

HEINZ MAUSER und BERNHARD NICKEL

Zur Thermodynamik des Keto-Enol-Gleichgewichtes des Acetessigesters, II¹⁾

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 13. Januar 1964)

Die klassische Gleichgewichtskonstante des Keto-Enol-Gleichgewichtes des Acetessigesters (AcEE) wurde bei 23°C für den Bereich $1 \geq x_{\text{AcEE}} > 0.8$ an den Systemen AcEE/Wasser, AcEE/Cyclohexan und AcEE/(Wasser + Cyclohexan im Molverhältnis 1 : 1) bestimmt. Die Anfangssteigung des Logarithmus der klassischen Gleichgewichtskonstanten im dritten System läßt sich aus den Anfangssteigungen in den beiden Zweikomponenten-Systemen berechnen und stimmt mit der experimentell gefundenen überein. Dies widerspricht einem von R. HAASE aufgestellten Satz über die Reihenentwicklung der Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Teilchenarten. Es wird gezeigt, daß der Satz nicht bewiesen worden ist.

R. HAASE²⁾ hat zwei für die Thermodynamik der Teilchenarten wichtige Sätze aufgestellt:

„Satz 1: Bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck sind die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten aller Teilchenarten in einer beliebigen Mischphase als Potenzreihen mit nicht-negativen Exponenten bezüglich der Konzentrationen darstellbar“.

und

„Satz 2: In den Reihenentwicklungen für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten der Teilchenarten des Lösungsmittels bezüglich der Konzentrationen der gelösten Stoffe ist die Summe der nicht-negativen Exponenten jedes Potenzproduktes entweder Null oder größer als Eins.“

Satz 1 wird als „universeller Satz“ und Satz 2 als „mathematisch deduzierbare Folgerung von Satz 1“ bezeichnet.

Die in der I. Mitteilung¹⁾ angeführten Messungen des Keto-Enol-Gleichgewichtes an den Systemen AcEE/Cyclohexan, AcEE/Tetrachlorkohlenstoff und AcEE/n-Butanol geben unseres Wissens zum ersten Mal die Möglichkeit, Satz 2 in einem nicht-trivialen Fall experimentell zu prüfen. Sie sind in Abbild. 1 für den Molenbruchbereich $1 \geq x_{\text{AcEE}} > 0.85$ dargestellt.

Der AcEE sei das Lösungsmittel, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff und n-Butanol jeweils der gelöste Stoff. Für die Reihenentwicklung des Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten f_E der Teilchenart Enol nach dem Molenbruch x_2 des gelösten Stoffes

$$\log f_E = A_0 + A_\alpha x_2^\alpha + A_\beta x_2^\beta + \dots \quad (\alpha < \beta < \dots) \quad (1)$$

gilt nach Satz 2

$$\alpha > 1 \quad (2)$$

¹⁾ I. Mitteil.: H. MAUSER und B. NICKEL, Chem. Ber. 97, 1745 [1964], vorstehend.

²⁾ R. HAASE, Z. Naturforsch. 8a, 384 [1953]; R. HAASE, „Thermodynamik der Mischphasen“, S. 357, Springer-Verlag, Berlin 1956.

Es folgt

$$\frac{d \log f_E}{d x_2} = \alpha A_\alpha x_2^{\alpha-1} + \beta A_\beta x_2^{\beta-1} + \dots \quad (0 < \alpha - 1 < \beta - 1 < \dots) \quad (3)$$

und

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{d \log f_E}{d x_2} = 0 \quad (4)$$

Entsprechend gilt für die Teilchenart Keton:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{d \log f_K}{d x_2} = 0 \quad (5)$$

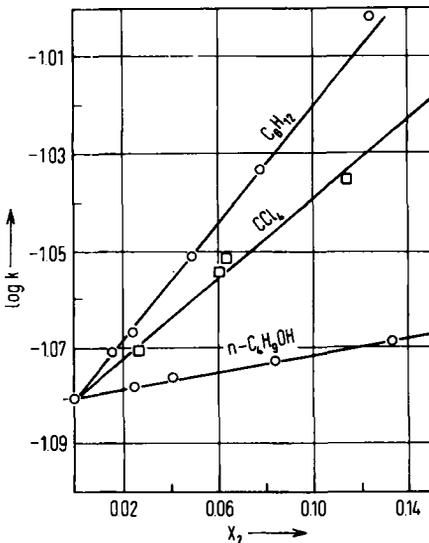
Es sei $k = x_E/x_K$ die klassische Gleichgewichtskonstante, K die thermodynamische Gleichgewichtskonstante des Keto-Enol-Gleichgewichtes. Aus der Beziehung

$$\log k = \log K - (\log f_E - \log f_K) \quad (6)$$

und aus (4) und (5) folgt dann, sofern Satz 2 gilt,

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{d \log k}{d x_2} = 0 \quad (7)$$

In dem Bereich $0 \leq x_2 < 0.1$ liegen die Meßwerte für $\log k$ innerhalb der Meßgenauigkeit auf Geraden, deren Steigung in allen drei Fällen von Null verschieden ist. Macht man die übliche und im allgemeinen berechnete Annahme, daß die Steigungen dieser Interpolationsgeraden den Grenzwerten $\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{d \log k}{d x_2}$ entsprechen, so ist Satz 2 experimentell widerlegt.



Abbild. 1

Keto-Enol-Gleichgewicht des AcEE bei 23°C in den Systemen AcEE/Cyclohexan, AcEE/Tetrachlorkohlenstoff und AcEE/n-Butanol.

x_2 = Molenbruch der zweiten Komponente,
 k = klassische Gleichgewichtskonstante

Natürlich läßt sich auch bei weiterer Steigerung der Meßgenauigkeit experimentell nicht entscheiden, ob Gleichung (7) in unmittelbarer Nähe des Punktes $x_2 = 0$ erfüllt ist oder nicht. Das Ergebnis der folgenden Untersuchung macht aber ein solches „singuläres“ Verhalten bei $x_2 = 0$ sehr unwahrscheinlich.

Betrachtet man ein Dreikomponentensystem, z. B.

Komponente 1 AcEE (Molenbruch x_1)

Komponente 2 Wasser (Molenbruch x_2)

Komponente 3 Cyclohexan (Molenbruch x_3)

so kann man den Grenzübergang $x_1 \rightarrow 1$ bzw. $x_2 \rightarrow 0$, $x_3 \rightarrow 0$ in unendlich vielen Richtungen vollziehen. Die Richtung ist eindeutig festgelegt, wenn beim Grenzübergang $x_1 \rightarrow 1$ das Verhältnis $x_2 : x_3 = q$ konstant bleibt. Für $\log k$ gilt bei konstantem q

$$\begin{aligned} - \lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d \log k}{d x_1} &= \lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d \log k}{d(x_2 + x_3)} \\ &= \lim_{x_1 \rightarrow 1} \left[\left(\frac{\partial \log k}{\partial x_2} \right)_{x_3} \frac{d x_2}{d(x_2 + x_3)} + \left(\frac{\partial \log k}{\partial x_3} \right)_{x_2} \frac{d x_3}{d(x_2 + x_3)} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

Aus der Beziehung

$$x_2 + x_3 = x_2 \left(1 + \frac{1}{q} \right) = x_3 (q + 1) \quad \text{folgt für } (8)$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d \log k}{d(x_2 + x_3)} = \frac{q}{1 + q} \lim_{x_1 \rightarrow 1} \left(\frac{\partial \log k}{\partial x_2} \right)_{x_3} + \frac{1}{1 + q} \lim_{x_1 \rightarrow 1} \left(\frac{\partial \log k}{\partial x_3} \right)_{x_2} \quad (9)$$

Im Molenbruchbereich $1 \geq x_1 > 0.8$ wurde die klassische Gleichgewichtskonstante k in den Systemen AcEE/Wasser (Tab. 1), AcEE/Cyclohexan (Tab. 2) und AcEE/(Wasser + Cyclohexan im Molverhältnis $q = 1.000$) (Tab. 3) bestimmt. Wenn die Steigungen m_2 , m_3 und $m_{2,3}$ der Interpolationsgeraden durch den Punkt $x_1 = 1$ in den drei Systemen den Grenzwerten in Gleichung (9) entsprechen, so muß innerhalb der Meßgenauigkeit

$$m_{2,3} = \frac{q}{1 + q} m_2 + \frac{1}{1 + q} m_3 \quad (10)$$

gelten, und für $q = 1$

$$m_{2,3} = \frac{1}{2} (m_2 + m_3) \quad (11)$$

Ist der Satz 2 richtig, so ist kein einfacher Zusammenhang zwischen den Steigungen der Interpolationsgeraden zu erwarten. Die Meßergebnisse lassen sich für das System AcEE/Wasser durch die Parabel

$$\log k = -1.0834_5 - 0.5479 x_2 - 0.0975 x_2^2,$$

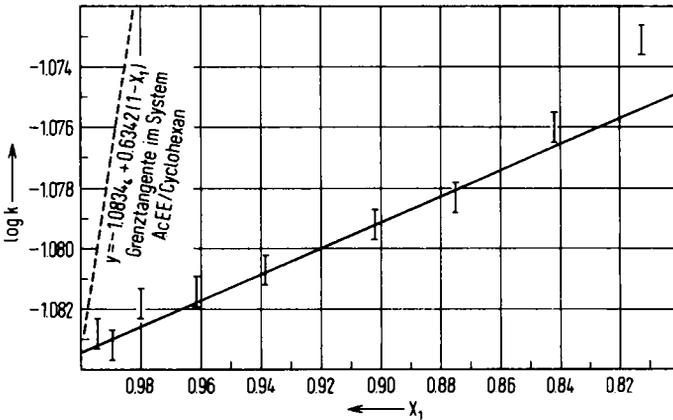
für das System AcEE/Cyclohexan durch die Gerade

$$\log k = -1.0834_4 + 0.6342 x_3$$

innerhalb der Meßgenauigkeit wiedergeben. Die Parabel und die Gerade wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. In Abbild. 2 sind die Meßwerte für das System AcEE/(Wasser + Cyclohexan) und die nach (11) berechnete Gerade

$$\begin{aligned} y &= \log k^0 + 0.5 (m_1 + m_2) (1 - x_1) \\ &= -1.0834_5 + 0.0431_5 (1 - x_1) \end{aligned}$$

ingezeichnet. Man erkennt, daß die Annahme, die Gleichungen (9) und (10) seien innerhalb der Meßgenauigkeit äquivalent, gerechtfertigt ist.



Abbild. 2. Keto-Enol-Gleichgewicht bei 23°C in dem System AcEE/(Wasser + Cyclohexan im Molverhältnis 1 : 1). x_1 = Molenbruch des AcEE; k = klassische Gleichgewichtskonstante; — = nach Gleichung (11) berechnete Tangente bei $x_1 = 1$. Die Länge der senkrechten Striche entspricht einer Unsicherheit der k -Werte von $\pm 0.12\%$

Unabhängig von dem experimentellen Befund läßt sich zeigen, daß Satz 2 keine mathematisch deduzierbare Folgerung aus Satz 1 ist.

HAASE „beweist“ Satz 2 für ein N -Komponenten-System mit beliebig vielen Teilchenarten: Er geht von der GIBBS-DUHEMSchen Gleichung aus:

$$\sum_{\alpha} x_{\alpha} \left(\frac{\partial \ln f_{\alpha}}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_j} + \sum_{\beta} x_{\beta} \left(\frac{\partial \ln f_{\beta}}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_j} = 0 \quad (j, k = 2, 3 \dots, N; j \neq k) \quad (12)$$

(α = Index der Teilchenarten des Lösungsmittels, der Komponente 1, β = Index der Teilchenarten der gelösten Stoffe, der Komponenten 2 bis N).

Beim Grenzübergang $x_1 \rightarrow 1$ verschwindet als Folge von Satz 1 die zweite Summe in (12) und mit $\lim_{x_1 \rightarrow 1} x_{\alpha} = x_{\alpha}^0$ folgt

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \left(\sum_{\alpha} x_{\alpha}^0 \frac{\partial \ln f_{\alpha}}{\partial x_k} \right) = 0 \quad (13)$$

Zu Gleichung (13) schreibt HAASE²⁾ (Buch-Zitat, S. 356): „Damit diese Bedingung allgemein erfüllbar ist¹⁾ (Die Molenbrüche x_{α}^0 sind durch die ‚wahre Zusammensetzung‘ des Lösungsmittels von vornherein festgelegt), müssen die Differentialquotienten

$$\partial \ln f_{\alpha} / \partial x_k \text{ für } x_2 \rightarrow 0, x_3 \rightarrow 0, \dots, x_N \rightarrow 0$$

einzelnen verschwinden.“

Aus dieser Behauptung folgt zwangsläufig Satz 2.

Gegen diese Argumentation ist einzuwenden, daß das Verschwinden der einzelnen Differentialquotienten in Gleichung (13) nur eine hinreichende Bedingung für die Gültigkeit von Gleichung (13) ist; es ist aber keineswegs evident, daß diese Bedingung auch notwendig ist.

Die Grenzwerte in den $(N-1)$ Gleichungen (13) sind allein durch die $(N-1)$ binären Systeme festgelegt, denn im Grenzfall sind die partiellen Differentialquotienten $(\partial \ln f_\alpha / \partial x_k)_{x_j}$ bei $x_1 = 1, x_2 = x_3 = \dots, = x_N = 0$ zu bilden.

Macht man einen Grenzübergang in beliebiger Richtung analog zu Gleichung (9), so läßt sich der Grenzwert $\lim_{x_1 \rightarrow 1} \sum_{\alpha} x_\alpha^0 \frac{d \ln f_\alpha}{d x_1}$ als Linearkombination der $(N-1)$ Gleichungen (13) darstellen.

Es genügt daher, Gleichung (13) für ein binäres System näher zu untersuchen. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf zwei tautomere Teilchenarten E und K in der Komponente 1. Dann lautet Gleichung (13):

$$x_E^0 \left. \frac{d \ln f_E}{d x_2} \right|_{x_2=0} + x_K^0 \left. \frac{d \ln f_K}{d x_2} \right|_{x_2=0} = 0 \quad (14)$$

Die Aktivitätskoeffizienten der Teilchenarten sind mit der freien Exzeßmischungsenthalpie $\Delta \bar{G}^E$ des Systems Teilchenart E, Teilchenart K, Komponente 2, durch die Beziehung

$$\Delta \bar{G}^E / R T \equiv Z = x_E \ln f_E + x_K \ln f_K + x_2 \ln f_2 \quad (15)$$

verknüpft. Mit Hilfe der GIBBS-DUHEMSchen Gleichung folgt

$$\ln f_E = Z - x_K \left(\frac{\partial Z}{\partial x_K} \right)_{x_2} - x_2 \left(\frac{\partial Z}{\partial x_2} \right)_{x_K} \quad (16)$$

$$\ln f_K = Z + (1 - x_K) \left(\frac{\partial Z}{\partial x_K} \right)_{x_2} - x_2 \left(\frac{\partial Z}{\partial x_2} \right)_{x_K} \quad (17)$$

Bildet man $d \ln f_E / d x_2$ und $d \ln f_K / d x_2$ in beliebiger Richtung, so folgt

$$\frac{d \ln f_E}{d x_2} = -x_K \left[\frac{\partial^2 Z}{\partial x_K^2} \frac{d x_K}{d x_2} + \frac{\partial^2 Z}{\partial x_K \partial x_2} \right] - x_2 \left[\frac{\partial^2 Z}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 Z}{\partial x_2 \partial x_K} \frac{d x_K}{d x_2} \right] \quad (18)$$

$$\frac{d \ln f_K}{d x_2} = (x_E + x_2) \left[\frac{\partial^2 Z}{\partial x_K^2} \frac{d x_K}{d x_2} + \frac{\partial^2 Z}{\partial x_K \partial x_2} \right] - x_2 \left[\frac{\partial^2 Z}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 Z}{\partial x_2 \partial x_K} \frac{d x_K}{d x_2} \right] \quad (19)$$

und für $x_2 = 0$

$$\frac{d \ln f_E}{d x_2} = -x_K \left[\frac{\partial^2 Z}{\partial x_K^2} \frac{d x_K}{d x_2} + \frac{\partial^2 Z}{\partial x_K \partial x_2} \right] \quad (18a)$$

$$\frac{d \ln f_K}{d x_2} = x_E \left[\frac{\partial^2 Z}{\partial x_K^2} \frac{d x_K}{d x_2} + \frac{\partial^2 Z}{\partial x_K \partial x_2} \right] \quad (19a)$$

Aus den Gleichungen (18a) und (19a) ergibt sich, daß Gleichung (14) bei beliebiger Zusammensetzung der reinen Komponente 1, also auch im Gleichgewicht, erfüllt wird, ohne daß es notwendig ist, daß die Differentialquotienten einzeln verschwinden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Lösungen von Wasser und Cyclohexan (Molverhältnis 1 : 1) in AcEE wurden aus der konzentriertesten Lösung durch Verdünnen mit AcEE hergestellt.

Bei Raumtemperatur beträgt der Temperaturkoeffizient des Enolgehaltes des reinen AcEE etwa $-0.01\%/Grad$. Die Lösungen wurden daher vor der Titration zwei Tage in einem Thermostaten bei $(23.0 \pm 0.1)^\circ C$ aufbewahrt. Die Wägebürette wurde zwischen den einzelnen Titrationen temperiert.

Der Enolgehalt wurde nach der in der I. Mittel.¹⁾ beschriebenen Methode bestimmt. Ergänzend ist zu bemerken: Die Genauigkeit der Endpunktsermittlung bei der Brom-Titration ist wegen der Neubildung von Enol begrenzt. Bei der Umsetzung von Enol mit Brom wird momentan Bromwasserstoff frei; die Enolisierungsgeschwindigkeit ist daher bei vorgegebenem Volumen ungefähr dem Quadrat der zugesetzten Menge AcEE proportional. Die Bedingungen, unter denen der durch die Nachbildung von Enol verursachte Fehler von der gleichen Größenordnung ist wie die übrigen Fehler, sind z. B. Temperatur zu Beginn der Titration: $-45^\circ C$; vorgelegte Menge Methanol (Merck 6008): 50 ccm; Inhalt der Bromampullen (± 0.1 mg): 200–300 mg; AcEE-Verbrauch (± 1 mg): 2–3 g; Titrationsdauer: 2 Min.; Korrektur für den bei der Rücktitration zugesetzten geringen Überschuß an Brom und für das neugebildete Enol: -0.2 bis -0.3 mg Brom.

Für die Titration eignet sich besonders gut das Titriergefäß der Firma Schott & Gen., Mainz, mit aufschraubbarem Temperiermantel.

Der von den früheren Messungen abweichende Enolgehalt des reinen AcEE ist wohl z. T. auf eine Verunreinigung zurückzuführen. Da bei allen drei Systemen der gleiche AcEE verwendet wurde, hat die Verunreinigung keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis.

Tab. 1. Keto-Enol-Gleichgewicht des Acetessigesters bei $23^\circ C$ in dem System AcEE/Wasser

p_1 [%]	x_1	p_E [%]	n	s [%]	$10^2 k$	$\log k$	$10^4 \Delta \log k$
100.00	1.0000	7.624	4	0.05	8.253	-1.0834	+0.5
99.94	0.9958	7.584	3	0.04	8.206	-1.0859	-1.6
(99.88)	0.9913	7.535	3	0.02	8.149	(-1.0889)	-6.8
99.74	0.9813	7.459	3	0.10	8.060	-1.0936	+0.8
99.39	0.9578	7.260	3	0.05	7.828	-1.1063	+0.9
(98.89)	0.9250	7.000	3	0.10	7.527	(-1.1234)	+5.4
98.45	0.8981	6.781	3	0.05	7.274	-1.1382	-0.2
98.02	0.8725	6.586	3	0.10	7.050	-1.1518	-1.0
97.47	0.8420	6.366	3	0.07	6.799	-1.1676	-0.2
96.91	0.8130	6.166	4	0.07	6.571	-1.1824	+0.5

p_1 = Gewichtsprozente AcEE

x_1 = Molbruch des AcEE

p_E = Prozent Enol, bezogen auf den AcEE

n = Zahl der Titrationen

s = Standardabweichung in %, bez. auf den Enolgehalt

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

$\Delta \log k$ = $(\log k)_{\text{exp.}} - (\log k)_{\text{ber.}}$

$(\log k)_{\text{ber.}} = -1.0834x_1 - 0.5479(1-x_1) + 0.0975(1-x_1)^2$

Die eingeklammerten Werte wurden bei der Berechnung der Ausgleichsparabel nicht verwendet.

Tab. 2. Keto-Enol-Gleichgewicht des Acetessigesters bei 23° C
 in dem System AcEE/Cyclohexan

p_1 [%]	x_1	p_E [%]	n	s [%]	$10^2 k$	$\log k$	$10^4 \Delta \log k$
100.00	1.0000	7.624	4	0.05	8.253	-1.0834	+0.4
99.74	0.9959	7.662	3	0.03	8.295	-1.0812	-3.6
99.37	0.9904	7.723	3	0.04	8.369	-1.0773	+0.5
98.79	0.9814	7.813	3	0.06	8.475	-1.0719	-2.6
97.52	0.9621	8.033	3	0.07	8.735	-1.0587	+7.0
95.68	0.9347	8.314	3	0.13	9.068	-1.0425	-4.8
93.23	0.8991	8.731	5	0.13	9.566	-1.0193	+1.4
91.64	0.8764	9.003	3	0.05	9.894	-1.0046	+4.5
89.56	0.8473	9.356	4	0.10	10.322	-0.9862	+4.0
87.39	0.8176	9.710	3	0.05	10.754	-0.9684	-6.2

 p_1 = Gewichtsprozent AcEE x_1 = Molenbruch des AcEE p_E = Prozent Enol, bezogen auf den AcEE n = Zahl der Titraktionen s = Standardabweichung in %, bez. auf den Enolgehalt $k = p_E/(100-p_E)$ = klassische Gleichgewichtskonstante $\Delta \log k = (\log k)_{\text{exp.}} - (\log k)_{\text{ber.}}$ $(\log k)_{\text{ber.}} = -1.0834_4 + 0.6342(1-x_1)$
 Tab. 3. Keto-Enol-Gleichgewicht des Acetessigesters bei 23° C
 in dem System AcEE/(Wasser + Cyclohexan im Molverhältnis 1 : 1)

p_1 [%]	x_1	p_E [%]	n	s [%]	$10^2 k$	$\log k$	$10^4 \Delta \log k$
100.00	1.0000	7.624	4	0.05	8.253	-1.0834	+0.4
99.78	0.9944	7.634	3	0.05	8.265	-1.0828	+4.0
99.58	0.9895	7.626	3	0.03	8.256	-1.0832	-2.1
99.21	0.9801	7.649	3	0.04	8.283	-1.0818	+7.8
98.45	0.9614	7.655	3	0.06	8.290	-1.0814	-3.7
97.49	0.9384	7.667	3	0.02	8.304	-1.0807	+0.8
95.91	0.9019	7.692	4	0.05	8.333	-1.0792	+0.1
94.69	0.8751	7.707	3	0.09	8.351	-1.0783	-2.5
93.14	0.8419	7.744	4	0.10	8.394	-1.0760	+6.2
91.69	0.8125	7.793	4	0.05	8.450	-1.0731	+22.5

 p_1 = Gewichtsprozent AcEE x_1 = Molenbruch des AcEE p_E = Prozent Enol, bezogen auf den AcEE n = Zahl der Titraktionen s = Standardabweichung in %, bez. auf den Enolgehalt $k = p_E/(100-p_E)$ = klassische Gleichgewichtskonstante $\Delta \log k = (\log k)_{\text{exp.}} - y$ $y = -1.0834_5 + 0.0431_5(1-x_1)$; y ist die aus den Systemen AcEE/Wasser und AcEE/Cyclohexan berechnete Grenzgerade.