

HEINZ MAUSER und BERNHARD NICKEL

Zur Thermodynamik des Keto-Enol-Gleichgewichtes des Acetessigesters, I

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 22. Dezember 1962)

Die klassische Gleichgewichtskonstante des Keto-Enol-Gleichgewichtes des Acetessigesters wurde bei 23° C für die Systeme AcEE/Cyclohexan, AcEE/Tetrachlorkohlenstoff und AcEE/n-Butanol im ganzen Molenbruchbereich bestimmt. In verdünnten Lösungen ändert sich die klassische Gleichgewichtskonstante noch überraschend stark. Der Versuch, die thermodynamische Gleichgewichtskonstante aus den Meßreihen abzuschätzen, mißlang. Das Verfahren der direkten Bromtitration nach K. H. MEYER wurde verbessert.

I. PROBLEMSTELLUNG

Bei thermodynamischen Untersuchungen benützt man als Konzentrationsvariable neben den Konzentrationen der unabhängigen Komponenten gelegentlich auch die Konzentrationen individueller Teilchenarten (z. B. von Dissoziationsprodukten, Assoziationsprodukten, Ionen, Elektronen usw.), deren Molzahlen nicht unabhängig variiert werden können. Diese „Thermodynamik der Teilchenarten“, wie das Verfahren kurz bezeichnet werden soll, hat auf vielen Gebieten der physikalischen Chemie wertvolle Erkenntnisse gebracht, gelegentlich aber zu Trugschlüssen geführt. Die Aufgaben, zu deren Erklärung die Thermodynamik der Teilchenarten herangezogen wird, sind vor allem:

- a) Die Erklärung des thermodynamischen Verhaltens der Komponenten, z. B. der Abweichungen vom idealen Verhalten oder des Grenzverhaltens der partiellen molaren Größen.
- b) Die Bestimmung der Konzentration von Teilchenarten aus thermodynamischen Messungen, beispielsweise die Ermittlung des Bildungsgrades einer Molekülverbindung aus Löslichkeitsmessungen.
- c) Die Ermittlung der thermodynamischen Daten von Teilchenarten.

Diese Aufgaben lassen sich aber nur lösen, wenn man bestimmte Annahmen über die Größe der Aktivitätskoeffizienten der Teilchenarten macht. Die älteste und auch heute noch viel benützte Annahme ist, daß sich die Teilchenarten ideal verhalten, oder daß wenigstens ihre Abweichungen vom idealen Verhalten vernachlässigt werden dürfen. Es wurde aber schon 1910 von E. W. WASHBURN¹⁾ darauf hingewiesen, daß sich Systeme, deren Teilchenarten ideales Verhalten zeigen, auch bei beliebig komplizierten chemischen Gleichgewichten nicht entmischen können. Daraus folgt jedoch, daß ideales Verhalten der Teilchenarten nicht allgemein vorausgesetzt werden darf.

¹⁾ Z. physik. Chem. 74, 560 [1910].

Unlängst²⁾ hat R. LACMANN²⁾ Assoziations- und Solvatationserscheinungen in binären Nichtelektrolytlösungen untersucht und dabei vorausgesetzt, daß die Aktivitäten der Teilchenarten durch die FLORYSche Gleichung für „athermische“ Lösungen dargestellt werden können. Dieser Ansatz berücksichtigt aber nur die unterschiedliche Größe der Teilchen, und LACMANN bemerkt ausdrücklich: „Will man den wirklichen Verlauf der thermodynamischen Funktionen wiedergeben, so muß man zur Berücksichtigung der übrigen Wechselwirkungen diese Ansätze mindestens durch den PORTERSchen Ansatz erweitern.“

In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob das Abweichen vom idealen Verhalten bei Teilchenarten abgeschätzt werden kann.

2. ALLGEMEINES

Der Begriff „Teilchenart“ wird relativ aufgefaßt. Bei komplexen Systemen interessieren unter zahlreichen Teilchenarten oft nur wenige, so z. B. in einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure und Anthracen möglicherweise nur die Teilchenarten Anthracen, Pikrinsäure und Anthracenpikrat, nicht aber die Dissoziationsprodukte der Pikrinsäure oder die Assoziante des Alkohols. Von den Teilchenarten wird vorausgesetzt, daß ihre Konzentrationen unabhängig von thermodynamischen Messungen experimentell bestimmt werden können.

Einige Ergebnisse, zu denen die formale Anwendung der Thermodynamik auf Teilchenarten führt, sind im folgenden unter Verzicht auf die elementaren, bisweilen aber langatmigen Ableitungen angeführt:

a) Die chemischen Potentiale μ_α ($\alpha = A, B, C, \dots$) der N Teilchenarten sind häufig durch die chemischen Potentiale μ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) der n Komponenten ($n \leq N$) durch einfache Linearkombination

$$\mu_\alpha = a \mu_1 + b \mu_2 + \dots \quad (1)$$

gegeben. Die Koeffizienten a, b, \dots sind durch die stöchiometrischen Koeffizienten der chemischen Reaktionen zwischen den Teilchenarten bestimmt. Besteht z. B. in einem Zweikomponenten-System die Komponente 1 aus zwei tautomeren Teilchenarten A und B, die Komponente 2 nur aus der Teilchenart C, so erhält man

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_A = \mu_B \\ \mu_2 &= \mu_C \end{aligned} \quad (2)$$

Man kann zeigen, daß in Mischungen, in denen nur die Reaktionstypen der Assoziation, der Verbindungsbildung, der Tautomerie und der Dissoziation in gleiche Teile vorkommen, die chemischen Potentiale der Teilchenarten durch die der Komponenten bestimmt sind, jedoch nicht bei Dissoziation in ungleiche Teile oder bei mehrfachen Umsetzungen.

b) Normiert man die chemischen Potentiale der Teilchenarten auf unendlich verdünnte Lösung, so kann man die so normierten Grundpotentiale $\mu_{\alpha\infty}$ oft aus den

²⁾ Z. physik. Chem., N. F. 23, 313 [1960].

Grundpotentialen $\underline{\mu}_{i\infty}$ der Komponenten berechnen. Für das oben genannte Tautomeren-Gleichgewicht findet man

$$\begin{aligned} \underline{\mu}_{A\infty} &= \underline{\mu}_{1\infty} + RT \lim_{y_A \rightarrow 0} \ln \frac{x_1}{y_A} \\ &= \underline{\mu}_{1\infty} + RT \ln \frac{k_{\infty} + 1}{k_{\infty}} \quad (3) \\ \underline{\mu}_{B\infty} &= \underline{\mu}_{1\infty} + RT \ln(k_{\infty} + 1) \end{aligned}$$

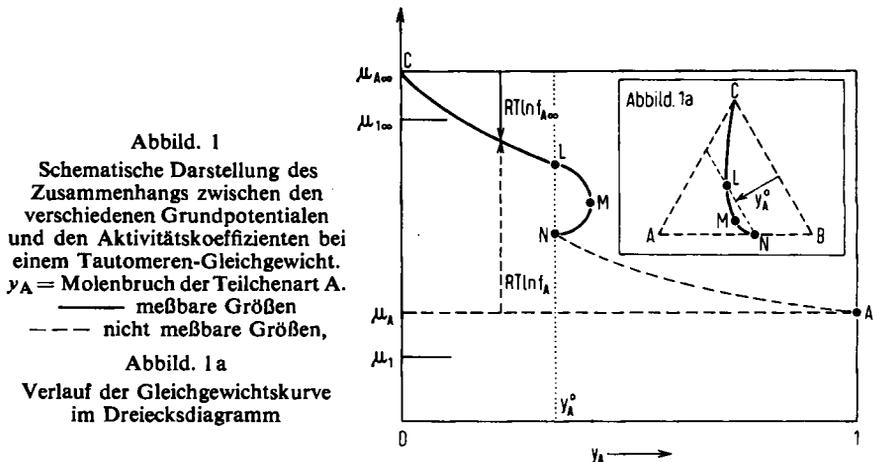
Dabei bedeutet $k_{\infty} = \lim_{y_A \rightarrow 0} y_A/y_B$ den Grenzwert der klassischen Gleichgewichtskonstanten bei unendlicher Verdünnung; y_A und y_B sind die wahren Molenbrüche der Teilchenarten A bzw. B.

Für die damit normierten Aktivitätskoeffizienten der Teilchenarten findet man für das obige Beispiel

$$\begin{aligned} f_{A\infty} &= \frac{k_{\infty}}{k_{\infty} + 1} \frac{k + 1}{k} f_{1\infty} \\ f_{B\infty} &= \frac{k + 1}{k_{\infty} + 1} f_{1\infty} \quad (4) \end{aligned}$$

(mit $k = y_A/y_B$). Diese Aktivitätskoeffizienten sind nur entlang der Gleichgewichtslinie meßbar. Sie sind aber kein Maß für das Abweichen der Teilchenarten vom idealen Verhalten.

c) Die Grundpotentiale der reinen Teilchenarten, $\underline{\mu}_w$, sind – abgesehen von trivialen Fällen – nicht meßbar. Damit sind auch die auf die reinen Teilchenarten normierten Aktivitätskoeffizienten, die ein direktes Maß für das Abweichen vom idealen Verhalten geben würden, nicht zugänglich. Der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Normierungsmöglichkeiten ist in Abbild. 1 dargestellt.



d) Die GIBBS-DUHEMSche Gleichung für die Teilchenarten läßt sich in allen Fällen auf diejenige für die Komponenten zurückführen. Daneben ist es möglich, aus ihr

und dem Massenwirkungsgesetz für das oben genannte Tautomeriegleichgewicht Bedingungen der Art

$$x_1 d \ln f_A + x_2 d \ln f_2 = -y_B d \ln k \quad (5)$$

abzuleiten. Ähnliche Beziehungen findet man für andere Reaktionstypen. Mit (5) kann man die Änderung von f_A berechnen, wenn diejenigen von f_2 und k bekannt sind.

e) Die partiellen Größen der Enthalpie, der Entropie und des Volumens der Teilchenarten lassen sich weder direkt messen noch aus den chemischen Potentialen berechnen, da die Molzahlen der Teilchenarten bei Änderung des Druckes oder der Temperatur nicht konstant bleiben.

3. ABSCHÄTZUNG DER ABWEICHUNGEN VOM IDEALEN VERHALTEN

Da die wesentlichen thermodynamischen Eigenschaften der Teilchenarten nicht gemessen werden können, sollte untersucht werden, ob sich ihre Größe wenigstens abschätzen läßt. Bei dem schon mehrfach erwähnten Tautomerengleichgewicht gilt für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K

$$\log K = \log k + \log \frac{f_A}{f_B} \quad (6)$$

Nimmt man an, daß die Größe

$$Z \equiv \frac{\Delta \bar{G}^E}{2.30 RT} = y_A \log f_A + y_B \log f_B + y_C \log f_C$$

($\Delta \bar{G}^E$ freie Exzeßmischungsenthalpie im ternären System Teilchenart A, B, Lösungsmittel C; R Gaskonstante, T absolute Temperatur) durch einen einfachen analytischen Ansatz, wie etwa den PORTERSchen³⁾ Ansatz:

$$Z = A_{12} y_A y_B + A_{13} y_A y_C + A_{23} y_B y_C \quad (7)$$

exakt dargestellt werden kann, so wird, da

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y_A} \right)_{y_C} = \log \frac{f_A}{f_B} \quad (8)$$

$$\log K = \log k + \left(\frac{\partial Z}{\partial y_A} \right)_{y_C} \quad (9)$$

$$\log K = \log k + A_{12} (y_B - y_A) + (A_{13} - A_{23}) y_C \quad (10)$$

Können nun die Größen k , y_A , y_B in Abhängigkeit von der Konzentration des Lösungsmittels bestimmt werden, so können die Größen K , A_{12} und $A_{13} - A_{23}$ aus (10) ermittelt werden. Das Verhältnis K/k in der reinen Komponente 1 sowie der Faktor A_{12} wären aber Maße für die Abweichung vom idealen Verhalten der Teilchenarten A und B in der reinen Komponente 1.

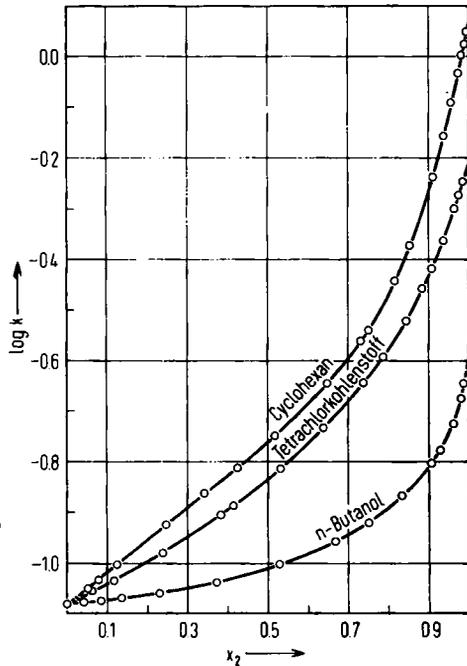
In Wirklichkeit läßt sich natürlich ein ternäres System weder durch den Ansatz (7) noch durch einen anderen einfachen Ansatz exakt beschreiben; auch ist die Funktion $\log k = f(x_2)$ als empirische Funktion nicht exakt bestimmbar, sondern nur innerhalb der Meßgenauigkeit. Ob aber die nach dieser Methode abgeschätzten Größen

³⁾ Siehe z. B. G. KORTÜM und H. BUCHHOLZ-MEISENHEIMER, „Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten“, Kap. IV, S. 176 ff., Springer-Verlag, Berlin 1952.

überhaupt brauchbar sind, muß der Versuch zeigen. Notwendige Bedingungen für die Brauchbarkeit eines Ansatzes sind: erstens daß die Funktion $\log k = f(x_2)$ sich durch ihn innerhalb der Meßgenauigkeit darstellen läßt und zweitens daß für verschiedene Lösungsmittel sich ungefähr gleiche Werte für K und, wenn z. B. der PORTERSche Ansatz ausreichend wäre, auch für A_{12} ergeben.

4. MESSERGEBNISSE

Das Keto-Enol-Gleichgewicht des Acetessigsäure-äthylesters (AcEE) bietet sich zur Prüfung der Methode an. Die Funktion $\log k = f(x_2)$ wurde schon von K. H. MEYER⁴⁾ für verschiedene Lösungsmittel bestimmt. Diese Werte sind aber für eine numerische Auswertung nicht genügend genau; auch fehlen Angaben für sehr kleine und sehr große AcEE-Konzentrationen. Daher wurde die Konzentrationsabhängigkeit der klassischen Gleichgewichtskonstanten in den Lösungsmitteln Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff und n-Butanol bei 23°C gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1–3 (s. Versuchsteil) und in Abbild. 2 wiedergegeben.



Abbild. 2

Keto-Enol-Gleichgewicht
des Acetessigesters bei 23°C
in den Lösungsmitteln Cyclohexan,
Tetrachlorkohlenstoff und n-Butanol.
 y_E = Molenbruch des Enols,
 y_K = Molenbruch des Ketons,
 x_2 = Molenbruch des Lösungsmittels,
 $k = y_E/y_K$ = klassische
Gleichgewichtskonstante

5. DISKUSSION

a) Abweichung vom idealen Verhalten

Die starke Konzentrationsabhängigkeit der klassischen Gleichgewichtskonstanten k zeigt, daß alle 3 Systeme stark vom idealen Verhalten abweichen. Die Bestimmung von K und A_{12} nach (10) mißlingt. Zwar läßt sich der Verlauf von k in allen Fällen

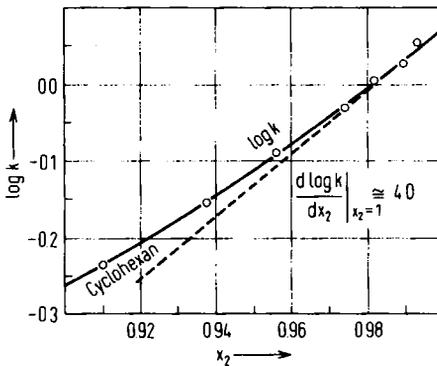
⁴⁾ K. H. MEYER und P. KAPPELMEIER, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2718 [1911].

mit einfachen MARGULESSchen Ansätzen innerhalb der Meßgenauigkeit beschreiben, doch unterscheiden sich die ermittelten K -Werte für die verschiedenen Lösungsmittel um mehrere Zehnerpotenzen. Auch geringfügige Änderungen des Ansatzes bei einem System beeinflussen die K -Werte unerwartet stark.

Dieses negative Ergebnis zeigt, daß die Normierung der Aktivitätskoeffizienten von Teilchenarten auf die chemischen Potentiale der reinen Teilchenarten höchstens eine formale Bedeutung hat, wenn sich die Teilchenarten nicht auch als Komponenten behandeln lassen. Beim AcEE ist das prinzipiell möglich.

b) Verlauf von $\log k$ bei sehr kleinen AcEE-Konzentrationen

Bei zunehmender Verdünnung des AcEE steigt $\log k$ immer steiler an. Es ist aber möglich, $\log k$ in vernünftiger Weise auf unendliche Verdünnung graphisch zu extrapolieren, wie Abbild. 3 für das System AcEE/Cyclohexan zeigt. Aus Abbild. 3 läßt



Abbild. 3
Extrapolation von $\log k$
auf unendliche Verdünnung
für das System AcEE/Cyclohexan

sich entnehmen, daß in verdünnten Lösungen einer Änderung des Molenbruchs des AcEE um 0.01 eine Änderung von $\log k$ um 0.04, d. h. eine Änderung von k um 10% entspricht. Die in der Literatur vielfach übliche Angabe von Enolgehalten für „verdünnte Lösungen“ ohne Angabe der Konzentration ist deshalb wenig sinnvoll. Für den Vergleich verschiedener β -Ketoester oder ähnlicher Verbindungen eignen sich nur die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Konstanten k_{∞} .

c) Verlauf von $\log k$ bei sehr großen AcEE-Konzentrationen

Die Anfangssteigung von $\log k$ ist in allen drei Systemen von Null verschieden. Nach einem von R. HAASE⁵⁾ aufgestellten Satz über die Reihenentwicklung der Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Teilchenarten müßte aber die Anfangssteigung gleich Null sein. In der nachstehenden II. Mitteil. gehen wir näher darauf ein.

Wir danken Herrn Professor Dr. G. KORTÜM, dem Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Universität Tübingen, für die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit, dem FONDS DER CHEMIE für eine finanzielle Beihilfe.

⁵⁾ R. HAASE, Z. Naturforsch. **8a**, 384 [1953]; R. HAASE, „Thermodynamik der Mischphasen“, S. 357, Springer-Verlag, Berlin 1956.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

a) *Die Lösungen des AcEE:* Der AcEE und die Lösungsmittel Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff und n-Butanol wurden vor ihrer Verwendung fraktioniert destilliert. Die Lösungen wurden in Meßkolben angesetzt und mehrere Wochen in einem Raum mit der konstanten Temperatur von 23° C aufbewahrt.

b) *Die Bestimmung des Enolgehaltes:* Die Bromtitrationmethode von K. H. MEYER wurde abgeändert: Methanolische Bromlösungen bekannten Bromgehaltes wurden bei -40° C mit den Lösungen des AcEE aus einer Wägebürette titriert. Die Bromlösungen wurden durch Zertrümmern von Bromampullen in Methanol bei -40° C hergestellt. Der Endpunkt der Titration wurde nach der Dead-Stop-Methode bestimmt. Ein Überschuß an Enol wurde mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff zurücktitriert. Nach dieser Methode ist es prinzipiell möglich, Enolgehalte mit einer relativen Genauigkeit von 0.1% zu ermitteln.

Für die Titrationen wurde ein Metrohm-Potentiometer, Modell E 187, verwendet. Das Titriergefäß wurde von außen gekühlt.

Die Zeit vom Zertrümmern der Bromampulle bis zum Ende der Rücktitration betrug meist 3-4 Min. Der Fehler, der durch die Nachbildung von Enol verursacht wurde, ließ sich aus der Zeit abschätzen, in der ein geringer, bei der Rücktitration zugesetzter Überschuß an Brom verbraucht wurde.

Bei den AcEE/Cyclohexan-Lösungen wurde den methanolischen Bromlösungen vor Beginn der Titration Petroläther zugesetzt (1 Tl. Petroläther auf 2 Tle. Cyclohexan). Dadurch unterblieb die Kristallisation von Cyclohexan. Das Vorhandensein zweier flüssiger Phasen beeinträchtigt nicht die Genauigkeit der Enolbestimmung.

Tab. 1. Keto-Enol-Gleichgewicht von Lösungen des Acetessigesters in Cyclohexan bei 23° C

p_1 [%]	x_1	p_E [%]	n	s [%]	k	$\log k$
100.00	1.0000	7.67	6	0.09	0.0830	-1.081
98.99	0.9845	7.83	4	0.20	0.0848	-1.072
98.40	0.9755	7.91	4	0.24	0.0859	-1.066
96.76	0.9507	8.17	3	0.18	0.0890	-1.051
94.81	0.9219	8.48	4	0.29	0.0927	-1.033
91.69	0.8770	9.05	3	0.16	0.0995	-1.002
82.50	0.7530	10.64	3	0.22	0.1190	-0.924
74.92	0.6589	12.04	3	0.14	0.1369	-0.864
67.67	0.5752	13.35	3	0.21	0.1540	-0.812
59.14	0.4835	15.13	3	0.17	0.1782	-0.749
45.83	0.3536	18.48	3	0.21	0.2268	-0.645
36.15	0.2680	21.75	3	0.22	0.2750	-0.561
34.03	0.2501	22.60	3	0.14	0.2918	-0.535
25.98	0.1850	26.53	3	0.17	0.3611	-0.442
20.94	0.1462	29.85	2	0.22	0.426	-0.371
13.26	0.0899	36.7	2	0.15	0.579	-0.237
9.34	0.0624	41.1	3	0.28	0.698	-0.156
6.64	0.0440	44.8	3	0.18	0.813	-0.090
3.966	0.02601	48.2	4	0.38	0.929	-0.032
2.826	0.01846	50.2	3	1.0	1.008	+0.004
1.634	0.01063	51.4	3	1.9	1.058	+0.025
1.074	0.00697	52.9	3	0.23	1.123	+0.051

p_1 = Gewichtsprozent AcEE

x_1 = Molbruch des AcEE

p_E = Prozent Enol, bez. auf den AcEE

n = Zahl der Titrationen

s = Standardabweichung in %, bez. auf den Enolgehalt

k = $p_E/(100-p_E)$ = klassische Gleichgewichtskonstante

Tab. 2. Keto-Enol-Gleichgewicht von Lösungen des Acetessigesters in Tetrachlorkohlenstoff bei 23°C

p_1 [%]	x_1	p_E [%]	n	s [%]	k	$\log k$
100.00	1.0000	7.67	6	0.09	0.0830	-1.081
96.77	0.9725	7.83	3	0.64	0.0850	-1.071
92.87	0.9390	8.11	3	0.14	0.0882	-1.054
92.50	0.9358	8.09	3	0.22	0.0881	-1.055
86.79	0.8859	8.44	4	0.42	0.0922	-1.035
72.97	0.7614	9.47	3	0.39	0.1046	-0.981
57.71	0.6173	11.06	3	0.17	0.1244	-0.905
54.46	0.5857	11.50	3	0.27	0.1300	-0.886
42.88	0.4702	13.30	3	0.25	0.1534	-0.814
32.63	0.3641	15.63	2	0.70	0.1852	-0.732
23.29	0.2641	18.50	3	0.20	0.2271	-0.644
18.76	0.2145	20.34	2	0.12	0.2553	-0.593
13.63	0.1572	23.13	2	0.50	0.301	-0.522
10.26	0.1191	25.83	3	0.65	0.348	-0.458
8.11	0.0945	27.60	2	0.03	0.381	-0.419
5.46	0.0639	30.3	2	1.0	0.434	-0.362
3.146	0.03698	33.4	3	0.30	0.501	-0.300
2.230	0.02625	34.8	3	0.80	0.533	-0.274
1.441	0.01699	36.2	3	0.77	0.567	-0.247

 p_1 = Gewichtsprozent AcEE x_1 = Molenbruch AcEE p_E = Prozent Enol, bez. auf den AcEE n = Zahl der Titrationsen s = Standardabweichung in %, bez. auf den Enolgehalt k = $p_E/(100-p_E)$ = klassische Gleichgewichtskonstante

Tab. 3. Keto-Enol-Gleichgewicht von Lösungen des Acetessigesters in n-Butanol bei 23°C

p_1 [%]	x_1	p_E [%]	n	s [%]	k	$\log k$
100.00	1.0000	7.67	6	0.09	0.0830	-1.081
98.59	0.9755	7.71	3	0.13	0.0835	-1.078
97.63	0.9591	7.74	4	0.44	0.0839	-1.077
95.03	0.9158	7.78	3	0.28	0.0843	-1.074
91.97	0.8670	7.86	3	0.43	0.0853	-1.069
85.45	0.7699	8.81	3	0.10	0.0870	-1.060
74.80	0.6283	8.41	4	0.56	0.0919	-1.037
61.07	0.4719	9.07	3	0.18	0.0997	-1.001
46.62	0.3322	9.97	3	0.10	0.1107	-0.956
36.92	0.2500	10.76	3	0.47	0.1205	-0.920
26.50	0.1704	11.93	3	0.38	0.1355	-0.868
15.64	0.0955	13.61	2	0.04	0.1576	-0.802
12.13	0.0729	14.33	3	0.50	0.1672	-0.777
6.92	0.0406	15.85	2	0.18	0.1884	-0.725
6.91	0.0406	15.94	2	0.18	0.1896	-0.722
4.045	0.02344	17.44	2	1.9	0.2112	-0.675
2.687	0.01548	18.45	2	1.2	0.2262	-0.645

 p_1 = Gewichtsprozent AcEE x_1 = Molenbruch des AcEE p_E = Prozent Enol, bez. auf den AcEE n = Zahl der Titrationsen s = Standardabweichung in %, bez. auf den Enolgehalt k = $p_E/(100-p_E)$ = klassische Gleichgewichtskonstante