

## 279. Thermodynamische Eigenschaften von Äthylenoxyd

von H. Günthard und E. Heilbronner.

(20. X. 48.)

I. Bedeutung der verwendeten thermodynamischen Symbole<sup>1)</sup>:  
Alle Grössen beziehen sich auf den idealen Gaszustand und einen Druck von 1 Atmosphäre.

- $\Delta H_f^\circ$  = Bildungsenthalpie pro Mol
- $\Delta H_{f(0)}^\circ$  = Bildungsenthalpie pro Mol bei 0° K
- $\Delta H^\circ$  = freie Enthalpie der Bildung pro Mol
- $\Delta H_{(0)}^\circ$  = freie Enthalpie der Bildung pro Mol bei 0° K
- $\Delta S$  = Änderung der Systementropie pro Mol gebildeter Substanz
- $H$  = molare Enthalpie
- $H_{(0)}$  = molare Enthalpie bei 0° K
- $G$  = molare freie Enthalpie
- $G_{(0)}$  = molare freie Enthalpie bei 0° K
- $S$  = molare Entropie
- $C_p$  = molare spezifische Wärme bei konstantem Druck.
- $K$  = Gleichgewichtskonstante der Bildung aus den Elementen im Normalzustand unter Normalbedingungen (25° C, 760 Torr)

II. Obwohl Äthylenoxyd ( $C_2H_4O$ ) ein äusserst wichtiges Ausgangsprodukt für die chemische Industrie darstellt, haben nur wenige thermodynamische Daten Eingang in die Literatur gefunden. Deshalb seien hier die wichtigsten thermodynamischen Eigenschaften angegeben, die sich nach den Methoden der statistischen Thermodynamik aus den zur Zeit zugänglichen Molekelkonstanten berechnen lassen.

III. Zur Berechnung der Hauptträgheitsmomente wurden die Ergebnisse der Elektronenbeugung am Gasstrahl von Ackermann und Mayer<sup>2)</sup> herangezogen. Da diese Messungen die Geometrie der Molekel nicht vollständig festlegen, mussten noch folgende Annahmen gemacht werden:

1. Als  $\angle HCH$  wurde der normale Tetraederwinkel von 109° 23' gewählt.
2. Die Ebene HCH soll senkrecht auf der Ebene COC stehen und den  $\angle CCO$  halbieren.
3. Der CH-Abstand wurde entgegen den Resultaten von Ackermann und Mayer zu 1,09 Å angenommen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Bezeichnungen nach W. Schottky, H. Ulich und K. Wagner, „Thermodynamik“ (1929).    <sup>2)</sup> Ph. G. Ackermann und J. E. Mayer, J. Chem. Phys. **4**, 377 (1936).

<sup>3)</sup> Diese Annahme liegt innerhalb der von Ackermann und Mayer für ihre Messungen angegebenen Fehlergrenze ( $1,05 \pm 0,07$  Å) für den CH-Abstand und wurde in Analogie zum bis heute am häufigsten gefundenen Wert gewählt. Der numerische Einfluss auf die thermodynamischen Grössen ist unbedeutend. Vergleiche: Abstand CH im Cyclopropan = 1,09 Å. L. Pauling und L. O. Brockway, Am. Soc. **59**, 1223 (1937).

In der Tabelle 1 sind die verwendeten Molekeldaten sowie die daraus berechneten Hauptträgheitsmomente zusammengefasst. Die dritte Spalte dieser Tabelle bezieht sich auf die Fig. 1, in der das Modell des Äthylenoxyds in bezug auf das Koordinatensystem der Hauptträgheitsachsen dargestellt ist.

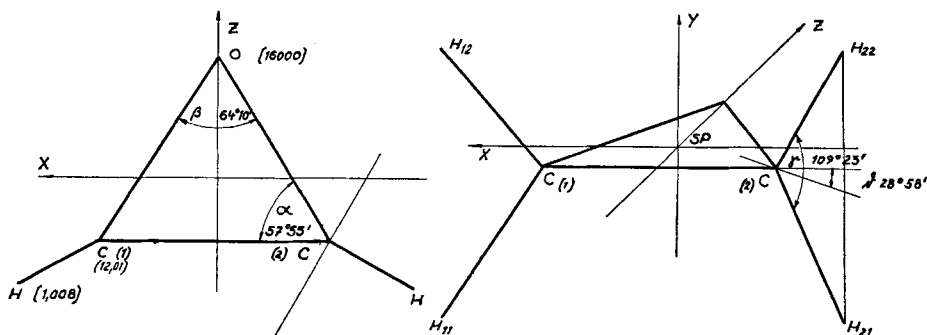


Fig. 1. Modell des Äthylenoxydes.

Tabelle 1.

Abstand CC	$1,56 \pm 0,05 \text{ \AA}$	
CO	$1,45 \pm 0,05 \text{ \AA}$	
CH	1,09	
Winkel OCC	$57^\circ 27'$	$\angle \alpha$
COC <sup>1)</sup>	$65^\circ 06'$	$\angle \beta$
HCH	$109^\circ 23'$	$\angle \gamma$
Trägheitsmoment $I_A$	$33,2 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2$	Rotation um die X-Achse
$I_B$	$40,6 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2$	„ „ „ Z-Achse
$I_C$	$63,2 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2$	„ „ „ Y-Achse
$I_A I_B I_C$	$85190 \cdot 10^{-120} \text{ g}^3 \text{cm}^6$	
Molekulargewicht	$44,05 \text{ g Mol}^{-1}$	
Symmetriezahl	2	

IV. Die Ultrarot- und Raman-Frequenzen entstammen der Zuordnung von Herzberg<sup>2)</sup>. Für die numerischen Werte wurden wo immer möglich die am dampfförmigen Äthylenoxyd gemessenen Frequenzen eingesetzt (in der Tabelle 2 mit UR = Ultrarot be-

<sup>1)</sup> Dieser Wert stimmt gut mit denen überein, die aus Dipolmessungen oder aus dem Raman-Effekt berechnet wurden.

Zum Beispiel:

Aus Dipolmessungen:  $\angle \text{COC} = 65^\circ$

C. P. Smyth und W. S. Wallis, Am. Soc. **54**, 3230 (1932).

Aus Raman-Spektren:  $\angle \text{COC} = 64^\circ$

N. Gopala Pai, Current Sci. **2**, 386 (1934).

<sup>2)</sup> G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2: Infrared and Raman-Spectra, p. 341, New York (1947).

zeichnet). Die restlichen sind *Raman*-Frequenzen (mit RE = *Raman*-Effekt markiert), die am flüssigen Äthylenoxyd bestimmt wurden. Diese Werte differieren von denen, die schon früher zur Berechnung der spezifischen Wärme von *Kistiakowsky* herangezogen wurden<sup>1)</sup>.

Tabelle 2.

Zuordnung <sup>2)</sup>	Frequenz in $\text{cm}^{-1}$	Herkunft
$b_2$ CH <sub>2</sub> Torsion .	685	UR
$a_1$ C <sub>2</sub> O . . . . .	808	UR
$b_1$ C <sub>2</sub> O . . . . .	865	UR
$a_2$ CH <sub>2</sub> Torsion .	1023	RE
$a_1$ CH <sub>2</sub> Biegung .	1120	RE
$b_2$ CH <sub>2</sub> Schaukeln	1151	UR
$b_1$ CH <sub>2</sub> Biegung .	1151	UR
$a_1$ C <sub>2</sub> O . . . . .	1263	UR
$a_2$ CH <sub>2</sub> Schaukeln	1379	RE
$b_1$ CH <sub>2</sub> . . . . .	1453	UR
$a_1$ CH <sub>2</sub> . . . . .	1495	UR
$a_1$ CH . . . . .	3007	RE
$b_1$ CH . . . . .	3007	RE
$a_2$ CH . . . . .	3061	RE
$b_2$ CH . . . . .	3061	RE

V. Schliesslich sind in der Tabelle 3 noch die wenigen thermodynamischen Daten angegeben, die als zuverlässige Messungen angesehen werden können.

Tabelle 3.

Grösse	Zustand	Wert der Literatur	Zitat	Diese Arbeit
$c_p$	307,18° K; $p_0$	11,80 cal Grad <sup>-1</sup> Mol <sup>-1</sup>	<sup>3)</sup>	11,89 cal Grad <sup>-1</sup> Mol <sup>-1</sup>
	337,18° K; $p_0$	12,79 „ „ „	<sup>3)</sup>	12,88 „ „ „
	371,23° K; $p_0$	13,96 „ „ „	<sup>3)</sup>	14,04 „ „ „
	$T_0$ ; $p_0$	11,5 „ „ „	<sup>4)</sup>	11,60 „ „ „
$s$	$T_0$ ; $p_0$	58,1 „ „ „	<sup>4)</sup>	58,24 „ „ „
$\mathfrak{H}$	$T_0$ ; $p_0$	-12,19 kcal Mol <sup>-1</sup>	<sup>4) 5)</sup>	
$\mathfrak{R}$	$T_0$ ; $p_0$	- 4,19 kcal Mol <sup>-1</sup>	<sup>4) 5)</sup>	- 2,82 kcal Mol <sup>-1</sup>
log K	$T_0$ ; $p_0$	3,071	<sup>4)</sup>	2,07
$T_0 = 298,16^\circ \text{ K}$ ; $p_0 = 760 \text{ Torr}$ .				

<sup>1)</sup> G. B. Kistiakowsky und W. W. Rice, J. Chem. Physics **8**, 620 (1940).

<sup>2)</sup> Bezeichnungsweise nach G. Herzberg (loc. cit.).

<sup>3)</sup> G. B. Kistiakowsky und W. W. Rice, J. Chem. Physics **8**, 620 (1940).

<sup>4)</sup> American Petroleum Institute Research Project 44, National Bureau of Standards, Selected Values of Properties of Hydrocarbons, Table Nr. 23—25, Heat of Formation etc. June 30 (1948).

<sup>5)</sup> Betreffend den Widerspruch in den numerischen Werten von  $\mathfrak{H}$ ,  $\mathfrak{R}$  und  $s$  vergleiche Anmerkung <sup>2)</sup> Seite 2131.

VI. Die Berechnungen wurden nach den üblichen Formeln der statistischen Thermodynamik in der Annäherung des starren Rotators und harmonischen Oszillators für den idealen Gaszustand ausgeführt. Der Einfluss des Kernspins wurde vernachlässigt. Für den Rotationsanteil wurde die klassische Zustandssumme angewendet. Die Werte der in den Formeln auftretenden Konstanten wurden dem Buch von *Herzberg* (loc. cit.) entnommen und für die Summierung der Vibrationsanteile die Tabellen von *Wilson*<sup>1)</sup> verwendet.

Zur Ermittlung der Bildungsenthalpie und der freien Bildungsenthalpie wurde der in der Tabelle des National Bureau of Standards (loc. cit.)<sup>2)</sup> angegebene Wert für die Standard-Bildungsenthalpie zugrunde gelegt (vgl. Tabelle 2). Die nachstehende Tabelle 4 bringt einige Werte von  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{S}$  im Temperaturbereich von 25° C bis 500° C, wo die Abweichungen vom Modell des starren Rotators und harmonischen Oszillators noch nicht bedeutend sein dürften.

Die Resultate der Berechnungen sind in der Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4.

t° C	T° K	$c_p$ cal Grad <sup>-1</sup> Mol <sup>-1</sup>	$s$ cal Grad <sup>-1</sup> Mol <sup>-1</sup>
-273,16	0	—	—
25	298,16	11,60	58,24
50	323,16	12,44	59,16
100	373,16	14,09	61,02
150	423,16	15,74	62,79
200	473,16	17,30	64,71
300	573,16	20,03	68,17
400	673,16	22,27	71,59
500	773,16	24,39	74,80
$H-H_{(0)}$ cal Mol <sup>-1</sup>	$G-H_{(0)}$ cal Mol <sup>-1</sup>	$\mathfrak{S}$ cal Mol <sup>-1</sup>	$\mathfrak{H}$ cal Mol <sup>-1</sup>
0	0	- 9210	- 9210
2609	- 14754	- 12190	- 2820
2898	- 16219	- 12440	- 2040
3549	- 19223	- 12910	- 390
4289	- 22280	- 13280	1360
5106	- 30902	- 13660	3070
6947	- 32126	- 14370	6730
9042	- 39150	- 14890	10420
11358	- 46475	- 15280	14200

1) *E. B. Wilson jr.*, Chemical Reviews **27**, 17 (1940).

2) Die Zahlenangaben in dieser Tabelle für  $\mathfrak{S}$  (298,16° K;  $p_0$ ) = - 12190 cal Mol<sup>-1</sup> und  $\mathfrak{H}$  (298,16° K;  $p_0$ ) = - 4190 cal Mol<sup>-1</sup> stehen im Widerspruch zueinander: Aus den gleichenorts angegebenen Werten für die Absolutentropien von molekularem Wasserstoff und Sauerstoff, von Kohlenstoff (als Graphit) und von Äthylenoxyd folgt für die Reaktionsentropie  $\mathfrak{S} = \sum \nu_i s_i = 31,54$  cal Grad<sup>-1</sup>, während aus  $(\mathfrak{S} - \mathfrak{H})/T$  für dieselbe Grösse 26,83 cal Grad<sup>-1</sup> folgt. Für die obigen Berechnungen wurde  $\mathfrak{S}$  (298,16) = - 12190 cal Mol<sup>-1</sup> als der zuverlässigere Wert angesehen.

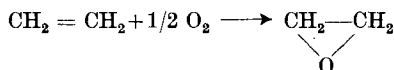
Für  $\Delta$  und  $c_p$  wurden noch die beiden folgenden Potenzreihen aufgestellt, die nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Werten der Tabelle 4 errechnet wurden. Im Intervall von 298,16° K bis 773,16° K ist der Fehler von  $\Delta$  an keiner Stelle grösser als 4% der tabellierten Werte.

$$\Delta(T) = -13408 + 34,28 \cdot T + 0,2883 T \ln T$$

$$c_p(T) = 8,27 + (2,1677 \cdot 10^{-2}) \cdot T - (2,8899 \cdot 10^{-5}) 1/T^2 \text{ }^1)$$

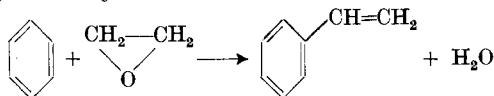
VII. Als Anwendungsbeispiele der oben angegebenen Daten sollen folgende drei Reaktionen dienen.

1. Oxydation von Äthylen mit molekularem Sauerstoff.



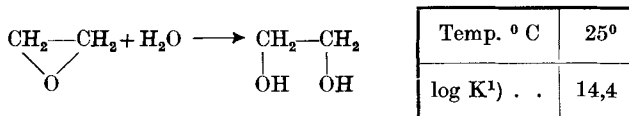
Temp °C .	25°	50°	100°	150°	200°	300°	400°	500°
log K <sup>2)</sup> .	14,0	12,6	10,4	8,6	7,3	5,2	3,8	2,8

2. Bildung von Styrol.



Temp. °C	25°	100°	300°
log K <sup>2)</sup> .	23,3	18,9	12,8

3. Hydratation von Äthylenoxyd in der Gasphase.



Temp. °C	25°
log K <sup>1)</sup> .	14,4

Zusammenfassung.

Es wurden die wichtigsten thermodynamischen Eigenschaften für Äthylenoxyd aus spektroskopischen und molekularen Daten berechnet.

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

<sup>1)</sup> Über die Vorteile des  $T^{-2}$ -Gliedes gegenüber dem sonst üblichen Glied in  $T^2$  vergleiche: R. R. Wenner, Thermochemical Calculations N.Y. (1941), p. 45. Als Nachteil ist zu bewerten, dass sich diese Funktion dem Verlauf der  $c_p$ -Werte schlechter anschmiegt als eine Potenzreihe. Der Fehler ist kleiner als 1%, mit Ausnahme des Wertes bei 298,16° K, wo er 1% beträgt. Eine Extrapolation nach noch tieferen Temperaturen kann mit Hilfe dieser Formel nicht erfolgen.

<sup>2)</sup> Gleichgewichtskonstante  $K = \prod x_i^{\nu_i}$ ;  $x_i$  = Molenbruch;  $\nu_i$  = Zahl der Molekeln des  $i$ -ten Reaktionsteilnehmers in der Reaktionsgleichung. Für entstehende Stoffe ist  $\nu_i$  positiv, für verschwindende negativ zu zählen.