

Thermodynamische Untersuchungen an Menshutkin-Komplexen

II. Schmelzenthalpien und -entropien von Menshutkin-Komplexen

H.-H. Perkampus und Chr. Sondern

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, Lehrstuhl I, Düsseldorf

Z. Naturforsch. **36a**, 362–365 (1981); eingegangen am 25. Februar 1981

Thermodynamic Investigations of Menshutkin-Complexes. II. Melting Enthalpies and Entropies of Menshutkin Complexes

The melting enthalpies and entropies of 24 Menshutkin complexes composed of 2SbCl_3 and aromatic compounds were measured by calorimetric methods. The relatively large values of these thermodynamic data can be explained under the assumption of a dissociation of the complexes during melting. The association enthalpy can be estimated by separating the melting process into two steps.

1. Einleitung

In Fortführung unserer Untersuchungen an Menshutkin-Komplexen [1, 2, 3] erwies es sich als notwendig, thermochemische Messungen einzubeziehen. Da diese Komplexe nur im festen Zustand beständig sind, in der Schmelze dagegen, und besonders in einer Lösung in ihre Komponenten dissoziieren, ist es mit spektroskopischen Methoden bisher nicht gelungen, thermodynamische Daten zu gewinnen, die eine Aussage über die Stabilität dieser Komplexe gestatten. In einer vorhergehenden Arbeit [4] haben wir am System Benzol/Antimontrichlorid gezeigt, daß entweder aus den Dampfdrücken des festen Komplexes oder den Aktivitäten in der Schmelze die Bildungsenthalpie und -entropie des festen Komplexes $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ in guter Übereinstimmung gewonnen werden können. In Verbindung mit diesen Untersuchungen wurden von uns auch die Schmelzenthalpien der festen Komplexe kalorimetrisch bestimmt, da in Verbindung mit den Mischungsenthalpien hieraus ebenfalls die Bildungsenthalpien bestimmt werden können, wie wir am Beispiel des Systems $\text{SbCl}_3/\text{Benzol}$ zeigen konnten [4].

2. Experimenteller Teil

Die kalorimetrischen Messungen wurden mit einem Wärmefluß-Kalorimeter vom Typ M.C.B. der Firma Thermanalyse durchgeführt. Die Eichung des Kalorimeters wurde mit Hilfe von Standard-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-H. Perkampus,
Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf,
Lehrstuhl I, Universitätsstraße 26, D-4000 Düsseldorf.

substanzen und auf elektrischem Wege vorgenommen. Die Bestimmung der von den Meßkurven eingeschlossenen Flächen erfolgte mittels eines Planimeters. Die damit erzielte Genauigkeit betrug $\pm 1\%$.

Die Präparation der Komplexe, durch Zusammenschmelzen der stöchiometrischen Mengen, wurde wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit in einer Glove-Box vorgenommen, die mit nachge reinigtem und getrocknetem Stickstoff laufend gespült wurde.

Antimontrichlorid, p.a. Qualität der Firma Merck, wurde unter reduziertem Druck über Antimonmetall destilliert, um Antimonpentachlorid zu entfernen, und anschließend zonengeschmolzen.

Die eingesetzten aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden, soweit sie bei Raumtemperatur flüssig sind, über Molekularsieb getrocknet und gaschromatographisch auf ihre Reinheit untersucht. Die bei Raumtemperatur festen Aromaten wurden durch Zonenschmelzen gereinigt und mit Hilfe der DTA-Schmelzkurve auf ihre Reinheit überprüft.

3. Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt wurden 24 verschiedene Systeme $\text{SbCl}_3/\text{Aromat}$ vermessen. Es handelte sich dabei durchweg um Komplexe der Zusammensetzung $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{Aromat}$, deren Schmelzpunkte im Temperaturbereich 20–200 °C lagen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 1 aufgeführt. Insgesamt lagen die gemessenen Schmelzenthalpien zwischen

$$25 \text{ kJ mol}^{-1} \leq \Delta H_{\text{fus}} \leq 65 \text{ kJ mol}^{-1}$$

mit dem Schwerpunkt bei etwa 30 kJ mol^{-1} .

0340-4811 / 81 / 0400-0362 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Schmelzenthalpie und -entropie einiger Menshutkin-Komplexe.

2 SbCl ₃ Komplex mit	$\theta_{\text{fus}}/^\circ\text{C}$	ΔH_{fus} kJ mol ⁻¹	ΔS_{fus} J K ⁻¹ mol ⁻¹
Benzol	79,0	45,1	128
Naphthalin	86,0	43,6	121
1-Methylnapht.	74,9	46,1	132
2-Methylnapht.	54,3	41,0	125
2,3-Dimethylnapht.	59,0	42,0	126
Anthracen	109,0	42,9	112
Phenanthren	105,0	58,2	154
Chrysene	136,0	58,3	143
Triphenylen	99,5	44,5	120
Toluol	42,5	32,7	104
o-Xylol	33,5	31,4	103
m-Xylol	38,0	35,8	115
p-Xylol	70,0	37,3	109
Trimethylbenzol			
1,2,3-	52,5	25,3	78
1,2,4-	58,0	30,2	91
1,3,5-	74,5	35,3	102
Tetramethylbenzol			
1,2,3,4-	93,5	36,9	101
1,2,3,5-	98,5	40,5	109
1,2,4,5-	101,5	40,2	107
Pentamethylbenzol	148,5	55,5	132
Hexamethylbenzol	192,5	61,6	132
Diphenyl	72,0	51,6	150
Diphenylmethan	100,0	55,7	149
Diphenyläthan	76,0	64,7	185

Diese Werte sind für Schmelzenthalpien in diesem Temperaturbereich relativ groß, vergleicht man sie z. B. mit der Schmelzenthalpie von Antimontrichlorid, die $\Delta H_{\text{fus}} = 15,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt. Dies hängt mit der Dissoziation der Komplexe in der Schmelze zusammen.

Die Diphenyl-Verbindungen, also Diphenyl selbst, Diphenylmethan und Diphenyläthan, ergeben Komplexe mit ausnehmend hohen Schmelzenthalpien. Der Diphenyläthan-Komplex weist mit $\Delta H_{\text{fus}} = 64,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ den größten gemessenen Wert überhaupt auf.

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß ein Vergleich zwischen den verschiedenen Komplexen nur dann wirklich erlaubt ist, wenn man sich bei allen Systemen auf den gleichen Zustand bezieht. Da die Unterschiede zwischen den festen Komplexen ermittelt werden sollen, müssen also die Schmelzen der Komplexe alle vergleichbar sein, d. h. sie sollten entweder nicht oder vollständig dissoziiert sein. Aus dem Phasendiagramm der binären Systeme kann man ab-

schätzen, daß die Komplexe in der Schmelze zum großen Teil dissoziiert sind. Dies äußert sich in dem abgeflachten Dystektikum [2, 4]. Ein Großteil der gemessenen Schmelzenthalpie ist somit auf die Dissoziation des Komplexes in der Schmelze zurückzuführen, so daß dieser Wert als ein Maß für die Bindungsenergie des Komplexes gelten kann.

Bei der Beurteilung der Stabilität der Komplexe gegenüber dem Schmelzvorgang müssen auch die verschiedenen Schmelztemperaturen berücksichtigt werden. Zum Beispiel wiesen sowohl der Hexamethylbenzol- als auch der Diphenyläthan-Komplex Schmelzenthalpien von $\Delta H_{\text{fus}} \approx 62 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf. Während der letztere bereits bei 76°C schmilzt, liegt der Schmelzpunkt des Hexamethylbenzol-Komplexes bei $192,5^\circ\text{C}$.

Man muß daher bei diesen Überlegungen auch andere Größen, z. B. die Schmelztemperatur oder die Schmelzentropie, hinzuziehen.

Aus der gemessenen Schmelzenthalpie ergibt sich bei der bekannten Schmelztemperatur unmittelbar die Schmelzentropie. Die Werte der verschiedenen Komplexe sind in Tab. 1 mit aufgenommen.

Man erkennt, daß die Werte über einen beträchtlichen Bereich streuen; sie liegen zwischen 77 und $190 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Da die Schmelzentropien normaler Feststoffe im allgemeinen bei $\Delta S_{\text{fus}} \sim 50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ liegen und somit wesentlich kleiner als die hier bestimmten sind, erkennt man, daß hier kein gewöhnlicher Schmelzvorgang vorliegen kann. Die sehr hohen Entropieänderungen, die sogar die Verdampfungsentropien normaler Flüssigkeiten übertreffen ($\Delta S_{\text{vap}} \sim 88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$: Regel von Pictet-Trouton), sind vielmehr der Dissoziation der Komplexe am Schmelzpunkt zuzurechnen.

4. Abschätzung der Assoziations-Enthalpie in der Schmelze

Auf Grund dieser und früheren Ergebnisse muß folglich beim Schmelzen der festen Komplexe eine weitgehende Dissoziation stattfinden. Nehmen wir an, daß die Dissoziation beim Schmelzvorgang vollständig ist, so sollte sich die gemessene Schmelzenthalpie aus zwei Anteilen zusammensetzen:

$$\Delta H_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}}^* + (-\Delta H_{\text{ass}}). \quad (1)$$

Dabei stellt ΔH_{fus}^* die Schmelzenthalpie dar, die wir dann beobachten würden, wenn der Komplex ohne Dissoziation schmelzen würde. Der zweite

Ausdruck stellt die Dissoziationsenthalpie dar, hier als negativer Betrag der Assoziationsenthalpie. Bei Kenntnis von ΔH_{fus} wäre es daher möglich, die Assoziationsenthalpie der Menshutkin-Komplexe zu ermitteln:

$$\Delta H_{\text{ass}} = \Delta H_{\text{fus}}^* - \Delta H_{\text{fus}}. \quad (2)$$

Die unbekannte Schmelzenthalpie des nicht dissoziierenden Komplexes läßt sich durch folgende Überlegung abschätzen. Nimmt man an, daß bei diesem tatsächlich nicht realisierbaren Vorgang eine normale Schmelze entsteht, so sollte die Schmelzentropie ebenfalls den normalen Wert $\Delta S_{\text{fus}} \cong 50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ aufweisen. Dieser Wert entspricht einem mittleren Wert der Schmelzentropie, wie er aus der Literatur z.B. für SbCl_3 , Naphthalin, Phenanthren, Hexamethylbenzol u.ä. berechnet werden kann [5].

Da bei T_{fus}^* der undissozierte Komplex im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt, gilt

$$\Delta H_{\text{fus}}^* = T_{\text{fus}}^* \Delta S_{\text{fus}} \quad (3)$$

und damit

$$\Delta H_{\text{fus}}^* \cong 50 T_{\text{fus}}^*. \quad (4)$$

Die Schmelztemperatur T_{fus}^* des nicht dissoziierenden Komplexes liegt oberhalb von T_{fus} .

Macht man die Annahme, daß T_{fus}^* maximal 100 K höher als T_{fus} liegen sollte, so beträgt die Unsicherheit in T_{fus}^* für Komplexe mit einer Schmelztemperatur T_{fus} bei etwa 350 K 30%, also gilt:

$$T_{\text{fus}} \leq T_{\text{fus}}^* \leq 1.3 T_{\text{fus}}. \quad (5)$$

Benutzen wir den Wert $T_{\text{fus}}^* = 1.3 T_{\text{fus}}$, so erhalten wir

$$\Delta H_{\text{ass}} = 65 T_{\text{fus}} - \Delta H_{\text{fus}}. \quad (6)$$

Für den $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{Benzol}$ -Komplex ergibt sich mit

$$T_{\text{fus}} = 352 \text{ K} \text{ und } \Delta H_{\text{fus}} = 46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

die Assoziationsenthalpie zu:

$$\Delta H_{\text{ass}} \cong -23 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die Unsicherheit dieses Wertes hängt zum maßgeblichen Teil von dem Fehler in T_{fus}^* und den in Wirklichkeit doch in geringen Mengen vorhandenen nicht dissozierten Komplexen ab.

- [1] H.-H. Perkampus u. E. Schönberger, Z. Naturforsch. **31b**, 73 (1976).
- [2] E. Schönberger u. H.-H. Perkampus, Z. Naturforsch. **31b**, 475 (1976).

Da sich beide Fehler aber zumindest teilweise kompensieren, und die zusätzliche Fehlerquelle in der Annahme $\Delta S_{\text{fus}} = 50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 15% nicht überschreiten sollte, dürfte die Gesamtunsicherheit im Bereich $\pm 30\%$ liegen.

Da die Unsicherheit der ΔH_{ass} -Werte somit relativ groß ist, und sich die Werte für die verschiedenen Komplexe maximal um den Faktor 4 unterscheiden, sollen nicht alle Werte einzeln aufgeführt werden. Das gesamte Spektrum der Assoziationsenthalpien geht von

$$-40 \text{ kJ mol}^{-1} \leq \Delta H_{\text{ass}} \leq -10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

mit dem Schwerpunkt bei

$$\Delta H_{\text{ass}} \cong -25 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die nach diesem Verfahren abgeschätzten Assoziationsenthalpien im System $\text{SbCl}_3/\text{Aromat}$ sind vergleichbar mit den Assoziationsenthalpien, die im System $\text{Al}_2\text{Br}_6/\text{Aromat}$ ramanspektroskopisch ermittelt worden sind [6].

Bei der Wechselwirkung von SbCl_3 mit n-Donatoren sind in der Literatur wesentlich größere Werte für die Assoziationsenthalpien gefunden worden. Für den Komplex SbCl_3 mit Anilin wurde in Dichloräthan kalorimetrisch eine Assoziationsenthalpie von $\Delta H_{\text{ass}} = 110 \text{ kJ mol}^{-1}$ gemessen [7]. Bei diesem Komplex handelt es sich aber um eine Sb-N-Wechselwirkung, wie durch Röntgen-Strukturuntersuchungen am festen Komplex nachgewiesen wurde [8].

Im Gegensatz zu den in diesen Komplexen vorgegenden n-v-Wechselwirkung haben wir es bei den von uns untersuchten Systemen mit einer b π -v-Wechselwirkung zu tun, was ebenfalls durch Röntgen-Strukturuntersuchungen an den festen Komplexen bestätigt wurde [9, 10, 11]. Diese Art der Wechselwirkung ist folglich wesentlich schwächer. In einer späteren Arbeit werden wir zeigen, daß man die Assoziationsenthalpie auch aus thermodynamischen Messungen an den geschmolzenen Systemen bestimmen kann.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

- [3] H.-H. Perkampus u. E. Schönberger, Chem. Phys. Letters **44**, 448 (1976).
- [4] H.-H. Perkampus u. Chr. Sonnern, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **84**, 1231 (1980).

- [5] G. Tammann, Nachr. Göttinger Ges. 346 (1913). — Z. phys. Chem. **85**, 285 (1913).
- [6] K. Schumann u. H.-H. Perkampus, Spectrochim. Acta **33 A**, 417 (1977).
- [7] M. J. Gallagher, D. P. Graddon u. A. R. Sherkh, Thermochem. Acta **27**, 269 (1978).
- [8] R. Hulme u. J. C. Scruton, J. Chem. Soc A 2448 (1968).
- R. Hulme, D. Mullen u. J. C. Scruton, Acta Crystallogr. A **25**, 171 (1969).
- [9] R. Hulme u. J. T. Szymanski, Acta Crystallogr. A **25**, 753 (1969).
- [10] A. Demaldé, A. Mangia, M. Nardelle, G. Pellizzi u. M. E. Vidoni Tani, Acta Crystallogr. B **28**, 147 (1972).
- [11] A. Lipka u. D. Mootz, Z. Anorgan. u. Allgem. Chem. **440**, 217 (1978).