

Mischungswärmen und Verbindungsbildung in binären flüssigen Systemen

II. Zweistufen-Gleichgewichtsmodelle

F. BECKER, E. W. FRIES, M. KIEFER und H. D. PFLUG

Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. 25 a, 677—688 [1970]; eingegangen am 12. Februar 1970)

The heats of mixing of binary liquid systems with strong specific interactions are treated by means of simple equilibrium models based on the concept of the ideal associated solution. In this paper unsymmetrical heat-of-mixing curves $H^M = f(N_A^0)$ are analysed in terms of two different two-step equilibrium models, i. e. $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$ (I), and $A + B_2 \rightleftharpoons AB + B$ (II). Iterative calculation methods for determining the four equilibrium parameters from experimental data are given, including approximative methods for obtaining an initial set of these parameters. The method is applied to new experimental data on the systems (1) tetrahydrofurane-chloroform, (2) methyl isobutyl ketone-sulphuric acid, and (3) pyridine-chloroform, obtained at 25° by a continuous enthalpy titration method. It is shown that the data of the systems (1) and (2) can be very well fitted by the equations of model (I), whilst model (II) is valid for the system (3). Complete thermodynamic data for all three systems are given, and the reasons why these systems fulfil the assumptions of the two-step equilibrium models are discussed.

Während im ersten Teil dieser Arbeit¹ die Möglichkeiten zur Interpretation symmetrischer Kurven der integralen Mischungswärmen durch Gleichgewichtsmodelle untersucht wurden, befaßt sich der vorliegende zweite Teil mit unsymmetrischen Mischungskurven $H^M = f(N_A^0)$ (H^M = integrale Mischungswärme pro Mol Mischung, N_A^0 = analytischer Molenbruch der Komponente A), die ungleiche Grenzsteigungen haben, und deren Extremwert nicht bei $N_A^0 = 0,5$ liegt. In konsequenter Erweiterung der in¹ benützten Einstufen-Gleichgewichtsmodelle muß man, um ein solches Verhalten zu beschreiben, mindestens eine weitere Gleichgewichtsstufe hinzunehmen. Bei den hier zu untersuchenden Zweistufen-Gleichgewichtsmodellen haben wir es mit zwei gekoppelten Einstufen-Gleichgewichten zu tun, so daß zur Charakterisierung vier Parameter, nämlich zwei Gleichgewichtskonstanten und zwei Reaktionsenthalpien, notwendig sind. Von den vielen möglichen Fällen sollen zwei besonders wichtige herausgegriffen werden, nämlich die zweistufige Bildung einer Verbindung AB_2 aus den monomeren Komponenten A und B, sowie die Bildung einer Verbindung AB aus monomerem A und teilweise dimerem B.

1. Theoretische Grundlagen

Ebenso wie in¹ wird angenommen, daß alle Abweichungen von der Idealität in der Mischung durch die Verbindungsbildung erfaßt werden und sich die im Gleichgewicht in der Mischung vorhandenen Teilchenarten im übrigen ideal verhalten. Es ist dies das Modell der „ideal assoziierten Lösung“, wie es bereits von verschiedenen Autoren diskutiert worden ist²⁻⁴. Allerdings konzentrierte sich das Interesse dieser früheren Arbeiten in erster Linie auf die Interpretation der Aktivitätskoeffizienten, wie sie durch Auswertung von Siedediagrammen und Dampfdruckdiagrammen erhalten werden. In einigen Fällen ist auch der Verlauf der integralen Mischungswärmen diskutiert worden, jedoch beschränkten sich die Untersuchungen entweder auf einstufige Gleichgewichtsprozesse oder auf Kettenassoziationen einer Komponente, die mit einer monomeren zweiten Komponente vermischt wird. Im letzteren Fall wurde zur Vereinfachung angenommen, daß alle individuellen Assoziationsschritte dieselbe Gleichgewichtskonstante bzw. Reaktionsenthalpie haben, so daß insgesamt nur 2 Gleichgewichtsparameter auftreten. Echte Zweistufengleichgewichte mit 4 Parametern im Sinne der hier behandelten Modelle sind auf der Grundlage

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. BECKER, Institut für Physikalische Chemie der Universität, D-6000 Frankfurt (Main), Robert-Mayer-Str. 11.

¹ F. BECKER, H. D. PFLUG u. M. KIEFER, Z. Naturforsch. 23 a, 1805 [1968].

² I. PRIGOGINE u. R. DEFAY, Chemical Thermodynamics, Transl. by D. H. EVERETT, Longmans, Green & Co., London 1954, p. 409 ff.

³ R. LACMANN, Dissertation, TH Berlin 1958; Z. Physik. Chem. N. F. 23, 313, 324 [1960]; 35, 86 [1962].

⁴ H. KEHIAIAN u. A. TRESZCANOWICZ, Bull. Soc. Chim. France 1969, 1561.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

der integralen Mischungswärmen bisher nicht ausgewertet worden. Tatsächlich ergeben sich auch bereits bei Zweistufen-Gleichgewichten recht komplizierte algebraische Gleichungen, die keine explizite Darstellung der Funktion $H^M = f(N_A^0)$ mehr erlauben, so daß man zu ihrer numerischen Lösung aufwendige Iterationsverfahren heranziehen muß. Solche Verfahren sind in den letzten Jahren für die Auswertung von Meßergebnissen an mehrstufigen Komplexbildungsgleichgewichten in Lösung ausgearbeitet worden⁵⁻⁷; unsere Beschäftigung mit derartigen Gleichgewichtsprozessen in Lösung bildete daher auch den Ausgangspunkt für die Anwendung analoger Methoden auf das Problem der Vermischung reiner Flüssigkeiten.

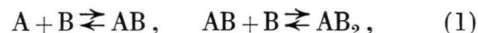
Gleichgewichtsmodelle berücksichtigen lediglich nicht-kooperative Wechselwirkungen und machen von der speziellen Natur des flüssigen Zustandes nur insofern Gebrauch, als die reinen flüssigen Komponenten als Bezugszustände gewählt werden. Sie können deshalb in dieser einfachen Form weder Phasenumwandlungen noch Entmischungsvorgänge beschreiben, die folglich von der Betrachtung ausgeschlossen werden müssen. Dagegen bereitet es — im Gegensatz zu Gittermodellen — keine Schwierigkeit, der Lokalisierung der Wechselwirkungen auf bestimmte Reaktionsorte in den Molekülen, ihrer Richtungsabhängigkeit und Absättigbarkeit Rechnung zu tragen. Während die mit Gittermodellen operierenden statistischen Methoden den Bruchteil aller möglichen Konfigurationen der Flüssigkeit zu erfassen suchen, die für die betreffende intermolekulare Wechselwirkung günstig sind, berücksichtigt das Gleichgewichtsmodell die Unvollständigkeit der Umsetzung durch die Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes.

Natürlich beschränken die starken Vereinfachungen des Gleichgewichtsmodells seine Anwendbarkeit auf solche Systeme, in denen starke spezifische Wechselwirkungen vorherrschen. Darunter sollen selektive und absättigbare Beziehungen zwischen bestimmten funktionellen Gruppen der beteiligten Moleküle verstanden werden, denen gegenüber man die bei Abwesenheit dieser funktionellen Gruppen noch verbleibenden „unspezifischen“ Wechselwirkungen vernachlässigen kann. Tatsächlich gibt es zahlreiche

Systeme, welche diese Bedingungen mehr oder weniger gut erfüllen. Die dabei diskutierten Molekülverbindungen lassen sich gewöhnlich auch in inerten Lösungsmitteln und mit anderen physikalischen Methoden nachweisen. Unser Interesse, die Anwendbarkeit solcher Gleichgewichtsmodelle auf Mischungen reiner Flüssigkeiten zu untersuchen, besteht einerseits darin, an Hand der gewonnenen thermodynamischen Daten Zusammenhänge zwischen Molekülbau und intermolekularen Wechselwirkungen in flüssiger Phase zu studieren und mit den Verhältnissen in verdünnter Lösung bzw. in der Gasphase zu vergleichen. Andererseits erlaubt aber der experimentelle Befund der Anwendbarkeit oder Nichtanwendbarkeit eines gegebenen Modells Rückschlüsse auf den Anteil, den spezifische bzw. unspezifische intermolekulare Wechselwirkungen am Zustandekommen der beobachteten thermodynamischen Exzeßgrößen haben.

a) *Zweistufige Bildung einer Verbindung AB₂ aus monomerem A und B*

Die dimensionslosen individuellen Gleichgewichtskonstanten des Zweistufengleichgewichtes



ausgedrückt durch die wahren Molenbrüche, lauten

$$K_1 = \frac{N_{AB}^*}{N_A^* \cdot N_B^*}, \quad K_2 = \frac{N_{AB_2}^*}{N_{AB}^* \cdot N_B^*}, \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{(N_{AB}^*)^2}{N_A^* \cdot N_{AB_2}^*}. \quad (2)$$

Erweitert man mit dem gemeinsamen Nenner der Molenbrüche

$$n_A + n_B + n_{AB} + n_{AB_2} = n_A^0 + n_B^0 - n_{AB} - 2 n_{AB_2} \quad (3)$$

und benützt die zwischen den analytischen Molzahlen n_A^0 und n_B^0 und den im Gleichgewicht frei vorhandenen Molzahlen n_A , n_B , n_{AB} und n_{AB_2} bestehenden stöchiometrischen Beziehungen

$$n_A = n_A^0 - n_{AB} - n_{AB_2}, \quad n_B = n_B^0 - n_{AB} - 2 n_{AB_2}, \quad (4)$$

um n_A und n_B zu eliminieren, so erhält man nach Division durch $(n_A^0 + n_B^0)$ folgende Formeln für die Gleichgewichtskonstanten, ausgedrückt durch die analytischen Molenbrüche:

⁵ L. G. SILLÉN, Acta Chem. Scand. **16**, 159 [1962]; N. INGRÍ u. L. G. SILLÉN, Acta Chem. Scand. **16**, 173 [1962].

⁶ R. M. IZATT, D. EATOUGH, R. L. SNOW u. J. J. CHRISTENSEN, J. Physic. Chem. **72**, 1208 [1968].

⁷ F. BECKER, Chemie-Ing.-Techn. **41**, 1060, 1105 [1969].

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{N_{AB_2}(1 - N_{AB} - 2 N_{AB_2})}{N_{AB}(1 - N_A^0 - N_{AB} - 2 N_{AB_2})}, \\ K_1 &= \frac{N_{AB}^2}{N_{AB_2}(N_A^0 - N_{AB} - N_{AB_2})}. \end{aligned} \quad (5)$$

Durch Kombination der beiden Gln. (5) kann entweder N_{AB} oder N_{AB_2} eliminiert werden; dabei ergeben sich Gleichungen 3. Grades in N_{AB} bzw. N_{AB_2} und in N_A^0 , von denen die erste lautet:

$$[N_{AB}^3 \kappa_2 / K_1 + 2 N_{AB}^2 N_A^0] \kappa_1 + N_{AB} [(N_A^0)^2 K_1 (3 K_2 + 1) - N_A^0 (2 + 3 K_1 + 4 K_1 K_2) + \kappa_1] + N_A^0 (1 - N_A^0) (2 N_A^0 - 1) K_1 = 0, \quad (6)$$

wobei die Abkürzungen

$$\kappa_1 \equiv 1 + K_1 + K_1 K_2, \quad \kappa_2 \equiv 4 K_2 - K_1 \quad (7)$$

verwendet wurden. Man benützt nun die zwischen H^M , den Bildungsenthalpien H_{AB} und H_{AB_2} der beiden Verbindungen AB und AB_2 (aus den monomeren Komponenten) und den analytischen Molenbrüchen N_{AB} und N_{AB_2} bestehende Beziehung

$$H^M = N_{AB} H_{AB} + N_{AB_2} H_{AB_2}, \quad (8)$$

um durch Kombination mit den beiden Gln. (5) die unbekannten Molenbrüche N_{AB} und N_{AB_2} zu eliminieren. Auf diese Weise gelangt man zur Grundgleichung dieses Zweistufengleichgewichtes, die eine implizite Beziehung vom Typ

$$f(H^M, N_A^0; K_1, K_2, H_{AB}, H_{AB_2}) = 0$$

zwischen den beiden experimentellen Variablen und den vier Gleichgewichtsparametern darstellt:

$$\begin{aligned} &[(H^M)^3 \kappa_2 - (H^M)^2 (H_{AB_2} \kappa_2 - \eta_1 K_1 N_A^0) + H^M (\eta_1 H_{AB} K_1 + \eta_2) (1 - N_A^0)] \kappa_1 \\ &+ H^M N_A^0 \{ [\eta_1 H_{AB} K_1 K_2 (2 + K_1) + \eta_2 (1 + 2 K_1 + 3 K_1 K_2)] (1 - N_A^0) \\ &+ [2 \eta_2 K_1 - \eta_1 H_{AB_2} K_2 (1 + K_1^2)] N_A^0 \} + \{ H_{AB} (\eta_1 H_{AB_2} K_1 K_2 - \eta_2) \\ &- [\eta_1 H_{AB} K_1 (H_{AB} + 2 H_{AB_2} K_2) + \eta_2 H_{AB_2} K_2] (1 - N_A^0) \} K_1 N_A^0 (1 - N_A^0) = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

wobei außer (7) noch die Abkürzungen

$$\eta_1 \equiv 2 H_{AB} - H_{AB_2} \quad \text{und} \quad \eta_2 \equiv H_{AB_2}^2 K_2 - H_{AB}^2 K_1 \quad (10)$$

benützt wurden. Wenn zwischen den Gleichgewichtsparametern die Beziehungen $2 H_{AB} = H_{AB_2}$ und $4 K_2 = K_1$ bestehen, so verschwinden die Koeffizienten sämtlicher Potenzen von H^M und N_A^0 .

Die Grenzsteigungen der Funktion $H^M = f(N_A^0)$ ergeben sich nach Gl. (9) zu

$$m_0 \equiv (dH^M/dN_A^0)_{N_A^0=0} = (H_{AB} K_1 + H_{AB_2} K_1 K_2) / \kappa_1, \quad (11)$$

$$m_1 \equiv (dH^M/dN_A^0)_{N_A^0=1} = -H_{AB} K_1 / (1 + K_1). \quad (12)$$

Während also die Grenzsteigung m_0 bei unendlichem Überschuß von B von allen 4 Gleichgewichtsparametern abhängt, erhält man für die Grenzsteigung m_1 bei unendlichem Überschuß von A denselben Ausdruck wie beim Einstufengleichgewicht $A + B \rightleftharpoons AB$ [vgl. ¹, Gl. (8)], was besagt, daß sich die zweite Stufe AB_2 erst dann bilden kann, wenn das Verhältnis A : B einen endlichen Wert angenommen hat. Weil die beiden Grenzsteigungen nicht ausreichen, um alle 4 Gleichgewichtsparameter zu bestimmen, müssen auf jeden Fall Punkte der Kurve $H^M = f(N_A^0)$

hinzugenommen werden. Da aber die Grundgleichung (9) eine explizite Darstellung der Beziehung zwischen den experimentellen Variablen H^M und N_A^0 nicht zuläßt, ist man für ihre Auswertung auf Iterationsverfahren angewiesen, wie sie für die ähnlich gelegenen Problemstellungen bei der Auswertung von Meßdaten an mehrstufigen Komplexbildungsgleichgewichten in Lösung entwickelt worden sind (l. c. ⁵⁻⁷).

Man beginnt mit einem Satz nullter Näherung der Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 und berechnet N_{AB} als Lösung der kubischen Gl. (6). Im Anhang 3. a) ist gezeigt, wie man das Problem der Auswahl der „richtigen“ von den drei möglichen Wurzeln dieser Gleichung bei der Aufstellung des Maschinenprogramms lösen kann. Außerdem drückt man N_{AB_2} durch N_{AB} , N_A^0 , K_1 und K_2 aus, was gelingt, indem man aus den beiden Gln. (5) die Größe $N_{AB_2}^2$ eliminiert:

$$N_{AB_2} = N_{AB} \frac{K_2}{K_1} \frac{(1 - N_A^0 - N_{AB}) K_1 - 2 N_{AB}}{1 - 2 N_A^0 + N_{AB}(1 + 2 K_2)}. \quad (13)$$

Nunmehr benützt man einen Satz nullter Näherung der Enthalpiegrößen H_{AB} und H_{AB_2} , um zusammen mit den bereits berechneten Molenbrüchen N_{AB} und

N_{AB_2} nach Gl. (8) die Größen H_i^M für sämtliche Meßwerte $N_{A_i}^0$ ($i = 1, 2, \dots, n$) zu berechnen. Man bildet dann die Fehlerquadratsumme

$$U(K_1, K_2; H_{AB}, H_{AB_2}) = \sum_{i=1}^n (H_{ber.}^M - H_{exp.}^M)_i^2, \quad (14)$$

die ein Maß für die Güte des verwendeten Parametersatzes darstellt. Anschließend werden alle vier Parameter K_1 , K_2 , H_{AB} und H_{AB_2} systematisch solange variiert, bis die Fehlerquadratsumme ein Minimum geworden ist. Die zu diesem Minimum gehörigen Parameterwerte ergeben die bestmögliche Übereinstimmung, die sich mit einer Funktion des Typs (9) und den Meßwerten $H^M = f(N_A^0)$ erzielen läßt. Auf die Gesichtspunkte, nach denen das Rechenprogramm für die Minimumsuche aufgestellt wurde, ist in Anhang 3. b) näher eingegangen.

Zur Prüfung der Güte der Übereinstimmung zwischen Modell und Meßwerten eignet sich die lineare Beziehung

$$H^M/N_{AB} = H_{AB} + N_{AB_2} H_{AB_2}/N_{AB}, \quad (15)$$

die sich aus Gl. (8) ergibt. Danach muß die Auftragung $H^M/N_{AB} = f(N_{AB_2}/N_{AB})$ eine Gerade mit der Steigung H_{AB_2} und dem Ordinatenabschnitt H_{AB} ergeben.

Die Größe $K_1 K_2$ stellt dabei die Brutto-Gleichgewichtskonstante dar. Durch Kombination von beiden Gln. (20) er- und N_A^0 :

$$[N_{AB}^3 - N_{AB}^2 (1 + N_A^0)] \kappa_3 + N_{AB} N_A^0 K_1 K_2 (1 + 2 K_1 - K_1 N_A^0) - (N_A^0)^2 (1 - N_A^0) K_1^2 K_2 = 0, \quad (21)$$

wobei

$$\kappa_3 \equiv -1 + K_1 K_2 + K_1^2 K_2 \quad (22)$$

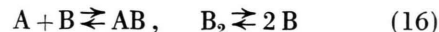
ist. Im Ansatz für H^M muß berücksichtigt werden, daß die reine Flüssigkeit B nur teilweise dimerisiert ist, und zwar beträgt der analytische Molenbruch $N_{B_2}^0$ an Dimeren für den Fall $N_A^0 = 0$ auf Grund der Dissoziationskonstanten K_2

$$N_{B_2}^0 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} [K_2 / (4 + K_2)]^{\frac{1}{2}}. \quad (23)$$

Bezeichnet man mit H_{AB} die Bildungsenthalpie von

b) Zweistufige Bildung einer Verbindung AB aus monomerem A und dimerem B

Als zweites Modellsystem soll das Zweistufigengleichgewicht



betrachtet werden. Die Gleichgewichtskonstanten in den wahren Molenbrüchen lauten hier

$$K_1 = N_{AB}^*/N_A^* \cdot N_B^*, \quad K_2 = (N_B^*)^2/N_{B_2}^*, \quad (17)$$

wobei K_2 den Charakter einer Dissoziationskonstanten besitzt. Man erweitert wieder mit dem gemeinsamen Nenner der Molenbrüche

$$n_A + n_B + n_{AB} + n_{B_2} = n_A^0 + n_B^0 - n_{AB} - n_{B_2} \quad (18)$$

und benützt die stöchiometrischen Beziehungen

$$n_A = n_A^0 - n_{AB}, \quad n_B = n_B^0 - n_{AB} - 2 n_{B_2}, \quad (19)$$

um n_A und n_B zu eliminieren. Dividiert man durch $(n_A^0 + n_B^0)$, so erhält man die Gleichgewichtskonstanten, ausgedrückt durch die analytischen Molenbrüche

$$K_1 = \frac{N_{AB}(1 - N_{AB} - N_{B_2})}{(N_A^0 - N_{AB})(1 - N_A^0 - N_{AB} - 2 N_{B_2})},$$

$$K_1 K_2 = \frac{N_{AB}(1 - N_A^0 - N_{AB} - 2 N_{B_2})}{N_{B_2}(N_A^0 - N_{AB})}. \quad (20)$$

wichtskonstante für den Prozeß $A + B_2 \rightleftharpoons AB + B$ gibt sich wieder eine Gleichung 3. Grades in N_{AB}

AB und mit H_{B_2} die Dissoziationsenthalpie von B_2 , so lautet der Ansatz für H^M :

$$H^M = N_{AB} H_{AB} + [N_{B_2}^0 (1 - N_A^0) - N_{B_2}] H_{B_2}. \quad (24)$$

Die Elimination von N_{AB} und N_{B_2} durch Kombination der Gln. (20) und (24) führt auf die Grundgleichung dieses Zweistufigengleichgewichtes, die wie Gl. (9) vom 3. Grade in den beiden experimentellen Variablen H^M und N_A^0 ist:

$$\begin{aligned} \kappa_3 \kappa_4 Y^2 [Y + H_{AB} - H_{B_2} + (H_{AB} + H_{B_2} + 4 H_{B_2}/\kappa_4) N_A^0] \\ + Y \{ \kappa_3 H_{B_2} (H_{B_2} - \kappa_4 H_{AB}) + [H_{AB}^2 K_1 K_2 (1 + 2 K_1) \kappa_4 + H_{AB} H_{B_2} (4 \kappa_3 + \kappa_3 \kappa_4 + 2 \kappa_4) \\ + H_{B_2}^2 (2 + K_2 + K_1 K_2 - 4 \kappa_3)] N_A^0 - [H_{AB}^2 K_1^2 K_2 \kappa_4 + 2 H_{AB} H_{B_2} (2 - K_1 K_2) - H_{B_2}^2 (4 \kappa_3 - 1)] (N_A^0)^2 \} \\ + \{ H_{AB} H_{B_2}^2 \kappa_3 - [H_{AB}^2 H_{B_2} K_1^2 K_2 \kappa_4 + 2 H_{AB} H_{B_2}^2 K_1 K_2 (1 + 2 K_1) + H_{B_2}^3] N_A^0 + [H_{AB}^3 K_1^2 K_2 \kappa_4 \\ + H_{AB}^2 H_{B_2} K_1 K_2 (2 + 8 K_1 + K_1 K_2) + H_{AB} H_{B_2}^2 (1 + 2 K_1 K_2 + 4 K_1^2 K_2) + H_{B_2}^3] (N_A^0)^2 \} (1 - N_A^0) = 0 \end{aligned} \quad (25)$$

mit

$$Y \equiv N_{B_1}^0 H_{B_2} (1 - N_A^0) - H^M \quad \text{und} \quad \kappa_4 \equiv 4 + K_2.$$

Auch hier gibt es einen Sonderfall, nämlich wenn

$$K_1 K_2 = 1/(1 + K_1)$$

und $H_{B_2} = -H_{AB}(1 + 2K_1)/(1 + K_1)$

ist, in dem die Koeffizienten sämtlicher Potenzen von H^M und N_A^0 verschwinden.

Für die Grenzsteigung der Funktion $H^M = f(N_A^0)$ an der Stelle $N_A^0 = 1$ ergibt sich

$$m_1 \equiv (dH^M/dN_A^0)_{N_A^0=1} = -H_{AB} K_1/(1 + K_1) - N_{B_2}^0 H_{B_2}, \quad (26)$$

während für m_0 ein komplizierterer Ausdruck resultiert. Die Grenzsteigung m_1 bei unendlichem Überschuß von A setzt sich also additiv aus der Grenzsteigung des Einstufengleichgewichtes $A + B \rightleftharpoons AB$ und der Grenzsteigung des Dissoziationsgleichgewichtes $B_2 \rightleftharpoons 2B$ zusammen, was auch plausibel ist, da unter diesen Bedingungen der in reinem B vorhandene Anteil $N_{B_2}^0$ des Dimeren vollständig dissoziiert und somit für das Gleichgewicht $A + B \rightleftharpoons AB$ dieselben Bedingungen vorliegen wie bei monomeren Komponenten.

Die vier Gleichgewichtsparameter werden mit einem analogen Iterationsverfahren berechnet wie bei dem unter a) behandelten System. Man beginnt mit einem Satz nullter Näherung der Konstanten K_1 und K_2 und berechnet zunächst N_{AB} für alle Meßpunkte N_A^0 als Wurzel von Gl. (21). N_{B_2} ergibt sich dann aus

$$N_{B_2} = \frac{N_{AB}(1 - N_A^0 - N_{AB})}{(N_A^0 - N_{AB}) K_1 K_2 + 2 N_{AB}} \quad (27)$$

wobei m_0 und m_1 die durch Gl. (11) und (12) gegebenen Grenzsteigungen der Funktion $H^M = f(N_A^0)$, also experimentell bekannte Größen, sind. Gleichung (30) ist mit der Grundgleichung des Einstufengleichgewichtes $A + B \rightleftharpoons AB$ äquivalent, d. h. man vernachlässigt bei hohen A-Konzentrationen den Einfluß der zweiten Stufe. Da diese gewöhnlich in viel geringerer Menge gebildet wird als die erste Stufe, führt dies zu praktisch brauchbaren Näherungswerten von K_1 und H_{AB} . Gleichung (31) ist das Analogon zu Gl. (30) im Bereich kleiner A-Konzentrationen und liefert, wenn man die aus Gl. (30) erhaltenen Parameterwerte der ersten Stufe einsetzt, Näherungswerte für K_2 und H_{AB_2} .

und $N_{B_2}^0$ mittels Gl. (23). Unter Verwendung dieser Größen berechnet man zusammen mit einem Satz nullter Näherung für H_{AB} und H_{B_2} nach Gl. (24) die integralen Mischungswärmen H^M für alle Werte N_A^0 . Es schließt sich die Minimumsuche der Funktion $U(K_1, K_2; H_{AB}, H_{B_2})$ an, wie unter a) beschrieben. Zur Prüfung der Gültigkeit des verwendeten Modells eignet sich die aus Gl. (24) herleitbare Beziehung

$$H^M/N_{AB} = H_{AB} + [N_{B_2}^0(1 - N_A^0) - N_{B_2}] H_{B_2}/N_{AB}, \quad (28)$$

wobei sich eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt H_{AB} und der Steigung H_{B_2} ergeben muß.

c) Näherungsmethoden zur Bestimmung der Gleichgewichtsparameter

Eine rasche Konvergenz der beschriebenen Iterationsverfahren kann nur erreicht werden, wenn gute Näherungsmethoden zur Ermittlung eines Satzes von Ausgangswerten der vier Gleichgewichtsparameter zur Verfügung stehen. Hierzu eignet sich die Darstellung der Meßwerte in der Form

$$(H^M)^2/N_A^0(1 - N_A^0) = f[(-H^M)/N_A^0(1 - N_A^0)]. \quad (29)$$

An den beiden Grenzen des Meßbereiches, d. h. bei kleinen Werten von N_A^0 bzw. $(1 - N_A^0)$, läßt sich diese Funktion recht gut linear approximieren, und zwar gelten für das System $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$ folgende Geradendarstellungen:

$$(H^M)^2/N_A^0(1 - N_A^0) = (-H_{AB}) [-m_1 + (-H^M)/N_A^0(1 - N_A^0)] \quad \text{für} \quad (1 - N_A^0) \ll 1, \quad (30)$$

$$(H^M)^2/N_A^0(1 - N_A^0) = (-H_{AB_2}) [m_0 + (-H^M)/N_A^0(1 - N_A^0)] \quad \text{für} \quad N_A^0 \ll 1, \quad (31)$$

Für die praktische Ermittlung von Steigung und Ordinatenabschnitt der Geraden nach Gl. (30) bzw. Gl. (31) wurden jeweils die ersten 6–8 Meßwerte (H^M, N_A^0) , beginnend vom Kurvenrand, benützt, um die Funktionswerte

$$(H^M)^2/N_A^0(1 - N_A^0) = f[(-H^M)/N_A^0(1 - N_A^0)]$$

zu berechnen. Durch diese wurde nach der Ausgleichsmethode die Bestgerade gelegt und von dieser Steigung und Ordinatenabschnitt, einschließlich der mittleren Fehler, ausgerechnet. Dann wurde ein weiterer Meßwert (H^M, N_A^0) (nach der Kurvenmitte hin) hinzugenommen und erneut die Bestgerade ermittelt. Ergaben sich dabei kleinere mittlere Fehler

von Steigung und Ordinatenabschnitt, so wurde nochmals ein Meßwert hinzugenommen und das Verfahren solange wiederholt, bis sich die Abweichungen von der Geradlinigkeit durch eine Zunahme des mittleren Fehlers von Steigung und Ordinatenabschnitt der Bestgeraden durch alle Meßpunkte zu erkennen gab. Die so gewonnenen Näherungswerte von K_1 , H_{AB} und H_{AB_2} wichen gewöhnlich von den als Ergebnis der Minimumsuche der Fehlerquadratfunktion Gl. (14) erhaltenen Bestwerten nur um $\pm 20\%$ ab; bei K_2 betrug diese Abweichung wegen des geringen Absolutwertes $\pm 50\%$. Auf diese Weise war es möglich, die Schranken, innerhalb derer die eingegebenen Werte nullter Näherung von K_1 , H_{AB} , H_{AB_2} und K_2 bei der Minimumsuche variiert werden mußten, auf $\pm 20\%$ bzw. $\pm 50\%$ einzuengen.

2. Anwendungsbeispiele

Als Anwendungsbeispiele wurden binäre Systeme ausgewählt, in denen auf Grund der chemischen Natur der Komponenten mit spezifischen Wechselwirkungen im Sinne eines der beiden behandelten Gleichgewichtsmodelle gerechnet werden konnte. Die Messungen an den Systemen Tetrahydrofuran – Chloroform und Pyridin – Chloroform wurden mittels der kürzlich beschriebenen Enthalpietitrationsapparatur⁸ durchgeführt.

Für das System Methylisobutylketon – Schwefelsäure wurde die früher beschriebene thermometrische Titrationsapparatur⁹ verwandt, die sich besonders für Systeme mit großen Wärmeeffekten eignet.

a) Reinigung und physikalische Daten der verwendeten Substanzen

Chloroform: Das Ausgangsprodukt (Merck, DAB 6) enthielt zur Stabilisierung 0,6 bis 1,0 Prozent Äthanol, das durch 7–8-maliges Waschen mit destilliertem Wasser entfernt wurde. Nach Trocknung mit CaCl_2 und mit Sikkon (Fluka) wurde es unter Stickstoff über eine automatische Vigreux-Kolonnen mit 10 theoretischen Böden feinfractioniert, wobei unter Lichtschutz gearbeitet wurde, um photochemische Zersetzungen zu verhindern. Das erhaltene Produkt wurde kühl aufbewahrt und innerhalb von 3–4 Tagen verbraucht.

K_{p731} 60,0°; n_D^{20} 1,4451; D_4^{25} 1,4799.

Tetrahydrofuran: Das Ausgangsprodukt (Merck, p. A.) wurde zur Beseitigung von Peroxiden nacheinander mit konzentrierter FeSO_4 -Lösung, 0,5-proz. KMnO_4 -Lösung und 5-proz. Natronlauge geschüttelt und anschließend jedesmal abdestilliert. Nach Trocknung über Sikkon und über Molekularsieb 4 Å (Merck) wurde das Produkt unter Stickstoff über die Vigreux-Kolonnen feinfractioniert.

K_{p740} 65,3°; n_D^{25} 1,4052; D_4^{25} 0,8825.

Pyridin: Das benützte Pyridin wurde über Kaliumhydroxid getrocknet und über eine automatische Füllkörperkolonne mit 50 theoretischen Böden feinfractioniert. Die reinste Fraktion wurde verwendet und über Molekularsieb 4 Å (Merck) aufbewahrt.

K_{p733} 114,6°; n_D^{25} 1,5071; D_4^{25} 0,9774.

Methylisobutylketon: Das Handelsprodukt (Schuchardt) wurde über eine automatische Füllkörperkolonne mit 50 theoretischen Böden feinfractioniert und die reinste, innerhalb von $\pm 0,1^\circ$ übergehende Fraktion verwendet.

K_{p730} 114,2°; n_D^{25} 1,3938.

Schwefelsäure: Annähernd 100-proz. Schwefelsäure wurde durch Vermischen von handelsüblicher 96-proz. Säure (Merck, p. A.) mit der berechneten Menge von 65-proz. Oleum hergestellt. Das reine Monohydrat wurde daraus durch zweimaliges Umkristallisieren in einem Kühlmantelgefäß mit eingeschmolzener Glasfritte, welches ein Absaugen der jeweils flüssig gebliebenen Anteile der Säure erlaubte, gewonnen. Wegen Einzelheiten der Durchführung thermometrischer Titrationen mit 100-proz. Schwefelsäure vgl.⁹

Tabelle 1 enthält die experimentellen und berechneten H^M -Werte sowie die mit den Bestwerten der Gleichgewichtsparameter berechneten analytischen Molenbrüche der beiden Verbindungen AB und AB_2 . Da das Exzeßvolumen bei $N_A^0 = 0,5$ nur $-0,3$ ml/Mol beträgt, konnte es bei der Auswertung der Meßdaten unberücksichtigt bleiben (vgl.⁸). Im Gegensatz zu den Systemen aus offenkettigen Äthern und Chloroform^{10,11} verläuft die Funktion $H^M = f(N_A^0)$ (vgl. Abb. 1) bei cyclischen Äthern unsymmetrisch, wobei der Extremwert aus der Mitte zu höheren CHCl_3 -Konzentrationen verschoben ist und die Grenzsteigung m_0 auf der chloroformreichen Seite einen höheren Betrag hat als m_1 auf der ätherreichen Seite. Im System THF – CHCl_3 bei 25° ist

$$H_{\text{Max}}^M = -681 \text{ cal/Mol bei } N_{\text{CHCl}_3} = 0,520; \\ m_0 = -2,41 \text{ kcal/Mol; } m_1 = 2,09 \text{ kcal/Mol.}$$

Diese Unsymmetrie kommt besonders deutlich in der Darstellung $H^M = f[N_A^0(1 - N_A^0)/(-H^M)]$ zum

⁸ F. BECKER u. M. KIEFER, Z. Naturforsch. **24a**, 7 [1969].

⁹ F. BECKER, N. G. SCHMAHL u. H. D. PFLUG, Z. Physik. Chem. N. F. **39**, 306 [1963]; vgl. auch Dissertation H. D. PFLUG, Saarbrücken 1964.

¹⁰ L. A. BEATH u. A. G. WILLIAMSON, J. Chem. Thermodynamics **1**, 51 [1969].

¹¹ Dissertation M. KIEFER, Saarbrücken 1969.

b) Das System Tetrahydrofuran – Chloroform
bei 25°

N_A^0	$-H^M(\text{exp})$ cal/Mol	$-H^M(\text{ber})$ cal/Mol	Δ cal/Mol	N_{AB}	N_{AB_2}	$-H^M(\text{ber})$ [Gl. (32)]
0,025	59,4	53,4	- 6,0	0,014	0,0020	58,5
0,050	117,2	110,2	- 7,0	0,029	0,0040	116,2
0,075	173,1	162,7	-10,4	0,043	0,0057	172,7
0,100	226,9	214,7	-12,2	0,057	0,0074	227,5
0,125	278,7	266,2	-12,5	0,071	0,0089	280,4
0,150	328,2	317,1	-11,1	0,085	0,0102	330,9
0,175	375,2	363,8	-11,4	0,098	0,0113	378,7
0,200	419,7	406,5	-13,2	0,110	0,0122	423,6
0,225	461,3	448,5	-12,8	0,122	0,0130	465,3
0,250	500,0	489,8	-10,2	0,134	0,0136	503,6
0,275	535,4	523,8	-11,6	0,144	0,0139	538,3
0,300	567,3	557,1	-10,2	0,154	0,0141	569,3
0,325	595,7	589,5	- 6,2	0,164	0,0141	596,4
0,350	620,2	614,9	- 5,3	0,172	0,0140	619,6
0,375	640,9	636,3	- 4,6	0,179	0,0137	638,7
0,400	657,3	654,0	- 3,3	0,185	0,0132	653,7
0,425	669,6	667,8	- 1,8	0,190	0,0126	664,6
0,450	677,6	675,2	- 2,4	0,193	0,0120	671,5
0,475	681,0	681,4	+ 0,4	0,196	0,0111	674,2
0,500	679,4	681,4	+ 2,0	0,197	0,0103	672,9
0,525	673,1	677,6	+ 4,5	0,197	0,0094	667,7
0,550	663,0	669,7	+ 6,7	0,196	0,0082	658,5
0,575	648,7	655,9	+ 7,2	0,193	0,0072	645,5
0,600	630,6	636,2	+ 5,6	0,189	0,0056	628,9
0,625	609,0	622,0	+13,0	0,183	0,0069	608,7
0,650	584,2	598,1	+13,9	0,177	0,0058	585,0
0,675	556,3	567,2	+10,9	0,169	0,0046	558,2
0,700	525,4	534,6	+ 9,2	0,160	0,0037	528,2
0,725	492,1	503,3	+11,2	0,151	0,0032	495,3
0,750	456,2	464,8	+ 8,6	0,140	0,0025	459,7
0,775	418,1	427,2	+ 9,1	0,129	0,0020	421,6
0,800	378,0	386,4	+ 8,4	0,117	0,0016	381,1
0,825	336,0	342,5	+ 6,5	0,104	0,0012	338,6
0,850	292,3	299,0	+ 6,7	0,091	0,00086	294,1
0,875	247,0	252,5	+ 5,5	0,077	0,00059	248,0
0,900	200,2	206,2	+ 6,0	0,063	0,00038	200,4
0,925	152,0	156,8	+ 4,8	0,048	0,00021	151,6
0,950	102,5	104,3	+ 1,8	0,032	0,00009	101,7
0,975	51,9	55,3	+ 3,4	0,017	0,00003	51,1

Berechnete Gleichgewichtsparameter (Bestwerte des Iterationsverfahrens): $K_1=1,870$; $K_2=0,144$; $H_{AB}=-3,248$ kcal/Mol.

$$H_{AB_2}=-4,024 \text{ kcal/Mol.}$$

Fehlerquadratsumme: $\sum (H_{\text{exp}}^M - H_{\text{ber}}^M)^2 = 0,0028 \text{ kcal}^2/\text{Mol}^2$.

Tab. 1. System Tetrahydrofuran – Chloroform bei 25°. Experimentelle und berechnete Werte der integralen Mischungswärmen unter Zugrundelegung des Zweistufen-Gleichgewichtsmodells $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$ (A=Tetrahydrofuran, B=Chloroform).

Ausdruck, die bei Vorliegen eines echten Einstufen-Gleichgewichtes eine Gerade ergeben sollte (vgl. ¹). Wie Abb. 1 erkennen läßt, erhält man beim System THF – CHCl_3 einen Kurvenzug, dessen ätherreicher und chloroformreicher Ast deutlich auseinanderstre-

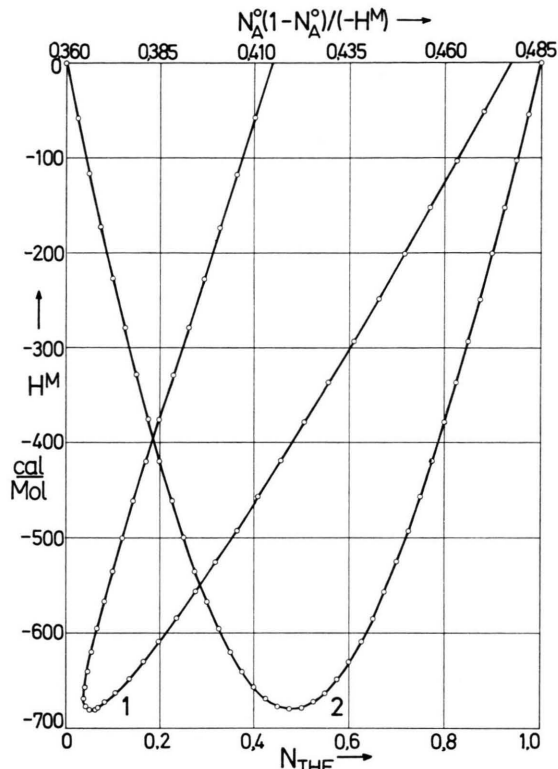


Abb. 1. System Tetrahydrofuran – Chloroform bei 25°. Funktionen $H^M = f(N_A^0)$ (Kurve 1) und $H^M = f[N_A^0(1 - N_A^0)/(-H^M)]$ (Kurve 2).

ben. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei anderen cyclischen Äthern beobachtet ¹¹.

Für eine Interpretation dieser Unsymmetrie kommt eine Eigenassoziation der cyclischen Äther kaum in Betracht. So liegen z. B. ihre Siedepunkte nur wenig höher als diejenigen der Kohlenwasserstoffe von gleicher Kettenlänge (THF K_{p760} 65,5°; Cyclopentan K_{p760} 49,3°), außerdem treten nur geringe Abweichungen von der Troutonschen Regel auf. Auch die Tatsache, daß die Funktion $H^M = f(N_A^0)$ des Systems THF – CCl_4 symmetrisch verläuft ¹² – ebenso wie die Mischungswärmen anderer offenkettiger Äther mit ¹⁰ CCl_4 –, kann als Kriterium für das Fehlen einer nennenswerten spezifischen Eigenassoziation des Tetrahydrofurans angesehen werden. Die Meßergebnisse können daher im Rahmen von Gleichgewichtsmodellen nur durch die Annahme gedeutet werden, daß sich neben der 1:1-Verbindung in geringerem Umfang eine 1:2-Verbindung bildet. In Übereinstimmung damit haben auch die dielektrischen Untersuchungen von WEIS-

¹² Dissertation H. KOUKOL, Saarbrücken 1970.

BECKER¹³ am gleichen System (verdünnt mit Cyclohexan) ergeben, daß hier — im Gegensatz zum System Diäthyläther — Chloroform — die beiden Verbindungen THF·CHCl₃ und THF·2 CHCl₃ gebildet werden. Tatsächlich verfügt ja der Äthersauerstoff über zwei einsame Elektronenpaare, die beide gegenüber CHCl₃ als H-Brücken-Akzeptoren wirksam werden können. Für das unterschiedliche Verhalten der offenkettigen und der cyclischen Äther sind zweifellos sterische Effekte verantwortlich zu machen. Bei den offenkettigen Äthern wird die innere Beweglichkeit der Alkylgruppen durch die An-

näherung der CHCl₃-Moleküle eingeschränkt, und zwar macht sich diese Einschränkung, die eine Erniedrigung der Entropie und eine Erhöhung der Energie der entstehenden Verbindungen verursacht¹⁴, bei der zweiten Stufe erheblich stärker bemerkbar als bei der ersten. Im Tetrahydrofuran dagegen ist die CH₂-Kette durch die Ringstruktur weitgehend in der Ebene fixiert, so daß die Annäherung eines zweiten CHCl₃-Moleküls an den Äthersauerstoff nicht stärker behindert ist als die des ersten, abgesehen von der gegenseitigen Abstoßung der beiden CHCl₃-Moleküle.

Die thermodynamischen Daten des Zweistufengleichgewichts bei 25° lauten:

	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0
THF + CHCl ₃ = THF·CHCl ₃	- 0,37	- 3,25	- 9,7
THF·CHCl ₃ + CHCl ₃ = THF·2 CHCl ₃	+ 1,15	- 0,78	- 6,5
	kcal/Mol	kcal/Mol	cal/Mol·Grad

Hierbei gelten die reinen flüssigen Stoffe A, B, AB und AB₂ als Bezugzustände.

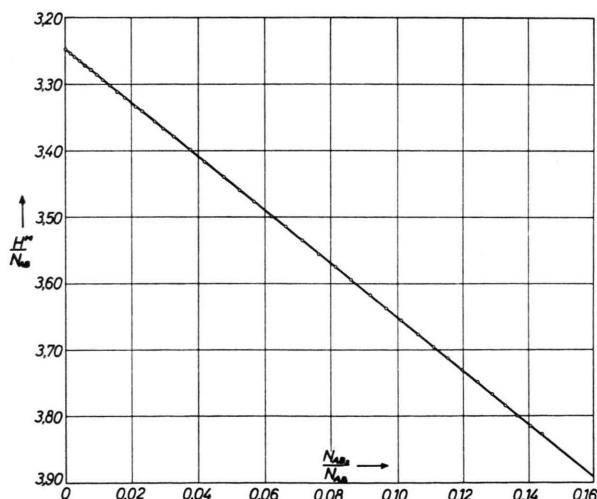


Abb. 2. System Tetrahydrofuran (A) — Chloroform (B) bei 25°; Auftragung $H^M/N_{AB} = f(N_{AB_2}/N_{AB})$ nach Gl. (15) mit den Parametern nach Tab. 1.

Zur Kontrolle der Übereinstimmung zwischen dem verwendeten Zweistufen-Gleichgewichtsmodell und den Meßwerten ist in Abb. 2 die Funktion

$$H^M/N_{AB} = f(N_{AB_2}/N_{AB})$$

nach Gl. (15) mit den Parametern der Tab. 1 wiedergegeben; eine systematische Abweichung vom ge-

radlinigen Verlauf ist nicht erkennbar. Da im übrigen die Abweichungen zwischen den experimentellen und den berechneten H^M -Werten im gesamten Konzentrationsbereich nicht größer als 1–3% sind, kann angesichts der starken Vereinfachungen des Modells von einer sehr guten Übereinstimmung gesprochen werden.

Natürlich kann man die Meßwerte auch in der üblichen Weise durch den erweiterten Porterschen Ansatz

$$H^M = N_A^0 (1 - N_A^0) \sum_{i=0}^n A_i (1 - 2 N_A^0)^i \quad (32)$$

wiedergeben. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte von Tab. 1 die mit einem 4-parametrischen Ansatz nach Gl. (32) ($n=3$) und den Parameterwerten

$$\begin{aligned} A_0 &= -2,691\,715\,17, & A_2 &= +0,491\,173\,45, \\ A_1 &= -0,263\,417\,50, & A_3 &= +0,116\,824\,94 \end{aligned}$$

berechneten H^M -Werte angeführt. Die Anpassung an die Meßwerte ist hier etwas besser als durch das Zweistufen-Gleichgewichtsmodell, wobei berücksichtigt werden muß, daß es sich bei Gl. (32) um eine nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Ausgleichskurve dritten Grades handelt, während

¹³ A. WEISBECKER, J. Chim. Physique **62**, 1170 [1965]. — J. BARRIOL u. A. WEISBECKER, J. Chim. Physique **62**, 623 [1965].

¹⁴ F. BECKER, Z. Naturforsch. **14 a**, 547 [1959]; **15 a**, 251 [1960]; **16 b**, 236 [1961].

beim Zweistufen-Gleichgewichtsmodell ein Iterationsverfahren angewandt wurde, das nach Erreichen eines ausreichend erscheinenden Näherungsgrades abgebrochen wurde. Der wesentliche Vorzug des Zweistufengleichgewichtsmodells gegenüber dem erweiterten Porterschen Ansatz ist die Tatsache, daß es interpretierbare thermodynamische Größen liefert, während die Werte der Konstanten A_i der Gl. (32) keine unmittelbare physikalische Bedeutung haben.

c) Das System Methylisobutylketon – Schwefelsäure bei 25°

N_A^0	$-H^M(\text{exp})$ cal/Mol	$-H^M(\text{ber})$ cal/Mol	Δ cal/Mol	N_{AB}	N_{AB_2}	$-H^M(\text{ber})$ [Gl. (32)]
0,0408	507	507	± 0	0,020	0,0096	498
0,0782	942	947	+ 5	0,038	0,0174	943
0,1131	1331	1346	+15	0,055	0,0241	1341
0,1455	1672	1684	+12	0,070	0,0293	1689
0,1753	1968	1985	+17	0,084	0,0335	1988
0,2033	2232	2252	+20	0,097	0,0368	2248
0,2537	2655	2670	+15	0,119	0,0408	2658
0,2984	2963	2976	+13	0,137	0,0425	2954
0,3209	3097	3099	+ 2	0,145	0,0426	3078
0,3471	3219	3226	+ 7	0,154	0,0421	3200
0,3779	3348	3336	-12	0,163	0,0410	3312
0,4147	3416	3421	+ 5	0,172	0,0387	3401
0,4596	3422	3450	+28	0,179	0,0351	3444
0,5151	3411	3393	-18	0,184	0,0289	3401
0,5485	3320	3303	-17	0,183	0,0255	3326
0,5864	3208	3165	-43	0,179	0,0218	3198
0,6298	2982	2945	-37	0,172	0,0165	3000
0,6801	2698	2692	- 6	0,159	0,0139	2707
0,7393	2262	2282	+20	0,139	0,0088	2291
0,8096	1733	1740	+ 7	0,109	0,0046	1718
0,8948	957	1009	+52	0,065	0,0014	955

Berechnete Gleichgewichtsparameter

(Bestwerte des Iterationsverfahrens):

$$K_1 = 1,890; \quad K_2 = 0,500; \quad H_{AB} = -15,06 \text{ kcal/Mol};$$

$$H_{AB_2} = -21,52 \text{ kcal/Mol}.$$

$$\text{Fehlerquadratsumme: } \Sigma (H_{\text{exp}}^M - H_{\text{ber}}^M)^2 = 0,0098 \text{ kcal}^2/\text{Mol}^2.$$

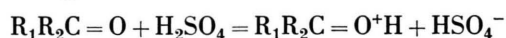
Tab. 2. System Methylisobutylketon – Schwefelsäure bei 25°. Experimentelle und berechnete Werte der integralen Mischungswärmen unter Zugrundelegung des Zweistufen-Gleichgewichtsmodells $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$ (A = Methylisobutylketon, B = Schwefelsäure).

In Tab. 2 sind die experimentellen und berechneten H^M -Werte sowie die analytischen Molenbrüche der beiden Verbindungen AB und AB_2 zusammengestellt. Die Funktion $H^M = f(N_A^0)$ ist deutlich unsymmetrisch; der Extremwert ist $H_{\text{Max}}^M = -3,45 \text{ kcal pro Mol}$ bei $N_{\text{Keton}} = 0,460$; die Grenzsteigung m_0

auf der Schwefelsäure-Seite hat den Wert $-12,30 \text{ kcal/Mol}$, während auf der Ketonseite $m_1 = 9,50 \text{ kcal/Mol}$ ist. Mit den Gleichgewichtsparametern aus Tab. 2 erhält man folgende thermodynamische Daten des Zweistufengleichgewichtes bei 25° (A = Keton; B = H_2SO_4):

	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0
$A + B \rightleftharpoons AB$	-0,377	-15,06	-49,2
$AB + B \rightleftharpoons AB_2$	+0,411	- 6,46	-23,1
	kcal/Mol	kcal/Mol	cal/Mol·Grad

Die erheblich größeren Beträge von ΔH^0 und die stark negativen ΔS^0 -Werte zeigen, daß es sich hier nicht um die gleiche Art von H-Brückenbindung wie im vorangegangenen Beispiel handeln kann. Tatsächlich haben auch kryoskopische Messungen¹⁵ an verdünnten Ketonlösungen in wasserfreier Schwefelsäure ergeben, daß eine Protonierung im Sinne der Gleichung



erfolgt. Allerdings dürfte die Bildung freier Ionen bei den höheren Ketonkonzentrationen in den hier untersuchten Mischungen nur noch eine untergeordnete Rolle spielen. Die großen negativen Reaktionsentropien – deren Absolutwerte sich allerdings auf die reinen flüssigen Stoffe und nicht auf die 1-molaren Lösungen beziehen – sprechen für die starke Solvation und den polaren Charakter der gebildeten Verbindungen. Auch wenn kryoskopisch nur eine Reaktionsstufe nachgewiesen werden konnte, kommt für die Interpretation der Mischungswärmen nur das Zweistufen-Gleichgewichtsmodell in Betracht, und die für die zweite Stufe berechnete Reaktionsenthalpie ist viel zu groß, um von einem vernachlässigten Nebeneffekt herrühren zu können. Grundsätzlich kann der Carbonylsauerstoff mit beiden einsamen Elektronenpaaren als Akzeptor für H-Brücken fungieren. Ob es sich in den hier untersuchten Mischungen um stark polare H-Brücken oder um Ionenpaare handelt, kann auf Grund thermodynamischer Messungen alleine nicht entschieden werden. Die Zusammenhänge zwischen der Struktur der Ketone und ihren integralen Mischungswärmen mit wasserfreier Schwefelsäure wurden an einer größeren Zahl von Systemen untersucht¹⁶. Hierüber werden wir an anderer Stelle ausführlicher berichten.

¹⁵ Vgl. R. J. GILLESPIE u. J. A. LEISTEN, Quart. Rev. **8**, 40 [1954].

¹⁶ F. BECKER u. H. D. PFLUG, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **70**, 1169 [1966]; ausführliche Publikation erscheint demnächst.

Die letzte Spalte von Tab. 2 enthält wieder die mit einem vierparametrischen Ansatz nach Gl. (32) berechneten H^M -Werte, wobei sich die Parameterwerte

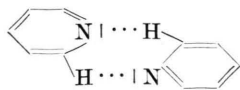
$$A_0 = -13,693\,945\,60, \quad A_2 = +3,159\,150\,15, \\ A_1 = -2,416\,915\,82, \quad A_3 = +0,665\,000\,67$$

ergaben. Die Übereinstimmung mit den Meßwerten ist nur unwesentlich besser als beim Zweistufen-Gleichgewichtsmodell und liegt in beiden Fällen bei etwa $\pm 1\%$ relativ.

d) Das System Pyridin – Chloroform bei 25°

In Tab. 3 sind den experimentellen H^M -Werten die mit den angegebenen Bestwerten der Parameter berechneten H^M -Werte gegenübergestellt. Der Extremwert der Funktion $H^M = f(N_A^0)$ [vgl. 8, Abb. 6] liegt bei $H_{\text{Max}}^M = -478$ cal/Mol und $N_{\text{CHCl}_3} = 0,54$; die Grenzsteigung m_0 auf dem CHCl_3 -armen Ast beträgt $-1,26$ kcal/Mol, während m_1 auf dem CHCl_3 -reichen Ast $+1,73$ kcal/Mol ist. Die Unsymmetrie ist also von derselben Art wie im System Tetrahydrofuran – Chloroform. Trotzdem ist die Anwendung des Zweistufen-Gleichgewichtsmodells $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$ nicht sinnvoll, da nicht einzusehen ist, in welcher Weise vom Pyridin-Stickstoff, der nur über ein einsames Elektronenpaar verfügt, ein zweites Chloroform-Molekül gebunden werden sollte. Rein mathematisch ist die Anwendung dieses Modells möglich; das Iterationsverfahren liefert als beste Parameterwerte $K_1 = 3,66$; $K_2 = 0,100$; $H_{AB} = -1,600$ kcal pro Mol und $H_{AB_2} = -7,70$ kcal/Mol. Da unverständlich ist, warum die Bildungsenthalpie der $\text{N} \cdots \text{H}$ -Brücke so viel geringer sein sollte als die der $\text{O} \cdots \text{H}$ -Brücke, und die große Bildungsenthalpie der zweiten Stufe nicht plausibel begründet werden kann, muß gefolgert werden, daß das Modell $A + 2B = AB_2$ falsch ist.

Aus Messungen der Mischungswärmen des Systems ^{17, 18} Pyridin – CCl_4 ergibt sich eindeutig, daß das Pyridin – im Gegensatz zum Tetrahydrofuran – assoziiert ist. MORCOM und TRAVERS nehmen an, daß es sich dabei um die Bildung von Dimeren des Typs



¹⁷ K. W. MORCOM u. D. N. TRAVERS, Trans. Faraday Soc. **62**, 2063 [1966].

N_A^0	$-H^M(\text{exp})$ cal/Mol	$-H^M(\text{ber})$ cal/Mol	Δ cal/Mol	N_{AB}	[Gl. (32)] cal/Mol
0,025	33,2	23,1	-10,1	0,013	32,9
0,050	66,0	62,7	- 3,3	0,026	65,5
0,075	98,1	102,2	+ 4,1	0,039	97,8
0,100	129,7	133,8	+ 4,1	0,051	129,6
0,125	160,6	167,7	+ 7,1	0,063	160,9
0,150	190,8	202,9	+12,1	0,075	191,5
0,175	220,1	233,2	+13,1	0,086	221,3
0,200	248,6	264,8	+16,2	0,097	250,2
0,225	276,0	292,6	+16,6	0,107	277,9
0,250	302,4	317,0	+14,6	0,116	304,4
0,275	327,5	342,6	+15,1	0,125	329,5
0,300	351,2	365,0	+13,8	0,133	353,1
0,325	373,5	388,3	+14,8	0,141	375,0
0,350	394,0	404,7	+10,7	0,147	385,0
0,375	412,7	422,1	+ 9,4	0,153	413,0
0,400	429,2	436,6	+ 7,4	0,158	428,9
0,425	443,4	448,3	+ 4,9	0,162	442,6
0,450	455,0	457,2	+ 2,2	0,165	453,8
0,475	463,7	463,4	- 0,3	0,167	462,5
0,500	472,0	470,2	- 1,8	0,169	468,6
0,525	478,0	474,2	- 3,8	0,170	472,0
0,550	477,7	472,0	- 5,7	0,169	472,5
0,575	474,4	467,0	- 7,4	0,167	470,0
0,600	467,9	459,3	- 8,6	0,164	464,7
0,625	458,5	448,7	- 9,8	0,160	456,2
0,650	445,9	435,3	-10,6	0,155	444,9
0,675	430,4	419,0	-11,4	0,149	430,4
0,700	411,8	399,8	-12,0	0,142	412,8
0,725	390,5	377,7	-12,8	0,134	392,2
0,750	366,3	352,7	-13,6	0,125	368,7
0,775	339,5	324,7	-14,8	0,115	342,2
0,800	310,2	296,9	-13,3	0,105	313,0
0,825	278,5	266,1	-12,4	0,094	281,1
0,850	244,6	232,3	-12,3	0,082	246,7
0,875	208,6	198,6	-10,0	0,070	209,9
0,900	170,5	161,9	- 8,6	0,057	171,1
0,925	130,6	122,1	- 8,5	0,043	130,4
0,950	88,7	85,6	- 3,1	0,030	88,1
0,975	45,2	42,7	- 2,5	0,015	44,5

Berechnete Gleichgewichtsparameter

(Bestwerte des Iterationsverfahrens):

$$K_1 = 1,480; \quad K_2 = 3,608; \quad H_{AB} = -3,224 \text{ kcal/Mol};$$

$$H_{B_2} = +1,456 \text{ kcal/Mol}.$$

Fehlerquadratsumme: $\sum (H_{\text{exp}}^M - H_{\text{ber}}^M)^2 = 0,0042 \text{ kcal}^2/\text{Mol}^2$.

Tab. 3. System Pyridin – Chloroform bei 25°. Experimentelle und berechnete H^M -Werte unter Zugrundelegung des Zweistufen-Gleichgewichtsmodells $A + B_2 \rightleftharpoons AB + B$ ($A = \text{CHCl}_3$; $B = \text{Pyridin}$).

handelt, die durch schwache $\text{C} - \text{H} \cdots \text{N}$ -Brücken verbunden sind. Im System Pyridin – Chloroform überlagert sich daher die Bildung eines H-Brücken-Assoziats im Verhältnis 1 : 1 mit dem Dissoziationsgleichgewicht $\text{Py}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Py}$ ($\text{Py} = \text{Pyridin}$), so daß man das Zweistufen-Gleichgewichtsmodell $A + B_2 \rightleftharpoons$

¹⁸ D. F. GRAY, I. D. WATSON u. A. G. WILLIAMSON, Austral. J. Chem. **21**, 379 [1968].

AB + B anwenden kann. Mit den Parameterwerten der Tab. 3 ergeben sich hierfür folgende thermodynamische Daten (bei 25°):

	ΔG°	ΔH°	ΔS°
$\text{Py} + \text{CHCl}_3 = \text{Py} \cdot \text{CHCl}_3$	-0,232	-3,224	-10,0
$\text{Py}_2 = 2 \text{ Py}$	-0,760	+1,456	+ 7,4
	kcal/Mol	kcal/Mol	cal/Mol·Grad

Die Bildungsenthalpie der $\text{N} \cdots \text{H}$ -Brücke ist fast ebenso groß wie die der $\text{O} \cdots \text{H}$ -Brücke zwischen Tetrahydrofuran und Chloroform; auch für die Reaktionsentropie wird ein sehr ähnlicher Wert erhalten. Die Abweichungen zwischen den experimentellen und den berechneten H^M -Werten sind etwas größer und liegen zwischen 1% und 5% relativ; da es sich aber bei der Dimerisierung des Pyridins um eine relativ schwache spezifische Wechselwirkung handelt, muß damit gerechnet werden, daß sich die Vereinfachungen des Modells etwas stärker bemerkbar machen.

Die Assoziation des Pyridins und homologer Pyridinbasen, die in 2- bzw. 6-Stellung unsubstituiert sind, äußert sich auch in den Lösungswärmen dieser Verbindungen in Wasser. So beträgt nach SACCONI, PAOLETTI und CIAMPOLINI¹⁹ die Lösungsenthalpie des 2,6-Lutidins (bei 25° für ca. 3 g Base in 920 g Wasser) -3,800 kcal/Mol, während für das isomere, über H-Brücken assoziierte 3,5-Lutidin -2,415 kcal/Mol gefunden wird. Die Differenz von 1,385 kcal/Mol rührt von der Dissoziation der im 3,5-Lutidin enthaltenen Dimeren her; sie steht mit der von uns gefundenen Dissoziationsenthalpie von 1,456 kcal/Mol in guter Übereinstimmung.

Die letzte Spalte von Tab. 3 enthält die mit einem 4-parametrischen Ansatz nach Gl. (32) berechneten H^M -Werte, wobei die Konstanten der Gleichung

$$\begin{aligned} A_0 &= -1,874\,476\,82, & A_2 &= +0,318\,395\,87, \\ A_1 &= +0,377\,978\,75, & A_3 &= -0,140\,933\,77 \end{aligned}$$

lauten.

3. Anhang

a) Aufsuchen der „richtigen“ Wurzel der kubischen Gl. (6)

Die kubische Gl. (6) besitzt im Intervall $0 \leq N_A^\circ \leq 1$ für die praktisch vorkommenden Parameterwerte K_1 und K_2 mehr als eine positive reelle Wurzel N_{AB} . Bei der Aufstellung des Programms zur Berechnung der Funktion $N_{AB} = f(N_A^\circ)$ muß deshalb dafür Sorge ge-

tragen werden, daß die „richtige“ Wurzel ausgesucht wird. Die „richtige“ Funktion $N_{AB} = f(N_A^\circ)$ muß bei $N_A^\circ = 0$ und $N_A^\circ = 1$ verschwinden und dazwischen ein Maximum durchlaufen, wobei die Bedingungen

$$0 \leq N_{AB} \leq N_A^\circ \quad \text{für} \quad 0 \leq N_A^\circ \leq 0,5$$

$$\text{und} \quad 0 \leq N_{AB} \leq (1 - N_A^\circ) \quad \text{für} \quad 0,5 \leq N_A^\circ \leq 1$$

erfüllt sein müssen. Diese Kriterien reichen jedoch in der Nähe des Schnittpunktes der Wurzelkurven nicht aus; man muß deshalb zusätzlich von der Tatsache Gebrauch machen, daß die „richtige“ Funktion $N_{AB} = f(N_A^\circ)$ in der ersten Hälfte des Intervalls monoton wächst, in der zweiten Hälfte monoton fällt.

Für die vorliegenden Berechnungen wurde N_A° für jedes Wertepaar K_1, K_2 mit einer Schrittweite von 0,025 variiert. Man beginnt mit der „richtigen“ Wurzel $N_{AB} = 0$ für $N_A^\circ = 0$ und benützt diese, um für den nächsten Wert $N_A^\circ = 0,025$ das Vorzeichen von Gl. (6) zu berechnen. Dann vergrößert man N_{AB} in Schritten von 0,01 und berechnet jeweils das Vorzeichen von Gl. (6), bis ein Vorzeichenwechsel eintritt. Nunmehr verringert man N_{AB} in Schritten von 0,001, bis wieder Vorzeichenwechsel erfolgt. Auf diese Weise erhält man unter Wahrung der Monotonie der Funktion $N_{AB} = f(N_A^\circ)$ die zu $N_A^\circ = 0,025$ gehörige Wurzel auf 0,001 genau. Jetzt vergrößert man N_A° um 0,025, berechnet mit dem zuletzt gefundenen N_{AB} -Wert das Vorzeichen von Gl. (6) und wiederholt das beschriebene Verfahren. Von $N_A^\circ = 0,5$ an nimmt N_{AB} monoton ab, d. h. man berechnet von jetzt an das Vorzeichen von Gl. (6) für den nächsten N_A° -Wert mit der zuvor erhaltenen Wurzel N_{AB} , verringert aber diese anschließend um 0,01 usw.

b) Aufsuchen des Minimums der Fehlerquadratsumme U nach Gl. (14)

Durch die in Abschnitt 1 c) angegebenen Näherungsmethoden läßt sich der Bereich, in dem die Bestwerte der Gleichgewichtsparameter K_1, K_2, H_{AB} und H_{AB_2} liegen, eingrenzen. Dementsprechend wird bei der Minimumsuche der Fehlerquadratsumme $U(K_1, K_2; H_{AB}, H_{AB_2})$ für jeden Parameter eine untere und obere Schranke sowie eine Schrittweite für die vorzunehmenden Variationen vorgegeben. Man beginnt mit einem Satz nullter Näherung ($K_1^0, K_2^0, H_{AB}^0, H_{AB_2}^0$) und berechnet U . Dann werden alle 4 Parameter um eine Schrittweite nach oben und unten variiert und von diesen Kombinationen diejenige herausgesucht, welche die niedrigste Fehlerquadratsumme ergibt. Der zugehörige Parametersatz ($K_1^1, K_2^1, H_{AB}^1, H_{AB_2}^1$) wird jetzt zum Ausgangspunkt des gleichen Verfahrens gemacht und dieses solange wiederholt, bis sich gegenüber dem Parametersatz des letzten Ausgangspunktes keine Verbesserung mehr ergibt. Dann wird, ausgehend von diesem Punkt, die Schrittweite für die Variationen aller 4 Parameter halbiert usw., wodurch man trotz der erforderlichen vierdimensionalen Iteration relativ schnell zu einem Minimum der Fehlerquadratsumme gelangt. Gegebenenfalls kann man, um sicher zu gehen, daß

¹⁹ L. SACCONI, P. PAOLETTI u. M. CIAMPOLINI, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3828 [1960].

man auch das absolute Minimum von U in dem durch die Schranken abgesteckten Raum findet, in einem ersten Durchgang alle Parameter mit einer relativ großen Schrittweite von der unteren bis zur oberen Schranke durchvariiieren und erst dann, ausgehend von dem günstigsten Parametersatz, das beschriebene Sprungverfahren anschließen.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt a. M., für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Dem Leiter des Rechenzentrums der Universität des Saarlandes, Herrn Prof. Dr.-Ing. J. DÖRR, danken wir für die Überlassung von Rechenzeit auf der Electrológica X 1.

Gas-solid Interaction

IV. Energy of Adsorption and Specific Interactions of Some Unsaturated and Cyclic Hydrocarbons on γ -Aluminium Oxide^{○, *}

MANLIO SANESI

Institute of Physical Chemistry, University, Pavia, Italy

and VITTORIANO WAGNER^{**}

Materials Dept., Thermochemistry Service, C.C.R. EURATOM, Petten N.H., The Netherlands

(Z. Naturforsch. 25 a, 688—692 [1970]; received 11 February 1970)

The heats of adsorption on weakly activated γ - Al_2O_3 of a number of linear 1-monoolefins (C_4 to C_9) and cyclic saturated and unsaturated hydrocarbons have been measured by gas-solid chromatography and extrapolated to zero surface coverage.

The double bond contribution to the adsorption energy is shown by comparison of the adsorption heats with those of the corresponding saturated molecules and is related to the existence of Brønsted acid centers on the adsorbent surface. The effect of cyclization is also shown.

In a previous paper¹, dealing with the energy of adsorption on γ -alumina of some saturated linear chain hydrocarbons, it was shown that gas-solid interactions in these systems are essentially dependent on dispersion forces only, which are known to be of a non-specific nature². On the contrary, with systems "unsaturated molecule-oxidic surface" the conditions exist for specific interactions between particular functional groups (e. g., π -electron systems) and certain active centers of the surface³. The effects of such interactions (as due to electrostatic forces, hydrogen bond formation, etc.) have been already observed for the systems "silica gel—unsaturated hydrocarbons", both in the form of increments of the adsorption heats, and in the form of

increased perturbation of the IR spectra of surface hydroxyls, as compared to those occurring in the adsorption of the corresponding saturated hydrocarbons on the same solid^{4–8}.

We were interested therefore in verifying experimentally the occurrence of specific interactions in the adsorption of unsaturated hydrocarbons on γ - Al_2O_3 . Further, we have thought it interesting to search for a possible dependence of this effect on molecular size and on the degree of unsaturation within a given molecular pattern. For this purpose, the heats of adsorption, determined by the same gas-chromatographic method already employed¹, have been reported in this paper for six linear 1-alkenes (from C_1 to C_9), for the cyclic series cyclo-

Reprints request to Prof. MANLIO SANESI, Istituto di Chimica Fisica dell'Università, Viale Taramelli, I-27 100 Pavia, Italy.

[○] Preceding papers: Z. Naturforsch. 22 a, 203, 355 [1967]; 23 a, 979 [1968].

^{*} Work performed with the partial aid of Consiglio Nazionale delle Ricerche, Rome.

^{**} Present address: Naz. Cogne S.p.A., Aosta, Italy.

¹ M. SANESI and V. WAGNER, Z. Naturforsch. 23 a, 979 [1968].

² A. V. KISELEV and V. I. LYGIN, Surface Hydroxyl Groups and their Perturbation by Adsorbed Molecules, in: L. H. LITTLE, Infrared Spectra of Adsorbed Species, Academic Press, London 1966, p. 274 ff.

³ D. BELYAKOVA, A. V. KISELEV, D. P. POSHKUS, and E. V. KHRAPOVA, in Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity, Butterworths, London 1957, pp. 213—214.

⁴ A. V. KISELEV and V. I. LYGIN, Infrared Spectra and Adsorption by Zeolite, in: L. H. LITTLE, op. cit. ², pp. 355 to 358.

⁵ See Ref. ², p. 285.

⁶ M. R. BASILA, J. Chem. Phys. 35, 1151 [1961].

⁷ G. A. GALKIN, A. V. KISELEV, and V. I. LYGIN, Trans. Faraday Soc. 60, 431 [1964].

⁸ A. ZECCHINA, C. VERSINO, A. APPIANO, and G. OCCHIENA, J. Phys. Chem. 72, 1471 [1968].