

# ÜBER DIE KOMBINATION KALORIMETRISCHER UND IR-DATEN ZUR BESTIMMUNG DES KONFORMERENGLEICHGEWICHTES VON 1,2-DICHLORÄTHAN IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN

A. KOLBE

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR, 402 Halle, Weinbergweg 2

(Received in Germany 19 October 1970; Received in the UK for publication 5 November 1970)

**Abstract**—The solution enthalpies of 1,2-dichloroethane in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  have been determined at various temperatures. The remarkable temperature dependences of the solution enthalpies are discussed in terms of conformational energy. An energy sum of the solution enthalpy is stated and the calorimetric data are combined with energy values obtained by IR measurements. Then simple calculations allow the determination of the equilibrium constants of the *trans-gauche* equilibrium. The resulting constants are in agreement with spectroscopic evidence.

## EINLEITUNG

ZAHLEICHE Moleküle sind fähig, durch Drehungen um Einfachbindungen unterschiedliche stabile Konformationen auszubilden. Da beim Übergang zwischen verschiedenen Konformationen die Moleküle sowohl ihre Symmetrie als auch die innermolekulare Wechselwirkung ändern, pflegt man bei der Untersuchung konformativen Verhaltens überwiegend schwingungsspektroskopische Verfahren heranzuziehen. Speziell bestimmt man aus der Temperaturabhängigkeit besonders der IR-Banden<sup>1</sup> den Enthalpieunterschied  $\Delta H$  zwischen ungleichen Konformeren. Jedoch gelingt es nicht, von Spezialfällen abgesehen,<sup>2</sup> auf diesem Wege Gleichgewichtskonstanten zu bestimmen.

In dieser Arbeit wird versucht, durch die Kombination kalorimetrischer Messungen mit spektroskopischen Daten quantitative Aussagen über das Gleichgewicht zwischen den unterschiedlichen Konformeren des 1,2-Dichloräthans zu gewinnen und darüber hinaus die Ergebnisse der Spektroskopie durch kalorimetrisch gewonnene Resultate zu erhärten.

Zu diesem Zweck wurden die integralen Lösungswärmen von 1,2-Dichloräthan in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und in einem Gemisch von  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei verschiedenen Temperaturen kalorimetrisch bestimmt und zu den spektroskopisch ermittelten  $\Delta H$ -Werten in Beziehung gesetzt. 1,2-Dichloräthan, in einer grossen Anzahl von Arbeiten<sup>3,4</sup> untersucht, bildet *trans*- (die Cl- und C-Atome liegen in einer Ebene) und *gauche*-Konformere. Die letzten gehen aus den *trans*-Konformeren durch eine Drehung von  $120^\circ$  um die CC-Achse hervor. Diese Verbindung wurde gewählt, weil zwischen den angegebenen Lösungsmitteln und 1,2-Dichloräthan die Ausbildung nur schwacher zwischenmolekularer Kräfte zu erwarten ist. Dagegen werden sich die konformativen Effekte deutlich abheben. Weiterhin ändert nach<sup>5</sup> und eigenen Messungen 1,2-Dichloräthan im reinen flüssigen Zustand mit variierender Temperatur das Mengenverhältnis seiner Konformeren nicht und gestattet so, bei allen Temperaturen vom gleichen Konzentrationsverhältnis der Konformeren auszugehen.

### Die Verknüpfung kalorimetrischer und spektroskopischer Daten

Für die Auswertung wurde die Energiebilanz eines Lösungsvorgangs aufgestellt, in der folgende Summanden auftreten:

1. Die zwischenmolekulare Wechselwirkung in der zu lösenden Komponente wird aufgehoben. Dazu muss eine Verdampfungsenergie  $Q$  aufgebracht werden. (Da im Gedankenversuch die konformative Zusammensetzung der Flüssigkeit im Gaszustand erhalten bleiben soll, unterscheidet sich  $Q$  von der experimentell messbaren Verdampfungsenergie.)

2. Das später in der Lösung vorliegende Gleichgewicht stellt sich im Gase ein. Der dazu aufzuwendende molare Energiebetrag ist das Produkt des Enthalpieunterschiedes der beiden Konformeren im Gaszustand  $\Delta H_{\text{Gas}}$  und des Molenbruches  $\Delta x_{\text{Gas}}$ . Der Molenbruch  $\Delta x_{\text{Gas}}$  gibt die Menge der Molekeln an, die sich dabei von der einen in die andere Konformation umwandeln.

3. *trans*- und *gauche*-Konformere werden solvatisiert. Dieser Vorgang liefert folgende Energieanteile:

$$x \cdot E_s \text{ trans} + (1 - x) E_s \text{ gauche}$$

$E_s$  ist die Solvatationsenergie,  $x$  der Molenbruch der *trans*-Konformeren in Lösung.

So setzt sich die bei der Temperatur  $T_1$  gemessene Lösungswärme  $W_{T_1}$  aus folgenden Summanden zusammen:

$$W_{T_1} = Q + \Delta x_{\text{Gas } T_1} \cdot \Delta H_{\text{Gas}} + x_{T_1} \cdot E_s \text{ trans} + (1 - x_{T_1}) E_s \text{ gauche}$$

Die bei der Temperatur  $T_2$  gemessene Lösungswärme  $W_{T_2}$  besteht aus den entsprechenden Summanden, nämlich

$$W_{T_2} = Q + \Delta x_{\text{Gas } T_2} \cdot \Delta H_{\text{Gas}} + x_{T_2} E_s \text{ trans} + (1 - x_{T_2}) E_s \text{ gauche}$$

Betrachtet man  $Q$ ,  $\Delta H_{\text{Gas}}$  und  $E_s$  als temperaturunabhängig, so ergibt sich als Differenz der beiden letzten Gleichungen

$$W_{T_2} - W_{T_1} = (\Delta x_{\text{Gas } T_2} - \Delta x_{\text{Gas } T_1}) \cdot \Delta H_{\text{Gas}} + (x_{T_2} - x_{T_1}) \cdot E_s \text{ trans} + (x_{T_1} - x_{T_2}) \cdot E_s \text{ gauche}$$

Da  $(\Delta x_{\text{Gas } T_2} - \Delta x_{\text{Gas } T_1}) = x_{T_2} - x_{T_1}$  wird mit  $x_{T_2} - x_{T_1} = \delta$

$$W_{T_2} - W_{T_1} = \delta (\Delta H_{\text{Gas}} + E_s \text{ trans} - E_s \text{ gauche}) \quad (1)$$

Aussagen über  $E_s \text{ trans} - E_s \text{ gauche}$  werden auf folgende Weise gewonnen: Um 1 Mol *trans*-Konformere im Gaszustand zu bilden, benötigt man die Bildungswärme  $B$  und bei der anschließenden Lösung die Solvatationsenergie  $E_s \text{ trans}$ . Also ist  $H_{\text{trans Lös.}} = B + E_s \text{ trans}$ . *Gauche*-Konformere entstehen durch die innere Drehung der *trans*-Moleküle um die CC-Achse. Zur Ausführung dieser Umwandlung ist die molare Energiedifferenz  $\Delta H_{\text{Gas}}$  zwischen *trans*- und *gauche*-Molekülen im Gaszustand aufzubringen. So ist

$$H_{\text{gauche Lös.}} = B + \Delta H_{\text{Gas}} + E_s \text{ gauche}$$

Weiter ist

$$(H_{\text{gauche}} - H_{\text{trans}})_{\text{Lös.}} = \Delta H_{\text{Lös.}} = \Delta H_{\text{Gas}} + E_s \text{ gauche} - E_s \text{ trans} \quad (2)$$

Setzt man (2) in (1) ein, folgt

$$W_{T_2} - W_{T_1} = \delta(2\Delta H_{\text{Gas}} - \Delta H_{\text{Lös.g.}}) \quad (3)$$

$W$  wird kalorimetrisch und  $\Delta H_{\text{Lös.g.}}$  spektroskopisch gemessen. Für  $\Delta H_{\text{Gas}}$  wird der in<sup>6</sup> angegebene Mittelwert benutzt, der sich aus Dipolmoment- und spektroskopischen Messungen ergibt. So gestattet Gleichung (3),  $\delta$  zu bestimmen.  $\delta$  ist direkt mit dem Molenbruch  $x$  verknüpft, denn es gilt

$$\ln K_{T_1} - \ln K_{T_2} = \frac{\Delta H_{\text{Lös.g.}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4)$$

$R$  = Gaskonstante

$K_T$  stellt das Mengenverhältnis beider Konformerer bei der Temperatur  $T$  dar. Es ist

$$K_{T_1} = \frac{x_{T_1}}{1 - x_{T_1}}, \quad K_{T_2} = \frac{x_{T_1} - \delta}{1 - x_{T_1} + \delta}$$

und

$$C = \exp \frac{\Delta H_{\text{Lös.g.}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Setzt man diese Abkürzungen in (4) ein, folgt daraus

$$x_{T_1} = \frac{1 + \delta}{2} \pm \sqrt{\frac{(1 + \delta)^2}{2} - \frac{C \cdot \delta}{C - 1}} \quad (5)$$

Diese Gleichung besitzt nur für genügend kleine Werte von  $\delta$  eine reelle Lösung. Ergibt sich  $\delta$  grösser als die durch  $\Delta H$  bestimmte Steigung von  $\ln K$  gegen  $T^{-1}$  zulässt, so werden die Lösungen komplex. Gleichung (5) gestattet also, die Gleichgewichtskonstanten der Konformeren des 1,2-Dichloräthans in verschiedenen Lösungsmitteln anzugeben.

Eine Fehlerabschätzung wird unter zwei Aspekten durchgeführt. Zuerst werden die zur Ableitung der Gleichung (5) gemachten Voraussetzungen überprüft. Die experimentellen Unsicherheiten werden weiter unten diskutiert.

Für den ersten Aspekt interessiert besonders die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H_{\text{Gas}}$ ,  $Q$  und  $E_s$ .  $\Delta H_{\text{Gas}}$  darf wohl wegen der nur schwachen zwischenmolekularen Wechselwirkung als temperaturunabhängig angenommen werden. Sowohl  $Q$  als auch  $E_s$  werden in stärkerem Masse temperaturabhängig sein, jedoch werden speziell für  $E_s$  kaum quantitative Aussagen existieren. In dieser Arbeit wird der Temperaturgang von  $Q$  und  $E_s$  gemeinsam durch vergleichende Messungen an solchen Systemen abgeschätzt, bei denen zwischenmolekulare Wechselwirkungen ähnlicher Stärke vorliegen wie beim 1,2-Dichloräthan, aber keine Konformationseffekte auftreten können. Für diesen Vergleich werden die Systeme  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CHCl}_3$  und  $\text{CHCl}_3\text{-CCl}_4$  benutzt. Der Temperaturgang der integralen Lösungswärme dieser Mischungen enthält die überlagerten Temperaturabhängigkeiten von  $Q$  und  $E_s$ . Die in Tab. 2 angegebenen Resultate zeigen, dass die Temperaturabhängigkeit der Lösungswärme in den Systemen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CHCl}_3$  und  $\text{CHCl}_3\text{-CCl}_4$  nur 5–6% der Temperaturabhängigkeit beträgt, die in den Systemen mit 1,2-Dichloräthan auftritt.  $Q$  und  $E_s$  ändern sich demzufolge mit variierender Temperatur in etwa gleichem Masse. Der Betrag von

5–6% wird bei den Systemen, die 1,2-Dichloräthan als Komponente haben, von der Temperaturabhängigkeit der Lösungswärme in Abzug gebracht. Es werden also nur etwa 95% der gemessenen Energiedifferenz als konformativ bedingt aufgefasst und in Gleichung (3) eingesetzt.

Ferner ist die Möglichkeit zu bedenken, dass sich die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  der Banden, die nach der in<sup>1</sup> angegebenen Formel zur Bestimmung von  $\Delta H_{\text{Lös.}}$  benutzt wurden, mit der Temperatur ändern. Dieser Effekt kann in verschiedenen Lösungsmitteln in ungleich starkem Masse ausgeprägt sein und bedingt eine quantitativ nur schwer abschätzbare Unsicherheit von  $\Delta H_{\text{Lös.}}$ , die in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wird.

### ERGEBNISSE

Die Tabelle 1 enthält die Werte für die Differenzen der Konformationsenthalpien  $\Delta H$  [J/mol], die sich unter Verwendung der angegebenen Formel<sup>1</sup> aus der Temperaturabhängigkeit der Extinktionen des Bandenpaares  $1425\text{ cm}^{-1}$  und  $1444\text{ cm}^{-1}$  ergeben. Die im oberen Teil der Tabelle angegebenen Werte stammen aus je einer Messung, deren Resultate in der letzten Zeile gemittelt sind. Dabei ist in der

TABELLE 1. KONFORMATIV BILDINGTE ENTHALPIEDIFFERENZEN  $\Delta H$  FÜR 1,2-DICHLORÄTHAN [J/mol]

| reine<br>Substanz<br>flüssig | gasförmig <sup>6</sup> | in CCl <sub>4</sub> | in CHCl <sub>3</sub> | in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + CCl <sub>4</sub> |
|------------------------------|------------------------|---------------------|----------------------|------------------------------------|---|
| Messwerte                    | 0                      | 3900                | 1300                 | – 2200                             | 1350  |
|                              | 70                     | 3100                | 1500                 | – 2450                             | 1450  |
|                              |                        | 4000                | 1200                 | – 2300                             |   |
|                              | 80                     | 3300                | 1200                 |                                    |   |
| Mittelwerte < 100            | 4900                   | 3600                | 1300                 | – 2300                             | 1400  |

CCl<sub>4</sub>- der CHCl<sub>3</sub>-Lösung und dem Lösungsmittelgemisch die trans- in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung die gauche-Konformation energetisch bevorzugt. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Regel, dass polarere Lösungsmittel die polareren Konformerenergetisch bevorzugen ( $\mu_{\text{CCl}_4} = 0$ ,  $\mu_{\text{CHCl}_3} = 1.0\text{ D}$ ;  $\mu_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 1.5\text{ D}$ ). Vergleichswerte liegen vor für die reine Substanz<sup>5</sup> und für die Lösung in CCl<sub>4</sub><sup>16,17</sup>. Während Übereinstimmung für die reine Substanz zwischen dem in dieser Arbeit gemessenen und dem von Mizushima<sup>5</sup> angegebenen  $\Delta H$ -Wert besteht, differieren die Ergebnisse für die CCl<sub>4</sub>-Lösung erheblich. Stuart<sup>16</sup> gibt  $\Delta H = 1300\text{ [J/mol]}$  an. Hingegen finden Wada und Morino<sup>17</sup>  $\Delta H = 5400\text{ [J/mol]}$ . Die  $\Delta H$ -Bestimmung aus theoretischen Erwägungen wird von Abraham<sup>6</sup> vorgeschlagen. Dabei ergeben sich unter Verwendung der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{\text{CCl}_4} = 2.24$ ;  $\epsilon_{\text{CHCl}_3} = 4.81$ ;  $\epsilon_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 9.08$  und  $\epsilon_{0.40\text{ CCl}_4 + 0.60\text{ CH}_2\text{Cl}_2} = 5.1$  mit den dort angegebenen Parametern folgende Werte:  $\Delta H_{\text{CCl}_4} = 3250\text{ [J/mol]}$ ;  $\Delta H_{\text{CHCl}_3} = 1770\text{ [J/mol]}$ ;  $\Delta H_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 960\text{ [J/mol]}$  und  $\Delta H_{0.40\text{ CCl}_4 + 0.60\text{ CH}_2\text{Cl}_2} = 1800\text{ [J/mol]}$ . Die  $\epsilon$ -Werte für die reinen Komponenten sind Landolt-Börnstein<sup>18</sup> entnommen. Für das Lösungsmittelgemisch wurde aus den bei Timmermans<sup>19</sup> aufgeführten Resulten von Morgan und Lowry<sup>20</sup> der Wert  $\epsilon = 5.1$  interpoliert. Offensichtlich sind die Abweichungen der errechneten

Resultate von den gemessenen um so merklicher, je grösser der Wert  $\varepsilon$  wird. Selbst für  $\varepsilon \rightarrow \infty$  wird nach der von Abraham<sup>6</sup> angegebenen Formel nur  $\Delta H_{\varepsilon \rightarrow \infty} \approx -300$  [J/mol].

*Kalorimetrische Werte.* In der nachfolgenden Tabelle 2 sind integrale Lösungswärmen [J/mol Gelöstes] angegeben. Die für eine Temperatur angegebenen Daten sind jeweils Mittelwerte aus 3–5 Messungen. Dabei wurde etwa 1 g der zu lösenden Komponente, die in der Tabelle 2 als erste genannt ist, in jeweils etwa 30 ml Lösungsmittel gelöst.

TABELLE 2. INTEGRALE LÖSUNGSWÄRME  $W$  [J/mol] DER JEWEILS ERSTEN SUBSTANZ IN DER ZWEITEN BEI DER ANGEgebenEN TEMPERATUR (DCA = 1,2-Dichloräthan)

| DCA-CCl <sub>4</sub>                | DCA-CHCl <sub>3</sub>                              | DCA-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                       |
|-------------------------------------|--|---|
| 11·0° + 2685                        | -603   | -439  |
| 50·0° + 2795                        | -445   | 35·4° - 293   |
| CHCl <sub>3</sub> -CCl <sub>4</sub> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -CHCl <sub>3</sub> | DCA-(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + CCl <sub>4</sub> ) |
| 11·0° + 1000                        | +126   | 16° + 207   |
| 50·0° + 984                         | 35·4° + 114  | 41° + 262   |

Für das System DCA-CCl<sub>4</sub> liegen als einzigem der hier vermessenen Vergleichswerte vor. Für den Molenbruch  $x_{1,2\text{-Dichloräthan}} = 0.1284$  finden Amayo und Fushiro<sup>21</sup> bei 25° die Mischungsenthalpie 272 [J/mol Mischung] bzw.  $W = 2120$  [J/mol DCA]. Da für diesen Fall nicht die ideale Verdünnung erreicht wurde, ist dieser Wert klein gegen die hier angegebenen. Liest man jedoch abgebildete Kurve der Mischungsenthalpie bei  $x = 0.05$  ab, so ergibt sich  $W = 2700$  [J/mol] als Bestätigung der in Tabelle 2 zusammengestellten Resultate. Wie schon erwähnt, können an den beiden Systemen CHCl<sub>3</sub>-CCl<sub>4</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CHCl<sub>3</sub> Konformationseffekte keine Rolle spielen. Die Änderung von  $W$  für diese Systeme mit der Temperatur wird als Ausdruck der oben diskutierten Änderung von  $Q$  und  $E_s$  mit der Temperatur aufgefasst.

Es wird angenommen, bei den anderen hier untersuchten Systemen sei ebenfalls ein Betrag von etwa 15 [J/mol] für diese Änderung zu berücksichtigen. Damit wird

$$(W_{50^\circ} - W_{11^\circ})_{\text{konf}} (\text{DCA-CCl}_4) = +125 \text{ [J/mol]}$$

$$(W_{50^\circ} - W_{11^\circ})_{\text{konf}} (\text{DCA-CHCl}_3) = +143 \text{ [J/mol]}$$

$$(W_{35.4^\circ} - W_{11^\circ})_{\text{konf}} (\text{DCA-CH}_2\text{Cl}_2) = +135 \text{ [J/mol]}$$

$$(W_{41^\circ} - W_{16^\circ})_{\text{konf}} (\text{DCA-CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4) = +70 \text{ [J/mol]}$$

Setzt man die Werte der Tabelle 1 und die aus der letzten Zusammenstellung folgenden Ergebnisse in die Gleichungen (3), (4) und (5) ein, erhält man für die Gleichgewichtskonstanten  $K$  folgende Resultate:

$$K_{\text{CCl}_4, 11^\circ} = 0.134$$

$$K_{\text{CHCl}_3, 11^\circ} = 1.0$$

$$K_{\text{CH}_2\text{Cl}_2, 11^\circ} = 4.95$$

$$K_{(0.60 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 + 0.40 \text{ CCl}_4), 16^\circ} = 0.336$$

Dabei bezeichnen die Indices das Lösungsmittel und die vorliegende Temperatur. Die Zahlenwerte für  $K$  sind die Quotienten  $x_{gauche}:x_{trans}$  ( $x$  = Molenbruch). Werte ähnlicher Grössenordnung erhält man aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Banden bei  $1425\text{ cm}^{-1}$  und  $1444\text{ cm}^{-1}$ . Als Reaktionsentropien für die konformative Umwandlung errechnen sich aus den Werten für  $K$  und denen der Tabelle 2 folgende Werte:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{CCl}_4} &= -4.0 \text{ [J/mol }^\circ\text{]} \\ \Delta S_{\text{CHCl}_3} &= +4.6 \text{ [J/mol }^\circ\text{]} \\ \Delta S_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} &= +5.2 \text{ [J/mol }^\circ\text{]} \\ \Delta S_{\text{Gemisch}} &= -4.3 \text{ [J/mol }^\circ\text{]}\end{aligned}$$

Diese Entropiewerte lassen sich nicht leicht interpretieren. Man sollte nämlich erwarten, dass etwa in  $\text{CCl}_4$ -Lösung die Umwandlung *trans-gauche* gewisse Packungsunregelmässigkeiten mit sich bringt und die Ordnung stört, also ein positives Entropieglied bedingt. Eine besondere Ausrichtung der  $\text{CCl}_4$ -Moleküle in der Solvathülle der *gauche*-Moleküle wird nicht eintreten, also wird man aus diesem Grunde ebenfalls kein negatives Entropieglied erwarten. Die Ungenauigkeit von  $K$  berechtigt kaum, das gemessene Vorzeichen von  $\Delta S_{\text{CCl}_4}$  anzuzweifeln. Wegen des richtenden Einflusses der Dipolmomente von *gauche*-Konformeren und Lösungsmittelmolekülen aufeinander sollte man hingegen  $\Delta S_{\text{CHCl}_3} < 0$  vermuten. In noch ausgeprägterem Masse ist ein ähnlicher Effekt für die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung zu erwarten. In beiden Fällen findet man jedoch  $\Delta S > 0$ . In dreien der vier Beispiele bestimmt also  $\Delta H$  nicht das Vorzeichen des Entropiegliedes. Offensichtlich ist bei der vorliegenden Problematik mit relativ kleinen Umwandlungsenthalpien und den schwachen zwischenmolekularen Wechselwirkungen die Entropie nicht ähnlich günstig zur Beschreibung der Solvatstrukturen geeignet wie etwa im Falle der Bildung von Wasserstoffbrücken zum Beschreiben von Assoziatstrukturen.

Den Ergebnissen der 2-Komponentensysteme passen sich die Messungen im Lösungsmittelgemisch  $0.40\text{ CCl}_4 + 0.60\text{ CH}_2\text{Cl}_2$  an. Der nach der von Abraham<sup>6</sup> angegebenen Formel zu erwartende  $\Delta H$ -Wert wird etwa im gleichen Masse getroffen wie bei den binären Systemen. Bemerkenswert ist die grosse Abweichung der gemessenen Lösungswärme ( $W_{0.40\text{ CCl}_4 + 0.60\text{ CH}_2\text{Cl}_2} = 207 \text{ [J/mol]}$ ) vom additiven Fall ( $W_{\text{add}} = 870 \text{ [J/mol]}$ ), in dem  $W$  anteilmässig aus den Lösungswärmen in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zusammengesetzt ist.

Zusammenfassend darf man feststellen, dass die Ergebnisse dieser Arbeit sich den herrschenden Vorstellungen über das konformative Verhalten von 1,2-Dichloräthan zumindest hinreichend einfügen. Die quantitativen Aussagen sind allerdings durch die Unsicherheiten in der Gleichung (5) begrenzt. Eine grössere Genauigkeit kann man durch die Erweiterung des Temperaturintervalls für die kalorimetrischen Messungen erreichen.

#### EXPERIMENTELLES

Die kalorimetrischen Messungen wurden ausgeführt mit einem früher<sup>7</sup> beschriebenen Kalorimeter, dessen genaue Handhabung an anderer Stelle<sup>8</sup> erläutert worden ist. Die verwendeten Lösungen sind so verdünnt, dass bei weiterer Zugabe von Lösungsmittel kein Wärmeeffekt mehr auftritt. Dann ist  $\Delta H$  ebenfalls konzentrationsunabhängig,<sup>9</sup> da praktisch alle Konformeren nur von Lösungsmittelmolekülen, jedoch nicht von anderen Konformeren beeinflusst werden. Die bei dem Lösungsvorgang insgesamt

registrierte Enthalpie heisst integrale Lösungsenthalpie  $W$  und wird in dieser Arbeit durchgehend in [J/mol Gelöstes] angegeben. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 11·0° und 50·0° ausgeführt. Bestand eine Komponente des untersuchten Systems aus Methylenchlorid, wurde als zweite Messtemperatur nicht 50·0°, sondern wegen des niedrigen Siedepunktes dieser Substanz 35° gewählt. Die Temperierung des Kalorimeters erfolgte mit einem Wasserthermostaten "Wobser U 8". Prüfgerätekwerk Medingen.

Die spektroskopischen Messungen wurden ausgeführt am NaCl-Prisma des Spektralphotometers UR 10, VEB Carl Zeiss, Jena. Die interessierenden Bandenpaare des 1,2-Dichloräthans liegen bei 1425  $\text{cm}^{-1}$  und 1444  $\text{cm}^{-1}$  sowie bei 1227  $\text{cm}^{-1}$  und 1280  $\text{cm}^{-1}$ . Von diesen Bandenpaaren sind die Banden 1227  $\text{cm}^{-1}$  und 1444  $\text{cm}^{-1}$  der trans-Form, die Banden 1280  $\text{cm}^{-1}$  und 1425  $\text{cm}^{-1}$  der gauche-Form zuzuordnen. Bei Verwendung von  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel wurden Küvetten von 0·60 mm Schichtdicke benutzt, bei Chloroform bzw. Methylenchlorid wegen der stärkeren Eigenabsorption solche von 0·40 mm bzw. 0·18 mm. In Chloroform ist die Bande bei 1227  $\text{cm}^{-1}$ , in Methylenchlorid die bei 1280  $\text{cm}^{-1}$  durch die Absorption des Lösungsmittels verdeckt und nicht registrierbar. Die Temperierung der IR-Küvetten erfolgte durch eine einfache Küvettenummantelung bzw. eine Peltier-Apparatur.<sup>10</sup> Das Lösungsmittel im Vergleichsstrahlengang wurde auf annähernd gleicher Temperatur wie die Messküvette gehalten. Die registrierten Durchlässigkeiten wurden punktwise in Extinktionskurven umgezeichnet und ausplanimetriert. Die enger zusammenliegenden Banden bei 1425  $\text{cm}^{-1}$  und 1444  $\text{cm}^{-1}$ , die in dieser Arbeit zum Informationsgewinn dienen, wurden der Methode von Baker und Yeaman<sup>11</sup> für die Enthalpiebestimmung unterworfen.

*Substanzen.* 1,2-Dichloräthan "für Spektroskopie" der Firma Schuchardt wurde redestilliert ( $n_D^{20} = 1·444$ ).  $\text{CCl}_4$  p.a. wurde destilliert und in einer Umlaufapparatur nach Mecke und Schupp<sup>12</sup> über  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  getrocknet. Chloroform und Methylenchlorid wurden nach den Vorschriften von Pestemer<sup>13, 14</sup> auf die bei Verwendung dieser Lösungsmittel in der Spektroskopie übliche Weise gereinigt. ( $n_D^{20}$  für Chloroform = 1·4452,  $n_D^{20}$  für Methylenchlorid = 1·4240).

*Fehlerbetrachtung.* Die Fehlerbreite für die spektroskopischen Werte kann wegen der Schwierigkeit, zwei sich überlappende Banden einwandfrei zu trennen und die Flügelkorrekturen richtig festzulegen, sicher bis zu 10°, betragen. Eine Fehlerabschätzung für die kalorimetrischen Ergebnisse wurde für analoge Fälle früher<sup>13</sup> durchgeführt. Die Unsicherheit wird hier in Übereinstimmung mit der Streuung der Messwerte etwa 1·5% betragen.

Mit diesen Werten kann man die mögliche Ungenauigkeit von  $\delta$  (Gleichung 3) abschätzen. Verwendet man die Werte der Tab. 1, so gilt etwa  $|\Delta H_{\text{Lös}}| \leq 0·7 \Delta H_{\text{Gast}}$ . Macht man zur Voraussetzung, dass  $\Delta H_{\text{Gast}}$  höchstens um 5% unsicher sei, wird die Fehlergrenze für  $\delta$  unter 10% liegen. In der Gleichung (4) wird der Exponentialausdruck durch die Unsicherheit von  $\Delta H_{\text{Lös}}$  beeinflusst. Da jedoch die Exponentialfunktion im Gebiete der hier vorliegenden kleinen Exponenten  $[\Delta H/R(T_2^{-1} - T_1^{-1}) < 0·1]$  nur sehr langsam zunimmt, wird  $C$  höchstens um 2% unsicher sein. In der Gleichung (5) bestimmt wesentlich der Ausdruck  $C \cdot \delta \cdot (C - 1)^{-1}$  die Fehlerbreite. Da  $C$  sich nur wenig von 1 unterscheidet, vervielfacht sich die Unsicherheit von  $(C - 1)^{-1}$  gegenüber  $C$ , so dass die Grösse  $C \cdot \delta \cdot (C - 1)^{-1}$  nur mit 10 bis 15% Genauigkeit angegeben werden kann. Differieren  $C \cdot \delta \cdot (C - 1)^{-1}$  und  $[0·5(1 + \delta)]^2$  nur wenig voneinander, so wird der Einfluss auf  $x$  besonders gross. Im Bereich von  $x = 0·5$  kann die Gleichgewichtskonstante bis zu 50% im Bereich von  $x = 0·8$  bis zu 30% unsicher sein.

*Danksagung*—Herrn Dr. habil. H. Pracejus danke ich für viele helfende Diskussionen, Herrn Prof. Dr. H. Sackmann für die Durchsicht des Manuskriptes.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- <sup>1</sup> A. Langseth und H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **8**, 410 (1940)
- <sup>2</sup> K. O. Hartmann, G. L. Carlson, R. E. Witkowski und W. G. Fateley, *Spectrochim. Acta* **24A**, 157 (1968)
- <sup>3</sup> Y. Morino, I. Watanabe und S. Mizushima, *Sc. Pap. Phys. Chem. Res. Tokyo* **40**, 100 (1943)
- <sup>4</sup> S. Mizushima, Y. Morino und T. Simanouti, *Ibid.* **40**, 87 (1943)
- <sup>5</sup> S. Mizushima, *The Structure of Molecules and Internal Rotation*. Academic Press, New York (1954)
- <sup>6</sup> R. J. Abraham, K. G. R. Pachler und P. L. Wessels, *Z. Phys. Chem. N.F.* **58**, 257 (1968)
- <sup>7</sup> H. Kehlen und H. Sackmann, *Ibid.* **50**, 135 (1966)
- <sup>8</sup> A. Kolbe und H. Sackmann, *Ibid.* **31**, 281 (1962)
- <sup>9</sup> I. Powling und H. J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1815 (1951)
- <sup>10</sup> A. Kolbe, *Chem. Tech. Berlin* **19**, 39 (1967)
- <sup>11</sup> A. W. Baker und M. D. Yeaman, *Spectrochim. Acta* **22**, 1773 (1966)

- <sup>12</sup> R. Mecke und R. L. Schupp, *Z. Elektroch. Ber. Bunsenges.* **52**, 54 (1948)
- <sup>13</sup> M. Pestemer, *Angew. Chemie* **63**, 118 (1951)
- <sup>14</sup> M. Pestemer, *Ibid.* **67**, 740 (1955)
- <sup>15</sup> A. Kolbe, *Z. Phys. Chem. N.F.* **58**, 75 (1968)
- <sup>16</sup> H. A. Stuart, *Molekülstruktur* 3. Auflage S. 250. Springer (1967)
- <sup>17</sup> A. Wada und Y. Morino, *J. Chem. Phys.* **22**, 1276 (1954)
- <sup>18</sup> Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Springer
- <sup>19</sup> J. Timmermans, *Physicochemical Constants of Binary Systems*. Interscience, New York (1959/1960)
- <sup>20</sup> S. O. Morgan und H. H. Lowry, *J. Phys. Chem.* **34**, 2385 (1930)
- <sup>21</sup> K. Amaya und R. Fujishiro, *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 90 (1958)