

Mischungswärmen und Verbindungsbildung in binären flüssigen Systemen

III. Äther – Chloroform-Systeme *

F. BECKER und M. KIEFER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1040–1046 [1971]; eingegangen am 18. März 1971)

The enthalpies of mixing at 25° of diethyl ether, di-n-propyl ether, di-n-butyl ether, di-isopropyl ether, propylene oxide, tetrahydrofuran, and tetrahydropyran with chloroform are determined by an isothermal titration method. As a result, the functions $H^M = f(N_{\text{CHCl}_3})$ are obtained with a step width of 0.025 of the mole fraction and a relative accuracy of 1 per cent or better. Evaluation of the heat of mixing data by means of equilibrium models ("ideal associated mixture") shows that the systems of aliphatic ethers with chloroform behave rather precisely as one-step equilibria of the type $A + B = AB$ (A=ether; B=chloroform). In the systems of cyclic ethers with chloroform, a second equilibrium step, $AB + B = AB_2$, must be considered, the importance of which decreases with increasing ring size of the ether. The equilibrium data calculated for the seven ether-chloroform systems are discussed.

Nachdem in den beiden vorausgegangenen Mitteilungen^{1, 2} gezeigt werden konnte, daß sich der Verlauf der integralen Mischungswärmen in den Systemen Diäthyläther – Chloroform und Tetrahydrofuran – Chloroform in sehr guter Näherung durch ein Einstufen- bzw. Zweistufen-Gleichgewichtsmodell (Modell der „ideal assoziierten Mischung“) wiedergeben läßt, war es von Interesse, vergleichende Untersuchungen über die thermodynamischen Eigenschaften von Mischungen verschiedener aliphatischer und cyclischer Äther mit Chloroform auszuführen. In der vorliegenden Arbeit soll zunächst über Ergebnisse an einfachen Äthern berichtet werden. Da eine Anwendung von Gleichgewichtsmodellen auf Mischungskurven nur dann sinnvoll ist, wenn genügend viele und genaue Meßwerte, insbesondere auch bei extremeren Mischungsverhältnissen, vorliegen, haben wir die Mischungswärmen aller untersuchten Systeme mit Hilfe der von uns entwickelten kontinuierlichen Meßmethode³ neu gemessen, so daß die Funktionen $H^M = f(N_{\text{CHCl}_3})$ in Form von 40 Funktionswerten mit einer Schrittweite von 0,025 des Molenbruchs und einer Relativgenauigkeit von 1% und besser zur Verfügung stehen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. BECKER, Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M., D-6000 Frankfurt/Main 1, Robert-Mayer-Straße 11.

* Auszugsweise vorgetragen auf der 68. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie vom 15.–18. Mai 1969 in Frankfurt a. M.; vgl. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73**, 917 [1969].

I. Experimentelle Ergebnisse

Die Messungen wurden mit der in³ beschriebenen Apparatur durchgeführt, wo auch das Meßverfahren und die Auswertemethode wiedergegeben sind (vgl. auch⁴).

a) Reinigung und physikalische Daten der verwendeten Substanzen

Chloroform: Das Ausgangsprodukt (Merck, DAB 6) enthielt zur Stabilisierung 0,6–1,0% Äthanol, das durch 7–8-maliges Ausschütteln mit destilliertem Wasser entfernt wurde. Nach Trocknung mit CaCl_2 und mit Sikkon (Fluka) wurde das Chloroform unter Reststickstoff über eine automatische Vigreux-Kolonnen mit 10 theoretischen Böden feinfractioniert, wobei die Destillationsapparatur mit schwarzem Papier umwickelt war, um photochemische Zersetzungen zu verhindern. Das erhaltene Destillat wurde gekühlt aufbewahrt und innerhalb von 2–3 Tagen verbraucht.

K_{p731} 60,0°; $n_D^{20,9}$ 1,4451; D_4^{25} 1,4799.

Äther: Reinste Handelsprodukte der Firmen Fluka bzw. Merck wurden zur Entfernung von Peroxiden zunächst mit konzentrierter wäßriger FeSO_4 -Lösung geschüttelt, dann mit 0,5-proz. KMnO_4 -Lösung, mit 5-proz. wäßriger Natronlauge und zuletzt mehrmals mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Nach Trocknung mit Sikkon und mit Molekularsieb 4 Å wurde der Äther über eine 10-bödige automatische

¹ F. BECKER, H. D. PFLUG u. M. KIEFER, Z. Naturforsch. **23 a**, 1805 [1968].

² F. BECKER, E. W. FRIES, M. KIEFER u. H. D. PFLUG, Z. Naturforsch. **25 a**, 677 [1970].

³ F. BECKER u. M. KIEFER, Z. Naturforsch. **24 a**, 7 [1969].

⁴ M. KIEFER, Dissertation, Saarbrücken 1969.

Vigreux-Kolonne feinfractioniert. Bei Propylenoxid entfiel wegen der Hydrolyseempfindlichkeit die Behandlung mit KMnO_4 und mit NaOH ; bei den mit Wasser mischbaren Äthern wurde zwischen die einzelnen Waschoperationen jeweils eine einfache Destillation eingeschaltet, um die wäßrige Lösung abzutrennen.

Diäthyläther:

$$K_{p735} 33,6^\circ; n_D^{19,2} 1,3530; D_4^{25} 0,7076.$$

Di-n-propyläther:

$$n_D^{17,9} 1,3812; D_4^{25} 0,7427.$$

Di-n-butyläther:

$$K_{p738} 141,3^\circ; n_D^{25} 1,3976; D_4^{25} 0,7643.$$

Di-isopropyläther:

$$K_{p740} 67,5^\circ; n_D^{25} 1,3662; D_4^{25} 0,7186.$$

Propylenoxid:

$$K_{p725} 32,9^\circ; n_D^{20} 1,3664; D_4^{25} 0,8222.$$

Tetrahydrofuran:

$$K_{p740} 65,3^\circ; n_D^{25} 1,4052; D_4^{25} 0,8825.$$

Tetrahydropyran:

$$K_{p740} 87,1^\circ; n_D^{25} 1,4190; D_4^{25} 0,8797.$$

Zur Prüfung der Frage, ob wegen der auftretenden Volumenkontraktionen eine Korrektur der Zulaufgeschwindigkeiten erforderlich ist³, haben wir die Exzeßvolumina V^E beim Molenbruch 0,5 pyknometrisch ermittelt. Sie betragen bei 25° für die Äther-Chloroform-Systeme in der oben angegebenen Reihenfolge: $-1,4 \pm 0,2$; $-0,7 \pm 0,2$; $-0,2 \pm 0,2$; $-1,3 \pm 0,2$; $\pm 0,0 \pm 0,2$; $-0,3 \pm 0,2$ und $-0,3 \pm 0,2$ ml/Mol. Demnach konnten bei den Systemen mit Di-n-butyläther sowie mit den drei cyclischen Äthern Korrekturen unterbleiben, während bei den übrigen Systemen der Einfluß der Volumenkontraktion in den Auswertformeln in erster Näherung berücksichtigt wurde.

b) Integrale Mischungswärmen

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Funktionswerte $H^M = f(N_{\text{CHCl}_3})$ bei 25° für die 7 untersuchten Äther-Chloroform-Systeme. Angegeben sind die Mittelwerte von jeweils 2–3 Messungen, die untereinander innerhalb von 1% übereinstimmen. Eine weitere Kontrolle für die Richtigkeit von Messung und Auswertung war dadurch gegeben, daß die beiden, bei Vorlage von reinem Äther bzw. reinem Chloroform erhaltenen Kurvenäste mit einer Abweichung von höchstens 1% ineinander übergingen.

In Abb. 1 sind die Funktionen $H^M = f(N_{\text{CHCl}_3})$ für die 4 aliphatischen, in Abb. 2 für die drei cyclischen Äther graphisch wiedergegeben. Während die Kurven in Abb. 1 weitgehend symmetrisch sind, weisen sie in Abb. 2 eine deutliche Unsymmetrie mit Verschiebung des Extremwertes aus der Mitte zu hö-

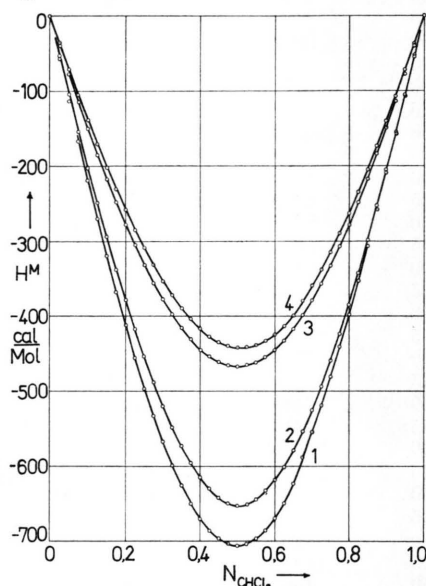


Abb. 1. Funktionen $H^M = f(N_{\text{CHCl}_3})$ bei 25° .
1) $i\text{Pr}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$; 2) $\text{Et}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$; 3) $n\text{Pr}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$;
4) $n\text{Bu}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$.

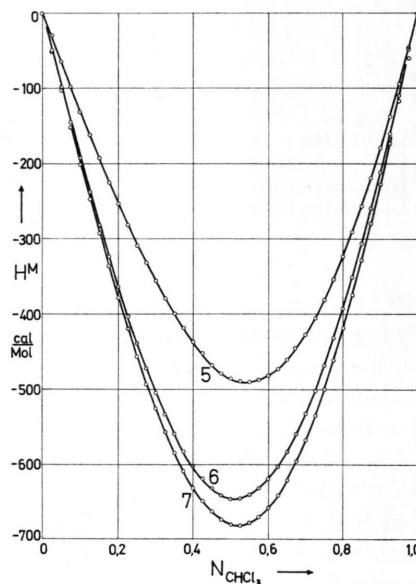


Abb. 2. Funktionen $H^M = f(N_{\text{CHCl}_3})$ bei 25° . 5) Propylenoxid- CHCl_3 ; 6) Tetrahydropyran- CHCl_3 ; 7) Tetrahydrofuran- CHCl_3 .

Tab. 1. Integrale Mischungswärmen der Systeme Äther—Chloroform.

NCHCl ₃	EtO ₂	nPr ₂ O	-H ^M [cal/Mol bei 25°]		PrOx	THF	THPy
			nBu ₂ O	iPr ₂ O			
0,025	52,6	39,2	35,9	56,7	29,3	51,9	49,1
0,050	104,0	77,2	71,0	112,4	64,2	102,5	97,7
0,075	154,1	114,1	105,2	166,5	97,8	152,0	145,5
0,100	202,2	149,4	138,3	219,1	131,4	200,2	192,1
0,125	248,8	184,0	170,1	270,0	161,8	247,0	237,4
0,150	293,8	216,7	200,8	319,3	192,2	292,3	281,2
0,175	337,1	247,8	230,1	367,8	224,4	336,0	323,4
0,200	377,7	277,6	257,9	411,9	253,4	378,0	363,8
0,225	416,6	305,3	284,2	454,8	281,0	418,1	402,3
0,250	453,2	331,5	308,8	496,2	308,5	456,2	438,5
0,275	487,6	355,5	331,7	532,5	330,6	492,1	472,7
0,300	519,3	377,4	352,7	566,8	355,8	525,4	504,2
0,325	548,0	397,3	371,8	598,1	378,1	556,3	533,1
0,350	573,1	414,9	388,7	625,7	399,4	584,2	559,0
0,375	595,6	430,1	403,5	649,6	418,0	609,0	582,2
0,400	614,4	442,8	416,0	669,7	436,4	630,6	602,0
0,425	629,9	452,8	426,1	685,5	451,5	648,7	618,5
0,450	641,8	460,2	433,8	696,8	467,1	663,0	631,2
0,475	649,1	464,7	438,9	703,6	478,1	673,1	640,1
0,500	652,6	466,5	441,4	705,9	485,4	678,4	645,1
0,525	651,4	465,6	441,2	703,6	489,3	681,0	646,3
0,550	644,0	461,7	438,3	696,6	490,0	677,6	643,6
0,575	631,8	455,0	432,7	685,0	487,4	669,6	630,6
0,600	618,4	445,5	424,4	668,9	481,7	657,3	618,6
0,625	600,7	432,8	413,4	648,9	472,7	640,9	602,6
0,650	578,9	416,2	399,8	623,0	460,5	620,2	582,7
0,675	554,0	398,4	380,0	589,4	445,1	595,7	559,1
0,700	525,5	378,7	358,0	554,7	426,8	567,3	532,0
0,725	494,1	356,6	337,5	519,2	405,3	535,4	501,5
0,750	459,5	332,5	314,7	481,1	380,9	500,0	468,0
0,775	423,6	306,2	289,7	440,5	353,8	461,3	431,5
0,800	384,3	278,1	263,0	397,7	323,9	419,7	392,3
0,825	342,3	248,2	234,5	352,9	291,4	375,2	350,5
0,850	298,2	216,6	204,4	306,1	256,4	328,2	306,2
0,875	252,6	183,5	172,9	258,0	219,1	278,7	259,8
0,900	204,7	149,1	140,1	208,4	179,5	226,9	211,2
0,925	156,0	113,6	106,3	157,8	137,6	173,1	160,8
0,950	105,0	76,8	71,6	106,1	93,7	117,2	108,7
0,975	52,5	38,9	36,2	53,6	47,8	59,4	55,0

Et₂O = Diäthyläther
nPr₂O = Di-n-propyläther
nBu₂O = Di-n-butyläther
iPr₂O = Di-isopropyläther
PrOx = Propylenoxid
THF = Tetrahydrofuran
THPy = Tetrahydropyran

heren CHCl₃-Konzentrationen und einer größeren Grenzsteigung auf der chloroformreichen Seite auf. Viel deutlicher kommt der Unterschied zwischen den symmetrischen und unsymmetrischen Mischungskurven in der Darstellung $H^M = f[N(1-N)/(-H^M)]$ zum Ausdruck. Die entsprechenden Kurven für die aliphatischen Äther sind in Abb. 3, für die cyclischen Äther in Abb. 4 wiedergegeben. Tabelle 2 enthält die Zahlenwerte für die Minima und die Grenzsteigungen der Funktionen $H^M = f(N_{\text{CHCl}_3})$ sowie für die Steigungen der Grenztangenten der Funktionen $H^M = f[N(1-N)/(-H^M)]$, die ebenfalls den Un-

terschied zwischen den symmetrischen und den unsymmetrischen Kurven erkennen lassen.

Bestimmungen der integralen Mischungswärmen von aliphatischen Äthern mit Chloroform bei 25° wurden in jüngster Zeit von BEATH und WILLIAMSON⁵ durchgeführt. Diese Autoren haben den Verlauf der Mischungskurven (jeweils 10–12 Meßwerte) durch den 5-parametrischen erweiterten Porterschen Ansatz

$$H^M = N(1-N) \sum_{i=0}^4 A_i(1-2N)^i \quad (1)$$

⁵ L. A. BEATH u. A. G. WILLIAMSON, J. Chem. Thermodynamics 1, 51 [1969].

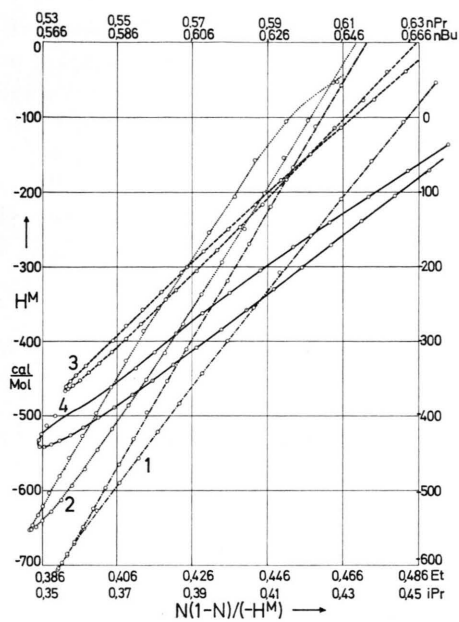


Abb. 3. Funktionen $H^M = f[N(1-N)/(-H^M)]$ bei 25° .
 1) (---) $iPr_2O-CHCl_3$; 2) (·····) $Et_2O-CHCl_3$;
 3) (---) $nPr_2O-CHCl_3$; 4) (—) $nBu_2O-CHCl_3$.
 Zur Kurve 4) gehört der Ordinatenmaßstab auf der rechten Seite.

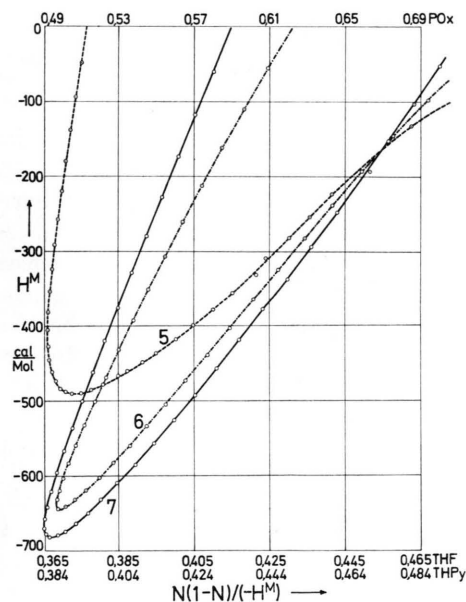


Abb. 4. Funktionen $H^M = f[N(1-N)/(-H^M)]$ bei 25° .
 5) (---) Propylenoxid- $CHCl_3$; 6) (---) Tetrahydrofuran- $CHCl_3$; 7) (—) Tetrahydrofuran- $CHCl_3$.

wiedergegeben. Vergleicht man die mit den Parameterwerten A_i der Autoren berechneten Funktionen $H^M = f(N_{CHCl_3})$ mit unseren Ergebnissen, so verlaufen die nach Gl. (1) berechneten Kurven zu beiden Seiten des

Extremwertes etwas flacher, dafür an den Rändern steiler als die Kurven in Abb. 1. Im übrigen ist die Übereinstimmung bei den Systemen $nPr_2O-CHCl_3$ und $nBu_2O-CHCl_3$ am besten. Beath und Williamson finden für das System $Et_2O-CHCl_3$ einen Extremwert, der um 20 cal/Mol höher liegt als unser Resultat; auch der ganze chloroformreiche Ast liegt deutlich oberhalb des von uns gefundenen Kurvenverlaufes, während alle von HIROBE⁶ angegebenen Meßwerte innerhalb von 1% mit unseren übereinstimmen. Beim System $iPr_2O-CHCl_3$ besteht Übereinstimmung in der Nähe des Extremwertes, während die Kurvenform in der oben angegebenen Weise von der in Abb. 1 abweicht. Bei den Systemen $Et_2O-CHCl_3$ und $iPr_2O-CHCl_3$ weisen die nach den Messungen von Beath und Williamson mittels Gl. (1) berechneten Grenzsteigungen m_0 und m_1 Unterschiede von 20–25% auf, wobei die Unsymmetrie im letzteren Fall gerade umgekehrt liegt, wie von uns gefunden wurde. Offenbar ist eine durch die Meßwerte gelegte Ausgleichskurve vom Typ der Gl. (1) weniger gut geeignet, um das Verhalten der Mischungswärmen an den Grenzen des Konzentrationsbereiches richtig wiederzugeben, als die von uns benützten Gleichungen des Ein- bzw. Zweistufen-Gleichgewichtsmodells.

2. Interpretation der Meßergebnisse durch Gleichgewichtsmodelle

Wie in ¹ gezeigt wurde, sollte bei Vorliegen eines Einstufengleichgewichtes vom Typ $A+B=AB$ die Funktion $H^M = f[N(1-N)/(-H^M)]$ die Form einer Geraden mit dem Ordinatenabschnitt H_{AB} und der Steigung $H_{AB}^2 K_1/(1+K_1)$ besitzen. Aus Abb. 3 geht hervor, daß die Mischungen der drei unverzweigten aliphatischen Äther mit Chloroform diese Bedingung weitgehend erfüllen. Da diese Art der Darstellung Unsymmetrien gegenüber äußerst empfindlich ist, kann insbesondere die Tatsache, daß die beiden Kurvenäste an den Grenzen des Konzentrationsbereiches einander wieder näherkommen, als wesentliches Kriterium für die Anwendbarkeit des Einstufen-Gleichgewichtsmodells angesehen werden. In diesen Fällen rührt also die gemessene Mischungswärme fast ausschließlich von der Bildung einer H-Brückenverbindung im Molverhältnis 1:1 zwischen der C-H-Bindung des Chloroforms und einem der einsamen Elektronenpaare des Äthersauerstoffs her.

Beim System Diisopropyläther – Chloroform streben die beiden Kurvenäste (Abb. 3) an den Grenzen des Meßbereiches auseinander, wobei – im Gegensatz zu allen übrigen Systemen – der chloroformarme Ast die größere Steilheit besitzt. Hier lie-

⁶ H. HIROBE, J. Fac. Sci. Imperial Univ. Tokyo, Sect. I, Vol. 1, 156 [1925–29].

gen offensichtlich geringfügige Abweichungen vom Einstufen-Gleichgewichtsmodell vor, für die aber zum gegenwärtigen Zeitpunkt eine Deutung nicht gegeben werden kann.

Bei den cyclischen Äthern zeigen die Funktionen $H^M = f[N(1-N)/(-H^M)]$ (Abb. 3) einen hyperbelähnlichen Verlauf, wobei die Öffnung der Kurven mit wachsender Ringgröße des Äthers abnimmt. Eine Anwendung des Einstufen-Gleichgewichtsmodells ist damit ausgeschlossen. Prinzipiell ist aber die Bildung einer 1:2-Verbindung des Äthers mit 2 Molekülen Chloroform möglich, da der Äthersauerstoff zwei einsame Elektronenpaare besitzt. Im System Tetrahydrofuran – Chloroform konnte die Bildung einer solchen 1:2-Verbindung auch durch dielektrische Messungen nachgewiesen werden⁷.

Wie in ² gezeigt worden ist, läßt sich der Verlauf der Grenztangenten der Funktion

$$H^M = f[N(1-N)/(-H^M)]$$

näherungsweise durch die Gleichungen

$$H^M = H_{AB} + m_0^* N(1-N)/(-H^M) \quad (2)$$

(CHCl₃-armer Ast),

$$H^M = H_{AB_2} + m_1^* N(1-N)/(-H^M) \quad (3)$$

(CHCl₃-reicher Ast)

wiedergeben, wobei die Steigungen

$$m_0^* = (-m_1) H_{AB} \quad \text{und} \quad m_1^* = m_0 H_{AB_2} \quad (4)$$

lauten (H_{AB_2} ist die Brutto-Reaktionsenthalpie für die Bildung von AB₂) und

$$m_0 = (H_{AB} K_1 + H_{AB_2} K_1 K_2)/(1 + K_1 + K_1 K_2);$$

$$m_1 = -H_{AB} K_1/(1 + K_1) \quad (5)$$

die Grenzsteigungen der Funktion $H^M = f(N_{\text{CHCl}_3})$ sind. Praktisch erlaubt es der experimentell gefundene Verlauf der in Abb. 4 wiedergegebenen Funk-

tionen, die Steigungen der Grenztangenten mit einiger Sicherheit zu bestimmen, da die Kurven an den Grenzen des Konzentrationsbereiches fast geradlinig werden. Aus den Steigungen und den Ordinatenabschnitten dieser Grenztangenten erhält man unter Benützung von m_0 und m_1 nach Gl. (5) alle 4 Parameter der Zweistufen-Gleichgewichte. Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der auf diese Weise graphisch ermittelten thermodynamischen Gleichgewichtsdaten der 7 untersuchten Äther – Chloroform-Systeme. Bei den als Einstufen-Gleichgewichte behandelten Systemen Di-n-alkyläther – Chloroform wurden Ordinatenabschnitt und Steigung der durch die schleifenförmigen Kurven (Abb. 3) gelegten Mittelgeraden verwendet. Im Falle des Systems Diisopropyläther – Chloroform wurden die Gleichgewichtsdaten aus dem Verlauf des chloroformarmen Astes berechnet in der Annahme, daß dieser Ast von den vorhandenen Abweichungen vom Einstufen-Gleichgewichtsmodell weniger betroffen ist.

Eine genauere Betrachtung des Verlaufes der Kurven in Abb. 4 zeigt, daß der chloroformarme Ast des Systems Tetrahydrofuran – Chloroform von $N_{\text{CHCl}_3} < 0,1$ an eine leichte Rechtskrümmung aufweist. Da dieses Verhalten offensichtlich von einer Abweichung vom Zweistufen-Gleichgewichtsmodell herrührt, wurden die ersten drei Meßwerte bei der Bestimmung der Steigung der „Grenztangente“ nicht berücksichtigt. Noch deutlicher macht sich die Abkrümmung am Ende des chloroformarmen Astes im System Propylenoxid – Chloroform bemerkbar. Hierfür ist eine beim Propylenoxid im Gegensatz zu den übrigen Äthern deutlich vorhandene Eigenassoziation verantwortlich zu machen. Diese Eigenassoziation kommt in dem stark unsymmetrischen Verlauf der Funktion $H^M = f(N_{\text{CCl}_4})$ bei 25° des Systems Propylenoxid – Tetrachlorkohlenstoff⁸ zum Aus-

Tab. 2. Systeme Äther – Chloroform bei 25°. Extremwerte der Funktionen $H^M = f(N_{\text{CHCl}_3})$; Grenzwerte m_0 und m_1 der differentiellen Mischungswärmen; Steigungen m_0^* und m_1^* der Grenztangenten der Funktionen $H^M = f[N(1-N)/(-H^M)]$.

Äther	$N_{\text{CHCl}_3}^{\text{max}}$	$-H_{\text{max}}^M$	$-m_0$ [kcal/Mol]	m_1	m_0	m_1
Et ₂ O	0,505	0,653	2,11	2,14	7,82	
nPr ₂ O	0,502	0,467	1,53	1,53	4,85	
nBu ₂ O	0,505	0,442	1,43	1,43	3,73	
iPr ₂ O	0,500	0,706	2,24	2,17	6,28	8,65
PrOx	0,546	0,490	1,32	1,90	2,50	14,8
THF	0,522	0,681	2,04	2,32	6,75	12,4
THPy	0,508	0,647	1,94	2,16	6,06	9,49

⁷ A. WEISBECKER, J. Chim. Physique **62**, 1170 [1965]. – J. BARRIOL u. A. WEISBECKER, J. Chim. Physique **62**, 623 [1965].

⁸ H. KOUKOL, Dissertation, Saarbrücken 1970.

druck, die bei hohen CCl_4 -Konzentrationen sogar das Vorzeichen wechselt. Bei der Bestimmung der Steigung m_0^* des Systems Propylenoxid – Chloroform wurden deshalb die Meßwerte im Bereich $N_{\text{CHCl}_3} < 0,125$, in denen der Einfluß der Eigenassoziation des Propylenoxids am stärksten bemerkbar wird, nicht berücksichtigt.

Aus der symmetrischen und fast exakt parabelförmigen Form der Funktionen $H^M = f(N_{\text{CCl}_4})$ ⁸ von Systemen aus aliphatischen Äthern und Tetrachlorkohlenstoff kann gefolgert werden, daß beide Mischungskomponenten keine merkliche Eigenassoziation aufweisen.

Wie in ¹ gezeigt wurde, kann bei assoziierten Flüssigkeiten nur dann eine symmetrische Mischungskurve resultieren, wenn Assoziationstyp und thermodynamische Gleichgewichtsdaten bei beiden Komponenten weitgehend identisch sind. Der ebenfalls symmetrische und parabelförmige Verlauf der Mischungskurve des Systems $\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$ ⁹ beweist ferner, daß auch diese beiden Flüssigkeiten bei 25° nicht zu spezifischer Eigenassoziation neigen. Außerdem geht aus dem Vergleich der Verdampfungsenthalpien der Äther und strukturanaloger Kohlenwasserstoffe (Ersatz von $-\text{O}-$ durch $-\text{CH}_2-$) hervor, daß aliphatische Äther nicht nennenswert assoziiert sein können:

Verdampfungsenthalpien in kcal/Mol bei 298 °K¹⁰:

Et_2O	6,49	$n\text{Pr}_2\text{O}$	8,73	$n\text{Bu}_2\text{O}$	10,50	$i\text{Pr}_2\text{O}$	7,80
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	6,39	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	8,74	$n\text{-C}_9\text{H}_{20}$	11,10	2,4-Di-Me-Pentan	7,86

Dagegen haben die cyclischen Äther gegenüber den strukturanalogen Kohlenwasserstoffen merklich erhöhte Verdampfungsenthalpien, wobei der Unterschied mit wachsender Ringgröße abnimmt:

Propylenoxid	6,67	Tetrahydrofuran	7,65	Tetrahydropyran	8,35
(Cyclobutan)	(5,89)	Cyclopentan	6,85	Cyclohexan	7,90

Tab. 3. Thermodynamische Daten der Systeme Äther (A) – Chloroform (B) bei 25°, aus den graphisch bestimmten Werten m_0, m_1, m_0^*, m_1^* nach dem Einstufen- bzw. Zweistufen-Gleichgewichtsmodell berechnet.
Stufe 1: $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$; Stufe 2: $\text{AB} + \text{B} = \text{AB}_2$.

Äther	K_1	K_2	$-H_{\text{AB}}^{(1)}$	$-H_{\text{AB}}^{(2)}$ [kcal/Mol]	$-G_{\text{AB}}^{(1)}$	$-G_{\text{AB}}^{(2)}$	$-S_{\text{AB}}^{(1)}$ [cal/Mol. Grad]	$-S_{\text{AB}}^{(2)}$
Et_2O	1,42		3,65		0,208		11,5	
$n\text{Pr}_2\text{O}$	1,06		3,07		0,035		10,2	
$n\text{Bu}_2\text{O}$	1,34		2,55		0,173		8,0	
$i\text{Pr}_2\text{O}$	1,55		3,77		0,260		11,8	
PrOx	(2,84)	(0,13)	(1,83)	5,79	(0,618)	(1,21)	(4,1)	(23)
THF	1,83	0,16	3,23	1,93	0,358	(1,09)	9,6	10,1
THPy	1,94	0,12	3,03	1,23	0,393	1,28	8,8	8,4

Wie aus Tab. 3 hervorgeht, nehmen die Beträge der Reaktionsenthalpien H_{AB} innerhalb der Reihe der aliphatischen Äther mit wachsender Kettenlänge ab. Bei der Deutung dieses Effektes muß beachtet werden, daß H_{AB} die Reaktionsenthalpie für die Bildung der Verbindung AB aus den reinen Flüssigkeiten A und B darstellt und somit in gewissem Umfang von den in A und B vorhandenen intermolekularen Wechselwirkungsenergien abhängig ist. Als Maß hierfür kann die Verdampfungsenthalpie ΔH_v der betreffenden Flüssigkeit, ebenfalls bei 298 °K gemessen, angesehen werden. Tatsächlich findet man zwischen den Verdampfungsenthalpien homologer

Äther und den Grenzwerten m_1 ihrer differentiellen Mischungsenthalpien mit Chloroform einen genähert linearen Zusammenhang. Aus den wenigen verfügbaren Meßdaten kann man entnehmen, daß eine Zunahme der Verdampfungsenthalpie um $\delta\Delta H_v$ bei Übergang von Diäthyläther zu einem höheren homologen, unverzweigten Äther mit einem Gewichtsfaktor von rund 0,2 in die Grenzsteigung m_1 der Mischungskurve mit Chloroform eingeht. Nimmt man an, daß die Änderungen $\delta\Delta H_v$ nur die Reaktionsenthalpien H_{AB} und nicht die Reaktionsentropien S_{AB} betreffen, so läßt sich der Einfluß der Verdampfungsenthalpien auf H_{AB} durch Subtraktion

⁹ M. L. McGLASHAN, J. E. PRUE u. I. E. J. SAINSBURY, Trans. Faraday Soc. **50**, 1284 [1954]. — D. A. ADCOCK u. M. L. McGLASHAN, Proc. Roy. Soc. London A **226**, 266 [1954].

¹⁰ J. D. COX u. G. PILCHER, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, New York 1970.

von $0,2 \cdot \delta \Delta H_V$ korrigieren, wobei die Daten für das Anfangsglied der homologen Reihe als Bezugsgröße dienen. Durch diese Korrektur werden die H_{AB} -Werte der Systeme $nPr_2O - CHCl_3$, $nBu_2O - CHCl_3$ (Et_2O als Bezugswert) und $THPy - CHCl_3$ (THF als Bezugswert) auf $-3,32$; $-3,35$ bzw. $-3,17$ kcal/Mol gebracht, so daß die in Tab. 3 auftretenden Unterschiede weitgehend verschwinden. Daß für das System $iPr_2O - CHCl_3$ ein größerer Betrag von H_{AB} gefunden wird, kann als Folge der erhöhten induktiven Wechselwirkung zwischen der polaren $C - H \dots O$ -Bindung und der stärker polarisierbaren Isopropylgruppe gedeutet werden.

Für das System Propylenoxid – Chloroform sind in Tab. 3 die durch formale Anwendung des Zweistufen-Gleichgewichtsmodells errechneten thermodynamischen Daten in Klammern gesetzt, weil in

diesem Fall das Modell angesichts der stark von den übrigen abweichenden Resultate möglicherweise nicht zutrifft.

Die Feststellung, daß nur bei den cyclischen Äthern ein zweite Gleichgewichtsstufe in Erscheinung tritt, hat sehr wahrscheinlich sterische Ursachen. Die Annäherung eines zweiten Chloroformmoleküls an den Äthersauerstoff auf den zur Ausbildung einer H-Brücke erforderlichen Abstand wird von den Alkylresten offenbar nur dann nicht behindert, wenn diese in einer weitgehend ebenen Ringstruktur fixiert sind.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, hat die vorliegende Arbeit durch Sachbeihilfen unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Thermodynamik heterogener Gasgleichgewichte

IV. Freie Bildungsenthalpie ΔG_B^0 der Wolframoxihalogenverbindungen

G. M. NEUMANN und W. KNATZ

OSRAM-Studiengesellschaft München

(Z. Naturforsch. 26 a, 1046–1053 [1971]; eingegangen am 24. März 1971)

Zur thermodynamischen Berechnung der chemischen Transportreaktionen in den Wolfram–Halogen–Sauerstoff-Systemen werden auf Grund empirischer Betrachtungen der Bindungsverhältnisse in den Molekülen die freien Bildungsenthalpien ΔG_B^0 der Verbindungen WO_2Br_2 , $WOBr_4$, WO_2J_2 und der noch hypothetischen Verbindungen WO_2F_2 und WOJ_4 für Temperaturen zwischen 500 und 3600 K ermittelt. Ferner werden die Gleichgewichtskonstanten K_p für die Bildung der entsprechenden Verbindungen aus den Elementen im Normalzustand berechnet.

Die Daten zeigen eine sehr hohe Stabilität der Wolframoxihalogenverbindungen und deuten auf eine wesentliche Beteiligung der Wolframoxihalogenide am Reaktionsgeschehen in den Systemen Wolfram–Halogen–Sauerstoff.

Problemstellung

Die chemischen Gleichgewichtszustände der Systeme Wolfram – Halogen und Wolfram – Sauerstoff sind in vorangegangenen Arbeiten^{1,2} vom Standpunkt der Thermodynamik untersucht worden. Dabei wurden aus der Temperaturabhängigkeit des Massenbilanzverhältnisses der jeweiligen Konstituenten der Systeme wichtige Aussagen über die Möglichkeit von chemischen Transportreaktionen und die Richtung dieser Prozesse gewonnen.

In den letzten Jahren ist nun in einer Reihe von Arbeiten^{3,4} die fundamentale Bedeutung des Sauer-

stoffs für die in Halogenglühlampen ablaufenden Transportreaktionen auf der Basis des Systems Wolfram – Jod erkannt worden, und in jüngster Zeit sind Beobachtungen⁵ gemacht worden, die auf eine Beteiligung des Sauerstoffs auch an den Transportreaktionen im System Wolfram – Brom hinweisen.

Zum Verständnis der Vorgänge in diesen Reaktionssystemen ist die Kenntnis der chemischen Gleichgewichtszustände von großem Interesse. In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die für die Gleichgewichtsberechnungen notwendigen thermodynamischen Daten der entsprechenden Wolframoxihalogenide ermittelt und zusammengestellt.

¹ G. M. NEUMANN u. G. GOTTSCHALK, Z. Naturforsch. 26 a, 870 [1971].

² G. M. NEUMANN u. G. GOTTSCHALK, Z. Naturforsch. 26 a, 882 [1971].

³ J. H. DETTINGMEIJER, J. TILLACK u. H. SCHÄFER, Z. Anorg. Allg. Chem. 369, 161 [1969], sowie dortige Literaturzitate.

⁴ S. K. GUPTA, J. Phys. Chem. 73, 4086 [1969].

⁵ E. G. ZUBLER, J. Phys. Chem. 74, 2479 [1970].