

164. Über die Auswahl von Bezugszuständen bei der Berechnung von Standardaffinitäten für Verteilungsgleichgewichte¹⁾

von B. Milićević

(24. IV. 63)

1. *Einleitung.* Bei der thermodynamischen Formulierung des verallgemeinerten NERNST'schen Verteilungsgesetzes kann man auf Schwierigkeiten stossen, wenn aus dem Verteilungskoeffizient Schlüsse über die Standardaffinität gezogen werden sollen. Dabei hängt von der Auswahl des Bezugszustandes nicht nur der Zahlenwert der Standardaffinität ab, sondern es stellt sich auch die Frage der richtigen Interpretation des gewonnenen Wertes. Im folgenden soll deswegen, angeregt durch eine Notiz von MCGREGOR²⁾, dieses Thema eingehender besprochen werden. Der Vollständigkeit wegen werden einleitend auch kurz die sonst recht gut bekannten Mischungsgesetze überblickt, und zwar in einem vom üblichen etwas abweichenden Formalismus, welcher jedoch für den gegebenen Zweck als besonders geeignet erscheint.

2. *Bezugs- und «Standard»-Zustände für eine binäre flüssige Mischung.* Für beide Komponenten einer binären flüssigen Mischung soll bei gegebener konstanter Temperatur und Druck eine Grösse λ definiert werden, welche als Funktion des entsprechenden Molenbruches x bzw. $(1 - x)$ ausgedrückt werden kann.

Diese Grösse λ , üblicherweise als *absolute Aktivität* bezeichnet, kann durch

$$\lambda = \exp(\mu/R T) \quad (1)$$

mit dem chemischen Potential μ in Zusammenhang gebracht werden^{4) 5)}, wenn T die absolute Temperatur und R die Gaskonstante bedeuten. Der Vorteil in der Benützung von absoluten Aktivitäten anstelle von Fugazitäten oder chemischen Potentialen liegt vor allem darin, dass keine besonderen Bedingungen bezüglich des Dampfdruckes der einzelnen Mischungskomponenten gestellt werden müssen und die geometrische Darstellung der Mischungsgesetze in einer einfachen Form gegeben werden kann.

¹⁾ Eine Bemerkung aus der Notiz von MCGREGOR²⁾, bezüglich des unter dem Titel «Thermodynamik der Färbvorgänge. I. Absorptionsmodelle»³⁾ angedeuteten Problems der Auswahl von theoretischen Modellen für die Sorption von Nichtelektrolyten an hydrophoben Substraten, wird hier in einem verallgemeinerten Sinne diskutiert. – *Anmerkung der Redaktion:* Die Diskussion über diesen Gegenstand ist hiermit in Helv. geschlossen.

²⁾ R. MCGREGOR, Helv. 46, 1463 (1963).

³⁾ B. MILIĆEVIĆ & F. KERN, Helv. 44, 2049 (1961).

⁴⁾ R. FOWLER & E. A. GUGGENHEIM, Statistical Thermodynamics, Univ. Press, Cambridge 1949.

⁵⁾ Für die folgenden Betrachtungen sind die vektoriellen Eigenschaften von μ ohne Bedeutung, so dass μ als ein Skalar gehandhabt werden kann.

Als einfachster Fall ist eine *perfekte*⁶⁾ Mischung zu betrachten, d. h. eine Mischung, bei welcher für alle x das *RAOULT'sche Gesetz*:

$$\lambda = \lambda^0 \cdot x \quad (2)$$

gültig ist (Fig. 1). Das λ^0 gibt dabei den *Standardwert* von λ an und kann aus (2) für $x = 1$ gewonnen werden, d. h. für die reine Substanz gilt

$$\lambda = \lambda^0. \quad (3)$$

Wenn dieser Zustand als *Bezugszustand* für λ gewählt wird, ist es leicht ersichtlich, dass für den diskutierten Fall der Bezugszustand identisch mit dem sog. «*Standardzustand*»⁷⁾ ist, wobei allerdings auch die Frage zur Diskussion gestellt werden kann, ob der Begriff des Standardzustandes nicht überflüssig ist und anstatt seiner nur der Standardwert von λ zu gebrauchen wäre.

Wenn die betrachtete Mischungskomponente der Bedingung (2) nicht genügt, spricht man von einer *nicht idealen* Mischung und es kann

$$\lambda = \lambda^0 \cdot x \cdot \phi(x) \quad (4)$$

geschrieben werden, wobei mit $\phi = \phi(x)$ der sog. *HILDEBRAND'sche Aktivitätskoeffizient*⁸⁾ bezeichnet ist. Es muss noch zusätzlich bemerkt werden, dass der Quotient

$$a = \frac{\lambda}{\lambda^0} = x \cdot \phi(x) \quad (5)$$

und nur dieser Quotient von GUGGENHEIM⁹⁾ nach einer Definition von LEWIS¹⁰⁾ als *relative Aktivität* bezeichnet wird. Da viele andere Autoren denselben Namen für irgendein Produkt aus einem Konzentrationsmass und einem beliebig definierten Aktivitätskoeffizienten benutzen, ist bei der Verwendung des Begriffes der relativen Aktivität auf diese Umstände streng zu achten.

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass für $\phi = \phi(x)$ zwei Grenzwerte angenommen werden können:

$$\lim_{x \rightarrow 1} \phi(x) = 1 \quad (6)$$

und

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{d\lambda}{dx} = \lambda^0 \cdot h = \lambda^{\infty} \quad (7)$$

unter der Voraussetzung, dass der Grenzwert

$$\lim_{x \rightarrow 0} \phi(x) = h \quad (8)$$

existiert¹¹⁾.

6) Der Ausdruck «perfekt» soll hier vom Ausdruck «ideal» unterschieden werden, und zwar in dem Sinne, dass mit «ideal» allgemein jede Mischung bezeichnet wird, bei welcher im bestimmten Konzentrationsgebiet eine lineare Abhängigkeit zwischen λ und x besteht.

7) Vgl. z. B. G. KORTÜM, Einführung in die chemische Thermodynamik, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1960.

8) J. H. HILDEBRAND & R. L. SCOTT, The Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold Publ. Corp., New York 1950.

9) E. A. GUGGENHEIM, Thermodynamics, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1959.

10) G. N. LEWIS & M. RANDALL, Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1923.

11) Für den Existenzbeweis vgl. J. G. KIRKWOOD & I. OPPENHEIM, Chemical Thermodynamics, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1961.

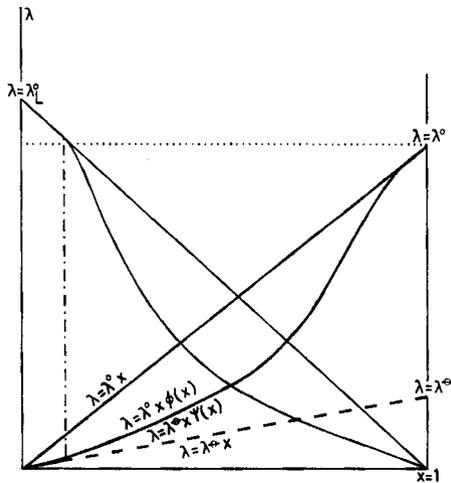


Fig. 1. Absolute Aktivität als Funktion des Molenbruches für eine binäre flüssige Mischung

Mischungen, in welchen die betrachtete Komponente dem sog. HENRY'schen Gesetz (Tangente der Kurve $\lambda = \lambda(x)$ im Punkt $x = 0$)

$$\lambda = \lambda^{\infty} \cdot x \quad (9)$$

gehörchen, werden entsprechend dem Erwähnten *ideal verdünnte Lösungen* genannt.

Es ist auch üblich, das λ^{∞} als einen neuen Standardwert für λ zu nehmen. Der in diesem Fall angewendete Bezugszustand ist die *unendlich verdünnte* Mischung bzw. *Lösung* ($x \rightarrow 0$), und er ist jetzt verschieden von dem neuen (hypothetischen) Standardzustand ($x = 1$).

Ausgehend vom neuen Standardwert λ^{∞} ist es immer möglich,

$$\lambda = \lambda^{\infty} \cdot x \cdot \psi(x) \quad (10)$$

zu setzen, wobei jetzt $\psi = \psi(x)$ den sog. LEWIS'schen Aktivitätskoeffizienten¹⁰⁾ angibt.

Die Grenzwerte von $\psi = \psi(x)$ sind:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \psi(x) = 1 \quad (11)$$

und

$$\lim_{x \rightarrow 1} \psi(x) = 1/h. \quad (12)$$

Aus (4) und (10) unter Berücksichtigung von (7) folgt nun unmittelbar¹²⁾

$$\phi(x) = h \cdot \psi(x). \quad (13)$$

Wenn (9) für die *gelöste Substanz* in einem Konzentrationsgebiet gültig ist, so muss im selben Konzentrationsgebiet für das *Lösungsmittel* «L» das RAOULT'sche Gesetz:

$$\lambda_L = \lambda_L^0 (1 - x) \quad (14)$$

¹²⁾ I. PRIGOGINE & R. DEFAY, Chemical Thermodynamics, engl. Übersetzung von D. H. EVERETT, Longmans Green & Co., London 1954.

gelten, wie das aus der GIBBS-DUHEM-Gleichung:

$$(1 - x) d \ln \lambda_L + x d \ln \lambda = 0 \tag{15}$$

folgt.

3. *Lösung einer festen (nicht dissoziierten) Substanz.* Es soll der Fall betrachtet werden, wenn die *reine* feste Substanz mit ihrer gesättigten Lösung im Gleichgewicht steht. Dabei muss

$$\lambda = \lambda_f = \lambda^0 \tag{16}$$

gelten, wenn mit *f* die feste Substanz bezeichnet ist.

Aus Fig. 2 ist nun zu entnehmen, dass für den Fall von Lösungen von festen Substanzen drei Standardwerte für λ definiert werden können: Neben den zwei, welche schon beschrieben wurden, auch der, welcher als Bezugszustand die *gesättigte Lösung* hat. Zu diesem Zweck kann anstatt der perfekten Lösung als Ausgangspunkt eine *ideale Lösung*, d. h.

$$\lambda = \frac{\lambda^0}{l} \cdot x = \lambda^\bullet \cdot x \tag{17}$$

gewählt werden, wobei mit *l* die Löslichkeit der Substanz in Molenbrüchen angegeben ist. Dieselbe Beziehung wurde von MAUSER & KORTÜM¹³⁾ als erste Näherung für nicht-ideale Lösungen vorgeschlagen. Ein Unterschied besteht nur insofern, dass hier die gesättigte Lösung als neuer Bezugszustand eingeführt wird.

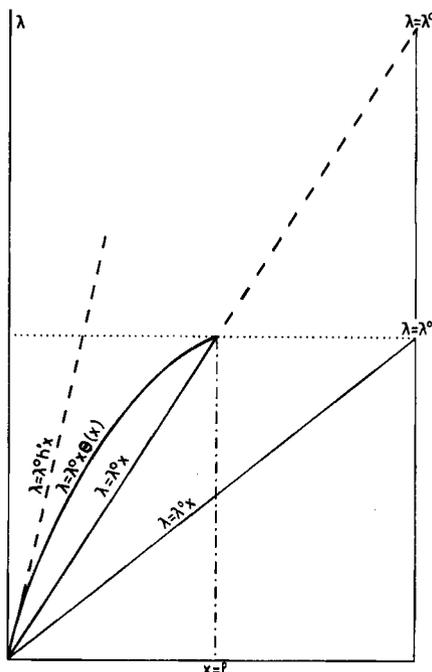


Fig. 2. Absolute Aktivität als Funktion des Molenbruches für die gelöste Substanz (mit einer begrenzten Löslichkeit)

¹³⁾ J. H. MAUSER & G. KORTÜM, Z. Naturforsch. 10a, 42 (1955).

Analog den Beziehungen (4) und (9) kann jetzt für nicht ideale Lösungen

$$\lambda = \lambda^\bullet \cdot x \cdot \theta(x) \quad (18)$$

bzw. für ideal verdünnte Lösungen

$$\lambda = \lambda^\bullet \cdot h \cdot l \cdot x = \lambda^\bullet \cdot h' \cdot x \quad (19)$$

geschrieben werden.

Für den neuen Aktivitätskoeffizienten folgt aus (18) und (4) bzw. (9):

$$\theta(x) = l \cdot \phi(x) \quad (20)$$

oder:

$$\theta(x) = h' \cdot \psi(x). \quad (21)$$

4. Die Standardaffinität für die Verteilung einer festen Substanz zwischen zwei untereinander nicht mischbaren Lösungsmitteln. Im Sinne der von DEDONDER gegebenen Definition für die Affinität¹⁰⁾ ist die Standardaffinität, für die Verteilung einer Substanz zwischen zwei untereinander nicht mischbaren Flüssigkeiten, proportional dem Logarithmus des Quotienten der Standardwerte der absoluten Aktivitäten der Substanz in beiden Lösungsmitteln (ϕ und σ). Wie nun aus dem Folgenden zu sehen ist, hängt der Zahlenwert der Standardaffinität vom gewählten Bezugs- bzw. Standard-Zustand ab, und es stellt sich die Frage des Wahlentscheidendes zwischen den drei beschriebenen Bezugszuständen.

Wenn als Bezugszustand die reine Substanz genommen wird, folgt

$$\exp\left(\frac{A^0}{RT}\right) = \frac{\lambda^{\phi\sigma}}{\lambda^{\phi}} - 1 \quad (22)$$

bzw.

$$A^0 = 0. \quad (23)$$

Mit anderen Worten ist in diesem Fall, unabhängig von der Substanz und den Lösungsmitteln, die Standardaffinität stets gleich Null. Der Begriff der Standardaffinität als Mass für die Affinität der Verteilung verliert hiermit seinen Sinn, und man kann nur noch von Verteilungskoeffizienten sprechen, welche mit

$$\frac{x^\phi}{x^h} = \frac{\phi(x^\sigma)}{\phi(x^h)}, \quad \frac{x^\phi}{x^h} = \frac{h^\sigma}{h^h}, \quad \text{oder} \quad \frac{x^\phi}{x^\sigma} = 1 \quad (24)$$

gegeben sind, abhängig davon, ob es sich um nicht-ideale, ideal verdünnte oder perfekte Lösungen handelt.

Wenn aber die anderen zwei Bezugszustände gewählt werden, erhält man entweder

$$\exp\left(\frac{A^h}{RT}\right) = \frac{h^\sigma}{h^h} = \frac{x^\phi \cdot \psi(x^h)}{x^\sigma \cdot \psi(x^\sigma)} \quad (25)$$

oder

$$\exp\left(\frac{A^\bullet}{RT}\right) = \frac{l^\phi}{l^\sigma} = \frac{x^\phi \cdot \theta(x^h)}{x^\sigma \cdot \theta(x^\sigma)}, \quad (26)$$

also die Standardaffinität im ersten Fall als Funktion der Konstanten h^σ/h^h und im zweiten Fall als Funktion der Löslichkeiten.

Für welche von den beiden zahlenmässig verschiedenen Standardaffinitäten man sich entschliessen will, ist natürlich eine Sache der Konvention. Unserer Ansicht nach hat A^\bullet gegenüber A^\ominus zwei wesentliche Vorteile:

a) Für die Bestimmung von l^ϕ/l^σ sind im Grunde genommen nur zwei Messungen notwendig. Für die Bestimmung h^σ/h^ϕ benötigt man jedoch eine ganze Anzahl von Messungen, um imstande zu sein, die Tangente an die Verteilungsisotherme ziehen zu können.

b) Die Bestimmung von h^σ/h^ϕ erfordert meistens Messungen in dem experimentell schwer zugänglichen Gebiet der kleinen Konzentrationen.

Es ist noch zu bemerken, dass im Gebiet von ideal verdünnten Lösungen, gemäss (26) und (19)

$$\frac{x^\phi}{x^\sigma} = \frac{h'^\sigma}{h'^\phi} \exp\left(\frac{A^\bullet}{RT}\right) \quad (27)$$

gilt und dass dabei natürlich nur aus dem Verteilungskoeffizienten die Standardaffinität nicht berechnet werden kann¹⁴⁾.

5. *Berechnung der Standardaffinität aus in Molalitäten gegebenen experimentellen Daten.* Bei der experimentellen Ermittlung von *Verteilungsisothermen* werden gewöhnlich die Konzentrationen in Molaritäten bzw. Molalitäten ausgedrückt. Wenn jetzt der diskutierte thermodynamische Formalismus auf diese Daten angewendet werden soll, müssen gewisse besondere Eigenschaften der Transformationsformel (28) beachtet werden.

Die Umformung von Molalitäten in Molenbrüche ist bekanntlich durch

$$x = \frac{m \cdot M_L}{1 + m \cdot M_L} \quad (28)$$

gegeben, wobei M_L das Molgewicht des Lösungsmittels in kg/Mol und m die Molalität der gelösten Substanz in Mol/kg bedeuten.

Am Beispiel einer linearen Verteilungsisotherme:

$$m^\phi = K \cdot m^\sigma, \quad (29)$$

wo K den experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten angibt, soll nun die Transformation (28) näher untersucht werden.

Für den Fall, dass in den beiden Lösungsmitteln

$$m \cdot M_L \ll 1 \quad (30)$$

gilt, kann anstatt (28) die Näherungsformel

$$x \approx m \cdot M_L \quad (31)$$

benützt werden. Die Verteilungsisotherme in Molenbrüchen ist demnach mit

$$x^\phi = \frac{M_L^\phi}{M_L^\sigma} K \cdot x^\sigma \quad (32)$$

gegeben, und sie ist ebenfalls linear. Die Verteilung kann also als eine *ideale NERNST'sche Verteilung* gedeutet werden. Ferner besteht zwischen den beiden Werten der

¹⁴⁾ In unserem, schon erwähnten Artikel³⁾ ist dieselbe Gleichung zitiert worden (24), jedoch ohne explizite Angabe des verwendeten Bezugszustandes.

Standardaffinitäten die Beziehung

$$A^\bullet = A_m^\bullet + RT \ln \frac{M_L^\phi}{M_L^\sigma}, \quad (33)$$

wenn mit A_m^\bullet die Standardaffinität, bezogen auf Molalitäten, bezeichnet ist.

Abgesehen von verschiedenen Zahlenwerten des Verteilungskoeffizienten und der Standardaffinität liegt der Unterschied zwischen den beiden Maßsystemen auch darin, dass die Molgewichte der Lösungsmittel im System mit Molenbrüchen berücksichtigt, im System mit Molalitäten dagegen nicht berücksichtigt sind. Das hat zur Folge, dass die Werte der Standardaffinität für verschiedene Substanzen im System mit Molalitäten nur dann sinnvoll verglichen werden können, wenn es sich um dasselbe Lösungsmittel-Paar handelt. Im System mit Molenbrüchen können jedoch, ohne Rücksicht auf das Lösungsmittel-Molgewicht, alle Werte der Standardaffinität zur weiteren theoretischen Interpretation gebraucht werden.

Wenn die Bedingung (30) nicht erfüllt ist und die Formel (28) benützt werden muss, besteht auch die Gefahr einer Fehlschlussfolgerung. Betrachten wir wieder als Beispiel die lineare Verteilungsisotherme (29), wobei jetzt für ein Lösungsmittel σ weiterhin (31) gelten soll, jedoch für das andere Lösungsmittel ϕ die Formel (28)

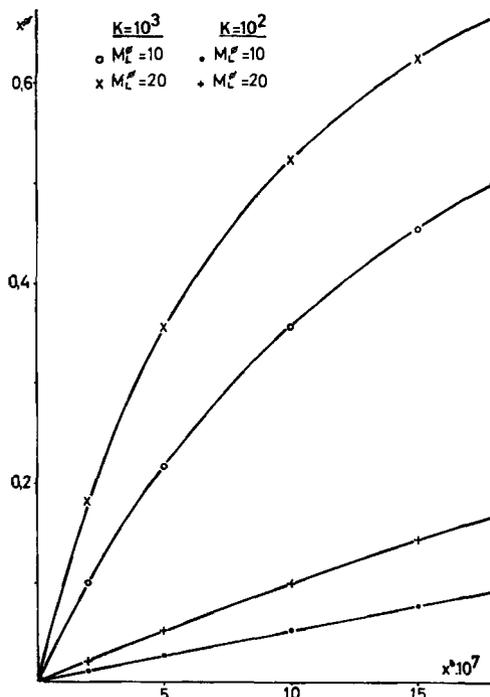


Fig. 3. Verteilungsisothermen im System mit Molenbrüchen

(für Molgewichte $M_L^\phi = 10$ und $M_L^\phi = 20$ in kg/Mol),

gewonnen aus zwei linearen Verteilungsisothermen im System mit Molalitäten

(Verteilungskoeffizienten $K = 10^3$ und $K = 10^2$; Löslichkeit $(m^\sigma)_{\max} = 10^{-4}$ Mol/kg, was bei einer Substanz mit Molgewicht von 0,3 der Konzentration von 3,3 mg/kg entspricht).

anzuwenden ist. Als Resultat der Transformation von Molalitäten in Molenbrüche folgt

$$\frac{x^\phi}{1-x^\phi} = K \cdot \frac{M_L^\phi}{M_L^\sigma} \cdot x^\sigma, \quad (34)$$

also eine Verteilungsisotherme, die nicht mehr linear ist (vgl. Fig. 3). Es kann demnach im System mit Molenbrüchen auch nicht weiter von einer idealen NERNST'schen Verteilung die Rede sein.

Schliesslich soll zur Anwendung der besprochenen Verteilungsgesetze auf die Theorie der Färbegleichgewichte, wo in gewissen Fällen gerade mit Verteilungsisothermen vom Typ (34) zu rechnen ist, noch folgendes bemerkt werden. Bis jetzt wurde auf den wahren Sinn von M_L^ϕ in bezug auf ein textiles Substrat kaum geachtet. Es ist aber sehr ungewiss, was für ein Wert dem Molgewicht des Substrates zugeschrieben werden soll, um das Substrat anhand eines Flüssigkeitsmodelles behandeln zu können. Es drängt sich daher auf, $\alpha \cdot M_L^\phi$ zu setzen, wobei M_L^ϕ eines der mittleren Molgewichte des makromolekularen Substrates (bestimmt in Lösungen dieser Makromolekeln) und α sehr wahrscheinlich eine für jedes System (Substrat und Färbebad) charakteristische Konstante ist. Demnach kann, ohne Ermittlung des Wertes von α , auch nicht ein sicherer Wert für die Standardaffinität im System mit Molenbrüchen gegeben werden, d. h. die Standardaffinitäten für verschiedene Farbstoffe können nur an ein und demselben System Färbebad-Substrat sinnvoll verglichen werden.

SUMMARY

The laws of mixtures are given in terms of absolute activities. The saturated solution as a new reference state is discussed and the usefulness of this concept for the definition of the standard affinity of partition equilibria is pointed out. The difficulties arising in the application of a partition equilibrium between two immiscible solvents as a model for dyeing equilibria are discussed.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel
Zentrale für Applikationstechnik

165. In 1- und in 2-Stellung dialkylaminoalkylierte Benztriazole

von I. Molnar

Herrn Prof. Dr. THEODOR WAGNER-JAUREGG zum 60. Geburtstag gewidmet

(24. IV. 63)

Bis vor kurzem waren von Benztriazolen mit basischer Seitenkette nur das 1-Dimethylaminoäthyl-benztriazol¹⁾ und das 2-Dimethylaminoäthyl-4, 5, 6, 7-tetrachlor-benztriazol²⁾ bekannt. Im Rahmen einer arzneimittelchemischen Studie beschäftigen wir uns mit weiteren, an einem der N-Atome basisch substituierten Benztriazolen. Ein Jahr nach unseren eigenen Untersuchungen³⁾ erschien eine Arbeit

¹⁾ J. B. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 71, 2036 (1949).

²⁾ R. H. WILEY & K. H. HUSSING, J. Amer. chem. Soc. 79, 4395 (1957).

³⁾ Schweiz. Patentanmeldung 5233/61 d. SIEGFRIED AG vom 4. 5. 1961; Erfinder: I. MOLNAR, TH. WAGNER-JAUREGG & O. BÜCH.