

145. Thermodynamische Eigenschaften von Methylcyanid (Acetonitril)

von Hs. H. Günthard und E. Kováts.

(3. IV. 52.)

Nachdem die eingehende Untersuchung des Schwingungs-¹⁾ und des reinen Rotationsspektrums²⁾ des Acetonitrils eine für die Berechnung der thermodynamischen Funktionen dieser Molekel genügend sichere Grundlagen ergeben haben, möchten wir hier die aus spektroskopischen Daten ableitbaren thermodynamischen Eigenschaften mitteilen. Wir beschränken uns dabei auf die Näherung³⁾ des starren Rotators und harmonischen Oszillators unter Vernachlässigung des Kernspineinflusses⁴⁾.

1. Grundsicherungen des Infrarot-⁵⁾ und Raman-Spektrums⁶⁾.

Zuordnung	IR, Gas $\tilde{\nu}$ (Vak.)	IR, Flüssigkeit $\tilde{\nu}$ (Vak.)	RE, Flüssigkeit $\tilde{\nu}$ (Vak.)
ν_8 (e) (Skelett-Def.) . .	—	—	380 cm^{-1}
ν_4 (a ₁) (ν CC)	919,1 cm^{-1}	917 cm^{-1}	918 cm^{-1}
ν_7 (e) (CH ₃ -Schaukeln) .	1059,0 cm^{-1}	1047 cm^{-1}	— (1124?)
ν_3 (a ₁) (CH ₃ -Def.)	1388,0 cm^{-1}	1376 cm^{-1}	1376 cm^{-1}
ν_6 (e) (CH ₃ -Def.)	1412,6 cm^{-1}	1443 cm^{-1}	1440 cm^{-1}
ν_2 (a ₁) (ν CN)	2267,0 cm^{-1}	2254 cm^{-1}	2249 cm^{-1}
ν_1 (a ₁) (ν CH)	2954,0 cm^{-1}	2944 cm^{-1}	2942 cm^{-1}
ν_5 (e) (ν CH)	3009,6 cm^{-1}	3002 cm^{-1}	2999 cm^{-1}

¹⁾ Infrarotspektrum: *P. Venkateswarlu*, *J. Chem. Phys.* **11**, 293 (1951); *G. Herzberg*, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Comp. Inc., New York (siehe dort weitere Literaturangaben).

²⁾ Mikrowellenspektrum: *Kessler & Gordy*, *Phys. Rev.* **79**, 54 (1950).

³⁾ *R. H. Ewell & J. F. Bosshard*, *J. Chem. Phys.* **16**, 635 (1948), berechneten die thermodynamischen Funktionen unter Voraussetzung eines aus Elektronenbeugungsdaten von *L. O. Brochway*, *Am. Soc.* **58**, 2516 (1936), hergeleiteten Modells. Die in dieser Arbeit gefundenen Werte zeigen z. T. merkbare Abweichungen.

⁴⁾ Die von *P. Venkateswarlu*, loc. cit., angegebenen Daten über die *Coriolis*-Konstanten des Methylcyanids würden an sich wohl noch eine bessere Annäherung erlauben; in dem von uns betrachteten Temperaturbereich dürfte die obige Annäherung genügend genau sein.

⁵⁾ Für die vollständige Zuordnung der zwischen 1,6 und 20 μ beobachteten IR.-Banden siehe *P. Venkateswarlu*, loc. cit.

⁶⁾ *A. Dadiou & K. W. F. Kohlrausch*, *M.* **55**, 201 (1930); *A. W. Reitz & R. Skrabal*, *M.* **70**, 398 (1937).

2. Molekelkonstanten.

Molmasse	41,05 g/mol
Symmetriegruppe	C_{3v}
Symmetriezahl	3
J_{\perp}	$91,20 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ ¹⁾
J_{\parallel}	$5,299 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ ²⁾
$J_{\parallel} \cdot J_{\perp}^2$	$44,07_4 \cdot 10^{-117} \text{ g}^3 \cdot \text{cm}^6$

3. Thermodynamische Funktionen (idealer Gaszustand, 1 At.).

a) *Statistische Entropie bei 298,16° K; 1 At.*

$$S_{\text{e}}^{\circ} = 37,064 \text{ cal/grad} \cdot \text{mol}$$

$$S_{\text{r}}^{\circ} = 18,532 \text{ cal/grad} \cdot \text{mol}$$

$$S_{\text{v}}^{\circ} = 2,410 \text{ cal/grad} \cdot \text{mol}$$

$$S_{298,16^{\circ} \text{ K}}^{\circ} = 58,01 \text{ cal/grad} \cdot \text{mol}$$

b) *Freie Enthalpiefunktion, Enthalpiefunktion, Entropie und spez. Wärme.*

Temp.	$-\frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T}$	$\frac{H^{\circ} - H_0^{\circ}}{T}$	S°	C_p°
°K	cal/grad · mol	cal/grad · mol	cal/grad · mol	cal/grad · mol
298,16	48,39	9,61	58,01	12,40
300	48,45	9,63	58,08	12,44
400	51,36	10,60	61,96	14,59
500	53,83	11,61	65,43	16,61
750	58,99	13,98	72,98	20,65
1000	63,30	16,03	79,33	23,53

Aus den Werten von C_p° lässt sich im Intervall 300 ... 1000° K die folgende Potenzreihe für C_p° berechnen (Methode der kleinsten Quadrate):

$$C_p^{\circ} = 4,756 + 2,8544 \cdot 10^{-2} \cdot T - 0,9776 \cdot 10^{-5} T^2;$$

$$300 \leq T \leq 1000^{\circ} \text{ K}$$

(maximale Abweichung an den oben berechneten Temperaturen 0,13 % abs.).

Wir danken auch an dieser Stelle für die Unterstützung dieser Arbeit aus Mitteln des *Arbeitsbeschaffungskredites des Bundes*.

Zusammenfassung.

Es werden aus spektroskopischen Daten berechnete thermodynamische Funktionen des Methylcyanids (Acetonitrils) angegeben.

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

¹⁾ Kessler & Gordy, loc. cit.

²⁾ Berechnet aus den von Kessler & Gordy, loc. cit., angegebenen Parametern:
 $r_0(\text{CH}) = 1,092 \text{ \AA}$, $r_0(\text{CC}) = 1,460 \text{ \AA}$, $r_0(\text{CN}) = 1,158 \text{ \AA}$;

$\sphericalangle(\text{HCH}) = 109^{\circ} 8'$ vermittelt $J_{\parallel} = 4 \cdot m_{\text{H}} r_0^2(\text{CH}) \cdot \sin^2 54^{\circ} 34'$.