

Fusarinsäure (XII) aus VIII. 6,4 g (0,031 Mol) 5-Butyl-2-butyryl-pyridin (VIII) wurden in einer Bromlauge aus 200 ml Wasser, 19 g Natriumhydroxyd und 6 ml Brom (ca. 0,12 Mol) emulgiert und 15 Std. kräftig vibriert. Das überschüssige Hypobromit wurde mit 3 ml 40-proz. Hydrogensulfidlösung zerstört. Extraktion der alkal. Lösung mit zweimal 100 ml Äther gab 0,9 g gelbliches Öl. Nach dem Ansäuern auf pH = 4 mit ca. 7 ml konz. Schwefelsäure und Eindampfen im Vakuum auf ca. 100 ml wurden mit viermal 50 ml Chloroform 4,7 g rohe Fusarinsäure erhalten. Sublimation im Hochvakuum bei 90–95° gab 4,4 g (79%) Fusarinsäure (XII). Smp. 99–100°. Zur Analyse wurde das Präparat aus Essigester umkristallisiert. Smp. 101–103°. Misch-Smp. mit authentischer, nach *Pl. A. Plattner, W. Keller & A. Boller*²⁾ hergestellter Fusarinsäure ohne Depression.

$C_{10}H_{13}O_2N$ Ber. C 67,02 H 7,31% Gef. C 67,07 H 7,27%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Zur Herstellung von Fusarinsäure wurde 2,5-Lutidin (I) zum 2-Butyl-5-methyl-pyridin (V) alkyliert und dieses mit Benzaldehyd zum Methyl-propyl-stilbazol X kondensiert. X liess sich zum Butyl-propyl-stilbazol XI alkylieren und anschliessend durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Bromlauge zu Fusarinsäure (XII) abbauen. Über weitere Umsetzungen orientiert das Formelschema.

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

250. Azeotropismus und Mischungswärme chemisch und physikalisch ähnlicher Verbindungen (Häufigkeit des Azeotropismus durch Kompensation von Beiträgen bei der Dampfdruckdifferenz und Summierung beim Energiebedarf der Vermischung)

von **Werner Kuhn** und **H. J. Kuhn**.

Herrn Prof. Dr. *P. Günther* zum 65. Geburtstage gewidmet.

(8. X. 57.)

1. Tatsache der Häufigkeit des Azeotropismus bei Gemischen benachbart siedender Substanzen.

Azeotropismus bei Gemischen aus benachbart siedenden Substanzen ist eine weitverbreitete Erscheinung, ja sogar die Regel. Azeotropismus tritt nicht nur da auf, wo ganz besondere Wechselwirkungen vorhanden sind, sondern auch bei Gemischen unpolarer Substanzen,

wie etwa bei Gemischen von Benzol und Cyclohexan¹⁾ oder Benzol und Tetrachlorkohlenstoff²⁾3).

Das Charakteristikum eines azeotropen Gemisches besteht bekanntlich darin, dass die Zusammensetzung von Flüssigkeit und von mit ihr im Gleichgewicht stehendem Dampf identisch ist. Wenn $\gamma_{1,fl}$ oder kurz γ_{fl} die in der Flüssigkeit vorhandene, $\gamma_{1,D}$ oder kurz γ_D die im Dampf vorhandene relative Konzentration der ersten Komponenten eines binären Gemisches bezeichnet, so setzen wir allgemein

$$\gamma_D/(1-\gamma_D) = e^\delta \cdot \gamma_{fl}/(1-\gamma_{fl}). \quad (1)$$

Die in dieser Weise definierte Grösse δ ist der bei der gewählten Temperatur und bei der gewählten Konzentration γ_{fl} charakteristische *Trennparameter*. Für ein *ideales Gemisch*, d. h. dann, wenn bei der Vermischung der flüssigen Komponenten der Energiebedarf gleich null und die Entropie gleich der Entropie idealer Gase ist, ist δ bei gegebener Temperatur *genau* konstant gleich δ_0 , wobei noch, wenn p_{10} und p_{20} die Dampfdrucke der reinen ersten bzw. der reinen zweiten Komponenten bei der Versuchstemperatur T bedeuten, gilt

$$\delta_0 = \ln (p_{10}/p_{20}). \quad (2)$$

Mit der beim Druck p_{10} gemessenen Siedepunktsdifferenz ΔT der Komponenten und mit der bei der Temperatur T (beim Druck p_{10}) zu messenden molekularen Verdampfungswärme A_1 ist, wenn R die absolute Gaskonstante bedeutet, δ_0 verknüpft durch die Näherungsbeziehung

$$\delta_0 \simeq \frac{A_1}{RT} \cdot \frac{\Delta T}{T}. \quad (2a)$$

Wenn bei Vorliegen von Azeotropismus die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf identisch wird, heisst dies, dass δ in Gl. (1) für einen bestimmten Wert $\gamma_{fl} = \gamma_{az}$ *verschwindet*. Da δ für $\gamma_{fl} \neq \gamma_{az}$ von Null *verschieden ist*, bedeutet das Auftreten von Azeotropismus u. a., dass der Trennparameter δ bei diesen Gemischen *nicht konstant*, sondern eine Funktion von γ_{fl} ist, welche sogar bei $\gamma_{fl} = \gamma_{az}$ das Vorzeichen wechselt.

Die eingangs gemachte Feststellung über die Häufigkeit des Auftretens von Azeotropismus bedeutet somit, dass der durch Gl. (1) definierte Trennparameter δ bei Gemischen benachbart siedender Substanzen in den meisten Fällen nicht einmal ein konstantes *Vorzeichen* besitzt. Es ist darum vorauszusehen, dass in den wenigen Fällen, in welchen kein Azeotropismus, also kein Vorzeichenwechsel von δ als

¹⁾ L. H. Horsley, *Anal. Chem.* **19**, 508 (1947); **21**, 831 (1949). Für weitere Beispiele siehe M. Lecat, *Tables azéotropiques*, Bruxelles 1949; ferner R. F. Marschner & W. P. Cropper, *Ind. Eng. Chemistry* **41**, 1357 (1949); G. Kortüm, *Die Theorie der Destillation u. Extraktion von Flüssigkeiten*, Springer-Verlag, Berlin 1952.

²⁾ G. Scatchard, S. E. Wood & J. M. Mochel, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 712 (1940).

³⁾ W. Kuhn, *Helv.* **37**, 1585 (1954).

Funktion von γ_{11} auftritt, eine *genaue* Konstanz von δ im Bereiche $0 < \gamma_{11} < 1$ nicht gewährleistet ist.

Gemische benachbart siedender Substanzen, bei welchen δ *genau* konstant ist, sind von grosser Bedeutung als Testgemische für die Feststellung der Wirksamkeit von Präzisions-Destillationskolonnen, da nur dann, wenn δ konstant ist, einfache Beziehungen zwischen der erzielten Trennstufenzahl und den γ -Werten von Ausgangs- und Endprodukt bestehen⁴). Wir sind dazu übergegangen, als Testgemische für hochwirksame Destillationskolonnen Gemische von *Isotopen* zu verwenden, in der Erwartung, dass wenigstens bei den Gemischen dieser einander *sehr* ähnlichen Substanzen kein Azeotropismus bzw. *keine* Abhängigkeit der δ -Werte von γ auftreten werde. Eine Abhängigkeit des δ -Wertes von γ ist aber auch bei Gemischen von Isotopen grundsätzlich nicht ausgeschlossen. Versuche an Gemischen von H_2O und D_2O haben immerhin gezeigt, dass eine Abhängigkeit, wenn überhaupt vorhanden, hier sehr gering ist.

Es ist auf Grund solcher Feststellungen theoretisch und praktisch von Interesse, den Gründen für die grosse Häufigkeit des Azeotropismus benachbart siedender Substanzen nachzugehen. Tatsächlich gelingt es, diese Häufigkeit zu verstehen und es gelingt auch, für Gemische isotoper Molekelarten Fälle vorauszusehen, unter denen Azeotropismus oder wenigstens eine bedeutende Abhängigkeit des Betrages von δ von γ zu erwarten wäre.

2. Beziehung zwischen Energiebedarf der Vermischung und δ -Wert als Kriterium für das Auftreten von Azeotropismus regulärer Lösungen.

Im Falle einer *völlig* athermischen Mischung, welche die erste (leichtflüchtige) Komponente in der relativen Konzentration $\gamma_{1,11}$, die zweite Komponente in der relativen Konzentration

$$\gamma_{2,11} = 1 - \gamma_{1,11} \quad (3)$$

enthält, wären die Partialdrücke p_1 der ersten und p_2 der zweiten Komponente über der Flüssigkeit gleich

$$p_1 = p_{10} \gamma_{1,11} \text{ bzw. } p_2 = p_{20} (1 - \gamma_{1,11}) \quad (4)$$

Ist der Energiebedarf bei der Vermischung eines halben Mols der ersten mit einem halben Mol der zweiten Komponente zwar nicht gleich 0, jedoch relativ klein (klein gegen RT), und zwar gleich Q^* , so ist die Schwerpunktsverteilung der Molekeln in der Mischung und damit auch die Entropie der Mischung praktisch genommen dieselbe wie im Falle einer athermischen Mischung. Als Folge hiervon ist die freie Energie der Vermischung um einen der Gesamtenergie der Vermischung nahezu gleichen Betrag $\mathcal{F}Q^*$ grösser als im athermischen Falle. Im Falle dipolloser Verbindungen, bei welchen die *van der Waals*-sche Anziehung von der Dispersionswechselwirkung herrührt, konnte vor einiger Zeit gezeigt werden, dass der Energiebedarf der Vermi-

⁴) *M. R. Fenske*, Ind. Eng. Chemistry **24**, 482 (1932); *W. Kuhn*, Helv. **25**, 252 (1942); *W. Kuhn & K. Ryffel*, Helv. **26**, 1693 (1943). Für Beziehungen bei Abhängigkeit des δ -Wertes von γ siehe ³).

schung Q^* stets positiv ist⁵). Wir werden weiter unten sehen, dass sich diese Aussage auf zueinander ähnliche *dipolhaltige* Verbindungen, also *weitgehend*, verallgemeinern lässt. Wenn nun $Q^* > 0$ und ϑ ungefähr gleich 1, jedenfalls > 0 gesetzt werden darf, so heisst dies, dass bei der Vermischung der flüssigen Komponenten zu dem von der Molekelschwerpunktsverteilung herrührenden (negativen) Anteil der freien Energie ein positiver Anteil, dem positiven Energiebedarf beim Vermischen der Komponenten entsprechend, *hinzukommt*.

Anschaulich gesprochen bedeutet $Q^* > 0$, dass die Energie $-E_{11}$, welche wir aufwenden müssen, um 2 Molekeln der ersten Sorte, sagen wir die Molekelkombination AA, in die beiden Einzelmolekeln A *plus* die Energie $-E_{22}$, welche wir aufwenden müssen, um ein Molekelpaar der zweiten Sorte, also ein Molekelpaar BB, in die einzelnen Molekeln zu zerlegen, grösser ist als die Energie $-2E_{12}$, welche wir aufwenden müssen, um 2 Molekelpaare AB in 2 Molekeln A und 2 Molekeln B zu zerlegen; in Formeln:

$$2E_{12} - E_{11} - E_{22} > 0. \quad (5)$$

Wir können auch sagen, dass die Anziehungsenergie in den Mischmolekeln AB *kleiner* ist als das Mittel der Anziehungsenergie einer Doppelmolekel AA und einer Doppelmolekel BB. Das bedeutet, dass die Molekeln in der Mischung weniger stark festgehalten sind, als es im Mittel in den unvermischten flüssigen Ausgangssubstanzen der Fall ist. Die verminderte *van der Waals'sche* Anziehung in der Mischung hat eine *Erhöhung des Dampfdruckes*, einen Aktivitätskoeffizienten f_{a_1} und f_{a_2} je grösser als 1 zur Folge³)⁵). An Stelle von (4) gilt demzufolge, wie eine genauere Auswertung zeigt³):

$$p_1 = p_{10} \gamma_{1,n} e^{\frac{4\vartheta Q^* \gamma_2^2}{RT}}; \quad p_2 = p_{20} \gamma_{2,n} e^{\frac{4\vartheta Q^* \gamma_1^2}{RT}}. \quad (6)$$

Es wird zufolge (6)

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\gamma_{1,n}}{\gamma_{2,n}} \frac{p_{10}}{p_{20}} e^{\frac{4\vartheta Q^*}{RT} (\gamma_2^2 - \gamma_1^2)}. \quad (7)$$

Aus (7) entnimmt man, dass p_1/p_2 , welches seinerseits gleich γ_{1D}/γ_{2D} ist, dann gleich $\gamma_{1,n}/\gamma_{2,n}$ wird, dass also Dampf und Flüssigkeit dann dieselbe relative Zusammensetzung erhalten, wenn

$$\frac{p_{10}}{p_{20}} e^{\frac{4\vartheta Q^*}{RT} (\gamma_2^2 - \gamma_1^2)} = 1. \quad (8)$$

oder

$$\ln \frac{p_{10}}{p_{20}} = \frac{4\vartheta Q^*}{RT} (\gamma_1^2 - \gamma_2^2) = \frac{4\vartheta Q^*}{RT} (2\gamma_1 - 1) \quad (8a)$$

wird. Die letztere Bedingung ist mit $0 < \gamma_1 < 1$ erfüllbar, wenn

$$\delta_0 = \ln \frac{p_{10}}{p_{20}} < \left| 4 \frac{\vartheta Q^*}{RT} \right| \quad (9)$$

(Bedingung für das Auftreten von Azeotropismus)

⁵) W. Kuhn & P. Massini, Helv. **33**, 737 (1950); E. Baud, Bull. Soc. chim. France [4] **17**, 329 (1915).

ist. Für eine weitere Diskussion der Beziehungen (6) bis (8a) sei auf Zit. Nr. 3, insbesondere S. 1591, verwiesen.

Nach Beziehung (9) ist das Auftreten von Azeotropismus bei Gemischen ähnlicher Substanzen vom Zutreffen einer Ungleichheits-Beziehung zwischen dem Energiebedarf der Vermischung Q^* und der Differenz der Logarithmen der Sättigungsdrucke der Komponenten abhängig. Die Häufigkeit des Azeotropismus regulärer Lösungen sollte daher aus dem Zustandekommen der δ_0 -Werte einerseits, des Energiebedarfs der Vermischung andererseits, verstanden werden. Alle massgebenden Grössen, die Dampfdrucke p_{10} und p_{20} von zueinander ähnlichen Substanzen und der Energiebedarf der Vermischung, gehen auf die *van der Waals'schen* Kräfte in den reinen Komponenten einerseits, in der Mischung andererseits zurück. Die *van der Waal'schen* Kräfte ihrerseits sind im wesentlichen durch die Dispersionswechselwirkung einerseits, durch die elektrostatische Anziehung von Dipolen, gegebenenfalls unter Mitberücksichtigung der Polarisierbarkeit von Molekeln und Molekelteilen andererseits, bedingt.

3. Einführung von Differenzparametern zur Kennzeichnung des Unterschiedes von physikalisch und chemisch einander ähnlichen Substanzen.

Bei chemisch und physikalisch voneinander sehr stark verschiedenen Substanzen ist das Auftreten grosser positiver oder negativer Beträge des Wärmebedarfs Q^* beim Vermischen und damit gemäss (9) das Auftreten von Azeotropismus dann, wenn die Sättigungsdrucke p_{10} und p_{20} zufällig nahe beisammen liegen, ohne jede Rechnung sofort ersichtlich. Interessant wird die Untersuchung, wenn die das System bildenden Komponenten einander physikalisch und chemisch so ähnlich sind, dass ein *minimaler* Energiebedarf Q^* beim Vermischen der Komponenten erwartet werden kann. Wir betrachten daher Substanzpaare, welche in allen für die *van der Waals'schen* Kräfte massgebenden Parametern *nahezu* übereinstimmen.

Wenn wir beispielsweise den Abstand d zwischen zwei Molekeln der ersten Sorte von $d = \infty$ ausgehend verringern, so wird die Energie als Funktion des Abstandes bei einem Werte d_{11} ein Minimum besitzen. Beim Annähern von zwei Molekeln der zweiten Sorte wird das Energieminimum bei d_{22} liegen. Die Kleinheit des Unterschiedes zwischen den beiden Molekelarten wird darin zum Ausdruck kommen, dass

$$d_{22} = d_{11} (1 + \varepsilon_1) \quad (10)$$

sein wird. ε_1 ist der *Differenzparameter* hinsichtlich des Molekeldurchmessers.

Sind in ähnlicher Weise α_1 und α_2 die auf Grund des Vorhandenseins der ultravioletten Absorptionsbanden bei der ersten und der

zweiten Molekelsorte sich ergebenden (statische) *Polarisierbarkeiten*, so setzen wir

$$\alpha_2 = \alpha_1 (1 + \varepsilon_2), \quad (10a)$$

wobei ε_2 der den Polarisierbarkeitsunterschied kennzeichnende Differenzparameter ist.

Ist ν_1 der für die Dispersionswechselwirkung massgebende Schwerpunkt in der Frequenz der Ultraviolettabsorption der ersten Molekelsorte, so soll entsprechend

$$\nu_2 = \nu_1 (1 + \varepsilon_3) \quad (10b)$$

sein.

Wenn die Molekeln Dipole tragen, so sei (siehe Fig. 1) bei der Molekel der ersten Sorte der Betrag der Ladungen gleich e_1 , bei der zweiten Molekel

$$e_2 = e_1 (1 + \varepsilon_4). \quad (10c)$$

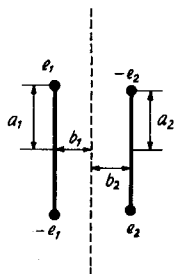


Fig. 1.

Quadrupolartige Zusammenlagerung von 2 dipoltragenden Molekeln.

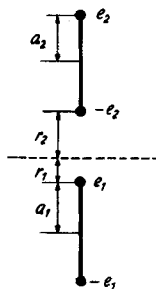


Fig. 2.

Longitudinale Zusammenlagerung von 2 dipoltragenden Molekeln.

Der Abstand der Ladungen sei bei der ersten Molekel gleich $2a_1$, bei der zweiten gleich

$$2a_2 = 2a_1 (1 + \varepsilon_5). \quad (10d)$$

Bei der in Fig. 1 angedeuteten quadrupolartigen Aneinanderlagerung von 2 Dipolmolekeln der ersten Sorte sei der Abstand, auf den die Dipolmittelpunkte aneinandergebracht werden können, bei Molekeln der ersten Sorte gleich $2b_1$, bei Molekeln der zweiten Sorte gleich

$$2b_2 = 2b_1 (1 + \varepsilon_6). \quad (10e)$$

Ebenso sei bei der in Fig. 2 angedeuteten longitudinalen Aneinanderlagerung von 2 Dipolmolekeln der ersten Sorte der Abstand, auf den die positive Ladung des zweiten an die negative der ersten Dipolmolekel herangebracht werden kann, bei Molekeln der ersten Sorte gleich $2r_1$, bei Molekeln der zweiten Sorte gleich

$$2r_2 = 2r_1 (1 + \varepsilon_7). \quad (10f)$$

Entsprechend würden wir uns eine Polarisierbarkeit (Moment, welches durch die Feldstärke $\mathfrak{E} = 1$ erzeugt wird) bei der ersten Molekel (Fig. 1) an den Enden des Dipols lokalisiert denken. Am Orte des posi-

tiven Endes des Dipols befinde sich in solcher Weise eine Polarisierbarkeit β_1 , am negativen Ende eine Polarisierbarkeit β_1' ; bei Molekeln der zweiten Sorte setzen wir entsprechend

$$\beta_2 = \beta_1 (1 + \epsilon_0) \quad (10g) \quad \text{und} \quad \beta_2' = \beta_1' (1 + \epsilon_0) \quad (10h)$$

Die angenommene grosse Ähnlichkeit der Molekeln der ersten und der zweiten Sorte würde in der Kleinheit *aller* Differenzparameter ϵ_1 bis ϵ_9 zum Ausdruck kommen. Gänzlich Verschwinden der Differenzparameter würde Identität der Molekelsorten zur Folge haben.

Um die Frage nach dem Auftreten von Azeotropismus bei Mischungen solcher miteinander ähnlicher Substanzen zu beantworten, stellen wir jetzt nach den Überlegungen von Abschnitt 2 die Frage, wie der in Gl. (2) definierte Parameter δ_0 (Differenz der Logarithmen der Sättigungsdrucke der ersten und der zweiten Substanz) einerseits, der Energiebedarf Q^* der Vermischung eines halben Mols der ersten mit einem halben Mol der zweiten Komponente andererseits von den Differenzparametern ϵ_1 bis ϵ_9 abhängt. *Wir werden zeigen, dass δ eine lineare Funktion der Differenzparameter, Q^* dagegen eine rein quadratische Funktion derselben Parameter mit lauter positiven Zahlenkoeffizienten, d. h. eine positiv definite quadratische Form der Differenzparameter ist.*

4. Der Wert von $\delta_0 = \ln p_{10} - \ln p_{20}$ ist im wesentlichen durch in den Differenzparametern *lineare* Glieder bestimmt.

Wir zeigen zunächst, dass der in Gl. (2) definierte Trennparameter

$$\delta_0 = \ln p_{10} - \ln p_{20} \simeq (p_{10} - p_{20}) / p_{20}$$

d. h. (näherungsweise) die relative Dampfdruckdifferenz der ersten und zweiten Komponente des Gemisches bei der Versuchstemperatur im wesentlichen durch in den Differenzparametern *lineare* Summanden bestimmt wird.

Zu diesem Zwecke erinnern wir daran, dass die integrierte Form der Dampfdruckgleichung von *Clausius* und *Clapeyron* für den Dampfdruck p_{10} der ersten Gemischkomponente bei der Temperatur T den Ausdruck liefert

$$\ln p_{10} = - \frac{A_{10}}{RT} - \frac{1}{RT} \int_0^T (C_{p_1, D} - C_{p_1, fl}) dT + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C_{p_1, D} - C_{p_1, fl}}{T} dT + i_1 \quad (11)$$

wobei A_{10} die Verdampfungswärme der ersten Gemischkomponente beim absoluten Nullpunkt, $C_{p_1, D}$ und $C_{p_1, fl}$ die Molwärme der ersten Gemischkomponente im Dampf bzw. im kondensierten Zustande und i_1 die chemische Konstante der ersten Gemischkomponente bedeutet. Eine entsprechende Gleichung gilt für die zweite Gemischkomponente, so dass

$$\delta_0 = \ln p_{10} - \ln p_{20} = - \frac{A_{10} - A_{20}}{RT} - \frac{\int_0^T (C_{p_1, D} - C_{p_1, fl} - C_{p_2, D} + C_{p_2, fl}) dT}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C_{p_1, D} - C_{p_1, fl} - C_{p_2, D} + C_{p_2, fl}}{T} dT + i_1 - i_2 \quad (11a)$$

ist. Bei tiefen Temperaturen ist δ_0 im wesentlichen durch die Differenz der Verdampfungswärmen der ersten und der zweiten Gemischkomponente bestimmt. Wir zeigen, dass diese Differenz linear von den Differenzparametern abhängt. Übrigens ist auch die Differenz $i_1 - i_2$ der chemischen Konstanten eine in erster Näherung lineare Funktion der Differenzparameter, indem i_1 und i_2 je durch die Massen und die Trägheitsmomente der Molekeln der ersten und der zweiten Substanz bestimmt wird. Ähnliches trifft für die in (11a) vorkommenden Differenzen der Molwärmen und die entsprechenden Integrale zu.

Zur Bestimmung von A_{10} fragen wir zunächst nach der Energie E_{11} , welche wir aufwenden müssen, um 2 Molekeln der ersten Substanz aus unendlichem Abstand auf den dem Energieminimum entsprechenden Abstand, d. h. auf den Gleichgewichtsabstand der aus 2 Molekeln der ersten Substanz gebildeten *van der Waals'schen* Doppelmolekel zu bringen. Für den Fall, dass die *van der Waals'sche* Anziehung ausschliesslich durch die von den ultravioletten Absorptionsbanden ausgehende Dispersionswechselwirkung bewirkt wird, ist, wenn h die *Planck'sche* Konstante bedeutet⁶⁾:

$$E_{11} = - \frac{3}{4} \frac{\alpha_1^2}{d_{11}^6} h\nu_1. \quad (12)$$

Die Bedeutung der Parameter α_1 , d_{11} und ν_1 wurde in Abschnitt 3 angegeben. In entsprechender Weise gilt für E_{22} , d. h. für die Energie, welche wir benötigen, um 2 Molekeln der zweiten Sorte aus dem Unendlichen auf den dem Energieminimum der Potentialkurve entsprechenden Abstand zu d_{22} bringen,

$$E_{22} = - \frac{3}{4} \frac{\alpha_2^2}{d_{22}^6} h\nu_2. \quad (12a)$$

Indem wir die Parameter in (12a) auf Grund der Definitionen (10a) durch die Parameter von Gl. (12) und die Differenzparameter ersetzen, erhalten wir, wie schon früher gezeigt wurde⁵⁾, auf die jetzige Bezeichnungsweise umgeschrieben

$$E_{22} - E_{11} = E_{11} [2 \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 6 \varepsilon_1 + \varepsilon_2^2 + 21 \varepsilon_3^2 + 2 \varepsilon_2 \varepsilon_3 - 12 \varepsilon_1 \varepsilon_2 - 6 \varepsilon_1 \varepsilon_3]. \quad (12b)$$

Es ist dies, wie man sieht, ein Ausdruck, in welchem die in den Differenzparametern ε_1, \dots *linearen* Glieder *nicht verschwinden*, so dass $E_{22} - E_{11}$ für kleine Werte der Differenzparameter *durch diese linearen Glieder bestimmt* wird.

Die in den Gleichungen (12), (12a) und (12b) angegebenen Energien und Energiedifferenzen stellen, wie ausdrücklich gesagt sei, den von der Dispersionswechselwirkung der ultravioletten Absorptionsbanden herrührenden *Energiebeitrag* im Abstand d_{11} bzw. d_{22} dar. Die Abstossung, welche bei starker Annäherung der Molekeln in Wirksamkeit tritt, ist in diesen Gleichungen *nicht* berücksichtigt. Die Gleichungen (12) würden *dann* die *Gesamtenergie* im Abstand d_{11} wiedergeben, wenn die Abstossung beim Abstände d_{11} plötzlich einsetzen und sodann bei Verringerung von d_{11} *unendlich steil* ansteigen würde. Je nach den Annahmen, die man über den genauen Verlauf des Abstossungspotentials macht, würde die auf $d = \infty$ bezogene Gesamtenergie im Abstände d_{11} bzw. d_{22} im Betrage kleiner werden als in (12) und (12a) angegeben wurde.

⁶⁾ *F. London*, Z. physikal. Chem. (B) 11, 222 (1930); *J. C. Slater & J. G. Kirkwood*, Phys. Review 37, 682 (1931).

Wenn wir im Abstände d_{11} und d_{22} dieselbe *Steilheit* des Abstossungspotentials ($\partial U/\partial d_{11}$ bzw. $\partial U/\partial d_{22}$) annehmen, würden die Werte (12) und (12a) um je *denselben Betrag* herabgesetzt. (12b) sowie auch die später zu betrachtenden Differenzen $2 E_{12} - E_{11} - E_{22}$ würden also unverändert bleiben.

Wenn wir dagegen annehmen, dass das Abstossungspotential im Abstände d_{11} und d_{22} proportional derselben (negativen) Potenz von d_1 und d_2 , z. B. proportional d_1^{-12} sei, so würde die *Gesamtenergie* im Abstände d_{11} und d_{22} aus (12) und (12a) durch Multiplikation mit einem für (12) und (12a) gleichen positiven Zahlenfaktor zu erhalten sein. Derselbe Zahlenfaktor würde dann auch für (12b) und andere aus den Werten E_{11} usw. zu bildende Differenzen gelten.

In beiden betrachteten Fällen und auch in den dazwischen liegenden Fällen sind also die E_{11} -Werte usw. und auch die aus solchen Werten gebildeten Differenzen im ungefähren Betrage und, was später wichtig ist, *in jedem Fall hinsichtlich des Vorzeichens richtig*. Für den Fall der Dispersionswechselwirkung sind, wie bemerkt sei, auch die Ausdrücke, welche *bei Miterücksichtigung* der Beiträge des Abstossungspotentials gelten, angegeben, der Vergleich mit den Ausdrücken *ohne Berücksichtigung* der Abstossung durchgeführt und die Invarianz des Vorzeichens der Differenzen festgestellt worden⁵).

Wir werden darum in allen folgenden Betrachtungen den vom Abstossungspotential herrührenden Beitrag zur Energie unberücksichtigt lassen, also so rechnen, als ob der Anstieg des Abstossungspotentials bei den in Frage kommenden Molekelabständen *sehr* steil sei. In diesem Falle ist (12) bzw. (12a) gleich dem Gesamtbetrage der Energie, welche aufzuwenden ist, um 2 Molekeln aus dem Unendlichen auf den Abstand d_{11} bzw. d_{22} zu bringen.

Von den Anziehungsenergien gehen wir zu den in der Grenze tiefer Temperatur aufzuwendenden *Verdampfungswärmen* A_{10} bzw. A_{20} über, indem wir beachten, dass im kondensierten Zustande der Substanz 1 bzw. 2 jede Molekel von n nächsten Nachbarn umgeben ist. Es ist aus diesem Grunde, wenn N_L die *Loschmidt'sche Zahl* pro Mol bedeutet:

$$A_{10} = - \frac{n}{2} N_L \cdot E_{11}; \quad A_{20} = - \frac{n}{2} N_L E_{22}$$

und somit

$$(A_{10} - A_{20})/A_{10} = (E_{11} - E_{22})/E_{11}. \quad (12c)$$

Wiederum wegen (12b) gilt daher:

$$A_{10} - A_{20} = A_{10} [6 \epsilon_1 - 2 \epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_2^2 - 21 \epsilon_3^2 - 2 \epsilon_2 \epsilon_3 + 12 \epsilon_1 \epsilon_2 + 6 \epsilon_1 \epsilon_3]. \quad (12d)$$

$A_{10} - A_{20}$ wird somit, genau wie $E_{22} - E_{11}$, bei *physikalisch und chemisch sehr ähnlichen Substanzen* und für den Fall, dass die *van der Waals'schen* Anziehung von der Dispersionswechselwirkung nicht polarer Molekeln herrührt, im wesentlichen *durch in den Differenzparametern lineare Glieder zustande gebracht*.

Im Falle von *polaren* Molekeln tritt zur Dispersionswechselwirkung eine zusätzliche *van der Waal'sche* Anziehung infolge der *elektrostatischen* Wirkung der in den Molekülen vorhandenen *permanenten Dipole* hinzu. Die Energie E_{11} , welche zufolge des Vorhandenseins von *Dipolmomenten* notwendig ist, um 2 Molekeln der ersten

Sorte aus dem Unendlichen in die in Fig. 1 angedeutete Lage zu bringen, ist:

$$E_{11} = -\frac{2 e_1^2}{2 b_1} + \frac{2 e_1^2}{\sqrt{(2 b_1)^2 + (2 a_1)^2}}, \quad (13)$$

und entsprechend für 2 Molekeln der zweiten Sorte:

$$E_{22} = -\frac{2 e_2^2}{2 b_2} + \frac{2 e_2^2}{\sqrt{(2 b_2)^2 + (2 a_2)^2}}. \quad (13a)$$

Ersetzen der Parameter in (13a) durch die Parameter von (13) und die entsprechenden Differenzparameter mit Hilfe der Beziehungen (10c) und ff. und Bildung der Differenz zwischen (13) und (13a) zeigt, dass hier $E_{11} - E_{22}$ und damit auch $A_{10} - A_{20}$, insofern diese Grössen durch die elektrostatische Energie der Dipolwechselwirkung bedingt sind, für kleine Werte der Differenzparameter *durch die in den Differenzparametern linearen Glieder beherrscht werden*. Entsprechendes gilt, wenn bei der elektrostatischen Wechselwirkung ausser der Wechselwirkungsenergie starrer Dipole die zusätzlich in den *Molekeln* durch die vom elektrischen Felde *induzierten* elektrischen Momente mitberücksichtigt werden.

Es gilt damit auch im *allgemeinen* Fall, dass die *van der Waals'sche* Anziehung sowohl durch die Dispersionswechselwirkung als durch die Dipolanziehung wie auch durch die elektrostatische Polarisierbarkeit der Molekelteile bedingt ist, und, auch wenn die Temperaturabhängigkeit der Molwärme und der Beitrag der chemischen Konstanten in (11a) mitberücksichtigt werden, *dass δ_0 , d. h. die Differenz der Logarithmen der Sättigungsdrucke physikalisch und chemisch zueinander ähnlicher Verbindungen gleich einer Summe von in den Differenzparametern linearen Gliedern ist*. Es ist also allgemein:

$$\delta_0 = \ln \frac{P_{10}}{P_{20}} = a_1 \varepsilon_1 + a_2 \varepsilon_2 + \dots + a_1 \varepsilon_1 \text{ plus quadratische Glieder}, \quad (14)$$

wobei die Proportionalitätskoeffizienten $a_1, a_2 \dots a_1$ konstante, von den ε_1 *unabhängige* Werte besitzen.

5. Der Energiebedarf Q^* der Vermischung eines halben Mols der ersten mit einem halben Mol der zweiten Substanz ist eine positive, rein quadratische Funktion der Differenzparameter.

Wenn E_{12} die Energie ist, welche wir aufwenden müssen, um eine Molekel der ersten und eine Molekel der zweiten Sorte aus unendlichem Abstand auf den dem Minimum der Energie entsprechenden Abstand zu bringen, so ist, wie früher gezeigt wurde⁵), und wenn in der kondensierten Substanz jede Molekel von n nächsten Nachbarn umgeben ist, der Energiebedarf der Vermischung eines halben Mols der ersten mit einem halben Mol der zweiten Substanz gleich

$$Q^* = \frac{n}{8} N_L (2 E_{12} - E_{11} - E_{22}) \quad (15)$$

oder auch, wegen (12c):

$$Q^* = \frac{A_{10}}{4} \frac{2 E_{12} - E_{11} - E_{22}}{-E_{11}}. \quad (15a)$$

a) *Nichtpolare Molekeln (Dispersionswechselwirkung der sichtbaren und ultravioletten Absorptionsbanden).*

Für den Fall nichtpolarer Molekeln, bei welchen die *van der Waals'sche* Anziehung im wesentlichen durch die Dispersionswechselwirkung der im Sichtbaren und im Ultravioletten liegenden Absorptionsbanden bedingt ist, ist in Analogie zu (12) und (12a)

$$E_{12} = - \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{d_{12}^6} \frac{h \nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2}. \quad (16)$$

Es wurde gezeigt⁵⁾, dass auf Grund der Gleichungen (16), (12) und (12a), wenn noch $d_{12} = 1/2 (d_{11} + d_{22})$ gesetzt wird, in der jetzt gewählten Bezeichnung:

$$Q^* = \frac{A_{10}}{4} \left\{ \left(\epsilon_2 + \frac{\epsilon_3}{2} - 3 \epsilon_1 \right)^2 + \frac{3}{2} \epsilon_1^2 + \frac{1}{4} \epsilon_3^2 \right\} \quad (17)$$

ist. Der Ausdruck in der Klammer auf der rechten Seite dieser Gleichung ist *eine Summe von Quadraten*. Unabhängig von Grösse und Vorzeichen der Differenzparameter ϵ_1 , ϵ_2 und ϵ_3 ist er *stets positiv*. Es ist also der *Energiebedarf der Vermischung von 2 einander physikalisch und chemisch ähnlichen nichtpolaren Flüssigkeiten stets positiv*, eine Folgerung, die bereits *l. c.* gezogen und diskutiert wurde.

Für das Folgende bezeichnen wir mit E_{Disp} die von der Dispersionswechselwirkung der UV.-Absorptionsbanden herrührenden Differenz:

$$E_{\text{Disp}} = [2 E_{12} - E_{11} - E_{22}]_{\text{Disp}} = \frac{3}{4} \frac{\alpha_1^2}{d_{11}^6} h \nu_1 \left[\left(\epsilon_2 + \frac{\epsilon_3}{2} - 3 \epsilon_1 \right)^2 + \frac{3}{2} \epsilon_1^2 + \frac{1}{4} \epsilon_3^2 \right]. \quad (17a)$$

(17a) bleibt als Definition bzw. als Beitrag der Dispersionswechselwirkung der UV.-Absorptionsbanden zur allgemeinen Differenz Gl. (5) auch dann bestehen und richtig, wenn für die *van der Waals'sche* Anziehung von Molekeln weitere Effekte hinzukommen.

b) *Infrarot-Beitrag der Dispersionswechselwirkung bei nichtpolaren Molekeln.*

Es wurde kürzlich im Falle von isotopen Verbindungen gezeigt⁷⁾, dass neben der Dispersionswechselwirkung, welche von den *im Ultravioletten und im Sichtbaren* liegenden Absorptionsbanden ausgeht, auch der Beitrag der *im Infraroten* liegenden, von den inneren Schwingungen der Molekel herrührenden Absorptionsbanden zur Dispersionswechselwirkung und damit für die Entstehung von Dampfdruckunterschieden von Bedeutung ist. Es wurde gezeigt, dass der Unter-

7) P. Baertschi & W. Kuhn, Helv. **40**, 1084 (1957).

schied der Infrarotbeiträge beispielsweise für die Deutung der leichteren Flüchtigkeit von $^{13}\text{CCl}_4$ gegenüber $^{12}\text{CCl}_4$ entscheidend ist. Es erwies sich hier die Differenz der Infrarotfrequenzen der isotopen Molekelspezies, die wir hier mit ϵ_{10} bezeichnen wollen, also die Grösse

$$\nu_{2R} - \nu_{1R} = \epsilon_{10} \quad (18)$$

als ein *Differenzparameter*, welcher für die unterschiedliche Flüchtigkeit massgebend ist.

Wenn der in der zitierten Arbeit angewendete Index s durch den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Index 2 ersetzt wird, lautet die in der zitierten Arbeit als Gl. (18a) Seite 1098 angegebene Beziehung

$$E_{22} - E_{11} = E_{11} \frac{4 \alpha_{1R}}{\nu_{10} \alpha_{10}} \epsilon_{10} \quad (18a)$$

α_{1R} , ν_{10} und α_{10} sind die dem Auftreten der *infraroten* Absorptionsbande entsprechende statische Polarisierbarkeit, die Frequenz des Schwerpunktes der *optischen* Absorption und die der *optischen Absorption* entsprechende *statische* Polarisierbarkeit. Nach der in Zusammenhang mit den Beziehungen (12c) und (12d) angegebenen Betrachtung folgt aus (18a), dass der Infrarotbeitrag der Dispersionswechselwirkung zur Differenz δ_0 der Logarithmen der Sättigungsdrucke der beiden Molekelspezies in erster Näherung in ϵ_{10} *linear* ist, also gleich $a_{10} \cdot \epsilon_{10}$ ist. In Formeln:

$$(\delta)_{\text{IR-Anteil}} = a_{10} \epsilon_{10} \quad (18b)$$

Für den Infrarotbeitrag zu δ_0 gilt also, genau wie für die anderen Differenzparameter die Beziehung (14).

Um den Beitrag des dem Infraroten entsprechenden Differenzparameters ϵ_{10} *zum Energiebedarf der Vermischung* zu finden, ist es, um (15) auswerten zu können, notwendig, E_{11} , E_{22} und E_{12} bzw. die *l. c.*⁷⁾ mit U_{11} usw. bezeichneten Grössen unter Berücksichtigung der im Differenzparameter *quadratischen* Terme anzugeben. Man erhält als Beitrag der Dispersionswechselwirkung zur Energie, welche notwendig ist, um 2 Molekeln der ersten Sorte aus dem Unendlichen auf einen Abstand d_1 zu bringen, wenn beide Teilchen neben der Ultraviolettabsorption (Frequenz ν_{10}) eine Infrarotabsorption der Frequenz ν_{1R} besitzen, in erster Näherung die *l. c.*⁷⁾ Seite 1097 mit (16b) bezeichnete Beziehung und in besserer Näherung (bei Mitberücksichtigung der Wirkung der Infrarotschwingung der ersten auf die Infrarotschwingung der zweiten Molekel):

$$U_{11} = - \frac{3h}{4} \frac{\alpha_{10}^2 \nu_{10}}{d_1^6} \left(1 + 4 \frac{\alpha_{1R} \nu_{1R}}{\nu_{10} \alpha_{10}} + \frac{\nu_{1R}}{\nu_{10}} \frac{\alpha_{1R}^2}{\alpha_{10}^2} \right). \quad (18b)$$

Entsprechend wird für 2 Molekeln der zweiten Sorte [Infrarotfrequenz ν_{2R} ; $\alpha_{1R} = \alpha_{2R}$; optische Frequenz unverändert gleich ν_{10}]:

$$U_{22} = - \frac{3h}{4} \frac{\alpha_{10}^2 \nu_{10}}{d_1^6} \left(1 + 4 \frac{\alpha_{1R} \nu_{2R}}{\nu_{10} \alpha_{10}} + \frac{\nu_{2R}}{\nu_{10}} \frac{\alpha_{1R}^2}{\alpha_{10}^2} \right), \quad (18c)$$

und für den Beitrag der Dispersionswechselwirkung zur Energie, welche notwendig ist, um eine Molekel der ersten und eine Mole-

kel der zweiten Sorte aus dem Unendlichen auf den Abstand d_1 zu bringen:

$$U_{12} = - \frac{3 h}{4} \frac{\alpha_{10}^2 \nu_{10}}{d_1^6} \left[1 + 2 \frac{\alpha_{1R} (\nu_{1R} + \nu_{2R})}{\nu_{10} \alpha_{10}} + 2 \frac{\nu_{1R} \nu_{2R}}{\nu_{1R} + \nu_{2R}} \frac{1}{\nu_{10}} \frac{\alpha_{1R}^2}{\alpha_{10}^2} \right], \quad (18d)$$

Auf Grund dieser Beziehungen erhält man sofort, wenn wir die Differenz $2 U_{12} - U_{11} - U_{22}$ mit E_{IR} bezeichnen:

$$E_{IR} = 2 U_{12} - U_{11} - U_{22} = \frac{3 h}{4} \frac{\alpha_{1R}^2}{d_1^6} \frac{(\nu_{1R} - \nu_{2R})^2}{\nu_{1R} + \nu_{2R}} = A_{10} \epsilon_{10}^2. \quad (18e)$$

In dieser Beziehung bedeutet A_{10} eine *positive* Konstante. E_{IR} ist also immer positiv und damit auch der vom Infrarot herrührende Beitrag zum Energiebedarf Q^* der Vermischung isotoper Molekelspezies.

Die Feststellung, wonach der Energiebedarf der Vermischung eines halben Mols der ersten nichtpolaren mit einem halben Mol einer zweiten nichtpolaren Substanz eine positiv definite quadratische Funktion der Differenzparameter ist, wird damit vom Fall, dass die Dispersionswechselwirkung von den UV-Absorptionsbanden allein herrührt, auf den Fall, dass auch die Infrarotbanden hierzu beitragen, *verallgemeinert*. Dies hat uns zur Untersuchung der Möglichkeit einer noch weiteren Verallgemeinerung der Beziehung (17a) veranlasst.

c) *Elektrostatische Wechselwirkung von chemisch und physikalisch wenig verschiedenen Dipolmolekeln.*

Bei Substanzen, deren Molekeln permanente Dipole enthalten, tritt als Zusatz zur Dispersionswechselwirkung eine *elektrostatische* Anziehung hinzu. Dieser Anteil wurde für den Fall einer in Fig. 1 angedeuteten quadrupolartigen Zusammenlagerung zweier Molekeln der ersten bzw. der zweiten Substanz in (13) und (13a) angegeben. Wenn in entsprechender Weise eine Molekel der ersten mit einer Molekel der zweiten Sorte aus dem Unendlichen in die in Fig. 1 angedeutete Lage gebracht wird, so ist

$$E_{12} = - \frac{2 e_1 e_2}{\sqrt{(b_1 + b_2)^2 + (a_1 - a_2)^2}} + \frac{2 e_1 e_2}{\sqrt{(b_1 + b_2)^2 + (a_1 + a_2)^2}} \quad (19)$$

und auf Grund von (19), (13) und (13a)

$$2 E_{12} - E_{11} - E_{22} = 4 e_1 e_2 \left[\frac{1}{\sqrt{(b_1 + b_2)^2 + (a_1 + a_2)^2}} - \frac{1}{\sqrt{(b_1 + b_2)^2 + (a_1 - a_2)^2}} \right] - 2 e_1^2 \left[\frac{1}{\sqrt{(2 b_1)^2 + (2 a_1)^2}} - \frac{1}{2 b_1} \right] - 2 e_2^2 \left[\frac{1}{\sqrt{(2 b_2)^2 + (2 a_2)^2}} - \frac{1}{2 b_2} \right]. \quad (19a)$$

Indem wir in dieser Beziehung für a_2 , b_2 und e_2 die Werte aus (10c) bis (10f) einsetzen und die entstehenden Ausdrücke nach den Differenzparametern ϵ_4 , ϵ_5 und ϵ_6 entwickeln, stellen wir fest, *dass die in den Differenzparametern linearen Glieder verschwinden*. Der bei Berücksichtigung der *quadratischen* Glieder zunächst erhaltene gemischt quadratische Ausdruck, lässt sich in die folgende *rein quadratische* Form mit *lauter positiven Koeffizienten* überführen. Da es sich hier um Terme handelt, welche von der *Coulomb'schen* Wechselwirkung herrühren, bezeichnen wir die Differenz (19a) zum Unterschied von (17a) mit E_{Coul} und erhalten:

$$\begin{aligned}
E_{\text{Coul}} &= (2 E_{12} - E_{11} - E_{22})_{\text{Coul}} = e_1^2 \left(\frac{1}{b_1} - \frac{1}{\sqrt{b_1^2 + a_1^2}} \right) \\
&\times \left[\varepsilon_4 - \frac{\varepsilon_6}{2} \frac{2 b_1^2 + a_1^2 + b_1 \sqrt{b_1^2 + a_1^2}}{b_1^2 + a_1^2} + \frac{\varepsilon_5}{2} \frac{b_1 a_1^2}{(b_1^2 + a_1^2)(\sqrt{b_1^2 + a_1^2} - b_1)} \right] \\
&+ \frac{e_1^2}{4} \left(\frac{1}{b_1} - \frac{1}{\sqrt{b_1^2 + a_1^2}} \right) \left(\frac{2 b_1^4}{(b_1^2 + a_1^2)^2} + \frac{b_1^3}{(b_1^2 + a_1^2)^{3/2}} + \frac{a_1^2}{a_1^2 + b_1^2} \right) \\
&\times \left[\varepsilon_6 + \varepsilon_5 \frac{a_1^2 b_1 (\sqrt{b_1^2 + a_1^2} + 2 b_1)}{a_1^2 (b_1^2 + a_1^2) + 2 b_1^4 + b_1^3 \sqrt{b_1^2 + a_1^2}} \right]^2 + \frac{e_1^2}{4} \left(\frac{1}{b_1} - \frac{1}{\sqrt{b_1^2 + a_1^2}} \right) \\
&\times \frac{a_1^4}{b_1^4} \frac{a_1^2 + 2 b_1^2 + b_1 \sqrt{a_1^2 + b_1^2}}{a_1^2 (b_1^2 + a_1^2) + 2 b_1^4 + b_1^3 \sqrt{b_1^2 + a_1^2}} \cdot \varepsilon_5^2. \tag{20}
\end{aligned}$$

Eine zu (20) ganz analoge Beziehung erhält man, wenn Dipolmolekeln in der Flüssigkeit anstatt quadrupolartig wie in Fig. 1 angedeutet, longitudinal wie in Fig. 2 angedeutet wurde, zusammengelagert werden. Bezeichnen wir den entsprechenden, aus der *Coulomb'schen* Wechselwirkung herührenden Wert von $2 E_{12} - E_{11} - E_{22}$ mit $E_{\text{Coul, long}}$, so wird:

$$\begin{aligned}
E_{\text{Coul, long}} &= \frac{e_1^2 a_1^2}{r_1(r_1 + a_1)(r_1 + 2 a_1)} \left\{ \left[\varepsilon_4 + \frac{\varepsilon_7}{2} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_7 r_1 + \varepsilon_5 a_1}{r_1 + a_1} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_7 r_1 + 2 \varepsilon_5 a_1}{r_1 + 2 a_1} \right]^2 \right. \\
&+ \frac{a_1^4 r_1 (2 r_1 + a_1)}{(r_1 + a_1)^4 (r_1 + 2 a_1)^2} \varepsilon_5^2 + \frac{1}{4} \left(1 + \left(\frac{r_1}{r_1 + a_1} \right)^2 + \left(\frac{r_1}{r_1 + 2 a_1} \right)^2 \right) \\
&\times \left. \left[\varepsilon_7 + \frac{a_1 r_1 \left(\frac{1}{(a_1 + r_1)^2} + \frac{2}{(r_1 + 2 a_1)^2} \right)}{1 + \frac{r_1}{r_1 + a_1} + \left(\frac{r_1}{r_1 + 2 a_1} \right)^2} \right]^2 \right\} \tag{21}
\end{aligned}$$

Aus (20) und (21) entnimmt man, dass $2 E_{12} - E_{11} - E_{22}$ bei Molekeln, welche einander chemisch und physikalisch sehr ähnlich sind und bei welchen die *van der Waals'sche* Wechselwirkung auf der gegenseitigen elektrostatischen Anziehungen von Dipolen beruht, *stets positiv ist*. Damit ist [nach Gl. (15)] auch der *Wärmebedarf der Vermischung* solcher Substanzen *stets positiv*, und zwar gleichgültig, ob bei der Zusammenlagerung in der Flüssigkeit eine quadrupolartige Anordnung gemäss Fig. 1 oder eine longitudinale Anordnung gemäss Fig. 2 zustandekommt.

Falls die *van der Waals'sche* Wechselwirkung *sowohl* durch Dispersionswechselwirkung der UV.-Absorptionsbanden *als auch* der Infrarotabsorptionsbanden *als auch* durch elektrostatische Wechselwirkung der vorhandenen permanenten Dipole zustandekommt, so sind E_{11} , E_{22} und E_{12} je die algebraische Summe von Ausdrücken (12), (12 a), (16) einerseits und (13), (13 a), (19) andererseits. Dasselbe trifft daher auch für $E = 2 E_{12} - E_{11} - E_{22}$ zu. Wenn der Beitrag der Dispersionswechselwirkung E_{Disp} nach (17 a) für sich genommen eine Summe von reinen Quadraten mit lauter positiven Zahlenkoeffizienten ist und wenn dasselbe für E_{Coul} gemäss Gl. (20) oder (21) und für E_{IR} gemäss Gl. (18 e) zutrifft, so folgt, dass auch die Summe von (17 a), (21) und (18 e), d. h. die *gesamte Grösse* Gl. (5) und *damit der gesamte Energiebedarf der Vermischung als positive Summe von reinen Quadraten der Differenzparameter dargestellt werden kann*.

Etwas komplizierter, im Endergebnis aber analog, gestaltet sich die Sachlage, wenn wir ausser der Dispersionswechselwirkung und der *Coulomb'schen* Dipolwechselwirkung weiter berücksichtigen, dass das vom permanenten Dipol einer ersten Molekel herrührende elektrische Feld in einer in das Kraftfeld der ersten Molekel gebrachten zweiten Molekel auf Grund der Polarisierbarkeit *ein elektrisches Moment induziert*. Die Terme, welche von der *Coulomb'schen* Wechselwirkung der induzierten mit den permanenten Momenten, sowie von der Wechselwirkung von induzierten Momenten unter sich herrühren, liefern einen Beitrag zu $2 E_{12} - E_{11} - E_{22}$, welche wir mit E_{Pol} bezeichnen wollen, da er von der Polarisierbarkeit der Molekeln oder Molekelteile herrührt. Es zeigt sich, dass E_{Pol} für sich genommen *negativ* ist (im Gegensatz zu E_{Disp} , E_{Coul} und E_{IR}). Es zeigt sich indessen, dass die *Gesamtsumme*

$$E = E_{\text{Disp}} + E_{\text{Coul}} + E_{\text{IR}} + E_{\text{Pol}} \quad (22)$$

unter den bei Molekeln praktisch vorkommenden Verhältnissen doch immer positiv bleibt. Das ist insofern verständlich, als E_{Pol} im *allgemeinen ein kleiner*, zu E_{Disp} und E_{Coul} hinzutretender Effekt ist und dabei von denselben Differenzparametern wie E_{Disp} und E_{Coul} abhängt. Die *genauen* Bedingungen, unter denen die Summe (22) positiv bleibt, laufen dementsprechend auf die Forderung hinaus, dass das permanente Dipolmoment und die statische Polarisierbarkeit, welche grosse Werte des Betrages von E_{Pol} bedingen würden, nicht gleichzeitig allzugross sein sollen. Wenn wir, um das Wesentliche hervortreten zu lassen, von den in § 3 eingeführten Parametern $\frac{1}{2} d_{11} = a_1 = b_1$ und $\beta_1 = \beta_1' = \alpha_1$ setzen, wenn wir ferner berücksichtigen, dass nach der Dispersionstheorie in einem kubischen Gitter

$$\alpha_1 = \frac{n_{e1, \infty}^2 - 1}{n_{e1, \infty}^2 + 2} \frac{3 a_0^3}{\pi}$$

ist, wobei a_0 den Molekeldurchmesser und $n_{e1, \infty}$ den von den optischen Dispersionselektronen herrührenden Beitrag zum Brechungsindex für $\lambda = \infty$ bedeutet, so zeigt die Diskussion der vollständigen Gleichung (22), dass E (Gl. 22) stets grösser als Null wird, wenn die beiden folgenden Bedingungen erfüllt sind:

1. Es muss $n_{e1, \infty}$ kleiner als 1,66 sein. Diese Bedingung ist praktisch genommen immer erfüllt; es ist z. B. $n_{e1, \infty}$ für CS_2 gleich 1,45; für Kalkspat gleich 1,52; für schweres Kronglas gleich 1,42 usw.

2. Es darf nicht gleichzeitig das permanente Dipolmoment gross und a_0 (der Molekeldurchmesser) klein sein. Wenn z. B. das Dipolmoment kleiner oder gleich $\mu = 5 \cdot 10^{-18}$ Debye ist und ν_{10} (Schwerpunkt der optischen Absorption) gleich $2 \cdot 10^{15}$ gesetzt wird, so muss der Molekeldurchmesser grösser als $0,83 \text{ \AA}$ sein. Wenn $\mu = 5 \cdot 10^{18}$, ν_{10} dagegen gleich $1 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ gesetzt wird, müsste $a_0 > 1,05 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ (anstatt $0,83 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$) gesetzt werden, damit $E > 0$ wird. Diese Bedingungen für a_0 werden praktisch genommen immer erfüllt sein.

Obwohl der letzte Summand auf der rechten Seite von Gl. (22) negativ ist, wird somit die *Summe (22) in allen praktisch vorkommenden Fällen positiv* sein und damit wird auch der *Energiebedarf der Vermischung* ähnlicher Substanzen stets *positiv* sein, und zwar auch dann, wenn wir neben den dipollosen auch dipolhaltige, praktisch genommen beliebig stark polarisierbare Substanzen im Kreis der Betrachtungen zulassen.

Der Energiebedarf der Vermischung muss darum für *alle* einander sehr ähnlichen Substanzen bei passender Wahl der Differenzparameter darstellbar sein in der Form:

$$Q^* = A_1 \epsilon_1^2 + A_2 \epsilon_2^2 + \dots + A_1 \epsilon_1^2, \quad (23)$$

wobei die A_1 positive Konstanten sind. Für die 10 in den Gleichungen (10) bis (10h) sowie (18) definierten Differenzparameter ist die Richtigkeit von (23) nachgewiesen worden. Es ist wahrscheinlich, dass (23) überhaupt gilt. Selbstverständlich wäre (23) durch weitere Summanden, in welchen höhere Potenzen der Differenzparameter vorkommen, zu ergänzen. Die Aussage, wonach der Energiebedarf der Vermischung stets positiv ist, gilt also nur für die Vermischung von chemisch und physikalisch einander sehr ähnlichen Substanzen. Bei der Vermischung voneinander *stark verschiedener* Substanzen kann, wie es etwa beim Vermischen von Äthylalkohol und Wasser der Fall ist, und ohne dass ein Widerspruch zu (23) entsteht, Q^* negativ werden.

6. Möglichkeiten der Verwirklichung von Azeotropismus auf Grund des Verhaltens von δ_0 einerseits, von Q^* andererseits.

Wir untersuchen jetzt die Bedingungen, unter denen das Kriterium Gl. (9) für das Auftreten von Azeotropismus erfüllt sein wird unter Berücksichtigung des durch die Gleichungen (14) und (23) erläuterten Zustandekommens von δ_0 und Q^* .

a) *Unmöglichkeit des Auftretens von Azeotropismus für den Fall, dass ein einziger Differenzparameter sowohl für δ_0 als auch für Q^* massgebend ist.* Da δ_0 linear, Q^* dagegen quadratisch von den Differenzparametern abhängt [Gleichungen (14) und (23)], so ist es, wenn ein *einzig*er Differenzparameter sowohl für δ_0 als auch für Q^* massgebend ist, *unmöglich*, dass bei einem Gemisch benachbart siedender Substanzen Azeotropismus auftritt.

Wir erläutern dies an dem einfachen Fall von Gleichung (17), d. h. für den Fall, dass für die *van der Waals'sche* Anziehung die Dispersionswechselwirkung der UV.-Absorptionsbanden allein wesentlich ist. Wir spezialisieren den Fall weiter dahin, dass in (17) und in (12d) die Differenzparameter $\epsilon_1 = \epsilon_3 = 0$ gesetzt und einzig $\epsilon_2 \neq 0$ gewählt wird. In diesem Falle ist sowohl Q^* als auch δ_0 durch ϵ_2 bedingt (d. h. durch den Unterschied in den statischen Polarisierbarkeiten der Molekelsorten 1 und 2; siehe Gl. (10a)). Nach (17) ist dann

$$4 Q^* = A_{10} \cdot \epsilon_2^2, \quad (24)$$

[aus (17) für $\epsilon_1 = \epsilon_3 = 0$]

während nach (12d) und (11a) für genügend tiefe Temperaturen gilt:

$$\delta_0 RT \simeq - [A_{10} - A_{20}] \simeq A_{10} \cdot 2 \epsilon_2. \quad (24a)$$

[aus (12d) und (11a) für tiefe Temperaturen]

Damit an diesem Gemisch Azeotropismus auftreten könnte, müsste jetzt nach Gl. (9), wenn dort $\vartheta \simeq 1$ gesetzt wird, sein:

$$\delta_0 \cdot RT < 4 Q^*,$$

oder (nach 24 und 24a):

$$A_{10} \cdot 2 \epsilon_2 < A_{10} \cdot \epsilon_2^2 \quad \text{oder} \quad \epsilon_2 > 2. \quad (24b)$$

[Bedingung für das Auftreten von Azeotropismus nach Gl. (17), (12d) u. (9).]

Wenn ε_2 wie vorausgesetzt wurde, ein *kleiner* Differenzparameter ist, wird (24b) *nicht* erfüllt sein. Ganz analog wäre das Ergebnis, wenn δ_0 und Q^* anstatt durch ε_2 durch *einen einzigen* andern Differenzparameter bestimmt wären. Es ist in solchem Falle bei benachbart siedenden Gemischen *niemals* Azeotropismus zu erwarten.

b) *Auftreten von Azeotropismus bei Gemischen benachbart siedender Substanzen, wenn δ_0 und Q^* je durch eine Mehrzahl nebeneinander bestehender Differenzparameter bestimmt werden.* Anders gestalten sich die Aussichten für das Auftreten von Azeotropismus bei Gemischen benachbart siedender Substanzen, wenn δ_0 und Q^* je *durch eine Mehrzahl* von nebeneinander bestehenden Differenzparametern bestimmt werden. Nach Gl. (14) ist dann δ gleich einer Summe von in den Differenzparametern *linearen*, Q^* eine positive Summe von in denselben Differenzparametern *quadratischen* Ausdrücken. Da jeder der in den Gleichungen (10) bis (10h) und (18) definierten Differenzparametern zwar kleine, aber nach Belieben *positive* oder *negative* Zahlenwerte annehmen kann, ist es ohne Mühe durch *passende Wahl* der Differenzparameter möglich zu erreichen, dass die lineare Summe (14) praktisch genommen gleich 0 wird, während die Summe (23) als Summe von Quadraten mit positiven Zahlenkoeffizienten *nie* Null werden kann.

Wir können umgekehrt sagen: wenn wir zwei zueinander physikalisch und chemisch ähnliche Substanzen gefunden haben, deren Siedepunkte nahe beisammen liegen, deren Sättigungsdrucke p_{10} und p_{20} bei der Versuchstemperatur nahezu übereinstimmen, bei welchen also δ_0 [Definition Gleichung 2] sehr klein ist, so bedeutet dies *nicht*, dass bei diesem Substanzpaar alle Differenzparameter sehr klein seien; es bedeutet vielmehr, dass sich die positiven und negativen Summanden in Gl. (14) zufällig nahezu zu Null ergänzen. Die einzelnen Differenzparameter werden also auch hier die für chemisch ähnliche Verbindungen „normalen“ Werte von z. B. $\varepsilon = 0,1$ besitzen; da sich die von den einzelnen Differenzparametern herrührenden Beiträge zu Q^* grundsätzlich zueinander addieren, wird Q^* *mindestens* den Wert besitzen, welcher von einem einzelnen der in (14) vorkommenden Differenzparameter erzeugt wurde.

Das *Ausmass*, in welchem sich die Summanden in (14) relativ zur absoluten mittleren Grösse des einzelnen Summanden kompensieren müssen, damit Azeotropismus auftritt, lässt sich präzisieren und wird besonders anschaulich, wenn wir vom Beitrag des einzelnen Differenzparameters zu δ_0 zu dem mit diesem Beitrag quantitativ zusammenhängenden Beitrag zur Siedepunktsdifferenz ΔT der im Gemisch vorliegenden Komponenten übergehen. Nach Gl. (2a) ist die beim Drucke p_{10} zu beobachtende relative Siedepunktsdifferenz der Komponenten mit der molekularen Verdampfungswärme verknüpft durch die Beziehung

$$\Delta T/T = \delta_0 RT/A. \quad (25)$$

Wenn nun δ_0 [Definition Gleichung (2)] gemäss Gl. (14) eine *lineare Summe* von einzelnen Differenzparametern entsprechenden Beiträge ist, so gilt nach (25) ein Gleiches für $\Delta T/T$. Es ist also

$$\delta_0 \frac{RT}{A} = \frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{T} (\Delta T_1 + \Delta T_2 + \dots + \Delta T_i). \quad (25a)$$

$\Delta T_2/T$ wäre z. B. der dem Differenzparameter ε_2 entsprechende Beitrag zu $\Delta T/T$, d. h. der Wert von $\Delta T/T$, den wir erhalten würden, wenn alle ε_1 -Werte ausgenommen ε_2 gleich Null gesetzt werden. Wir haben in Gl. (24), (24a) einen solchen Fall betrachtet und gesehen, dass, wenn in jenem Fall alle ε_1 -Werte, ausgenommen ε_2 gleich Null gesetzt würden, $\delta_0 RT/A = 2 \varepsilon_2$ und damit nach (25) $\Delta T/T = 2 \varepsilon_2$ würde. Es ist also in jenem Beispiele $\Delta T_2/T = 2 \varepsilon_2$. Ein ähnliches Ergebnis erhalten wir mit nur wenig geänderten Zahlenfaktoren, wenn wir in Gl. (12d) und (11a) andere Parameter als ε_2 , z. B. ε_1 oder ε_3 als von Null verschieden ansetzen. D. h. es gilt recht allgemein für den Beitrag eines Differenzparameters zur Siedepunktsdifferenz zweier einander chemisch und physikalisch ähnlicher Substanzen

$$\Delta T_1/T \simeq \varepsilon_1. \quad (25b)$$

[grobe Näherung]

Selbstverständlich sind die für die Differenz von 2 physikalisch und chemisch ähnlichen Substanzen massgebenden Differenzparameter nicht alle gleich gross. Sie unterscheiden sich ja im allgemeinen sogar hinsichtlich des Vorzeichens [siehe die Definitionsgleichungen 10 bis 10h]. Bestimmte ε_1 -Werte werden also für das praktische Verhalten entscheidend sein. Es sei ε_m ein solcher für die praktische Differenz der beiden Substanzen *repräsentativer* ε -Wert. Für die von einem einzelnen repräsentativen ε_m -Wert erzeugten $\Delta T/T$ -Werte würde somit nach (25b) gelten

$$\Delta T_m/T \simeq \varepsilon_m. \quad (25c)$$

Wie am Beispiel von Gl. (24) gezeigt wurde, wäre weiter, wenn alle ε -Werte, ausgenommen ε_m verschwinden, mit einer zu (25b) analogen Genauigkeit

$$(4 Q^*/A)_{\text{Anteil } \varepsilon_m} \simeq \varepsilon_m^2. \quad (25d)$$

Da nun Q^* bei Vorhandensein einer Mehrzahl nicht verschwindender Differenzparameter gleich einer positiven, hinsichtlich der ε_m -Werte quadratischen Funktion ist, so sehen wir, dass – weiterhin in grober Näherung – für den tatsächlich zu erwartenden Energiebedarf Q^* der Vermischung eines halben Mols der ersten mit einem halben Mol der zweiten Komponente gelten wird:

$$4 Q^*/A \simeq \sum_i \varepsilon_i^2, \quad (25e)$$

und da ε_m einen der *grössten* unter den vorkommenden (einen *repräsentativen*) ε_1 -Wert bezeichnete, wird praktisch genommen sein:

$$4 Q^*/A \simeq \varepsilon_m^2. \quad (25f)$$

Es ist interessant, dass wir auf Grund von (25f) und (25c) den Energiebedarf der Vermischung Q^* mit der von *einem* repräsentativen Differenzparameter hervorgebrachten Verschiebung des Siedepunktes in Beziehung bringen können, indem wir haben

$$4 Q^* = \Delta(\Delta T_m/T)^2. \quad (25g)$$

[rohe Näherung]

Bemerkung. Der Energiebedarf Q^* der Vermischung eines halben Mols der ersten mit einem halben Mol der zweiten Komponente ist *nicht* zu verwechseln mit der Differenz der molaren Verdampfungswärme $A_1 - A_2$ der Komponenten. Für diese Differenz gilt nach (12d) bei genügend tiefer Temperatur und falls $A_{10} - A_{20}$ praktisch genommen nur durch *einen* Differenzparameter bestimmt wird:

$$A_1 - A_2 \simeq \Delta \varepsilon_m = \Delta \frac{\Delta T_m}{T}. \quad (25h)$$

Die Beziehungen (25a) und (25g) erlauben jetzt eine einfache Umschreibung der in Gl. (9) gegebenen Bedingung für das Auftreten von Azeotropismus: Wir erhalten, wenn wir in Gl. (9) ϑ ungefähr gleich 1 setzen, als Bedingung für das Auftreten von Azeotropismus

$$4 Q^*/\Delta > \delta_0 RT/\Delta$$

oder, wegen (25a) und (25g)

$$\Sigma \Delta T_i/T < (\Delta T_m/T)^2 \quad (26)$$

[Bedingung für das Auftreten von Azeotropismus]

oder, indem wir links und rechts durch $\Delta T_m/T$ dividieren:

$$\Delta T/\Delta T_m = (\Sigma \Delta T_i)/\Delta T_m < \Delta T_m/T \quad \text{oder} \quad (\Sigma \Delta T_i)/\Delta T_m < \varepsilon_m. \quad (26a)$$

[Bedingung für das Auftreten von Azeotropismus]

In Worten: Damit Azeotropismus auftritt, müssen sich die von den verschiedenen Differenzparametern herrührenden Siedepunktverschiebungen ΔT_i *weitgehend* kompensieren. Die Kompensation muss umso besser, d. h. die algebraische Summe der ΔT_i ein umso kleinerer Bruchteil der von einem einzelnen repräsentativen Differenzparameter erzeugten Siedepunktverschiebung ΔT_m sein, je kleiner die vom einzelnen Differenzparameter bewirkte relative Siedepunktverschiebung $\Delta T_m/T$ ist.

Wenn beispielsweise bei einander chemisch und physikalisch ähnliche Verbindungen mit einem Absolutwert der repräsentativen Differenzparameter von $\varepsilon_m \simeq 0,1$ bis 0,2 gerechnet werden darf, so würden die von den einzelnen Differenzparametern hervorgebrachten Siedepunktverschiebungen, wenn $T \simeq 350^\circ \text{K}$ ist, 35 bis 70° betragen (Gl. 25c); Azeotropismus wäre alsdann regelmässig zu erwarten, wenn die ΔT_i sich soweit kompensieren, dass $\Delta T = \Sigma \Delta T_i$, d. h. die tatsächliche Siedepunktdifferenz der Gemischkomponenten kleiner oder gleich $\Delta T_m \cdot \varepsilon_m$, d. h. kleiner oder gleich $3,5$ bis 14° ist.

Bei physikalisch und chemisch *besonders* ähnlichen Verbindungen wie z. B. bei isomeren Paraffinkohlenwasserstoffen werden die grössten vorkommenden Differenzparameter wahrscheinlich kleiner als 0,1 sein. Einen Hinweis darauf gibt die Feststellung, dass beim Übergang von n-Butan zu Cyclobutan, beim Übergang von n-Pentan zu Cyclopentan,

sowie von n-Hexan zu Cyclohexan ΔT -Werte von 11,7 bzw. 13,6 bzw. 12^o, also ungefähr von 12^o auftreten.

Nehmen wir dies als Mindestwert der durch *einen* bei der Cyclisierung auftretenden repräsentativen Differenzparameter bewirkten Siedepunktverschiebung ΔT_m , setzen wir also $\Delta T_m = 12^o$, so wird, wenn $T \simeq 360^o$ K ist,

$$\varepsilon_m = 12/360 = 1/30. \quad (27)$$

Es ist in diesem Falle nach (26a) Azeotropismus zu erwarten, wenn die tatsächliche, durch zusätzliche Differenzparameter unter ΔT_m heruntergedrückte Siedepunktdifferenz ΔT kleiner als $12 \cdot 12/360$, also kleiner als 0,4^o ist. Es ist auf Grund einer solchen Abschätzung verständlich, das bei einem Gemisch von n-Heptan-Methylcyclopentan, bei welchem die Siedepunktdifferenz 2^o, also grösser als 0,4^o ist, kein Azeotropismus beobachtet wurde. Immerhin würde bei diesem Gemisch auf Grund von (25 g) und (27), wenn $\Delta \simeq 10000$ cal/Mol gesetzt wird, $4 Q^* = 10^4 \cdot 12^2/360^2 = 4 \cdot 10^3/360 = 12$ cal betragen. Wenn dieser kleine Wert von Q^* nicht genügt, um Azeotropismus zu erzeugen, so dürfte er andererseits genügen, um eine merkliche Abhängigkeit des Trennparameters dieses Testgemisches von der relativen Konzentration γ des n-Heptans in diesem Gemisch herbeizuführen. Es müsste für die Abhängigkeit des Trennparameters δ von γ gelten (*loc. cit.*³⁾, Gl. 17b, S. 1592):

$$\delta = \delta_0 + \frac{4 \vartheta Q^*}{RT} (1 - 2 \gamma) \quad (27a)$$

oder, wenn wir $\vartheta = 1$ setzen, Q^* aus (25 g) einsetzen und beachten, dass nach (25) $\Delta = R T \delta_0 (T/\Delta T)$ ist:

$$\delta = \delta_0 + \delta_0 \frac{T}{\Delta T} \left(\frac{\Delta T_m}{T} \right)^2 (1 - 2 \gamma) = \delta_0 + \delta_0 \frac{(\Delta T_m)^2}{T \Delta T} (1 - 2 \gamma). \quad (27b)$$

Als Unterschied der δ -Werte $\delta_{\gamma=0}$ für $\gamma = 0$ und $\delta_{\gamma=1}$ für $\gamma = 1$ erhalten wir daher, mit $\Delta T_m/T = 12/360$ und $\Delta T = 2$:

$$\delta_{\gamma=0} - \delta_{\gamma=1} = \delta_0 \cdot 2/5, \quad (27c)$$

also einen Unterschied von 40% im Trennparameter beim Übergang von $\gamma = 0$ zu $\gamma = 1$ oder eine maximale Abweichung der δ -Werte um +20% bzw. -20% von dem für $\gamma = 0,5$ geltenden aus der Siedepunktdifferenz aus Gl. (2) folgenden δ_0 -Werte.

Wenn mit $\Delta T_m = 12^o$ im Falle des Gemisches normaler und cyclischer gesättigter Kohlenwasserstoffe eine Siedepunktdifferenz $\Delta T < 0,4^o$ vorliegen müsste, damit wir Azeotropismus erwarten könnten, müssten die Verhältnisse noch extremer liegen, wenn bei Gemischen von *Isotopen* ein Azeotropismus beobachtet werden sollte. Hier scheinen die Differenzparameter so klein zu sein, dass bei Temperaturen, welche zwischen 0 und 100^o C liegen, die von *einem* Differenzparameter bewirkten Siedepunktverschiebungen im günstigsten Falle ΔT_m etwa 1 bis 2^o betragen. Dies bedeutet, dass hier

$$\varepsilon_m \simeq 1/300 \text{ bis } 2/300 \quad (28)$$

(grösste bei isotopen Verbindungen praktisch vorkommende Werte einzelner Differenzparameter)

ist.

Aus (25 g) würde folgen, dass unter diesen Verhältnissen, bei welchen $\Delta = 10^4$ cal/Mol gesetzt werden kann, der Energiebedarf Q^* für die Vermischung eines halben Mols der ersten mit einem halben Mol der zweiten der isotopen Molekelsorten ungefähr 0,025 bis 0,1 cal betragen würde. Bei einer Molwärme der in Frage kommenden Substanzen von

20 cal Mol⁻¹grad⁻¹ kommen also beim Vermischen der Komponenten Abkühlungen von 1 bis 5 Tausendstel Grad in Frage. Aus (26 a) folgt weiter, dass wir, um bei solchen Gemischen Azeotropismus festzustellen, Fälle aufsuchen müssten, bei welchen die Kompensation der von verschiedenen Differenzparametern herrührenden ΔT_i -Werte so weit geht, dass als Siedepunktsdifferenz der Isotopen ein ΔT -Wert von

$$\Delta T \simeq 1/300 \text{ bis } 4/3000^\circ \text{ C} \quad (28a)$$

(Siedepunktsdifferenzen, bei welchen im Falle isotoper Verbindungen gegebenenfalls Azeotropismus beobachtet werden könnte)

übrigbleibt. Es ist denkbar, dass man solche Fälle finden wird.

Die Reihe dieser Beispiele zeigt mit Deutlichkeit, dass, wenn Azeotropismus auftreten soll, *grosse* ΔT_m -Werte, d. h. grosse von den einzelnen Differenzparametern herrührende Beiträge zu den Siedepunktsdifferenzen der Gemischkomponenten *und* eine weitgehende Kompensation dieser Beiträge, d. h. ein kleiner resultierender ΔT -Wert erforderlich sind, und *dass die Kompensation* nicht nur absolut, sondern auch relativ umso vollständiger sein muss, je kleinere Beträge die ΔT_m -Werte haben.

Das häufige Auftreten von Azeotropismus gewöhnlicher chemisch und physikalisch einander ähnlicher Substanzen rührt in diesem Sinne davon her, dass die Differenzparameter bei solchen Substanzen in der Regel von der Grössenordnung 0,1 bis 0,2 sind und dass infolgedessen die Auswahl von Substanzpaaren, bei welchen die Siedepunktsdifferenz ΔT einige Grade beträgt, bereits auf eine Auswahl von Substanzen hinausläuft, bei welchen die Kompensation der von den einzelnen Differenzparametern herrührenden Beiträge zur Siedepunktsdifferenz die Bedingung (26 a) erfüllt.

Zusammenfassung.

Die Siedepunktsdifferenz ΔT von Substanzen, welche einander physikalisch und chemisch ähnlich sind, wird darauf zurückgeführt, dass gewisse für die *van der Waal'sche* Anziehung der Molekeln wichtige Kenngrössen wie Molekelradien, Polarisierbarkeiten, Dipolmomente usw. für solche Substanzen *nahezu*, aber nicht ganz dieselben Werte besitzen. Die Unterschiede werden durch für die Unterschiede in den einzelnen Kenngrössen charakteristische *Differenzparameter* festgehalten.

Es zeigt sich, dass die Siedepunktsdifferenz, sowie auch die Differenz der Verdampfungswärmen solcher Substanzen eine *lineare Funktion der Differenzparameter* ist.

Im Unterschied hierzu ist der *Energiebedarf* Q^* bei der Vermischung von einem halben Mol der ersten mit einem halben Mol der zweiten flüssigen Komponenten stets positiv. Er ist eine Summe reiner Quadrate der Differenzparameter mit lauter positiven Zahlenkoeffizienten.

Es *kann* und *muss* daher vorkommen, dass sich die Beiträge der verschiedenen Differenzparameter zur Siedepunktsdifferenz ΔT ganz oder fast ganz zu Null kompensieren, während beim Energiebedarf Q^* eine analoge Kompensation ausgeschlossen ist.

Sind ΔT_m der grösste oder einer der grössten von einem einzelnen Differenzparameter beigesteuerten Beiträge zur Siedepunktsdifferenz, T die absolute Siedetemperatur und Λ die molekulare Verdampfungswärme, so ist in roher Näherung $4 Q^* = \Lambda(\Delta T_m/T)^2$. Azeotropismus tritt auf, wenn die resultierende Siedepunktsdifferenz ΔT klein gegenüber ΔT_m ist, genauer, wenn ΔT kleiner ist als $(\Delta T_m)^2/T$.

Auf Grund dieser Kriterien und durch Abschätzung von ΔT_m -Werten wird gezeigt, dass bei Gemischen „gewöhnlicher“ chemisch und physikalisch ähnlicher Substanzen Azeotropismus in der Regel auftreten muss, sobald sich die Siedetemperaturen der Komponenten um einige Grade oder weniger voneinander unterscheiden.

Bei *isotopen Verbindungen* zeigt die entsprechende Abschätzung, dass ein Azeotropismus nur dann erwartet werden kann, wenn die Siedepunktsdifferenz ΔT einige Hundertstel Grade oder weniger beträgt, nicht aber dann, wenn sie, wie z. B. bei $H_2O - D_2O$, Werte von $1-2^\circ$ annimmt.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

251. Über Muscarin.

8. Mitteilung¹⁾.

Herstellung von racemischem Allomuscarin

von H. Corrodi, E. Hardegger und F. Kögl.

(14. X. 57.)

Vor kurzem berichteten wir in einer vorläufigen Mitteilung²⁾ über die Herstellung von 2-Methyl-5-carboxy-tetrahydro-furanon-(3) und dessen Umwandlung auf verschiedenen Wegen in Gemische von Muscarin und diastereomeren Verbindungen. Wie wir heute wissen, enthielten diese Gemische, je nach dem Lauf der Synthese, nur wenig oder gar kein Muscarin. Es gelang dann, die Reaktionswege und -bedingungen so zu modifizieren, dass zunächst die einzelnen Diastereomeren und später auch das Muscarin in reiner Form erhalten wurden.

¹⁾ 7. Mitt., Helv. **40**, 2383 (1957).

²⁾ H. Corrodi, E. Hardegger, F. Kögl & P. Zeller, *Experientia* **13**, 138 (1957); auszugsweise vorgetragen an den „Svenska Kemistsamfundets kemistdagar i organisk kemi“, in Uppsala, 12. bis 14. Juni 1957; vgl. *Svensk Kem. Tidskr.* **69**, 400 (1957).