

# Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

## XI. Die Theorie Dolezaleks

Von

G. Weißenberger und F. Schuster

(Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. April 1925)

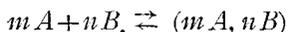
Der erste Versuch, aus der Partialdampfdruckkurve der Komponenten eines binären Gemisches auf die chemische Konstitution solcher Gemische zu schließen und insbesondere daraus den Molbruch einer gebildeten Verbindung zu bestimmen, rührt von Dolezalek her.<sup>1</sup> Dolezalek ist bei seinen Betrachtungen von der einfachen Annahme ausgegangen, daß der Partialdampfdruck jeder Komponente proportional ihrem wahren Molbruch sei.

Diese Annahme besagt, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten das Raoult van'tHoff'sche Gesetz über das gesamte Konzentrationsgebiet gilt. Aus den negativen Abweichungen rechnet nun Dolezalek die Menge der gebildeten Verbindung.

Gegen die Theorie Dolezaleks hat sich besonders van Laar gewendet, und zwar vornehmlich aus thermodynamischen Gründen, während die Chemiker im Allgemeinen für seine Anschauungen eingetreten sind. Das Bestechende an Dolezaleks Theorie ist, daß sie an den von ihm gerechneten Beispielen zu Ergebnissen führt, die sich mit den chemischen Anschauungen recht gut in Einklang bringen lassen. Allerdings ist auch bei den klassischen Fällen keine vollständige Übereinstimmung zu beobachten.

Die Systeme, welche Dolezalek seinen Rechnungen zugrundegelegt hat, waren äquimolekular, d. h., die gebildete Molekülverbindung besteht aus je einem Molekül der beiden Komponenten. Unsere Untersuchungen<sup>2</sup> haben nun zu einer großen Zahl von Molekülverbindungen geführt, deren Zusammensetzung nicht mehr äquimolekular ist und der Gedanke lag nahe, die Dolezalek'schen Anschauungen auch an diesen Systemen zu prüfen. Dabei zeigte sich jedoch, daß die Theorie mit den Ergebnissen der Messung nicht im Einklang steht.

Nehmen wir allgemein die Bildung einer Verbindung in einem binären Flüssigkeitsgemisch nach folgendem Schema an:



und betrachten wir 1 Mol dieses Gemisches, das aus  $(1-x)$  Molen  $A$  und  $x$  Molen  $B$  bestehe, so sind, vorausgesetzt, daß sich  $y$  Mole der Verbindung  $(mA, nB)$  bilden, die Mengen der einzelnen Anteile:

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 727 (1908); 71, 194 (1910).

<sup>2</sup> Sitzungsber. d. Wiener Akad. [2], 133, 187, 281, 425, 437, 440 (1924).

|                           |               |
|---------------------------|---------------|
| Freies $A$ .....          | (1-x-my) Mole |
| » $B$ .....               | (x-ny) »      |
| Verbindung .....          | y »           |
| Gesamtzahl der Mole ..... | 1-y (m+n-1)   |

Nach Dolezalek wäre nun:

$$p_A = P_A \frac{1-x-my}{1-y(m+n-1)}, \quad (1a)$$

beziehungsweise

$$p_B = P_B \frac{x-ny}{1-y(m+n-1)}. \quad (1b)$$

Bei normalem Verhalten normaler Komponenten würde die Raoult van't Hoff'sche Formel gelten:

$$p_A = P_A (1-x)$$

$$p_B = P_B x.$$

Diese Bezugskurven, welche zur Erkennung der negativen Abweichungen dienen und die Dampfdruckkurven nach (1a) und (1b) schneiden sich. Den Schnittpunkt für den Stoff  $A$  erhält man aus

$$(1-x) = \frac{1-x-my}{1-y(m+n-1)}$$

zu

$$(1-x)_A = \frac{m}{m+n-1}. \quad (2a)$$

Ähnlich gilt für den Stoff  $B$

$$x_B = \frac{n}{m+n-1}. \quad (2b)$$

Dolezalek hat nun solche Fälle untersucht, in denen  $m$  und  $n$  beide gleich 1 waren. In diesen Fällen liegen aber, wie man sich aus (2a) und (2b) leicht überzeugt, die Schnittpunkte am Ende der einen, beziehungsweise am Anfang der anderen Dampfdruckkurve, dort, wo nur mehr die reinen Stoffe  $A$  und  $B$  vorhanden sind. In solchen Fällen sind daher die Dampfdruckkurven nach Dolezalek in ihrer ganzen Ausdehnung negativ. Wenn aber  $m$  oder  $n$  von 1 verschieden sind, fallen die Schnittpunkte zwischen die Endpunkte der hypothetischen Kurve hinein, d. h., gegenüber der Dampfdrucklinie, die sich nach Raoult van't Hoff errechnet, müßten die Dampfdruckkurven der binären Systeme, in denen sich Molekülverbindungen von nicht äquimolekularer Zusammensetzung bilden, negativ-positiv liegen. Der Dampfdruck  $p_A$  ist z. B. negativ, wenn

$$(1-x) > \frac{1-x-my}{1-y(m+n-1)}.$$

Löst man diese Ungleichung nach  $(1-x)$  auf, so erhält man:

$$(1-x)_A < \frac{m}{m+n-1} \quad (3a)$$

Analog für  $B$ :

$$x_B < \frac{n}{m+n-1} \quad (3b)$$

Umgekehrt ist  $p_A$  positiv für  $(1-x)_A > \frac{m}{m+n-1}$  und  $p_B$  positiv für  $x_B > \frac{n}{m+n-1}$ . Man kann nun leicht eine Tabelle folgender Form zusammenstellen.

| $m_A$ | $n_B$ | $(1-x)_A$ | $x_B$ | Verlauf der Dampfdruckkurven                    |
|-------|-------|-----------|-------|---|
| 1     | 1     | 1         | 1     | $A$ und $B$ durchwegs negativ (Fall Dolezaleks) |
| 1     | 2     | 0·5       | 1     | $A$ negativ-positiv, $B$ negativ                |
| 2     | 1     | 1         | 0·5   | $A$ negativ, $B$ negativ-positiv                |
| 1     | 3     | 0·33      | 1     | $A$ negativ-positiv, $B$ negativ                |
| 3     | 1     | 1         | 0·33  | $A$ negativ, $B$ negativ-positiv                |
|       |       |           |       | u. s. w.  |

Wir haben nun in allen Fällen, in denen wir Molekülverbindungen von nicht äquimolekularer Zusammensetzung nachweisen konnten, stets rein negative Kurven erhalten, für welche die Dolezalek'schen Gleichungen nicht zutreffen. Wir müssen daher schließen, daß die Annahme Dolezaleks nicht zu Recht besteht und daß bis heute noch kein Weg gegeben ist, aus dem Verlauf der Dampfdruckkurve die Menge der gebildeten Molekülverbindung zu rechnen.