

# Mischungswärmen und Verbindungsbildung in binären flüssigen Systemen

## I. Einstufen-Gleichgewichtsmodelle

F. BECKER, H. D. PFLUG und M. KIEFER

Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1805—1815 [1968]; eingegangen am 27. Juli 1968)

The relationship between heats of mixing and chemical interactions has been investigated and is now discussed for three liquid binary systems, i. e. diethyl ether-chloroform, nitromethane-sulfuric acid, and isopropanol-isopropylamine. On the basis of a suitable equilibrium model, involving the formation of only one species of intermolecular compounds, equations  $H^M = f(N_A^0)$  ( $H^M$  = heat of mixing,  $N_A^0$  = mole fraction of component A) are derived. The equations are convenient for representing the experimental data of symmetrical mixing curves, and they also allow us to calculate the thermodynamic quantities of the pertaining equilibrium reactions. Plotting  $H^M$  versus  $N_A^0 (1 - N_A^0) / (-H^M)$  should give a straight line over the whole concentration range, thus warranting a reliable criterion for the applicability of the equilibrium model. The heats of mixing were measured at 25° and 20°, respectively, using a new type of continuous dilution calorimeter, which supplied a sufficient number of accurate experimental data.

In der vorliegenden Arbeit sollen die bereits von verschiedenen Autoren vorgenommenen Versuche, den Verlauf der integralen Mischungswärmen eines binären flüssigen Systems als Folge einer Verbindungsbildung zwischen den Komponenten zu interpretieren, erneut aufgegriffen werden. Grundgedanke ist dabei, die beobachteten Abweichungen von der Idealität auf eine Veränderung der Molzahlen der Ausgangsprodukte infolge einer Verbindungsbildung zurückzuführen, während im übrigen für alle in der Mischung vorhandenen Molekülarten ideales Verhalten angenommen wird. Es ist klar, daß sich ein solches Modell vorzugsweise für Systeme mit ausgeprägten und spezifischen Wechselwirkungen zwischen beiden Komponenten eignet, während Systeme mit schwachen, unspezifischen Wechselwirkungen hierfür nicht in Frage kommen. Wenn der bisherigen Anwendung solcher Gleichgewichtsmodelle trotzdem der Anschein einer gewissen Willkür anhaftet, so liegt dies an dem Fehlen von Kriterien, die eine Prüfung erlauben, ob die Meßwerte einem bestimmten Gleichgewichtsmodell gehorchen oder nicht. Aus diesem Grunde werden in der vorliegenden Arbeit Auswertemethoden entwickelt, die den vollständigen Verlauf der Funktion  $H^M = f(N_A^0)$  ( $H^M$  = integrale Mischungswärme in kcal/mol Mischung;  $N_A^0$  = ana-

lytischer Molenbruch der Komponente A) ausnützen, so daß man prüfen kann, ob und in welchem Konzentrationsbereich das betreffende System mit dem gewählten Gleichgewichtsmodell im Einklang steht. Hierfür sind genaue und möglichst zahlreiche Meßwerte der integralen Mischungswärmen, auch bei extremen Mischungsverhältnissen, erforderlich. Literaturangaben, die sich auf wenige Meßpunkte in der Nähe des Extremwertes der Funktion  $H^M = f(N_A^0)$  beschränken, reichen deshalb für die erforderliche Prüfung nicht aus, und wir bedienen uns bei den behandelten Versuchsbeispielen vorzugsweise der durch kontinuierliche Meßverfahren<sup>1, 2</sup> gewonnenen Resultate.

### 1. Frühere Interpretationsversuche

Als Erster hat DOLEZALEK<sup>3-5</sup> eine „Theorie der binären Gemische“ aufgestellt, in der Abweichungen vom Raoultischen Gesetz auf Veränderungen der Molzahlen der Ausgangsprodukte infolge einer Verbindungsbildung oder der Aufspaltung eines Assoziats zurückgeführt werden. Trotz brauchbarer Ansätze ist Dolezaleks Theorie heftig kritisiert worden<sup>6-8</sup>, hauptsächlich wegen der Behauptung, daß die thermodynamischen Exzeßgrößen einer Mischung

<sup>1</sup> F. BECKER, N. G. SCHMAHL u. H. D. PFLUG, Z. Phys. Chem. Frankfurt **39**, 306 [1963].

<sup>2</sup> F. BECKER u. M. KIEFER, Z. Naturforsch. **24 a** [1969] (im Druck); vgl. auch M. KIEFER, Dissertation, Saarbrücken 1968.

<sup>3</sup> F. DOLEZALEK, Z. Phys. Chem. **64**, 727 [1908].

<sup>4</sup> F. DOLEZALEK, Z. Phys. Chem. **71**, 191 [1910].

<sup>5</sup> F. DOLEZALEK u. A. SCHULZE, Z. Phys. Chem. **83**, 40, 45 [1913].

<sup>6</sup> T. S. PATTERSON, Z. Phys. Chem. **72**, 572 [1910].

<sup>7</sup> J. J. VAN LAAR, Z. Phys. Chem. **72**, 723 [1910]; **83**, 599 [1913].

<sup>8</sup> G. C. SCHMIDT, Z. Phys. Chem. **121**, 221 [1926].



ausschließlich von Assoziationen oder Verbindungsbildungen herrühren sollten, was dazu führte, daß auch völlig ungeeignete Systeme mit Gleichgewichtsmodellen behandelt wurden. Tatsächlich können nämlich, wie umfangreiche Untersuchungen über nicht-ideale Mischungen auf statistisch-thermodynamischer Grundlage gezeigt haben, Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz sowie das Auftreten thermodynamischer Exzeßgrößen durch reine Konfigurationseffekte oder — wie im Grenzfall der streng regulären Mischung — allein durch Kohäsionskräfte, erklärt werden. HAASE<sup>9</sup> hat zudem streng bewiesen, daß sich Entmischungserscheinungen, wenn sich die Mischung im übrigen ideal verhalten soll, grundsätzlich nicht auf Gleichgewichtsprozesse im Sinne Dolezaleks zurückführen lassen.

HIROBE<sup>10</sup> hat sehr sorgfältige Bestimmungen der Mischungswärmen binärer flüssiger Systeme durchgeführt und ebenfalls versucht, den Funktionsverlauf  $H^M = f(N_A^0)$  an Hand von Gleichgewichtsmodellen zu interpretieren. Er hat eine Reihe von Formeln für Assoziations- und Verbindungsgleichgewichte angegeben, die sämtlich den Charakter von Einstufengleichgewichten haben, obwohl dabei auch Verbindungen diskutiert werden, die praktisch nur schrittweise, d. h. über mehrere Gleichgewichtsstufen, gebildet werden. Hirobe hat von den abgeleiteten Formeln nur in zwei einfach gelegenen Fällen Gebrauch gemacht, darunter ist auch das in dieser Arbeit behandelte System Diäthyläther — Chloroform. McLEOD und WILSON<sup>11</sup> haben später die Mischungswärmen dieses Systems erneut, und zwar bei verschiedenen Temperaturen, gemessen und unter der Annahme eines Einstufengleichgewichtes die Bildungskonstante einer Molekülverbindung 1 : 1 berechnet. LACMAN<sup>12</sup> hat für ein System aus beliebig vielen Assoziaten  $A_m$  und  $B_n$  und Solvaten  $A_i B_j$  Gleichgewichtsbeziehungen abgeleitet, denen die Flory-Gleichung für die ideal-athermische Mischung zugrunde liegt. Auf Grund des Charakters der Flory-Gleichung ist hierbei allerdings eine Interpretation von Mischungswärmen nicht möglich. KEHIAIAN und SOSNKOWSKA-KEHIAIAN<sup>13</sup> versuchten, das Verhalten von Anilin-Toluol-Mischungen als mehrstufiges Assoziations-

Gleichgewicht des Anilins zu deuten. Unter mehreren möglichen Modellen wurde dasjenige ausgewählt, das mit den experimentellen Werten der Mischungswärmen, der freien Mischungsenthalpien und der Wärmekapazitäten am besten verträglich ist. Nach den Autoren ist dies das MECKE-KEMPTER-Modell<sup>14</sup>, bei dem eine beliebige Anzahl von Assoziaten  $A_m$  ( $m = 1, 2, 3, \dots$ ) miteinander im Gleichgewicht stehen, jedoch zur Vereinfachung der Rechnung alle individuellen Assoziationskonstanten gleichgesetzt werden. Zweifellos ist es ein brauchbarer Gedanke, zur Ermittlung des günstigsten Modells mehr als nur eine experimentell bestimmte Exzeßgröße der betreffenden Mischung heranzuziehen. Allerdings dürfte das Mecke-Kempter-Modell für eine allgemeine Anwendung zu stark vereinfacht sein, da die individuellen Bindungskonstanten eines Stufengleichgewichtes gewöhnlich stark von der Koordinationszahl abhängen.

SCHMAHL und SIEBEN<sup>15</sup> haben Abweichungen von der Idealität in Aktivitätsdiagrammen binärer Metallegierungen, die auf Grund von Dampfdruckmessungen aufgestellt wurden, als Folge einer Verbindungsbildung diskutiert. Für verschiedene, in einem Schritt entstanden gedachte, Verbindungen  $AB_n$  wurden die Aktivitätsdiagramme für mehrere Werte der Bildungskonstanten berechnet und mit den experimentell gefundenen Kurven verglichen.

In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst nur Einstufen-Gleichgewichtsmodelle diskutiert werden. Dabei werden diejenigen echten und unechten Einstufen-Gleichgewichte betrachtet, die zu symmetrischen Kurven der integralen Mischungswärmen führen. Ferner werden einige Sonderfälle unechter Einstufengleichgewichte behandelt, die als Grenzfälle bei der Interpretation unsymmetrischer Kurven  $H^M = f(N_A^0)$  im Rahmen von Zweistufen-Gleichgewichtsmodellen wichtig sind.

## 2. Theoretische Grundlagen

Da es sich bei den Mischungen um lösungsmittel-freie Systeme handelt, werden die Gleichgewichtskonstanten als Quotienten der wahren Molenbrüche

<sup>9</sup> R. HAASE, Disc. Faraday Soc. **15**, 270 [1953].

<sup>10</sup> H. HIROBE, J. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo, Sect. I, Vol. **1**, 156 [1925–29].

<sup>11</sup> D. B. McLEOD u. F. J. WILSON, Trans. Faraday Soc. **31**, 596 [1935].

<sup>12</sup> R. LACMAN, Z. Phys. Chem. Frankfurt **23**, 313, 324 [1960]; **35**, 86 [1962].

<sup>13</sup> H. KEHIAIAN u. K. SOSNKOWSKA-KEHIAIAN, Trans. Faraday Soc. **62**, 838 [1966].

<sup>14</sup> H. KEMPTER u. R. MECKE, Z. Phys. Chem. **B 46**, 229 [1940].

<sup>15</sup> N. G. SCHMAHL u. P. SIEBEN, The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds; Symposium No. 9, National Physical Laboratory, Teddington 1950, Paper 2 k.

ausgedrückt. Die Aktivitätskoeffizienten aller am Gleichgewicht beteiligten Molekülararten werden gleich Eins gesetzt, d. h. es werden alle Abweichungen von der Idealität als Folge einer Veränderung der Molzahlen der Ausgangskomponenten (= „analytische Molzahlen“, durch den Index „0“ gekennzeichnet) durch Assoziation oder Verbindungsbildung angesehen. Gelingt es nicht, das beobachtete Verhalten eines Mischsystems, in dem mit Verbindungsbildung gerechnet werden kann, im Rahmen eines vorgegebenen Gleichgewichtsmodells zu interpretieren, so besteht die Verfeinerung des Modells konsequenterweise in der Hinzunahme weiterer Gleichgewichtsstufen, während wir auf die Einführung nicht interpretierbarer Aktivitätskoeffizienten verzichten.

a) Einfache Verbindungsbildung AB aus monomeren Komponenten

Für das Einstufengleichgewicht



lautet die dimensionslose und volumenunabhängige Bildungskonstante  $K$  in den wahren Molenbrüchen

$$K = N_{AB}^* / (N_A^* \cdot N_B^*). \quad (2)$$

Erweitert man Gl. (2) mit dem gemeinsamen Nenner der Molenbrüche unter Benützung der stöchiometrischen Beziehungen

$$\begin{aligned} n_A &= n_A^0 - n_{AB}; \quad n_B = n_B^0 - n_{AB}; \\ n_A + n_B + n_{AB} &= n_A^0 + n_B^0 - n_{AB} \end{aligned} \quad (3)$$

zwischen den analytischen Molzahlen  $n_A^0$ ,  $n_B^0$  und den Molzahlen  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_{AB}$  der im Gleichgewicht frei vorhandenen Molekülararten A, B und AB, und dividiert anschließend durch  $(n_A^0 + n_B^0)$ , so erhält man die Bildungskonstante, ausgedrückt durch die analytischen Molenbrüche:

$$K = \frac{N_{AB}(1 - N_{AB})}{(N_A^0 - N_{AB})(1 - N_A^0 - N_{AB})}. \quad (4)$$

Die Unbekannte  $N_{AB}$  wird mit Hilfe der zwischen der integralen Mischungswärme  $H^M$  und der Bildungsenthalpie  $H_{AB}$  der Verbindung AB bestehenden Beziehung

$$H^M = N_{AB} H_{AB} \quad (5)$$

eliminiert. Durch Umformung gelangt man zur Grundgleichung des Einstufengleichgewichtes:

$$(H^M)^2 - H^M H_{AB} + H_{AB}^2 \frac{K}{1+K} N_A^0 (1 - N_A^0) = 0, \quad (6)$$

die eine achsenparallele Hyperbel darstellt. Für den Extremwert der Funktion  $H^M = f(N_A^0)$  errechnet sich:

$$N_{A \max}^0 = \frac{1}{2}; \quad H_{\max}^M = \frac{1}{2} H_{AB} (1 - \sqrt{1/(1+K)}); \quad (7)$$

die Grenzsteigungen bei  $N_A^0 = 0$  und  $N_A^0 = 1$  lauten:

$$\begin{aligned} m_0 &\equiv \left( \frac{dH^M}{dN_A^0} \right)_{N_A^0=0} = \frac{H_{AB} K}{1+K}; \quad m_1 \equiv \left( \frac{dH^M}{dN_A^0} \right)_{N_A^0=1} \\ &= - \frac{H_{AB} K}{1+K}. \end{aligned} \quad (8)$$

Im Grenzfall  $K \rightarrow \infty$  entartet die Hyperbel in zwei Geraden, die sich bei  $H_{\max}^M = \frac{1}{2} H_{AB}$  schneiden; die Grenzsteigungen sind dann  $m_0 = -m_1 = H_{AB}$ . Nach Einsetzen von Gl. (8) in Gl. (6) und Anwendung auf  $H_{\max}^M$  lassen sich die Grenzbedingungen für den Extremwert der Funktion  $H^M = f(N_A^0)$  errechnen; sie lauten

$$|\frac{1}{4} m_0| \leq H_{\max}^M \leq |\frac{1}{2} m_0|, \quad (9)$$

wobei die linke Grenze für den Fall  $K = 0$ , die rechte für den Fall  $K \rightarrow \infty$  gilt. Ferner geht die Grundgleichung (6), wenn man  $H_{AB}$  mittels Gl. (8) durch  $m_0$  ausdrückt, für den Grenzfall  $K \rightarrow 0$  in den Porterschen Ansatz

$$H^M = m_0 N_A^0 (1 - N_A^0) = 4 H_{\max}^M N_A^0 (1 - N_A^0) \quad (10)$$

über (neben der Lösung  $m_0 = 0$ ). Dieser stellt also den Grenzfall des Einstufengleichgewichtes bei verschwindender Verbindungsbildung dar. Aus der Kenntnis des Extremwertes  $H_{\max}^M$  und der Grenzsteigung  $m_0$  bzw.  $m_1$  können mittels Gl. (8) und

$$H_{AB} = (H_{\max}^M)^2 / (H_{\max}^M - \frac{1}{4} m_0) \quad (11)$$

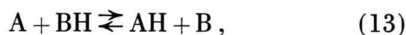
beide Parameter  $H_{AB}$  und  $K$  des Einstufengleichgewichtes errechnet werden, sofern die Bedingung (9) erfüllt ist. Wegen der Unsicherheit in der Bestimmung der Grenzsteigungen besteht aber der zuverlässigere und genauere Weg darin, den gesamten Kurvenverlauf auszunützen. Zu diesem Zweck formt man Gl. (6) um:

$$H^M = H_{AB} + H_{AB}^2 \frac{K}{1+K} \frac{N_A^0 (1 - N_A^0)}{(-H^M)}. \quad (12)$$

Die erhaltene Funktion  $H^M = f[N_A^0 (1 - N_A^0) / (-H^M)]$  stellt eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt  $H_{AB}$  und der Steigung  $H_{AB}^2 K / (1+K)$  dar. Durch diese Art der Auftragung läßt sich bequem prüfen, ob ein binäres System durch das Einstufen-Gleichgewichtsmodell beschrieben werden kann oder nicht.

## b) Einstufiges Austauschgleichgewicht

Bei einem einstufigen Austauschgleichgewicht vom Typ



bei dem sich im Gegensatz zu Gl. (1) die Teilchenzahl nicht ändert, ist der Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante in wahren und in analytischen Molenbrüchen derselbe:

$$K = N_{AH} \cdot N_B / (N_A \cdot N_{BH}). \quad (14)$$

Unter Benützung der stöchiometrischen Beziehungen

$$\begin{aligned} n_{AH} &= n_B; & n_A^0 &= n_A + n_{AH}; & n_B^0 &= n_B + n_{BH}; \\ n_A + n_B + n_{AH} + n_{BH} &= n_A^0 + n_B^0 \end{aligned} \quad (15)$$

gelangt man zu dem Ausdruck

$$K = N_B^2 / [(N_A^0 - N_B)(1 - N_A^0 - N_B)]; \quad (16)$$

Elimination von  $N_B$  mittels

$$H^M = N_B H_B, \quad (17)$$

wobei  $H_B$  die Reaktionsenthalpie des Prozesses Gl. (13) ist, führt auf die Grundgleichung

$$\begin{aligned} (H^M)^2 - H^M H_B \frac{K}{K-1} \\ + H_B^2 \frac{K}{K-1} N_A^0 (1 - N_A^0) = 0, \end{aligned} \quad (18)$$

die ebenso wie Gl. (6) eine achsenparallele Hyperbel darstellt, mit dem Extremwert

$$N_{A \max}^0 = \frac{1}{2}; \quad H_{\max}^M = \frac{1}{2} H_B \frac{K}{K-1} (1 - 1/\sqrt{K}) \quad (19)$$

und den Grenzsteigungen

$$m_0 = H_B; \quad m_1 = -H_B. \quad (20)$$

Für  $K=1$  ist  $H_{\max}^M = \frac{1}{4} m_0$ ; für  $K \rightarrow \infty$  strebt  $H_{\max}^M$  gegen  $\frac{1}{2} m_0$ . Zur graphischen Darstellung in Geradenform formt man Gl. (18) um in

$$H^M = H_B \frac{K}{K-1} + H_B^2 \frac{K}{K-1} \frac{N_A^0 (1 - N_A^0)}{(-H^M)}, \quad (21)$$

d. h. die Funktion  $H^M = f[N_A^0 (1 - N_A^0) / (-H^M)]$  stellt wiederum eine Gerade dar, so daß eine Entscheidung über die Art des vorliegenden Gleichgewichtes auf Grund der thermodynamischen Messungen alleine nicht möglich ist. Zwischen den Gleichgewichtsparametern für den Fall a) ( $A + B = AB$ ) und für den Fall b) ( $A + BH = AH + B$ ) bestehen

die Beziehungen

$$\begin{aligned} K' &= K + 1; & H_B &= H_{AB} \cdot K / (K + 1); \\ & & H_{AB} &= H_B \cdot K' / (K' - 1), \end{aligned} \quad (22)$$

wobei  $K'$  für den Fall b) gilt.

## c) Bildung einer Verbindung AB aus zwei vollständig assoziierten Ausgangskomponenten mit gleichen stöchiometrischen Assoziationszahlen

Bei der hier betrachteten Reaktion



handelt es sich um ein vereinfachtes, „unechtes“ Einstufengleichgewicht, da das zur Bildung der Molekulararten  $A_r$  und  $B_r$  führende mehrstufige Assoziationsgleichgewicht vernachlässigt wird. Die Gleichgewichtskonstante in den wahren Molenbrüchen lautet

$$K = N_{AB}^r / (N_{A_r}^* \cdot N_{B_r}^*). \quad (24)$$

Durch Benützung der stöchiometrischen Beziehungen

$$\begin{aligned} n_A^0 &= r n_{A_r} + n_{AB}; & n_B^0 &= r n_{B_r} + n_{AB}; \\ n_{A_r} + n_{B_r} + n_{AB} &= [n_A^0 + n_B^0 + (r-2) n_{AB}] / r \end{aligned} \quad (25)$$

und Übergang zu den analytischen Molenbrüchen erhält man

$$K = \frac{N_{AB}^r \cdot r^r}{(N_A^0 - N_{AB})(1 - N_A^0 - N_{AB})[1 + (r-2)N_{AB}]^{r-2}} \quad (26)$$

Nach Elimination von  $N_{AB}$  mittels

$$H^M = N_{AB} H_{AB} \quad (27)$$

erhält man schließlich die Grundgleichung

$$\begin{aligned} [(H^M)^2 - H^M H_{AB} + H_{AB}^2 N_A^0 (1 - N_A^0)] \\ \cdot [H_{AB} + (r-2) H^M]^{r-2} - r^r (H^M)^r / K = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Für den Extremwert gilt

$$N_{A \max}^0 = \frac{1}{2}, \quad (29)$$

und die Grenzsteigungen lauten

$$m_0 = H_{AB}; \quad m_1 = -H_{AB}. \quad (30)$$

Die Funktion  $H^M = f(N_A^0)$  ist also symmetrisch, unabhängig von  $r$ .

Im Sonderfall  $r=2$ , d. h. für das Gleichgewicht



lautet die Grundgleichung

$$(H^M)^2 (1 - 4/K) - H^M H_{AB} + H_{AB}^2 N_A^0 (1 - N_A^0) = 0; \quad (32)$$



für den Extremwert ergibt sich dann außer Gl. (29):

$$H_{\max}^M = \frac{1}{2} H_{AB} \frac{K}{K-4} (1 - 2/\sqrt{K}), \quad (33)$$

und die Auftragung der Funktion

$$H^M = f[N_A^0 (1 - N_A^0) / (-H^M)]$$

ergibt auch hier die Gerade:

$$H^M = H_{AB} \frac{K}{K-4} + H_{AB}^2 \frac{K}{K-4} \frac{N_A^0 (1 - N_A^0)}{(-H^M)}. \quad (34)$$

deren Steigung  $H_{AB}^2 \cdot K / (K-4)$  und deren Ordinatenabschnitt  $H_{AB} \cdot K / (K-4)$  lauten.

d) *Bildung einer Verbindung AB aus einer monomeren Komponente A und einer vollständig assoziierten Komponente B<sub>r</sub>*

Die Reaktion



nimmt im Vergleich zu den Reaktionen (1) und (23) eine Zwischenstellung ein und soll hier ebenfalls diskutiert werden, da sich für den Grenzfall unendlich großer Bildungskonstante  $K$  ein symmetrischer Verlauf der Funktion  $H^M = f(N_A^0)$  ergibt. Die Gleichgewichtskonstante in den wahren Molenbrüchen lautet

$$K = N_{AB}^r / (N_A^r \cdot N_{B_r}^r). \quad (36)$$

Mit den stöchiometrischen Beziehungen

$$n_A^0 = n_A + n_{AB}; \quad n_B^0 = r n_{B_r} + n_{AB};$$

$$n_A + n_{B_r} + n_{AB} = \frac{1}{r} (r n_A^0 + n_B^0 - n_{AB}) \quad (37)$$

und nach Übergang zu den analytischen Molenbrüchen ergibt sich

$$K = \frac{N_{AB}^r [1 + (r-1) N_A^0 - N_{AB}]}{(N_A^0 - N_{AB})^r (1 - N_A^0 - N_{AB})}. \quad (38)$$

Setzt man die für die integrale Mischungswärme gültige Beziehung (27) ein, so erhält man die Grundgleichung

$$(H_{AB} N_A^0 - H^M)^r [H_{AB} (1 - N_A^0) - H^M] K - (H^M)^r [H_{AB} + H_{AB} (r-1) N_A^0 - H^M] = 0. \quad (39)$$

Die Grenzsteigungen lauten, unabhängig von  $r$ :

$$m_0 = H_{AB}; \quad m_1 = -H_{AB}. \quad (40)$$

Im Grenzfall  $K \rightarrow \infty$  erhält man für den Extremwert der Funktion  $H^M = f(N_A^0)$ :

$$N_{A_{\max}}^0 = \frac{1}{2}; \quad H_{\max}^M = \frac{1}{2} m_0; \quad (41)$$

die Kurve ist also symmetrisch, unabhängig von der Assoziationszahl  $r$ . Im Falle  $r=2$ , d. h. für die Reaktion



lautet die Grundgleichung

$$(H^M)^3 - (H^M)^2 H_{AB} (1 + N_A^0) + H^M H_{AB}^2 \frac{K}{K-1} N_A^0 (2 - N_A^0) - H_{AB}^3 \frac{K}{K-1} (N_A^0)^2 (1 - N_A^0) = 0. \quad (43)$$

Für den Sonderfall  $K=1$  errechnet man für die Extremwertbedingungen

$$N_{A_{\max}}^0 = 2 - 2^{1/2} = 0,5858; \\ H_{\max}^M = (3 - 2 \cdot 2^{1/2}) H_{AB} = 0,1716 H_{AB}, \quad (44)$$

während bei Grenzübergang zu  $K \rightarrow 0$  der Extremwert bei

$$N_{A_{\max}}^0 = \frac{1}{2} (5^{1/2} - 1) = 0,618 \quad (45)$$

liegt. Der mögliche Bereich für die Extremwerte ist also für  $r=2$  durch

$$0,618 \geq N_{A_{\max}}^0 > 0,500 \quad (46)$$

gegeben, wobei die linke Grenze für  $K=0$ , die rechte für  $K \rightarrow \infty$  gilt. Da außerdem die Grenzsteigungen gleich sind, ist bei einer Reaktion vom Typ (42) mit nur schwach unsymmetrischem Verlauf der Funktion  $H^M = f(N_A^0)$  zu rechnen.

e) *Bildung einer Verbindung AB<sub>v</sub> aus monomeren Komponenten in einem Schritt*

Die Reaktion



mit  $v > 1$  verläuft in flüssiger Phase gewöhnlich schrittweise als Stufengleichgewicht. Ihre Behandlung als unechtes Einstufengleichgewicht hat jedoch für die Betrachtung von Grenzfällen ein gewisses theoretisches Interesse. Die Gleichgewichtskonstante in den wahren Molenbrüchen lautet:

$$K = N_{AB_v}^v / (N_A^v \cdot N_B^v). \quad (48)$$

Unter Verwendung der stöchiometrischen Beziehungen

$$n_A^0 = n_A + n_{AB_v}; \quad n_B^0 = n_B + v n_{AB_v}; \\ n_A + n_B + n_{AB_v} = n_A^0 + n_B^0 - v n_{AB_v}; \quad (49)$$

und nach Übergang zu den analytischen Molenbrüchen ergibt sich

$$K = N_{AB_v} (1 - v N_{AB_v})^v / [(N_A^0 - N_{AB_v}) (1 - N_A^0 - v N_{AB_v})^v]. \quad (50)$$

Durch Einführung von

$$H^M = N_{AB_v} H_{AB_v} \quad (51)$$

gelangt man zur Grundgleichung

$$(H_{AB_v} N_A^0 - H^M) [H_{AB_v} (1 - N_A^0) - v H^M]^v K - H^M (H_{AB_v} - v H^M)^v = 0. \quad (52)$$

Für den Extremwert errechnet sich

$$N_{A_{\max}}^0 = 1/(v+1), \quad (53)$$

ein Ergebnis, das in ähnlicher Form bereits von HIROBE<sup>10</sup> abgeleitet wurde. Die Grenzsteigungen lauten für den Fall  $v \neq 1$

$$m_0 = H_{AB_v} \cdot K/(1+K); \quad m_1 = 0. \quad (54)$$

Die Grenzsteigung  $m_1$  an der Stelle  $N_A^0 = 1$ , d. h. bei unendlich großem Überschuß von A, verschwindet, da sich  $AB_v$  unter diesen Bedingungen nicht bilden kann. Bisher ist kein Fall bekannt, der durch Gl. (47) beschrieben werden könnte, und bei dem die Kurve  $H^M = f(N_A^0)$  an der Stelle  $N_A^0 = 1$  horizontal in die Abszissenachse einläuft; das spricht dafür, daß bei der Bildung von Verbindungen des Typs  $AB_v$  die Stufen  $AB$ ,  $AB_2$ ,  $AB_3$ , ... schrittweise durchlaufen werden.

Im Falle  $v = 2$ , d. h. für die Reaktion



lautet die Grundgleichung

$$(H^M)^3 - (H^M)^2 H_{AB_2} + \frac{1}{4} H^M H_{AB_2}^2 \left[ 1 + \frac{K}{1+K} N_A^0 (2 - 3 N_A^0) \right] - \frac{1}{4} H_{AB_2}^3 \frac{K}{1+K} N_A^0 (1 - N_A^0)^2 = 0. \quad (56)$$

Für den Extremwert und die Grenzsteigungen gelten die Gln. (53) und (54) mit  $v=2$ . Zur graphischen Darstellung formt man Gl. (56) um in

$$H^M = \frac{1}{2} H_{AB_2} \left\{ 1 - [K/(1+K)]^{1/2} \cdot [H_{AB_2} N_A^0 (1 - N_A^0)^2 / H^M - N_A^0 (2 - 3 N_A^0)]^{1/2} \right\}, \quad (57)$$

d. h. die Auftragung

$$H^M = f[H_{AB_2} N_A^0 (1 - N_A^0)^2 / H^M - N_A^0 (2 - 3 N_A^0)]^{1/2}$$

ergibt eine Gerade, wobei man zur Berechnung der Abszissenachse zunächst einen aus  $H_{\max}^M$  und  $m_0$  berechneten Wert für  $H_{AB_2}$  benützt und diesen dann mit Hilfe des Ordinatenabschnittes nach Gl. (57) verbessert usw.

f) Ergänzung des Ansatzes a) für das Gleichgewicht  $A + B \rightleftharpoons AB$  durch einen Parameter  $w$  für die unspezifischen Wechselwirkungen

Da neben den für die Verbindungsbildung verantwortlichen spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen generell auch unspezifische („van der Waalsche“) Wechselwirkungen zwischen den Ausgangskomponenten vorhanden sind, kann man versuchen, letzteren durch einen geeigneten Ansatz Rechnung zu tragen. Im einfachsten Fall ist dies der von HILDEBRAND<sup>16</sup> angegebene Ansatz

$$H_{\text{reg}}^M \approx U_{\text{reg}}^M = w \cdot N_A \cdot N_B \quad (58)$$

für eine streng reguläre Mischung mit vernachlässigbaren Exzeßvolumina und einem Wechselwirkungsparameter  $w$ . Gl. (58) ermöglicht eine Berechnung des „regulären Anteils“ der integralen Mischungswärme. Dabei wird der Einfachheit halber angenommen, daß sich dieser nur auf die in der Mischung frei vorhandenen Komponenten A und B bezieht, während die Wechselwirkungen von A und B mit AB und von AB mit AB vernachlässigt werden. Für die gemessene integrale Mischungswärme gilt dann an Stelle von Gl. (5)

$$H^M = N_{AB} H_{AB} + w (N_A^0 - N_{AB}) (1 - N_A^0 - N_{AB}). \quad (59)$$

Durch Kombination von Gl. (4) und Gl. (59) erhält man die für diesen Fall gültige Grundgleichung

$$(H^M)^2 - H^M H_{AB} + H_{AB}^2 \frac{K}{1+K} N_A^0 (1 - N_A^0) + \left[ H_{AB} - 2 H^M + w \frac{N_A^0 (1 - N_A^0)}{1+K} \right] \cdot w \frac{N_A^0 (1 - N_A^0)}{1+K} = 0. \quad (60)$$

Für den Extremwert ergibt sich

$$N_{A_{\max}}^0 = \frac{1}{2} \quad (61)$$

und die Grenzsteigungen lauten

$$m_0 = -m_1 = (H_{AB} K + w)/(1+K). \quad (62)$$

Die Funktion  $H^M = f(N_A^0)$  ist erwartungsgemäß auch in diesem Fall symmetrisch. Den Wechselwirkungsparameter  $w$  kann man entweder aus den Verdampfungsenergien der Komponenten berechnen oder man bestimmt ihn aus der (symmetrischen) Kurve

<sup>16</sup> J. H. HILDEBRAND u. R. L. SCOTT, The Solubility of Nonelectrolytes, 3. Aufl., New York 1950; vgl. auch R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag, Berlin 1956, S. 472.

der integralen Mischungswärme von A mit einem Partner C, der sich von B durch das Fehlen bestimmter funktioneller Gruppen unterscheidet, so daß nur unspezifische Wechselwirkungen möglich sind. Beide Verfahren liefern zwar nur grob abgeschätzte Werte für  $w$ , erlauben aber eine Beurteilung, ob die unspezifischen Wechselwirkungen ihrem Betrag nach erheblich kleiner sind als die spezifischen, was als Voraussetzung für die Anwendung von Gleichgewichtsmodellen zu gelten hat.

### 3. Anwendungsbeispiele

Als Anwendungsbeispiele für die behandelten Einstufen-Gleichgewichtsmodelle werden im folgenden drei ausgewählte binäre Systeme mit symmetrischem oder nahezu symmetrischem Verlauf der integralen Mischungswärmen untersucht: Diäthyläther – Chloroform, Nitromethan – Schwefelsäure und Isopropanol – Isopropylamin. Da sich die vorliegenden Literaturangaben für das erste und das dritte System auf eine zu geringe Zahl von Meßpunkten beschränken, haben wir neue Messungen mit Hilfe einer isothermen Enthalpietitrationsmethode<sup>2</sup> durchgeführt. Bei diesem echt kontinuierlichen Verfahren, das bei konstantem Volumen ohne Luftraum über der Mischung arbeitet, werden die Partner stetig bis zum Volumenverhältnis 1 : 1 vermischt, so daß zwei derartige Versuche zur Aufstellung der vollständigen Kurve der integralen Mischungswärmen ausreichen. Für die Konstruktion der Funktion  $H^M = f(N_A^0)$  stehen 40 Meßpunkte in Abständen von 0,025 auf der Molenbruchskala zur Verfügung, wobei die Genauigkeit etwa 0,5% beträgt. Einzelheiten über die Durchführung der Messungen sind in l. c.<sup>2</sup> zu finden.

#### a) Das System Diäthyläther – Chloroform

**Reinigung der Ausgangsprodukte.** Handelsüblicher Diäthyläther wurde mehrmals mit konzentrierter  $\text{FeSO}_4$ -Lösung, mit 0,5-proz.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung und mit 5-proz. Natronlauge ausgeschüttelt und zuletzt sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Nach Trocknung über Sikkon (Fluka) und mittels Molekularsieb 4 Å (Merck) wurde der Äther unter Stickstoff fraktioniert:

$$K_{P_{725}} 33,6^\circ; n_D^{19,2} 1,3530; D_{25}^4 0,7076.$$

Chloroform DAB 6 (Merck) wurde zur Entfernung des zur Stabilisierung zugesetzten Alkohols 7–8-mal mit Wasser ausgewaschen, dann 24 h über  $\text{CaCl}_2$  und 24 h über Sikkon (Fluka) getrocknet. Anschließend wurde das Produkt unter Stickstoff über eine automa-

tische Vigreux-Kolonne mit 10 theoretischen Böden destilliert:

$$K_{P_{731}} 60,0^\circ; n_D^{20,9} 1,4451; D_{25}^4 1,4799.$$

In Abb. 1 ist die Funktion  $H^M [\text{kcal/mol}] = f(N_A^0)$  bei  $25^\circ$  wiedergegeben [ $A = \text{CHCl}_3$ ,  $B = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ]. Ferner ist die Funktion  $H^M = f[N_A^0(1 - N_A^0)/(-H^M)]$  in das gleiche Diagramm eingetragen. Zum Ver-

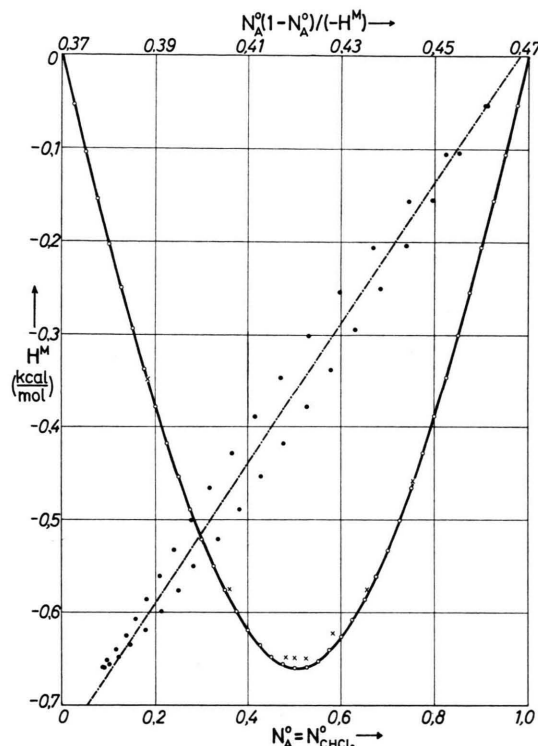


Abb. 1. System Diäthyläther – Chloroform bei  $25^\circ$ . Integrale Mischungswärmen  $H^M = f(N_A^0)$  und Funktion  $H^M = f[N_A^0(1 - N_A^0)/(-H^M)]$ .

gleich sind auch die von HIROBE<sup>10</sup> erhaltenen Meßwerte eingezeichnet ( $\times$ ); die Abweichungen betragen maximal ca. 1%. Der Extremwert liegt bei

$$H_{\max}^M = -0,660 [\text{kcal/mol}] \quad \text{und} \quad N_{A_{\max}}^0 = 0,500;$$

die Grenzsteigungen bei  $N_A^0 = 0$  und  $N_A^0 = 1$  betragen  $m_0 = -m_1 = -2,16 [\text{kcal/mol}]$  und sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich; das Kriterium Gl. (9) ist erfüllt. Die Kurve der integralen Mischungswärmen weist also keine erkennbare Unsymmetrie auf. Weitaus empfindlicher gegenüber Unsymmetrien und auch gegenüber Streuungen der Meßpunkte ist die Geradendarstellung nach Gl. (12). Obwohl die beiden Äste der erhaltenen schleifenförmigen Kurve (Abb. 1) nicht genau zusammenfallen, nähern sie

sich doch gegen Ende (d. h. für  $N_A^0 < 0,1$  und  $> 0,9$ ) wieder einander, und die Abweichungen von der Geradenform sind – verglichen mit weniger symmetrischen Systemen – sehr gering. Unter Zugrundelegung des Einstufengleichgewichtes  $A + B = AB$  errechnet man aus Ordinatenabschnitt und Steigung der eingezeichneten Geraden nach Gl. (12)

$$H_{AB} = -3,53 \text{ kcal/mol}; G_{AB} = -0,255 \text{ kcal/mol}, \\ K = 1,54 \quad ; \quad S_{AB} = -11,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1},$$

während HIROBE<sup>10</sup> nach seiner Auswertemethode  $H_{AB} = -3,10 \text{ kcal/mol}$  und  $K = 1,96$  (alle Zahlen für 25°) erhielt.

Das benützte Gleichgewichtsmodell Gl. (1) setzt die Bildung einer Molekülverbindung 1 : 1 zwischen Diäthyläther und Chloroform voraus. Deren Existenz macht sich auch in anderen physikalischen Eigenschaften der Mischung oder der Mischungskomponenten bemerkbar und wird deshalb von zahlreichen Autoren angenommen; so z. B. von GLASSTONE<sup>17</sup> auf Grund von Messungen der Molpolarisation, von GORDY<sup>18</sup> auf Grund von Verschiebungen der IR-Absorption bei  $4 \mu$  oder von NIKURADSE und ULBRICH<sup>19</sup> auf Grund von Verschiebungen der C–H-Valenzschwingungsfrequenz im Raman-Spektrum des Chloroforms in Mischungen mit Diäthyläther. Die Verbindungsbildung erfolgt über eine Wasserstoffbrücke, wobei Chloroform als Donator, der Äthersauerstoff als Akzeptor wirkt. Daß die C–H-Bindung des Chloroforms zur Bildung von H-Brücken befähigt ist, geht aus zahlreichen Meßergebnissen hervor, wie sie z. B. bei PIMENTEL und McCLELLAN<sup>20</sup> zusammengestellt sind.

Zur Abschätzung des Anteils an unspezifischen Wechselwirkungen in diesem System kann man sich des Ansatzes von HILDEBRAND<sup>16</sup> für den Parameter  $w$  in Gl. (58) bedienen:

$$w = (\lambda_A^{1/2} - \lambda_B^{1/2})^2, \quad (63)$$

wobei  $\lambda_A$  und  $\lambda_B$  die molaren Verdampfungsenergien ( $= \Delta H_v - RT$ ) der Komponenten A und B bei der Versuchstemperatur sind. Unter Benützung der molaren Verdampfungsenthalpien  $\Delta H_v$  [kcal/mol] bei 25° von Chloroform (7,90) und Diäthyläther (6,70)<sup>21</sup> errechnet sich  $w = 54 \text{ cal/mol}$ . Der Anteil unspezifischer Wechselwirkungen an der gemessenen

integralen Mischungswärme beim Extremwert ist danach nicht größer als 2%, und der oben angegebene Betrag der Reaktionsenthalpie  $H_{AB}$  müßte bei Anwendung von Gl. (62) nur um 1% erhöht werden.

### b) Das System Nitromethan – Schwefelsäure

Die integralen Mischungswärmen dieses Systems wurden bereits früher<sup>1</sup> mit einer kontinuierlichen thermometrischen Titrationsmethode bestimmt und sind in Abb. 2 eingetragen. Die Funktion  $H^M = f(N_A^0)$

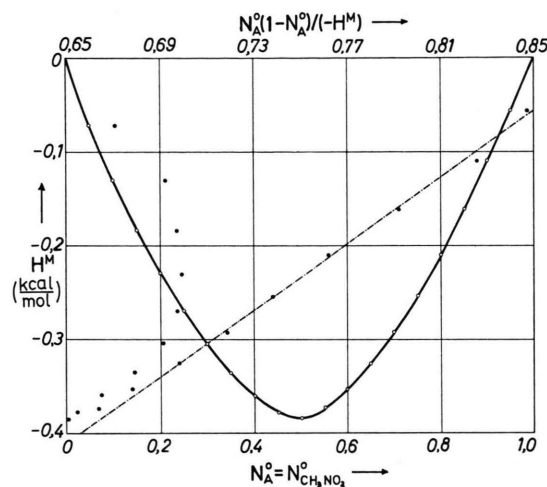


Abb. 2. System Nitromethan–Schwefelsäure bei 25°. Integrale Mischungswärmen und Funktion wie bei Abb. 1.

ist auch hier nahezu symmetrisch; der Extremwert liegt bei  $H_{\max}^M = -0,384 \text{ kcal/mol}$  und  $N_{A\max}^0 = 0,50$  ( $A = \text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $B = \text{H}_2\text{SO}_4$ ); die Grenzsteigungen betragen

$$m_0 = -1,40 \text{ kcal/mol} \quad \text{und} \quad m_1 = 1,18 \text{ kcal/mol};$$

das Kriterium Gl. (9) ist erfüllt. Bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen machen sich zusätzliche Wärmeeffekte bemerkbar, die zu einer Vergrößerung der Grenzsteigung, aber nicht zu einer Verschiebung des Extremwertes aus der Mitte führen. Die Auftragung  $H^M = f[N_A^0(1-N_A^0)/(-H^M)]$ , die gegenüber Abweichungen von der Symmetrie viel empfindlicher ist, ergibt im Intervall  $0 \leq N_B^0 \leq 0,7$  einen geradlinigen Kurvenverlauf, während bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen außerhalb der Fehlergrenze liegende Abweichungen auftreten. Im-

<sup>17</sup> S. GLASSTONE, Trans. Faraday Soc. **33**, 200 [1937].

<sup>18</sup> W. GORDY, J. Chem. Phys. **7**, 163 [1939].

<sup>19</sup> A. NIKURADSE u. R. ULBRICH, Z. Naturforsch. **8b**, 413 [1953].

<sup>20</sup> G. C. PIMENTEL u. A. L. McCLELLAN, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman & Co., San Francisco 1960, S. 197.

<sup>21</sup> J. TIMMERMAN, Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1950.



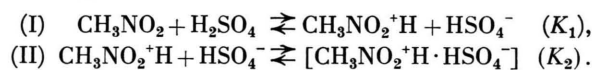
merhin verläuft auch der zurücklaufende Ast dieser Kurve noch ein Stück nahezu parallel der eingezeichneten Geraden, bevor er nach oben steigt. Man kann also jedenfalls auf die Nitromethan-reichere Seite des Systems das Einstufen-Gleichgewichtsmodell anwenden und erhält nach Gl. (12)

$$H_{AB} = -1,56 \text{ kcal/mol}; G_{AB} = -0,565 \text{ kcal/mol},$$

(bei 25°)

$$K = 2,6 \quad ; \quad S_{AB} = -4,3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}.$$

Diese Zahlen gelten für das Gleichgewicht  $A + B = AB$ , jedoch käme stattdessen auch das einstufige Austauschgleichgewicht nach Gl. (13) in Betracht. Möglicherweise handelt es sich um ein gekoppeltes Einstufengleichgewicht, wobei der erste Schritt in einer Protonierung der Nitrogruppe durch die Schwefelsäure, der zweite in der Bildung eines Ionenpaares besteht:



Die errechnete Gleichgewichtskonstante  $K = K_1 \cdot K_2$  entspräche dann der Bruttoreaktion, die vom Typ  $A + B = AB$  ist und sich auf die Bildung des Ionenpaares aus den Ausgangsprodukten bezieht. Die Reaktionswärme  $H_{AB}$  stellt die Differenz zwischen den Entassoziierungswärmen der Ausgangsprodukte und der Bildungswärme des Reaktionsproduktes dar. Ob es sich bei der vorliegenden Reaktion um eine vollständige Protonenübertragung oder nur um eine (stark polare) H-Brückenbindung handelt (hierfür würde die nur schwach negative Reaktionsentropie sprechen), kann auf Grund der thermodynamischen Messungen nicht entschieden werden. Aus Nitrobenzol und Schwefelsäure hat MASSON<sup>22</sup> eine salzartige Verbindung  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H}]^+ [\text{HSO}_4]^-$  dargestellt. WRIGHT, MURRAY-RUST und HARTLEY<sup>23</sup> haben gefunden, daß Lösungen von Schwefelsäure in Nitromethan eine geringe Leitfähigkeit besitzen, die jedoch geringer ist als bei gleichkonzentrierten Perchlorsäurelösungen. Jedenfalls ist von der bei 25° und einem Molverhältnis 1 : 1 mit 23,7 mol-% vorhandenen Verbindung nur ein kleiner Bruchteil in freie Ionen dissoziiert.

### c) Das System Isopropanol – Isopropylamin

Aus den Messungen von THACKER und ROWLINSON<sup>24</sup> war zu entnehmen, daß die Kurve der inte-

gralen Mischungswärmen wie auch diejenige der Exzeßvolumina dieses Systems weitgehend symmetrisch ist, so daß trotz der starken Eigenassoziation der Komponenten eine Prüfung der Anwendbarkeit von Einstufen-Gleichgewichtsmodellen interessant erschien. Um eine größere Zahl möglichst genauer Meßwerte zu erhalten, wurden die integralen Mischungswärmen dieses Systems bei 20° neu bestimmt.

*Reinigung der Ausgangsprodukte.* Isopropanol (Merck, zur Analyse) wurde über Sikkon (Fluka) getrocknet und über eine automatische Vigreux-Kolonne mit 10 theoretischen Böden destilliert:

$$Kp_{740} 81,7^\circ; n_D^{25} 1,3755; D_{20}^4 0,7856.$$

Isopropylamin (Schuchardt, 99–100%) wurde über Kaliumhydroxid-Plättchen getrocknet, unter Stickstoff destilliert und über Molekularsieb 4 Å (Merck) aufbewahrt.

$$Kp_{735} 31,9^\circ; n_D^{15,4} 1,3764; D_{20}^4 0,6875.$$

In Abb. 3 ist die Funktion  $H^M = f(N_A^0)$  bei 20° wiedergegeben (A = Isopropanol, B = Isopropylamin). Außerdem sind die für 25° gültigen Meßwerte von THACKER und ROWLINSON<sup>24</sup> eingetragen (×), die bis zu 9% höhere Beträge haben als unsere. Un-

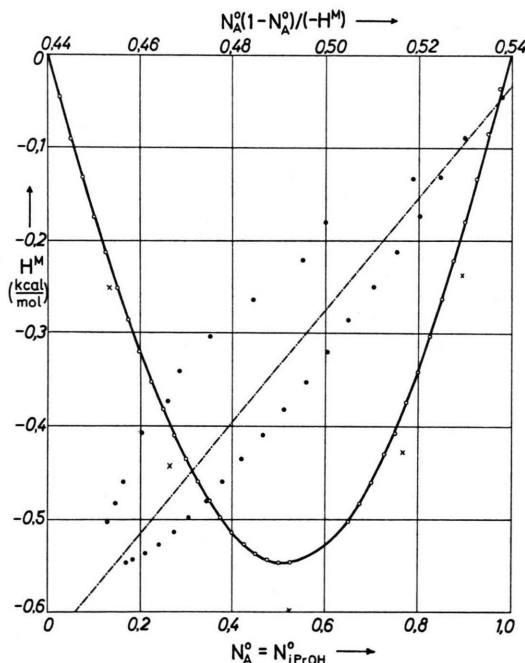


Abb. 3. System Isopropanol – Isopropylamin bei 20°. Integrale Mischungswärmen und Funktion wie bei Abb. 1.

<sup>22</sup> J. MASSON, J. Chem. Soc. London **1931**, 3200.

<sup>23</sup> C. P. WRIGHT, D. M. MURRAY-RUST u. H. HARTLEY, J. Chem. Soc. London **1931**, 204.

<sup>24</sup> R. THACKER u. J. S. ROWLINSON, Trans. Faraday Soc. **50**, 1036 [1954].

ser Extremwert liegt bei  $H_{\max}^M = -0,547$  kcal/mol und  $N_{A\max}^0 = 0,500$ ; die Grenzsteigungen sind  $m_0 = -1,80$  und  $m_1 = 1,84$  kcal/mol; das Kriterium Gl. (9) ist erfüllt. Der Kurvenverlauf läßt also kaum Abweichungen von der Symmetrie erkennen. Etwas deutlicher werden diese bei der Auftragung  $H^M = f[N_A^0(1 - N_A^0)/(-H^M)]$ ; hier ergibt sich eine schleifenförmige Kurve (Abb. 3), die etwas weiter geöffnet ist als in Abb. 1, deren Äste aber auch an den Enden (d. h. bei  $N_A^0 < 0,15$  und  $> 0,85$ ) zusammenlaufen. Wertet man die eingezeichnete Gerade, die durch den Anfang und den Extremwert der Schleife gezogen ist, nach Gl. (34) aus, so lauten die Gleichgewichtsdaten

$$H_{AB} = -1,85 \text{ kcal/mol}; \quad G_{AB} = -1,32 \text{ kcal/mol},$$

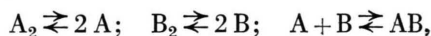
(bei 20°)

$$K = 9,3 \quad ; \quad S_{AB} = -1,8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}.$$

Dabei ist ein Gleichgewicht vom Typ  $A_2 + B_2 = 2 AB$  angenommen, wie es im vorliegenden System sicher nicht streng verwirklicht ist. Wendet man stattdessen Gl. (28) für den Fall  $r=3$  an und benützt die Auftragung

$$(H^M)^2 = f[N_A^0(1 - N_A^0)(1 + H^M/H_{AB})/(-H^M)],$$

so ergibt sich statt einer Geraden eine deutlich gekrümmte Kurve, d. h. die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment wird schlechter. Offenbar hat es keinen Sinn, das ohnehin stark vereinfachte Modell eines unechten Einstufengleichgewichtes durch Anpassung des Parameters  $r$  verbessern zu wollen; vielmehr müßte die eigentliche Verbesserung in der Einbeziehung der Assoziationsgleichgewichte, d. h. in der Behandlung als gekoppeltes Gleichgewicht, z. B.



bestehen. Wertet man die Gerade in Abb. 3 nach Gl. (12) aus, so lauten die Gleichgewichtsparameter  $H_{AB} = -3,26$  kcal/mol und  $K = 1,32$ .

Die beträchtliche Wärmetönung bei der Vermischung von Isopropanol mit Isopropylamin hat offenbar ihre Ursache in der Ausbildung von H-Brücken zwischen Hydroxyl-Wasserstoff und Amin-Stickstoff, wie sie spektroskopisch z. B. von GORDY<sup>25</sup> nachgewiesen wurden. Dabei macht sich der stärker saure Charakter des Hydroxyl-Wasserstoffs im Vergleich zum Amin-Wasserstoff und die größere Basizität des Amin-Stickstoffs im Vergleich zum Hydro-

xyl-Sauerstoff bemerkbar. Die angegebene Reaktionsenthalpie bezieht sich somit auf die Differenz zwischen den Bildungsenthalpien von H-Brücken gleichartiger und verschiedenartiger Moleküle untereinander. Dabei spielt es energetisch keine große Rolle, ob die Ausgangskomponenten als cyclische Dimere (entsprechend  $A_2 + B_2 = 2 AB$ ) oder als Kettenassoziate vorliegen, da in beiden Fällen pro Molekül eine H-Brücke betätigt wird.

Wegen der starken Vereinfachung des benützten Gleichgewichtsmodells kann man von der gegebenen Auswertung keine detaillierten Aufschlüsse über die Struktur der Mischung erwarten; die experimentell gesicherte Symmetrie der Funktion  $H^M = f(N_A^0)$  schränkt jedoch die Zahl der in Frage kommenden Gleichgewichtsmodelle sehr stark ein.

#### d) Vergleich der beiden symmetrischen Systeme Toluol – Chlorbenzol und Diäthyläther – Chloroform

Zur Verdeutlichung der Unterschiede zwischen einem symmetrischen System mit unspezifischen Wechselwirkungen und einem System mit Verbindungsbildung AB sind in Abb. 4 die Kurven der relativen integralen Mischungswärmen,

$$H^M/H_{\max}^M = f(N_A^0),$$

dieser Systeme bei 25° wiedergegeben. Die Daten für das System Toluol – Chlorbenzol sind einer frü-

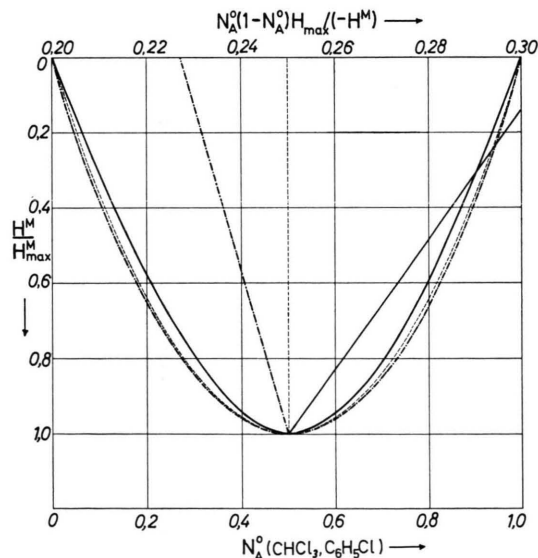


Abb. 4. Vergleich der Systeme Diäthyläther–Chloroform (—) und Toluol–Chlorbenzol (---) bei 25°. Relative integrale Mischungswärmen  $H^M/H_{\max}^M = f(N_A^0)$  und Funktionen  $H^M/H_{\max}^M = f[N_A^0(1 - N_A^0) H_{\max}^M/H^M]$ ; (— · —) Kurvenverlauf für eine exakte Parabel nach Gl. (10).

<sup>25</sup> W. GORDY, J. Chem. Phys. 7, 93 [1939].

heren Veröffentlichung<sup>1</sup> entnommen. Da bei dieser Art der Darstellung die großen Differenzen im Absolutbetrag der Mischungswärmen ( $H_{\max}^M = -28$  bzw.  $-660$  cal/mol) verschwinden, treten die charakteristischen Unterschiede in der Kurvenform deutlicher hervor. Die Kurve  $(-\cdot-\cdot-)$  des Systems Toluol–Chlorbenzol nähert sich weitgehend der eingezeichneten Parabel  $(- - -)$ , wie sie dem Porterschen Ansatz Gl. (10) entspricht. Mit den Grenzsteigungen  $m_0 = -134$  und  $m_1 = 118$  cal/mol erfüllt dieses System auch nicht das Kriterium Gl. (9), denn es ist  $H_{\max}^M < \frac{1}{4} m_0$ . Die Kurve  $(- - -)$  des Systems Diäthyläther–Chloroform unterscheidet sich dagegen praktisch nicht von einer exakten Hyperbel, die erheblich kleinere Grenzsteigungen als die Parabel besitzt. Besonders deutlich werden die Unterschiede, wenn man die Darstellung

$$H^M/H_{\max}^M = f[N_A^0(1 - N_A^0) H_{\max}^M/H^M]$$

benützt, die ebenfalls in Abb. 4 eingezeichnet ist.

Für die Parabel ergibt sich eine Parallele zur Ordinatenachse, für das System Toluol–Chlorbenzol eine Gerade mit negativer Steigung, für das System Diäthyläther–Chloroform eine Gerade mit positiver Steigung. Da für  $K$  nur positive Werte in Frage kommen, kann die Steigung  $H_{AB}^2 K/(1 + K)$  der Geraden nach Gl. (12) nur positive Werte haben. Aus Abb. 4 wird ferner deutlich, daß eine Interpretation von Kurven der integralen Mischungswärmen nur dann Aussicht auf Erfolg haben kann, wenn genügend viele und ausreichend genaue Meßwerte, auch an den Kurvenrändern, d. h. bei extremen Mischungsverhältnissen, zur Verfügung stehen.

Dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. N. G. SCHMAHL, danken wir für zahlreiche Diskussionen über den behandelten Gegenstand. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, hat die vorliegende Arbeit durch Sachbeihilfen gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.