

50. Untersuchungen über das Verhalten organischer Mischphasen

9. Mitteilung¹⁾

Vergleich der binären Systeme Tetrahydrofuran mit Wasser, Methanol und Cyclohexan, Diäthyläther mit Wasser, Methanol und Cyclohexan und Tetrahydrofuran-Diäthyläther

von H. Arm

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der Universität Bern

(23. XII. 69)

Summary. Activities and mixing functions of the following binary systems at 25°C are discussed: 1. mixtures of tetrahydrofuran with water, methanol, and cyclohexane; 2. mixtures of diethyl ether with water, methanol, and cyclohexane, and 3. mixtures of tetrahydrofuran with diethyl ether. Comparison with similar systems shows that in systems containing methanol, the strongest interactions are formation and breaking of hydrogen bonds between alcohol molecules; interactions between methanol and ether molecules play a minor rôle. Systems containing water exhibit two main kinds of interaction: formation and breaking of hydrogen bonds between water molecules, and formation of hydrogen bonds between water and ether molecules. Deviations from ideality are larger for diethyl ether than for tetrahydrofuran in water and methanol, and smaller in cyclohexane.

Die beiden Äther Tetrahydrofuran (THF) und Diäthyläther (Ä), bei denen sich der erste in seiner Konstitution vom zweiten nur dadurch unterscheidet, dass Ringchluss unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen des offenkettigen Diäthyläthers eingetreten ist, zeigen in ihren physikalischen Eigenschaften grosse Unterschiede: Während Tetrahydrofuran mit Wasser vollständig mischbar ist, tritt bei Diäthyläther eine Mischungslücke auf, welche sich bei 25° vom Molenbruch $x_{\text{Ä}} = 0,0159$ bis $x_{\text{Ä}} = 0,9502$ erstreckt. Auch die Siedepunkte und Dichten zeigen grosse Unterschiede. Analog verhalten sich Stoffpaare von offenkettigen und cyclischen Formen, in denen der Äthersauerstoff durch S, N oder C ersetzt ist (Tab. 1).

Tabelle 1. *Siedepunkte (Sdp.) und Dichten (d_4^{20}) einander entsprechender cyclischer und aliphatischer Stoffe*

Stoff	Sdp. [°]	d_4^{20} [g · cm ⁻³]
Diäthyläther	35	0,714
Tetrahydrofuran	66	0,888
Diäthylsulfid	92	0,836
Tetrahydrothiophen	121	0,994
Diäthylamin	56	0,700
Pyrrolidin	87	0,859
Pentan	36	0,626
Cyclopentan	49	0,745

¹⁾ 8. Mitteilung s. [1].

Die cyclischen Molekeln weisen gegenüber den aliphatischen durchwegs höhere Siedepunkte und Dichten auf, was auf stärkere zwischenmolekulare Wechselwirkungen und dichtere Packung der Flüssigkeit hindeutet.

Es schien uns lohnenswert, das thermodynamische Verhalten der beiden Äther THF und Ä in verschiedenen polaren Lösungsmitteln – Wasser (W), Methanol (Me) und Cyclohexan (C) – und in ihren gegenseitigen Mischungen zu untersuchen, gestützt auf schon veröffentlichte Messungen (s. Tab. 2) folgender Grössen: Totaldrücke, Mischungswärmen \bar{H}^E und zum Teil Dichten d_4^{25} in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF} bzw. $x_{\text{Ä}}$ bei 25°. Daraus wurden die Partialdrücke, Aktivitätskoeffizienten, freien Zusatzenthalpien (\bar{G}^E), Entropieterme ($T \cdot \bar{S}^E$) und Zusatzvolumina (\bar{V}^E) bei dieser Temperatur berechnet.

Tabelle 2. Gemessene Systeme und Literaturhinweise

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
System	W-THF	W-Ä	Me-THF	Me-Ä	C-THF	C-Ä	THF-Ä
Lit.	[1]	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[2]

Das Verhalten der Systeme soll anhand folgender Grössen diskutiert werden:

- Aktivität: $a_i = p_i/p_{0i} = f_i \cdot x_i$ (p_i = Partialdruck, f_i = Aktivitätskoeffizient, x_i = Molenbruch, p_{0i} = Dampfdruck der reinen Komponente i).
- Mittlere molare freie Zusatzenthalpie: $\bar{G}^E = RT (x_1 \cdot \ln f_1 + x_2 \cdot \ln f_2)$ (R = Gas-konstante, T = abs. Temperatur).
- Mischungswärme: \bar{H}^E .
- Entropieterm: $T \cdot \bar{S}^E = \bar{H}^E - \bar{G}^E$.
- Zusatzvolumen: \bar{V}^E .

Die Aktivitäten sind in Fig. 1, alle übrigen Funktionen in den Fig. 2 enthalten.

Die Mischungsfunktionen der Systeme Me-THF (Fig. 2c) und Me-Ä (Fig. 2d und h) weisen grosse Ähnlichkeit mit denjenigen solcher Systeme auf, welche eine unpolare und eine polare Komponente enthalten, letztere mit der Fähigkeit, Wasserstoffbrücken zwischen den eigenen Molekeln zu bilden. Das Verhalten solcher Systeme, z. B. Methanol-Tetrachlorkohlenstoff [6], Methanol-Benzol, Äthanol-*i*-Octan und Äthanol-Benzol [7] kann wie folgt interpretiert werden: Das Maximum der positiven \bar{H}^E -Kurve ist hier überall in Richtung alkoholärmerer Mischungen verschoben. In alkoholreichen Mischungen ist \bar{H}^E relativ klein, da durch Zugabe kleiner Mengen unpolarer Komponenten nur eine geringe Zahl von H-Brücken des Alkohols gelöst wird. Offenbar wird die unpolare Komponente hauptsächlich in den Zwischenräumen zwischen den durch H-Brücken miteinander verbundenen Alkoholmolekeln untergebracht. In alkoholarmen Mischungen ist \bar{H}^E relativ gross, da beim Zufügen von wenig Alkohol zu einer grossen Menge unpolarer Komponente alle H-Brücken gelöst werden müssen.

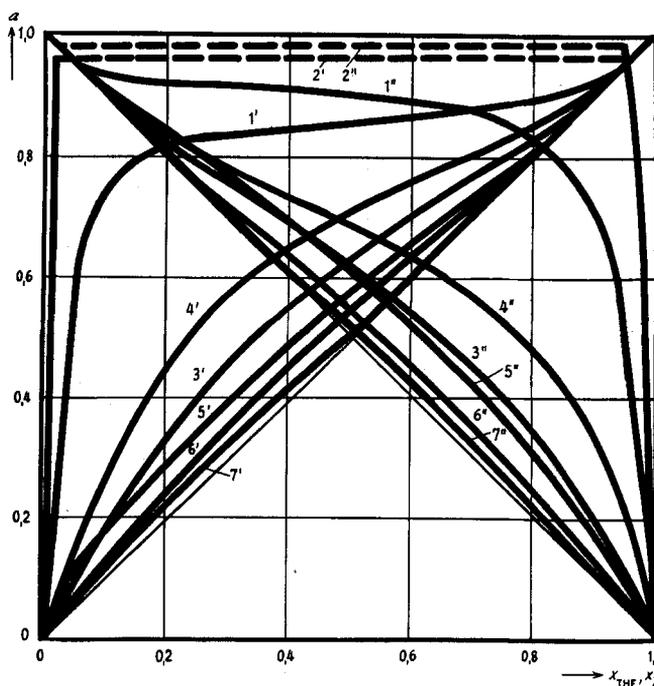


Fig. 1. Aktivitäten a in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF} bzw. $x_{\text{Ä}}$ bei 25°

1': a_{THF} in W	5': a_{THF} in C	1'': a_{W} in THF	5'': a_{C} in THF
2': $a_{\text{Ä}}$ in W	6': $a_{\text{Ä}}$ in C	2'': a_{W} in Ä	6'': a_{C} in Ä
3': a_{THF} in Me	7': $a_{\text{Ä}}$ in THF	3'': a_{Me} in THF	7'': a_{THF} in Ä
4': $a_{\text{Ä}}$ in Me		4'': a_{Me} in Ä	

(Ä = Diäthyläther, C = Cyclohexan, Me = Methanol, THF = Tetrahydrofuran, W = Wasser)

Die \bar{S}^E -Kurve zeigt bei diesen Systemen einen entgegengesetzten Verlauf. Sie ist in alkoholarmen Mischungen positiv: Verlust an Ordnung der gegenseitigen Orientierung bedingt durch Lösen aller H-Brücken. Bei zunehmender Alkoholkonzentration wird \bar{S}^E negativ, da die Mischung jetzt eine Anzahl H-Brücken aufweist, welche einen höheren Ordnungszustand herbeiführen, als er bei einer zufällig orientierten Mischung vorhanden ist.

Die entgegengesetzten Asymmetrien der \bar{H}^E - und \bar{S}^E -Kurven bewirken eine positive, symmetrische \bar{G}^E -Kurve.

Die Mischungsfunktionen der Systeme Me-THF und Me-Ä zeigen alle oben erwähnten Charakteristika, wobei im Falle von Me-THF die \bar{S}^E -Kurve vom negativen in den positiven Bereich übergeht, während bei Me-Ä nur ein Wendepunkt im negativen Bereich auftritt. Auch die \bar{V}^E -Kurve ist hier negativ, wobei ihr Minimum in Richtung alkoholreicher Mischungen verschoben ist. Wie die Aktivitäten (Fig. 1, Kurven 3' und 3'', bzw. 4' und 4'') zeigen, weicht das System Me-THF weniger vom idealen Verhalten ab als Me-Ä.

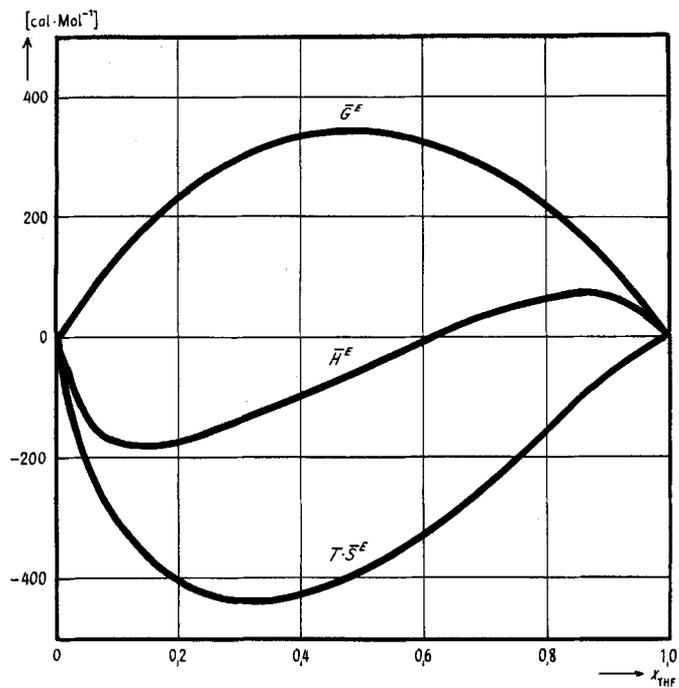


Fig. 2a

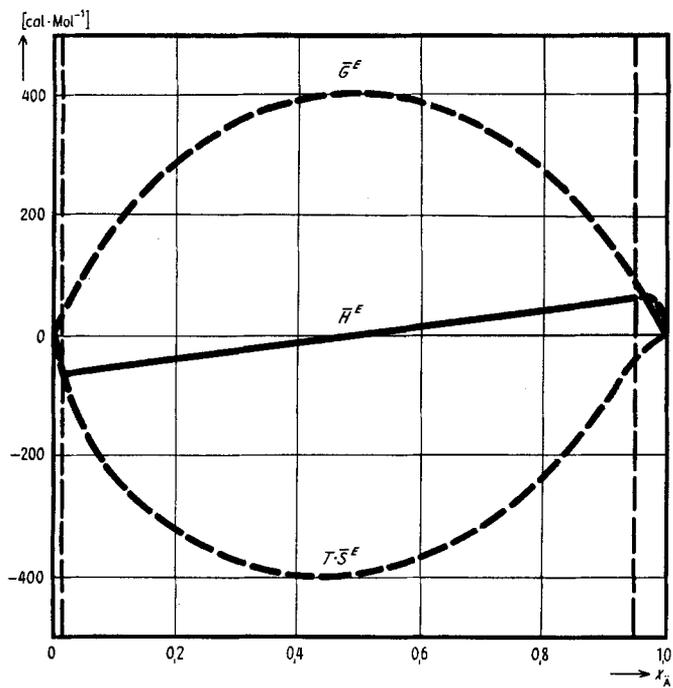


Fig. 2b

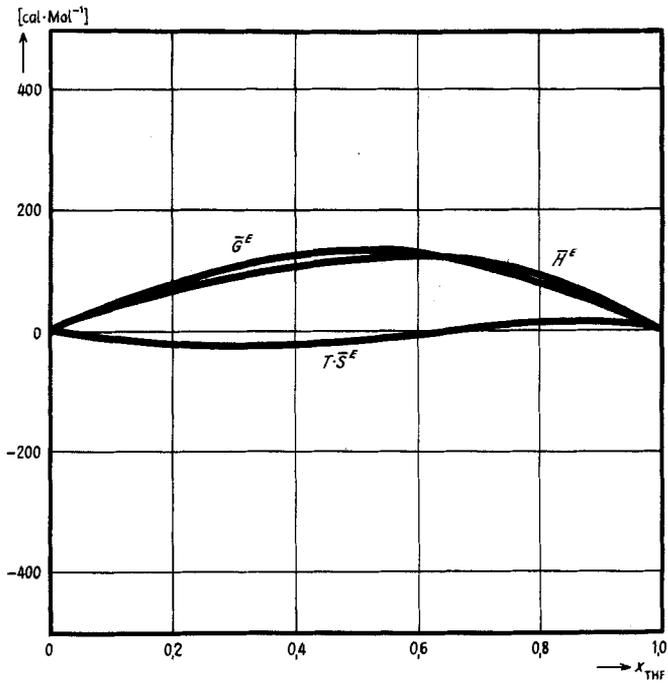


Fig. 2c

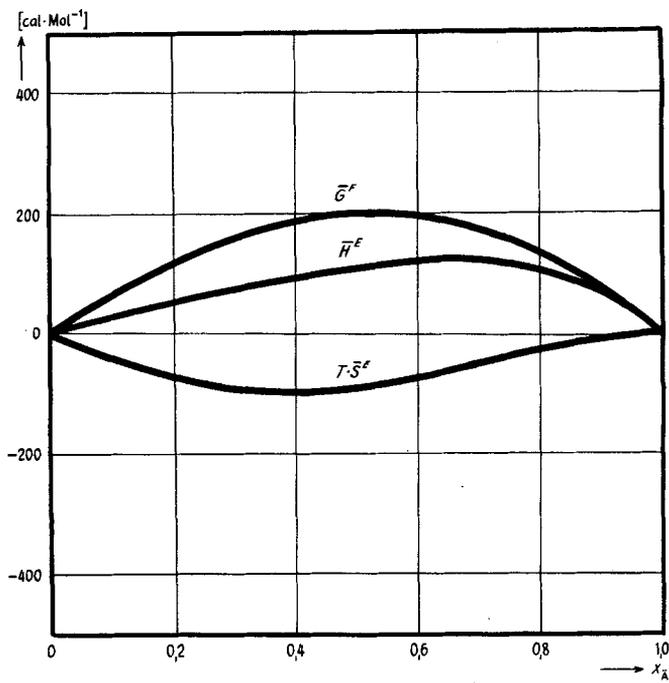


Fig. 2d

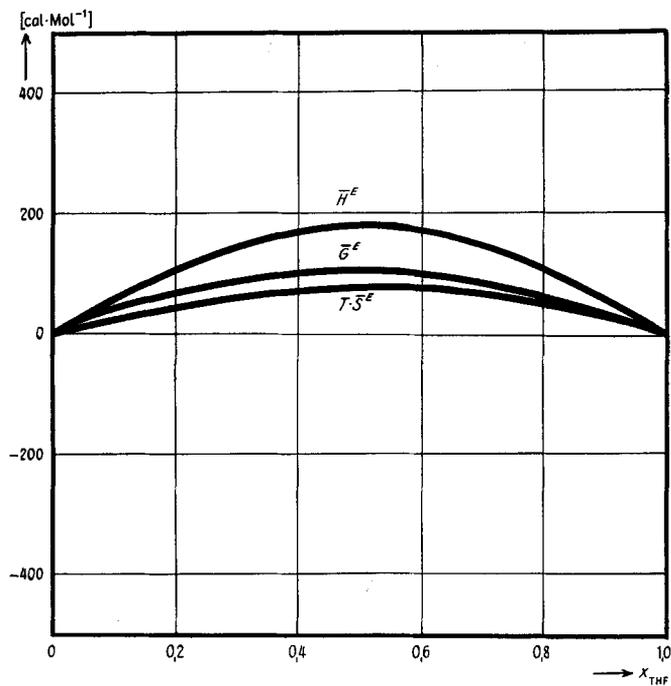


Fig. 2e

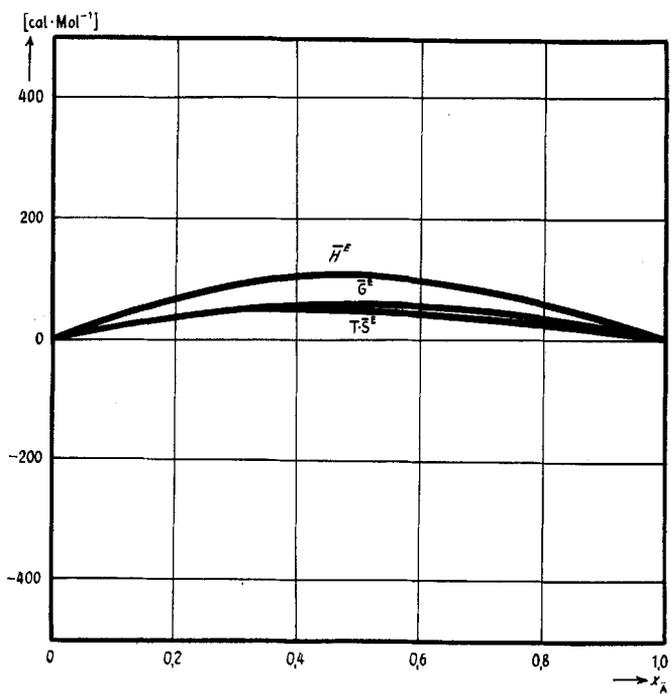


Fig. 2f

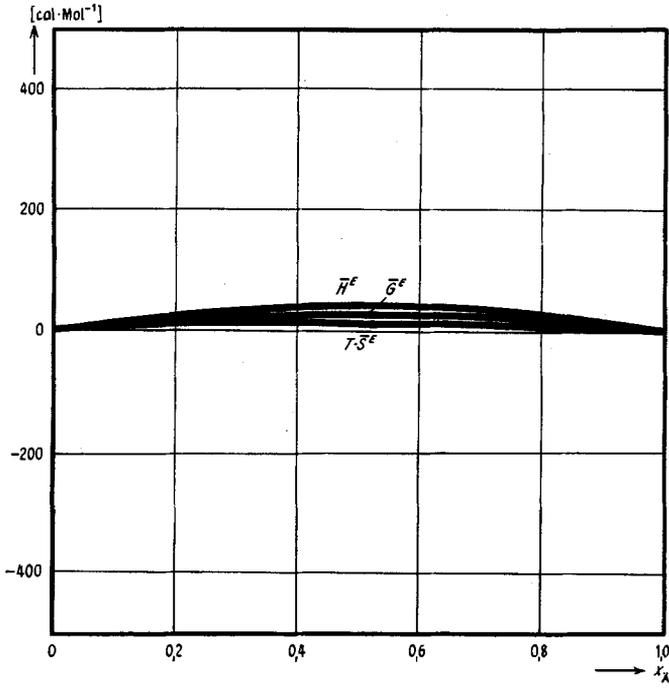


Fig. 2g

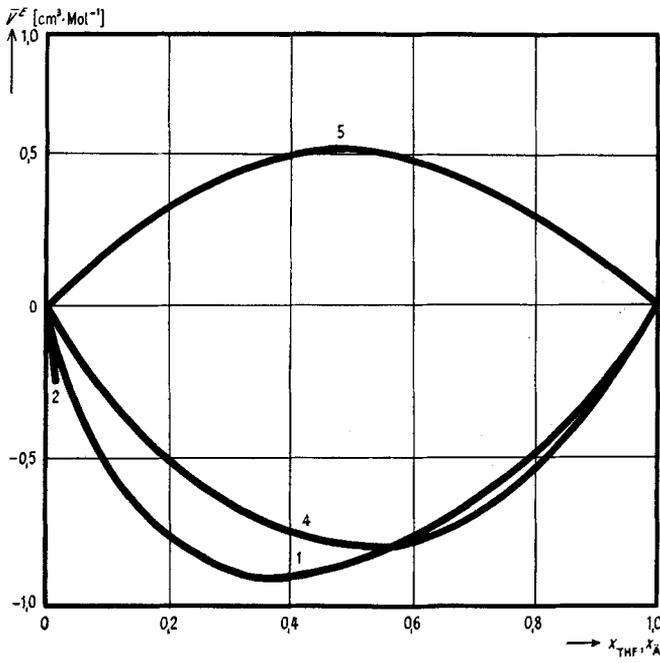


Fig. 2h

Fig. 2. Mischungswärmen \bar{H}^E , mittlere molare freie Zusatzenthalpien \bar{G}^E , Entropieterme $T \cdot \bar{S}^E$ in [cal · Mol⁻¹] und Zusatzvolumina \bar{V}^E in [cm³ · Mol⁻¹] in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF} bzw. $x_{\text{Ä}}$ bei 25°

a: System W-THF	e: System C-THF	h1: System W-THF
b: System W-Ä	f: System C-Ä	h2: System W-Ä
c: System Me-THF	g: System THF-Ä	h4: System Me-Ä
d: System Me-Ä		h5: System C-THF

(Ä = Diäthyläther, C = Cyclohexan, Me = Methanol, THF = Tetrahydrofuran, W = Wasser)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die beiden diskutierten Systeme annähernd gleich verhalten wie solche, die eine unpolare und eine polare Komponente enthalten, welche letztere die Fähigkeit besitzt, H-Brücken zwischen den eigenen Molekeln zu bilden. Die H-Brücken zwischen ungleichen Molekeln, also zwischen der Hydroxylgruppe des Methanols und dem Äthersauerstoff, scheinen hier nur eine geringe Rolle zu spielen, da sie den Gang der Funktionen \bar{H}^E und \bar{S}^E nicht merklich beeinflussen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Systemen W-THF (Fig. 2a und h) und W-Ä (Fig. 2b und h). Die Mischungsfunktionen zeigen hier einen ähnlichen Gang wie bei den Systemen Wasser-Dioxan [8], Wasser-Äthanol (bei höheren Temperaturen), Wasser-*n*-Propanol und Wasser-*t*-Butanol [9]. Hier sind die H-Brücken zwischen ungleichen Molekeln, d. h. zwischen der Hydroxylgruppe des Wassers und dem Äthersauerstoff, relativ stark. Zum oben beschriebenen Verlauf der \bar{H}^E -Kurve wird ein symmetrischer, negativer Term addiert, welcher durch direkte Wechselwirkung zwischen ungleichen Molekeln bedingt ist. Die resultierende \bar{H}^E -Kurve ist nun positiv in wasserarmen und negativ in wasserreichen Mischungen.

Der Einfluss dieser Wechselwirkungen zwischen ungleichen Molekeln manifestiert sich im weiteren in einer generellen Abnahme der Funktion \bar{S}^E , wobei das Minimum bei W-THF stärker, bei W-Ä etwas weniger in Richtung wasserreicher Mischungen verschoben ist. Die Mischungsentropie $\Delta\bar{S} = \Delta\bar{S}_{id} + \bar{S}^E$ ($\Delta\bar{S}_{id}$ = Mischungsentropie des idealen Systems) weist in beiden Systemen einen s-förmigen Verlauf auf (im System W-Ä ist $\Delta\bar{S}$ innerhalb der Mischungslücke eine lineare Funktion), und zwar ist sie im Gebiet wasserreicher Mischungen negativ und im Gebiet wasserarmer Mischungen positiv. Erwartungsgemäss ist auch \bar{V}^E für beide Systeme negativ. Die beiden \bar{G}^E -Kurven sind wiederum weitgehend symmetrisch. Aus den Aktivitätskurven (Fig. 1, Kurven 1' und 1'' bzw. 2' und 2'') ist ersichtlich, dass auch hier das System mit Ä stärker vom idealen Verhalten abweicht als dasjenige mit THF.

Die Kurven der Systeme C-THF (Fig. 2e und h) und C-Ä (Fig. 2f) zeigen einen Verlauf, wie er auch bei Systemen aus zwei unpolaren Komponenten auftritt. Sämtliche Mischungsfunktionen sind positiv, wobei diesmal die Abweichungen vom idealen Verhalten (Fig. 1, Kurven 5' und 5'' bzw. 6' und 6'') beim System mit Ä kleiner sind als beim System mit THF. Offenbar spielen bei beiden Systemen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Äthermolekeln nur eine geringe Rolle.

Das System THF-Ä (Fig. 2g) zeigt von allen Systemen die kleinsten Abweichungen vom idealen Verhalten.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

- Im stark polaren Lösungsmittel W wird die Form der Mischungsfunktionen durch zwei spezifische, relativ starke Wechselwirkungen beeinflusst: H-Brücken zwischen den Wassermolekeln einerseits und zwischen ungleichen Molekeln – Hydroxylgruppe des Wassers und Äthersauerstoff – andererseits.
- Im weniger polaren Lösungsmittel Me treten die Wechselwirkungen zwischen ungleichen Molekeln stark zurück; die Form der Mischungsfunktionen wird hauptsächlich durch die Anzahl gelöster und gebildeter H-Brücken zwischen den Methanolmolekeln bestimmt.
- Im unpolaren Lösungsmittel C treten keine ausgeprägten spezifischen Wechselwirkungen auf.
- In den beiden polaren Lösungsmitteln sind die Abweichungen vom idealen Verhalten bei den Systemen mit Ä grösser als bei denjenigen mit THF. Dagegen weicht das System C-Ä weniger von der Idealität ab als das System C-THF. Offenbar sind diese Unterschiede auf die verschiedenen Positionen der Äthergruppe zurückzuführen: während in THF-Molekeln der Äthersauerstoff ziemlich frei und exponiert ist, wird er in der Ä-Molekel durch die benachbarten Kohlenwasserstoffreste abgeschirmt (auch die Dipolmomente differieren stark; $\mu \cdot 10^{18}$ beträgt für THF 1,71, für Ä 1,15). In polaren Lösungsmitteln wird sich infolgedessen THF besser in die Flüssigkeitsstruktur einpassen als Ä, während in unpolaren Lösungsmitteln Ä bevorzugt ist.

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Signer für das Interesse, das er für diese Arbeit gezeigt hat. Sie wurde ermöglicht durch einen Forschungskredit der CIBA Aktiengesellschaft in Basel.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Signer, H. Arm & H. Daeniker, *Helv.* 52, 2347 (1969).
- [2] H. Arm et al., *Helv.* 49, 2598 (1966).
- [3] H. Arm et al., *Helv.* 51, 1243 (1968).
- [4] H. Arm et al., *Helv.* 52, 279 (1969).
- [5] H. Arm et al., *Helv.* 50, 1013 (1967).
- [6] G. Scatchard, L. B. Ticknor, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 3724 (1952).
- [7] J. S. Rowlinson, «Liquids and liquid mixtures», 2. Aufl., p. 162 ff., Butterworth, London 1969.
- [8] G. N. Malcolm, J. S. Rowlinson, *Trans. Faraday Soc.* 53, 921 (1957); A. L. Vierk, *Z. anorg. Chem.* 267, 283 (1950).
- [9] J. Kenttämäa et al., *Ann. Acad. Sci. fennicae, AII*, 93 (1959); H. Arm, *Helv.* 45, 1803 (1962).

51. Autoxydation von Cu^I-Komplexen III¹⁾) Das System Cu^I/CH₃CN in Wasser mit und ohne Zusatz von Dicarbonsäuren

von A. Zuberbühler

Institut für anorganische Chemie, Universität Basel

(21. XI. 69)

Summary. The autoxidation of cuprous copper in aqueous CH₃CN is studied spectrophotometrically and by following O₂- as well as H⁺-consumption. The rate of the reaction is greatly enhanced by the addition of chelating dicarboxylic acid anions such as oxalate and malonate, at low

1) II = [1].