 760 Torr korrigiert [6]. Die relativ grossen Abweichungen vom Mittelwert bei VI–IX beruhen darauf, dass sich die Verbindungen bei den Siedetemperaturen zersetzen.

Die Brechungsindizes wurden mit einem Refraktometer der Firma *Zeiss*, Jena, gemessen.

Die Dichten wurden der Literatur entnommen [7] und auf 25° umgerechnet (nach Formel 3-74, S. 89 in Lit. [8] mit $Zc = 0,25$).

2. Verbrennungskalorimeter. – Zur Messung der Verbrennungswärmen wurden das adiabatische Kalorimeter 1200, die Bombe 1101 und die Zündeinheit 2900 der *Parr Instrument Company* [10] verwendet. Um die Genauigkeit dieses Gerätes zu erhöhen, wurden folgende Änderungen vorgenommen:

Die Thermometer wurden gegen ein 2801A Quarz-Thermometer der Firma *Hewlett Packard*, Avondale, Pennsylvania, ausgetauscht. Ablesegenauigkeit 0,0001°, Messgenauigkeit (Differenzmessung) $\pm 0,0002^\circ$. Temperaturfühler 2 HP 2850D. Damit konnte der durch die Temperaturmessung bedingte Fehler für die mit der vorliegenden Apparatur erzielbare Messgenauigkeit auf 30% des Gesamtfehlers reduziert werden [11].

Der Temperatursgleich zwischen dem die Bombe aufnehmenden Kalorimetergefäss und dem Mantel des Kalorimeters wurde durch den automatischen Kalorimeter-Controller 2601 der Firma *Parr Instrument Company* [10] gewährleistet. In diesem Kontrollgerät regeln 2 Thermistoren automatisch über ein Schaltgalvanometer wechselweise den Einlass von heissem oder kaltem Wasser in den Kalorimetermantel. Das heisse Wasser wurde der Heizvorrichtung 1511 der *Parr Instrument Company* [12] entnommen.

Der Kaltwassereingangsdruck wurde mit einem Druckreduzierventil der Firma *Devilbiss*, Toledo, Ontario, auf 1,0 atm konstant gehalten. Die Kaltwassertemperatur betrug $11,0 \pm 0,5^\circ$; 8 Min. vor der Zündung wurde der Boiler 1511 entleert, bis das austretende Wasser eine Temperatur von 35° erreichte. Anschliessend liess man während 6 Min. aufheizen. Dadurch wurde ein reproduzierbarer Wärmeübergang zwischen Kalorimetermantel und Kalorimetergefäss von 0,3 cal erzielt. Dieser Wert gilt für Eichung wie Messung und wurde somit vernachlässigt.

3. Messvorgang. – Die Verbrennung der Verbindungen erfolgte in Quarztiegeln, die mit einem schwenkbaren Stahldeckel zugedeckt wurden, um ein Verspritzen der Substanz an die Bombenwand zu vermeiden.

Wegen ihres relativ hohen Dampfdruckes (bei 25° 4,4–41,3 Torr) und ihrer Tendenz, Wasser aufzunehmen, wurden die Verbindungen I–III in *Parr 3601* Gelatinekapseln gefüllt. Die Verbindungen IV bis IX wurden direkt auf einer Waage H 20 der Firma *Mettler AG*, Greifensee, eingewogen, und die Benzoesäure sowie die Verbindungen V, VI und IX in Pillenform (Pillenpresse 2811 der Firma *Parr Instrument Company*) verbrannt. Alle Wägeoperationen wurden in einer «Dry-Box» durchgeführt, um die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Sämtliche Einwaagen wurden auf Vakuum reduziert (bezogen auf eine mittlere Luftdichte von 1,150 g/l). Die Einwaage wurde so bemessen, dass die Temperaturexkursion $2,50 \pm 0,03^\circ$ betrug.

Als Stromquelle für die Zündung diente eine «Ignition Unit 2900» der *Parr Instrument Company*. Zur Zündung wurde ein Platindraht (Länge 10 cm, Durchmesser 0,13 mm) zwischen den Elektroden befestigt. Als Zündhilfe benützte man kleine Polyäthylenstückchen (1,5–2,5 mg). Die Verbrennungswärme der Gelatinekapseln betrug 4533 ± 8 cal/g. Die Zündwärme, hervorgerufen durch den schmelzenden Platindraht, betrug $4,1 \pm 0,2$ cal, sie geht in den Wasserwert ein und wurde daher nicht berücksichtigt.

Für die Verbrennung wurden in die Bombe 1,0 ml Wasser (0,997 g) aus einer Mikrobürette zulaufen gelassen, das Bombenoberteil mit den Elektroden, Tiegel und Substanz aufgesetzt, zugeschraubt und auf 30 atm abgepresst. Dann wurde die Bombe in das mit 2000 ml Wasser gefüllte Kalorimetergefäss gebracht. Vorgängig wurde die Temperatur auf 25,3° eingestellt und das Gefäss + 2000 ml Wasser auf einer Balkenwaage der Firma *A. Sauter*, BRD, gegen ein vergoldetes Standardgewicht auf ± 50 mg genau austariert.

Bei Vorversuchen zeigte sich ein signifikanter Einfluss auf die Wärmekapazität c_w des Kalorimeters, hervorgerufen durch den zeitlichen Abstand zwischen der Wegnahme des Kalorimetergefässes von der Balkenwaage und dem Schliessen des Kalorimeterdeckels (es verdampft dabei eine unkontrollierbare Menge Kalorimeterwasser). Deshalb wurde die Zeitspanne von 45 Sek. gewählt und bei allen Versuchen eingehalten.

Mit dem Schliessen des Deckels und der Inbetriebnahme des Rührmotors begann die eigentliche Messperiode (23 Min.). Diese wurde wie folgt eingeteilt: 0. bis 4. Minute Angleichung der Manteltemperatur an die Temperatur des Kalorimeterwassers ($25,00 \pm 0,01^\circ$) auf $0,001^\circ$ mit Hilfe von kaltem und warmem Wasser. Von der 2. Min. an erfolgte die Leerung des Boilers 1511, 4. bis 10. Min. Aufheizung. Von 9 Min. 30 Sek. bis 11 Min. erfolgte alle 10 Sek. eine Temperaturablesung. Die letzten fünf Messwerte wurden gemittelt. Sie ergaben die Anfangstemperatur T_1 .

In der Nachperiode von der 21. bis 23. Min erfolgte erneut eine Ablesung alle 10 Sek., und die gemittelten fünf Werte ergaben T_2 . Aus der Differenz $T_2 - T_1$ ergab sich die Temperaturexkursion ΔT .

Eichung. – Zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters (im folgenden als Wasserwert = c_w bezeichnet) diente Benzoesäure des *National Bureau of Standards*, lot 39h und 39i.

Korrekturen. – a) Bedingt durch Abweichungen von den Standard-Bombenbedingungen C und D [13] ergibt sich ein Multiplikationsfaktor von 0,99998, d. h. ein ΔU_B (Benzoesäure unter Bombenbedingungen) von $6317,75 \pm 0,72$ cal/g.

b) Die Verbrennungswärme des als Zünder dienenden Polyäthylen-Stückchens (11097 ± 4 cal/g) wurde nach [10] berücksichtigt.

c) Die bei der Verbrennung gebildete Salpetersäure wurde potentiometrisch bestimmt. 1,0 ml einer 0,0709N Sodalösung entspricht 1,00 cal ($\Delta H_f^{\circ}_{298,16}(\text{HNO}_3(\text{aq})) = 14,10$ kcal/Mol [13]).

In die in den Tab. 5 bis 13 aufgeführten Messreihen wurden je drei Eichmessungen zufällig eingestreut.

Einwaage Benzoesäure	$0,96323 \pm 0,00223$ g
Korrektur Polyäthylen:	$21,98 \pm 3,33$ cal
Korrektur Salpetersäure:	$6,93 \pm 0,92$ cal
Temperaturexkursion:	$2,5012 \pm 0,0059^\circ\text{C}$
Mittlerer Wasserwert c_w :	$2444,96$ cal/Grad
Standardabweichung des Mittelwertes:	$\pm 0,170$ cal/Grad

Eine Stichprobe von acht konsekutiven Verbrennungen von Benzoesäure *National Bureau of Standards* 39i (c_w Kalorimeter = 2444,96 cal/Grad) ergab folgende Resultate:

Mittelwert	= 6318,03 cal/g (Bombenbedingungen)
Literaturwert [13]	= 6317,72 cal/g (Bombenbedingungen)
S.E. (Einzelmessung)	= 0,89 cal bei 7 Freiheitsgraden
$\Delta 95$ (Einzelmessung)	= 2,10 cal bei 7 Freiheitsgraden
	= 0,033% des Gesamtbetrages.

Daraus ersieht man, dass die apparativen Verbesserungen die gewünschte Präzisionserhöhung auf 0,03% des Mittelwertes pro Einzelmessung an der 95-proz. Sicherheitsschwelle ($\Delta 95$) gebracht haben.

4. Resultate. – Die Messresultate sind in den Tab. 5–13 zusammengestellt.

Korrekturen. – Die bereits bei der Eichung besprochenen Korrekturen wurden auch hier angebracht. Verbrennungen mit mehr als 0,3 mg Russ wurden nicht berücksichtigt.

Aus ΔU_B , der Änderung der inneren Energie unter Bombenbedingungen, wurde $\Delta U c^{\circ}_{298,16}$ berechnet, unter Verwendung der von *Prosen* [14] weiterentwickelten *Washburn*-Korrektur (umgerechnet auf 298,16°K). $\Delta H c^{\circ}_{298,16}$ wurde wie folgt erhalten:

$$\Delta H c^{\circ}_{298,16} = \Delta U c^{\circ}_{298,16} + \Delta n RT \quad [14]$$

Δn = Änderung der Anzahl Mole Gas während der Verbrennungsreaktion.

Bildungswärmen für CO_2 und H_2O bei 25° [2] [4]

$\text{CO}_2(\text{g})$: $\Delta H_f^{\circ}_{298,16} = -94,0518 \pm 0,0108$ kcal/Mol

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $\Delta H_f^{\circ}_{298,16} = -68,3174 \pm 0,0096$ kcal/Mol

Einheit: 1 cal = 4,1840 J (absolut). Die Molekulargewichte basieren auf den Atomgewichten von 1965 [15]. Die Standardabweichungen des Mittelwertes = s.d.m. = \bar{s} wurden nach der Formel 64 [1] bestimmt.

Die «over-all s.d.m.» = $\bar{s}_{\Delta H}$ wurde nach der Formel 66 in [1] berechnet.

$$\text{Resultat: } \Delta H_f^{\circ}_{298,16} \pm 2 \cdot \bar{s}_{\Delta H}^1$$

¹⁾ Unsicherheitsintervall für $\Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2)(\text{g})$ und $\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O})(\text{l})$ mitberücksichtigt.

Das gesamte Verfahren, von der Auswertung der Messdaten bis zur Berechnung der Bildungsenthalpie, wurde einschliesslich Fehlerrechnung für eine PDP-9-Rechenanlage (*Digital Equipment Corporation*, Maynard, Mass.) programmiert.

Tabelle 5. *Cyclobutanon*

V (Bombe) = 0,360 l; M(H₂O) = 0,997 g; P (Gas) = 30,0 atm; t = 25,0°; $c_w = 2444,96 \pm 0,170$ cal/Grad; $-\Delta U_{B/M}$ (Polyäthylen) = 11097 ± 4 cal/g; $-\Delta U_{B/M}$ (Gelatinekapseln) = 4533 ± 8 cal/g; MG = 70,0918

Nr.	m g (Masse)	ΔT °C	Zündung cal	HNO ₃ cal	Q _B cal/g	$\bar{Q}_B - Q_{Bi}$ cal/g
1	0,691750	2,4993	702,00	8,95	7805,917	+ 5,054
2	0,690360	2,5001	709,84	10,05	7811,534	- 0,564
3	0,692850	2,5005	692,19	9,85	7810,606	+ 0,365
4	0,690970	2,4992	700,59	9,45	7815,701	- 4,731
5	0,691820	2,4988	698,57	8,85	7808,462	+ 2,508
6	0,689670	2,5007	711,67	10,10	7818,759	- 7,789
7	0,691240	2,4996	706,04	9,70	7805,814	+ 5,156

Mittelwert	= 7810,97 cal/g
s.d.m.	= $\pm 1,838$ cal/g
Washburn-Korrektur	= + 0,285 kcal/Mol
Volumenarbeitskorrektur	= - 0,593 kcal/Mol
Verbrennungsenthalpie $\Delta Hc_{298,16}^{\circ}$	= - 547,816 $\pm 0,276$ kcal/Mol
Standardbildungsenthalpie $\Delta Hf_{298,16}^{\circ}$	= - 33,344 $\pm 0,281$ kcal/Mol

Tabelle 6. *Cyclopentanon*

V (Bombe) = 0,360 l; M(H₂O) = 0,997 g; P (Gas) = 30,0 atm; t = 25,0°; $c_w = 2444,96 \pm 0,170$ cal/Grad; $-\Delta U_{B/M}$ (Polyäthylen) = 11097 ± 4 cal/g; $-\Delta U_{B/M}$ (Gelatinekapseln) = 4533 ± 8 cal/g; MG = 84,1189

Nr.	m g (Masse)	T °C	Zündung cal	HNO ₃ cal	Q _B cal/g	$\bar{Q}_B - Q_{Bi}$ cal/g
1	0,664890	2,5065	691,58	8,30	8164,368	- 6,827
2	0,663310	2,4915	673,31	7,80	8156,844	+ 0,698
3	0,664640	2,5011	680,05	9,95	8162,443	- 4,901
4	0,664630	2,5029	692,41	9,10	8151,870	+ 5,672
5	0,664950	2,4963	675,20	9,30	8149,256	+ 8,286
6	0,665710	2,5064	685,37	8,65	8162,736	- 5,196
7	0,663720	2,5003	691,32	9,00	8155,274	+ 2,268

Mittelwert	= 8157,54 cal/g
s.d.m.	= $\pm 2,204$ cal/g
Washburn-Korrektur	= + 0,332 kcal/Mol
Volumenarbeitskorrektur	= - 0,889 kcal/Mol
Verbrennungsenthalpie $\Delta Hc_{298,16}^{\circ}$	= - 686,788 $\pm 0,392$ kcal/Mol
Standardbildungsenthalpie $\Delta Hf_{298,16}^{\circ}$	= - 56,740 $\pm 0,398$ kcal/Mol

Tabelle 7. *Cyclohexanon*

V (Bombe) = 0,360 l; M(H₂O) = 0,997 g; P (Gas) = 30,0 atm; t = 25,0°; c_w = 2444,96 ± 0,170 cal/Grad; -ΔU_{B/M} (Polyäthylen) = 11097 ± 4 cal/g; -ΔU_{B/M} (Gelatinekapsel) = 4533 ± 8 cal/g; MG = 98,1460.

Nr.	m g (Masse)	ΔT °C	Zündung cal	HNO ₃ cal	Q _B cal/g	$\bar{Q}_B - Q_{BI}$ cal/g
1	0,643857	2,5210	645,84	9,85	8554,763	+2,829
2	0,636901	2,5033	656,40	9,00	8565,021	-7,430
3	0,636881	2,4981	650,19	8,55	8555,785	+1,807
4	0,635480	2,5013	671,39	9,95	8551,402	+6,189
5	0,634929	2,5023	677,59	9,65	8553,376	+4,216
6	0,637322	2,5041	657,89	9,05	8560,023	-2,431
7	0,635069	2,5024	671,17	9,15	8562,770	-5,178

Mittelwert	= 8557,59 cal/g
s.d.m.	= ± 1,923 cal/g
Washburn-Korrektur	= + 0,378 kcal/Mol
Volumenarbeitskorrektur	= - 1,185 kcal/Mol
Verbrennungsenthalpie ΔHc _{298,16} ^o	= - 840,735 ± 0,408 kcal/Mol
Standardbildungsenthalpie ΔHf _{298,16} ^o	= - 65,163 ± 0,416 kcal/Mol

Tabelle 8. *Cycloheptanon*

V (Bombe) = 0,360 l; M(H₂O) = 0,997 g; P (Gas) = 30,0 atm; t = 25,0°; c_w = 2444,96 ± 0,170 cal/Grad; -ΔU_{B/M} (Polyäthylen) = 11097 ± 4 cal/g; MG = 112,1730.

Nr.	m g (Masse)	ΔT °C	Zündung cal	HNO ₃ cal	Q _B cal/g	$\bar{Q}_B - Q_{BI}$ cal/g
1	0,685854	2,5077	31,50	7,60	8882,553	-3,056
2	0,684421	2,4991	26,45	7,85	8877,423	+2,073
3	0,684451	2,5005	28,81	7,10	8879,682	-0,186
4	0,684250	2,4998	29,57	7,40	8878,230	+1,266
5	0,684089	2,5003	29,87	7,50	8881,511	-2,015
6	0,684411	2,4981	24,68	7,50	8877,078	+2,418
7	0,684662	2,5032	32,53	7,90	8879,996	-0,499

Mittelwert	= 8879,50 cal/g
s.d.m.	= ± 0,778 cal/g
Washburn-Korrektur	= + 0,425 kcal/Mol
Volumenarbeitskorrektur	= - 1,481 kcal/Mol
Verbrennungsenthalpie ΔHc _{298,16} ^o	= - 997,127 ± 0,250 kcal/Mol
Standardbildungsenthalpie ΔHf _{298,16} ^o	= - 71,140 ± 0,267 kcal/Mol

Tabelle 9. *Cyclooctanon*

V (Bombe) = 0,360 l; M(H₂O) = 0,997 g; P (Gas) = 30,0 atm; t = 25,0°; c_w = 2444,96 ± 0,170 cal/Grad; -ΔU_{B/M} (Polyäthylen) = 11 097 ± cal/g; ΔG = 126,2002.

Nr.	m g (Masse)	ΔT °C	Zündung cal	HNO ₃ cal	Q _B cal/g	$\bar{Q}_B - Q_{B1}$ cal/g
1	0,666191	2,4990	23,75	7,75	9124,041	+ 4,289
2	0,665651	2,4991	24,76	7,50	9130,676	- 2,346
3	0,666562	2,5005	22,42	7,15	9127,386	+ 0,962
4	0,666712	2,5023	22,87	7,65	9130,489	- 2,159
5	0,665921	2,4986	22,20	8,10	9128,215	+ 0,115
6	0,666311	2,5000	24,20	7,45	9125,978	+ 2,352
7	0,665461	2,4993	25,86	8,15	9131,543	- 3,213
Mittelwert			=	9128,33 cal/g		
s.d.m.			= ±	1,039 cal/g		
Washburn-Korrektur			= +	0,471 kcal/Mol		
Volumenarbeitskorrektur			= -	1,778 kcal/Mol		
Verbrennungsenthalpie ΔHc _{298,16} ^o			=	- 1153,339 ± 0,376 kcal/Mol		
Standardbildungsenthalpie ΔHf _{298,16} ^o			=	- 77,297 ± 0,393 kcal/Mol		

Tabelle 10. *Cyclononanon*

V (Bombe) = 0,360 l; M(H₂O) = 0,997 g; P (Gas) = 30,0 atm; t = 25,0°; c_w = 2444,96 ± 0,170 cal/Grad; -ΔU_{B/M} (Polyäthylen) = 11 097 ± 4 cal/g; MG = 140,2273.

Nr.	m g (Masse)	ΔT °C	Zündung cal	HNO ₃ cal	Q _B cal/g	$\bar{Q}_B - Q_{B1}$ cal/g
1	0,652386	2,5084	23,64	7,50	9353,014 ^{a)}	- 1,327
2	0,650725	2,5008	23,31	7,10	9352,358 ^{a)}	- 0,671
3	0,650525	2,4986	20,76	7,00	9346,725 ^{a)}	+ 4,962
4	0,650094	2,5006	25,31	7,20	9354,569 ^{a)}	- 2,882
5	0,650445	2,5016	24,09	8,75	9352,781 ^{a)}	- 1,094
6	0,650195	2,4994	23,20	7,35	9351,630 ^{a)}	+ 0,057
7	0,650995	2,5026	23,72	7,75	9350,731 ^{a)}	+ 0,956
Mittelwert			=	9351,69 ^{a)} cal/g		
s.d.m.			= ±	0,942 cal/g		
Washburn-Korrektur			= +	0,518 kcal/Mol		
Volumenarbeitskorrektur			= -	2,074 kcal/Mol		
Verbrennungsenthalpie ΔHc _{298,16} ^o			=	- 1312,958 ± 0,356 kcal/Mol		
Standardbildungsenthalpie ΔHf _{298,16} ^o			=	- 80,047 ± 0,377 kcal/Mol		

a) Diese Werte sind für eine Verunreinigung von 0,5 Mol% Cyclooctanon korrigiert.

Tabelle 11. *Cyclodecanon*

V (Bombe) = 0,360 l; M(H₂O) = 0,997 g; P (Gas) = 30,0 atm; t = 25,0°; $c_w = 2444,96 \pm 0,170$ cal/Grad; $-\Delta U_{B/M}$ (Polyäthylen) = 11097 ± 4 cal/g; MG = 154,2544

Nr.	m g (Masse)	ΔT °C	Zündung cal	HNO ₃ cal	Q _B cal/g	$\bar{Q}_B - Q_{BI}$ cal/g
1	0,637051	2,4911	24,86	8,00	9509,248 ^{a)}	- 1,198
2	0,641405	2,5060	22,98	7,65	9504,812 ^{a)}	+ 3,237
3	0,639834	2,5018	25,10	7,60	9508,875 ^{a)}	- 0,826
4	0,639073	2,4995	25,09	7,75	9511,177 ^{a)}	- 3,128
5	0,640294	2,5036	24,42	6,90	9511,065 ^{a)}	- 3,016
6	0,639954	2,5016	24,42	8,55	9505,905 ^{a)}	+ 2,145
7	0,639283	2,4981	23,75	7,45	9505,261 ^{a)}	+ 2,788

Mittelwert	= 9508,05 ^{a)} cal/g
s.d.m.	= $\pm 1,022$ cal/g
Washburn-Korrektur	= + 0,564 kcal/Mol
Volumenarbeitskorrektur	= - 2,307 kcal/Mol
Verbrennungsenthalpie $\Delta Hc_{298,16}^{\circ}$	= - 1468,511 $\pm 0,412$ kcal/Mol
Standardbildungsenthalpie $\Delta Hf_{298,16}^{\circ}$	= - 86,864 $\pm 0,432$ kcal/Mol

a) Diese Werte sind für eine Verunreinigung von 0,4 Mol% Cyclononanon korrigiert.

Tabelle 12. *Cycloundecanon*

V (Bombe) = 0,360 l; M(H₂O) = 0,997 g; P (Gas) = 30,0 atm; t = 25,0°; $c_w = 2444,96 \pm 0,170$ cal/Grad; $-\Delta U_{B/M}$ (Polyäthylen) = 11097 ± 4 cal/g; MG = 168,2815

Nr.	m g (Masse)	ΔT °C	Zündung cal	HNO ₃ cal	Q _B cal/g	$\bar{Q}_B - Q_{BI}$ cal/g
1	0,631235	2,5034	25,20	7,90	9643,977	+ 2,328
2	0,630023	2,4987	25,31	7,05	9645,454	+ 0,851
3	0,630744	2,5017	23,31	6,90	9649,469	- 3,164
4	0,630794	2,5009	25,42	7,10	9641,941	+ 4,364
5	0,630374	2,5014	24,86	7,80	9650,089	- 3,784
6	0,631144	2,5027	24,09	7,35	9645,272	+ 1,033
7	0,630584	2,4996	20,09	7,50	9647,933	- 1,628

Mittelwert	= 9646,30 cal/g
s.d.m.	= $\pm 1,126$ cal/g
Washburn-Korrektur	= + 0,611 kcal/Mol
Volumenarbeitskorrektur	= - 2,666 kcal/Mol
Verbrennungsenthalpie $\Delta Hc_{298,16}^{\circ}$	= - 1625,401 $\pm 0,480$ kcal/Mol
Standardbildungsenthalpie $\Delta Hf_{298,16}^{\circ}$	= - 92,343 $\pm 0,504$ kcal/Mol

Tabelle 13. *Cyclododecanon*

V (Bombe) = 0,360 l; M(H₂O) = 0,997 g; P (Gas) = 30,0 atm; t = 25,0°; $c_w = 2444,96 \pm 0,170$ cal/Grad; $-\Delta U_{B/M}$ (Polyäthylen) = 11097 ± 4 cal/g; MG = 182,3085

Nr.	m g (Masse)	ΔT °C	Zündung cal	HNO ₃ cal	Q _B cal/g	$\bar{Q}_B - Q_{B1}$ cal/g
1	0,613816	2,4550	22,40	7,05	9730,808	+ 3,554
2	0,623677	2,4958	23,55	7,70	9734,021	+ 0,341
3	0,625268	2,5013	17,54	8,60	9738,920	- 4,558
4	0,625298	2,5030	22,82	8,90	9736,176	- 1,814
5	0,623997	2,4978	25,85	8,60	9731,732	+ 2,630
6	0,625498	2,5019	20,42	8,20	9733,716	+ 0,646
7	0,625338	2,5029	23,87	7,85	9735,161	- 0,799
Mittelwert			=	9734,36 cal/g		
s.d.m.			= ±	1,033 cal/g		
Washburn-Korrektur			= +	0,657 kcal/Mol		
Volumenarbeitskorrektur			= -	2,963 kcal/Mol		
Verbrennungsenthalpie $\Delta H_c^{\circ}_{298,16}$			=	$-1777,021 \pm 0,496$ kcal/Mol		
Standardbildungsenthalpie $\Delta H_f^{\circ}_{298,16}$			=	$-103,092 \pm 0,523$ kcal/Mol		

5. Dampfdruckmessungen. – Als Isoteniskop wurde der in [16], Fig. 3, von *Quitsch* beschriebene Typ verwendet (Näheres siehe [17]).

Verdampfungsenthalpien. – Die Standardbildungsenthalpien, die verbrennungskalorimetrisch bestimmt wurden, beziehen sich auf den flüssigen Aggregatzustand. Zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpien $\Delta H_f^{\circ}_{298,16}$ der Gasphase benötigte man die Standardverdampfungsenthalpien $\Delta H_v^{\circ}_{298,16}$. Diese wurden aus den gemessenen Dampfdrücken mittels der *Antoine*-Gleichung [18] bestimmt:

$$\log p = A - \frac{B}{(t + C)}$$

Mit einem für die PDP-9 (*Digital Equipment Corporation, Maynard, Mass.*)-Rechenanlage geschriebenen iterativen Regressionsprogramm wurden die Konstanten A, B und C der *Antoine*-Gleichung ermittelt.

Tabelle 14. *Konstanten der Antoine-Gleichung*

Nr.	A	B	C (°C)	Temp.- Bereich*) (°C)
I	$7,3596 \pm 0,00650$	$-1464,75 \pm 1,62$	230	10– 40
II	$7,2097 \pm 0,01185$	$-1505,80 \pm 2,87$	220	10– 40
III	$6,9291 \pm 0,00770$	$-1478,05 \pm 1,95$	210	20– 80
IV	$7,0139 \pm 0,01198$	$-1588,06 \pm 3,32$	205	40–110
V	$6,6115 \pm 0,00870$	$-1514,62 \pm 2,49$	200	50–130
VI	$6,7433 \pm 0,00979$	$-1611,52 \pm 2,86$	195	60–140
VII	$6,8922 \pm 0,01134$	$-1725,93 \pm 3,42$	190	80–150
VIII	$7,1437 \pm 0,01055$	$-1850,72 \pm 3,24$	185	90–160
IX	$6,9689 \pm 0,01483$	$-1837,26 \pm 4,63$	180	100–170

*) der Dampfdruckmessungen.

Die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Dampfdrücken betragen durchschnittlich 0,1 bis 0,5%. Das entspricht der Messgenauigkeit der verwendeten Apparatur.

6. Berechnung der Standard-Verdampfungsenthalpie. – Durch Einsetzen der *Antoine*-Gleichung in die Beziehung von *Clausius-Clapeyron* erhält man:

$$\Delta H v^0_{(t)} = \frac{4,57566 \cdot B \cdot T^2}{(t + C)^2} \cdot \Delta Z \quad [18]$$

$$\Delta Z = \frac{p \Delta V}{RT} = 1 - 0,97 \cdot \frac{p_r}{(T_r)} \quad [18]$$

Die für die Berechnung von ΔZ benötigten kritischen Temperaturen (T_c) und Drücke (p_c) wurden nach *Lyderson* [8] berechnet. Sie sind zusammen mit den ΔZ -Werten und den Dampfdrücken bei den betreffenden Temperaturen in der Tab. 15 aufgeführt.

Tabelle 15. *Kritische Daten und ΔZ -Werte*

Nr.	T_c (°K)	T (°K)	p_c atm	p atm · 10 ⁻²	ΔZ_t
I	588 ± 12,0 ^{a)}	298,16	60,4 ± 2,4 ^{a)}	5,45	0,9983 ± 0,0001 ^{b)}
II	626 ± 12,5	298,16	51,4 ± 2,0	1,50	0,9994 ± 0,0001
III	654 ± 13,0	323,16	46,0 ± 1,9	2,30	0,9990 ± 0,0001
IV	681 ± 14,0	348,16	41,5 ± 1,7	3,10	0,9985 ± 0,0001
V	708 ± 15,0	363,16	37,7 ± 1,6	3,24	0,9984 ± 0,0001
VI	720 ± 15,0	373,16	34,6 ± 1,5	2,50	0,9986 ± 0,0001
VII	733 ± 15,0	388,16	32,0 ± 1,4	2,18	0,9987 ± 0,0001
VIII	741 ± 15,0	398,16	29,7 ± 1,2	2,00	0,9988 ± 0,0001
IX	756 ± 15,0	408,16	27,8 ± 1,1	1,71	0,9989 ± 0,0001

^{b)} Unsicherheit, bedingt durch die Unsicherheiten ^{a)} der berechneten p_c - und T_c -Werte. Aus den Grössen in den Tab. 14 und 15 ergeben sich folgende $\Delta H v^0_{(t)}$ (Tab. 16).

Tabelle 16. *Standardverdampfungsenthalpien*

Nr.	$\Delta H v^0_{298,16}$ kcal/Mol	$\Delta H v^0_{298,16}$ kcal/Mol	Lit.	$\Delta H v^0_{(t)}$ kcal/Mol	MF ^{b)}
I	9,14 ± 0,10 ^{d)}	9,18 ± ? ^{a)}	[19]	–	–
II	10,19 ± 0,10	10,21 ± 0,05	[1]	–	–
III	10,73 ± 0,15	10,77 ± 0,05	[1]	10,43 (50 °C)	1,028 ± 0,002
IV	11,84 ± 0,15	12,40 ± 0,3 ^{c)}	–	11,22 (75 °C)	1,055 ± 0,003
V	11,59 ± 0,15	–	–	10,85 (90 °C)	1,068 ± 0,004
VI	12,70 ± 0,15	–	–	11,78 (100 °C)	1,077 ± 0,004
VII	13,95 ± 0,15	–	–	12,76 (115 °C)	1,092 ± 0,004
VIII	15,38 ± 0,15	–	–	13,95 (125 °C)	1,102 ± 0,004
IX	15,65 ± 0,15	–	–	14,10 (135 °C)	1,110 ± 0,005

^{a)} bei 295,16 °K.

^{b)} berechnet mit der *Watson*-Korrelation

$$MF = \Delta H v^0_{298,16} / \Delta H v^0_T = ((1 - T_{r2}) / (1 - T_{r1}))^{0,38} \quad [8]$$

^{c)} Dieser nach der *Watson*-Formel [1] berechnete Wert dürfte zu hoch liegen. Berechnet man die Verdampfungsenthalpie für I, II und III, so ergeben sich Abweichungen von 0,15, – 0,15 und 0,6 kcal/Mol im Vergleich zu den gemessenen Werten.

^{d)} Die Unsicherheitsgrenzen wurden aus der Fehlerfortpflanzung der Grössen B, ΔZ und MF berechnet.

7. Schmelzwärmen. – Für die drei Substanzen V, VI und IX, die im festen Zustand verbrannt wurden, mussten die Sublimationsenthalpien $\Delta H_s^{\circ}_{298,16}$ bestimmt werden. Die Sublimationsenthalpien wurden mit folgender Näherungsformel berechnet:

$$\Delta H_s^{\circ}_{298,16} = \Delta H_v^{\circ}_{298,16} + \Delta H_m^{\circ}_{T_m} \quad [1]$$

Korrekturweise müsste für $\Delta H_m^{\circ}_{T_m}$ eigentlich $\Delta H_m^{\circ}_{298,16}$ eingesetzt werden, wozu der Wert des Integrals

$$\int_{T_m}^{298,16} (C_p^{\circ}(l) - C_p^{\circ}(s)) dT \quad [1]$$

bekannt sein müsste. Der Integrand ist vermutlich sehr klein, so dass der Betrag des Integrals innerhalb des Messfehlers von $\Delta H_m^{\circ}_{T_m}$ liegt. Für die Berechnung von $\Delta H_s^{\circ}_{298,16}$ wurde daher der Wert von $\Delta H_m^{\circ}_{T_m}$ verwendet.

Messungen. – Die Messungen wurden mit einem Differential-Scanning-Calorimeter DSC 1B der Firma *Perkin-Elmer Ltd.*, Norwalk, Connecticut, durchgeführt¹⁾.

Die Verbindungen wurden in dichte Goldkapseln abgefüllt, um Substanzverluste durch Sublimation während der Messung zu vermeiden. Vorversuche ergaben folgende Einstellung: Temperaturänderung pro Min. (Scan): 2°/Min. Verstärkung (Range): 4 mcal/Sek. volle Skalenbreite (Ausnahme: Verbindung IX 8 mcal/Sek.). Papiergeschwindigkeit (Chart Speed): 120 Inches/h. Von jeder Verbindung wurden fünf Schmelzkurven aufgenommen (SK).

Die gemessenen Schmelzkurven wurden mit einem Planimeter nach folgender Formel ausgewertet:

$$\Delta H_m^{\circ}_{T_m} = \frac{\text{Fläche (Planimetereinheiten)} \cdot k \cdot \text{MG Verbindung} \cdot 10^{-3}}{\text{Korrekturfaktor (Planimeter)} \cdot \text{Einwaage in mg}}$$

$$k = 48,04 \quad (k = k[\text{Papiergeschwindigkeit, Verstärkung}])$$

$$[k] = \text{cal/Inch}^2 \text{ Korrekturfaktor (Planimeter)} = \text{KFP}$$

$$\text{KFP} = 1,03 \text{ (dimensionslos)}$$

$$[\Delta H_m^{\circ}] = \text{kcal/Mol}$$

Resultate

Cyclooctanon $\Delta H_m^{\circ}_{T_m}$	= 0,655 ± 0,025 kcal/Mol
Cyclononanon $\Delta H_m^{\circ}_{T_m}$	= 0,498 ± 0,020 kcal/Mol
Cyclododecanon $\Delta H_m^{\circ}_{T_m}$	= 4,004 ± 0,120 kcal/Mol

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. D. Cox & G. Pilcher*, «Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds», Academic Press, London, 1970.
- [2] *P. Sellers & S. Sunner*, Acta chem. scand. 16, 48 (1962).
- [3] *V. Prelog & M. Kobelt*, Helv. 32, 1187 (1949).
- [4] *D. Harrop, A. J. Head & G. B. Lewis*, J. Chem. Thermodynamics 2, 208 (1970).
- [5] *A. Vogel*, «Practical Organic Chemistry», Longmans, Green & Co., London, 1954.
- [6] «Handbook of Chemistry and Physics», Chemical Rubber Publishing Co., 42nd Edition, 1960/61.
- [7] *M. Kobelt, P. Barmann, V. Prelog & L. Ruzicka*, Helv. 32, 258 (1949).
- [8] *R. C. Reid & T. K. Sherwood*, «The Properties of Gases and Liquids», McGraw-Hill, New York, 1966.
- [9] *F. K. Beilstein*, 4. Auflage, III Erg. Werk, Band VII, Erster Teil, System 609-620.
- [10] Parr Instrument Company, Moline, Illinois, Manual 130.
- [11] *W. Bremser, R. Hagen, E. Heilbronner & E. Vogel*, Helv. 52, 428 (1969).
- [12] Parr Instrument Company, Moline, Illinois, Specification No. 2601.

¹⁾ Die Messungen wurden von Herrn *H. Zubler* der Firma *Ciba-Geigy*, Basel, durchgeführt. An dieser Stelle sei ihm herzlich dafür gedankt.

- [13] NBS Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39i, Benzoic Acid (1968) und 39h (1958).
- [14] *F. D. Rossini*, «Experimental Thermochemistry», Interscience Publishers Inc., New York, 1956, S. 144 ff.
- [15] Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds API Res. Project 44, Dec. 31 (1966).
- [16] *K. Quitsch, R. Hüttig, H. G. Vogel, H. J. Gesemann & G. Geiseler*, Z. physikal. Chem. 223, 225 (1963).
- [17] *G. Wolf*, «Thermochemische Untersuchungen an cyclischen Ketonen», Dissertation Universität Basel 1971.
- [18] *G. W. Thomson*, Chem. Revs. 38, 1, 33, 35 (1946).
- [19] *S. W. Benson & G. B. Kistiakowsky*, J. Amer. chem. Soc. 64, 83 (1942).

144. Synthesen mit Nitrilen

33. Mitteilung¹⁾

Phenylhydrazone des Dicyanmethylenindandions: Struktur und Farbe

von **H. Junek**, **H. Fischer-Colbrie** und **H. Aigner**

Institut für Organische Chemie der Universität Graz und

A. M. Braun

Zentrale Forschung der *CIBA-GEIGY AG*, Basel

Herrn Prof. Dr. *E. Ziegler*, Universität Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet

(16. III. 72)

Zusammenfassung. Die Darstellung von 2-Dicyanmethylen-indandion-1,3-monophenylhydrazonen wird beschrieben und die intensive, blaugrün bis violette Farbe der Verbindungen **2a–d** diskutiert. Durch Vergleich mit dem gelb gefärbten 2-Isopropyliden-indandion-1,3-monophenylhydrazon (**3c**) wird der spezifische Einfluss der Dicyanmethylen-Gruppe auf den Farbcharakter nachgewiesen. **2a** und **b** sind thermisch und lösungsmittelabhängig instabil und cyclisieren zu substituierten Indenopyridazinen **4a–b**, deren chemische Reaktivität beschrieben wird.

Die stark herabgesetzte Carbonyllaktivität im 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion ist von *Junek et al.* [1] [2] [3] bereits ausführlich beschrieben und begründet worden. In Weiterführung der Untersuchungen über den spezifischen Einfluss der Dicyanmethylen-Gruppe als Strukturelement auf Elektronendichte und Reaktivität erschien es wünschenswert, das Monophenylhydrazon des genannten 2-Dicyanmethylen-1,3-indandions herzustellen. Dazu wurde das Monophenylhydrazon des 1,3-Indandions (**1a**) mit Tetracyanäthylen im Sinne einer partiellen Retro-*Michael*-Reaktion [4] umgesetzt. Nach der Addition an **1a** wird Malonitril abgespalten und man erhält **2a** in Form von dunkelvioletten Nadeln. Ebenso sind die Derivate **2b–d** aus den subst. Hydrazonen **1b–d** dargestellt worden. Sie sind durchwegs tief blau bis grün gefärbt.

Die intensive Farbigekeit von **2a–d** (s. Fig. 1) erscheint vorerst überraschend, kann aber durch Vergleich der Spektren von **2a** mit denjenigen von 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion und von 2-Isopropyliden-1,3-indandion-monophenylhydrazon (**3c**)

¹⁾ 32. Mitt. vgl. [1].