

# Exzeßenthalpien und Solvatationsverhalten der Systeme LiBr/Methanol, ZnBr<sub>2</sub>/Methanol und LiBr/ZnBr<sub>2</sub>/Methanol

M. Christahl und J. Thönnissen

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Aachen

Z. Naturforsch. **37a**, 224–231 (1982); eingegangen am 8. Januar 1982

*The excess enthalpy reaction of solvation of the systems LiBr/Methanol, ZnBr<sub>2</sub>/Methanol, and LiBr/ZnBr<sub>2</sub>/Methanol*

For the binary systems LiBr/methanol and ZnBr<sub>2</sub>/methanol as well as for the ternary system LiBr/ZnBr<sub>2</sub>/methanol the integral enthalpies of mixing are experimentally determined. The mixing of LiBr and methanol is more exothermic than in the case of ZnBr<sub>2</sub>. The excess enthalpy is largest for the ternary system. From the mathematical approximation of experimental data the differential enthalpies of solution and of dilution are obtained. In the discussion it is concluded that in diluted solutions the salts are surrounded by a strongly coordinated inner solvation sphere (coordination number  $N = 4$ ) and a less coordinated outer solvation sphere ( $N = 6$ ) resulting in a total solvation number of  $N = 10$ .

## Einleitung

Das binäre Stoffgemisch LiBr/Methanol wird als Arbeitsmittel für Absorptionswärmepumpen eingesetzt [1–4]. Entsprechend umfangreich sind die an diesem Stoffsystem durchgeführten Untersuchungen, wobei die Bestimmung der Dampfdrücke [5–7, 14], der Löslichkeiten [6–10, 14], der Viskosität und Dichte [7, 11, 14] sowie der Verdampfungs- und Lösungsenthalpien [1, 12, 13] im Vordergrund stehen. Zu den Lösungsenthalpien finden sich z. T. widersprüchliche Angaben [1, 13].

Die Löslichkeit von LiBr in Methanol ist infolge der Bildung eines kristallinen Solvates [7, 15] nicht im gesamten für Sorptionsanlagen erforderlichen Bereich gegeben. Durch Zumischen von ZnBr<sub>2</sub> wird das Lösungsgebiet des Gemisches erweitert [16, 17], so daß sich ein größerer Anwendungsbereich ergibt.

In der vorliegenden Arbeit werden die binären Systeme LiBr/Methanol und ZnBr<sub>2</sub>/Methanol sowie das ternäre Gemisch LiBr/ZnBr<sub>2</sub>/Methanol untersucht.

Der konzentrationsabhängige Verlauf der integralen Exzeßenthalpien der Mischung läßt sich nach [18] mit einem Ansatz vierter Ordnung approximieren. Daraus resultieren rechnerisch die molaren differentiellen Lösungs- und Verdünnungsenthalpien.

Die Ergebnisse erlauben den Vergleich der binären Systeme untereinander und werden auf der Grundlage molekular-theoretischer Überlegungen diskutiert. Dabei wird die Mischung als strukturierte Molekülanordnung betrachtet, entsprechend einem diffusen, quasikristallinen Gitter [9].

## Material und Methoden

### Reagenzien

Methanol, p.a. Qualität mit maximal 0.01% Wasser (Nr. 6012 Merck, Darmstadt) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Quecksilber, reinst Qualität (Nr. 4401 Merck, Darmstadt) wurde ebenfalls ohne weitere Reinigung eingesetzt.

LiBr, reinst Qualität (Nr. 5669 Merck, Darmstadt) enthielt laut Analyse 0.5% Wasser (Methode: Karl Fischer). Für die Messungen wurde das LiBr zuvor 48 h bei 200 °C getrocknet. Thermogravimetrisch zeigte sich, daß das Wasser bereits quantitativ bei 150 °C entfernt wird (siehe Abbildung 1).

ZnBr<sub>2</sub>, p.a. Qualität, wasserfrei (Nr. 96465 Fluka, Ulm) wurde zur Sicherheit ebenfalls 48 h bei 200 °C behandelt.

### Experimentelles

Thermogravimetrie: Die thermogravimetrische Untersuchung des Trocknungsverhaltens von LiBr wurde mit einem Thermoanalyzer, Typ TA 2000 C (Mettler, Schweiz), durchgeführt. Heizrate: 10 K/min, Atmosphäre: Stickstoff.

Reprint requests to Dr. M. Christahl, RWTH Aachen, Lehrstuhl f. Technische Thermodynamik, Schinkelstr. 8, D-5100 Aachen.

0340-4811 / 82 / 0300-0224 \$ 01.30/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

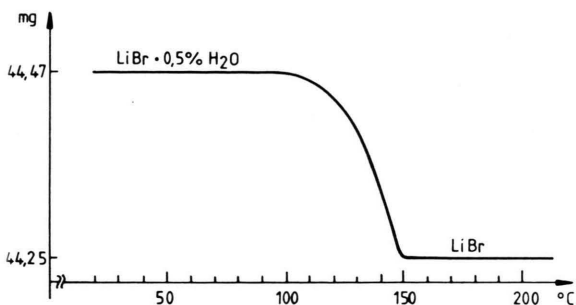


Abb. 1. Thermogravimetrie von  $\text{LiBr} \cdot 0,5\% \text{H}_2\text{O}$ ; Heizrate: 10 K/min, Atmosphäre: Stickstoff.

**Kalorimetrie:** Die Messungen der integralen Exzeßwärmen der binären Mischungen  $\text{LiBr}$ /Methanol bzw.  $\text{ZnBr}_2$ /Methanol sowie der ternären Mischung  $\text{LiBr}/\text{ZnBr}_2$ /Methanol wurden mit einem Wärmeflußkalorimeter, Typ C 80 (Setaram, Frankreich), vorgenommen. Die verwendeten Mischzellen bestehen aus zwei untereinander angeordneten separaten Kammern. Die untere Kammer wurde unter trockener Stickstoffatmosphäre mit getrocknetem  $\text{LiBr}$ ,  $\text{ZnBr}_2$  bzw. dem Gemisch aus  $\text{LiBr}$  und  $\text{ZnBr}_2$  befüllt, durch einen lose aufgelegten Deckel verschlossen und durch Übersichten mit 0,5 ml Quecksilber abgedichtet. Das verbleibende Festvolumen der Mischzelle stellt die zweite Kammer dar, in welche die benötigte Masse Methanol vorsichtig dem Quecksilber überschichtet wurde. Die Befüllung der Referenzzelle erfolgte, mit Ausnahme des Salzes, in gleicher Weise. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zwischen dem auf der gewählten Temperatur stabilisierten Kalorimeterblock und den beiden Zellen erfolgte durch mehrfaches Kippen der gesamten Meßanordnung der Mischungsvorgang. Aus der planimetrisch ermittelten Fläche unter der registrierten Signalkurve resultiert die jeweils durch den Mischungsvorgang freigesetzte Exzeßenthalpie.

Bei höheren Salzkonzentrationen nimmt die Viskosität der Mischungen stark zu [14]. Ein signifikanter Einfluß der Viskosität auf die Reibungswärme des Quecksilbers mit der Mischung konnte bei den Experimenten jedoch nicht festgestellt werden.

## Ergebnisse

### 1. Binäres System $\text{LiBr}/\text{Methanol}$

Bei der stark exotherm verlaufenden Bildung des binären Gemisches aus Lithiumbromid und Metha-

nol nimmt die Exzeßenthalpie im Bereich verdünnter Lösung zunächst nahezu linear mit steigender Salzkonzentration zu und erreicht mit  $\bar{H}_M^E = -10,1 \text{ kJ/Mol}$  bei  $X_{\text{LiBr}} = 0,24$  bzw.  $h_M^E = -225,8 \text{ kJ/kg}$  bei  $\xi_{\text{LiBr}} = 0,41$  den größten Wert (siehe Abbildung 2).

Die in Abb. 2 dargestellten experimentell erhaltenen Daten lassen sich rechnerisch durch einen Ansatz vierter Ordnung [18] (Gl. (1) bzw. (2)) approximieren:

$$h_M^E = \frac{\Delta H}{m_1 + m_2} \quad (1)$$

$$= \xi_1 \xi_2 [A + B(\xi_1 - \xi_2) + C(\xi_1 - \xi_2)^2],$$

$$\bar{H}_M^E = \frac{\Delta H}{n_1 + n_2} \quad (2)$$

$$= x_1 x_2 [\bar{A} + \bar{B}(x_1 - x_2) + \bar{C}(x_1 - x_2)^2]$$

mit  $h_M^E$ : spezifische integrale Exzeßenthalpie der Mischung,  $\bar{H}_M^E$ : molare integrale Exzeßenthalpie der Mischung,  $\Delta H$ : experimentell ermittelte Enthalpieänderung,  $m_1, n_1, x_1, \xi_1$ : Masse, Molzahl,

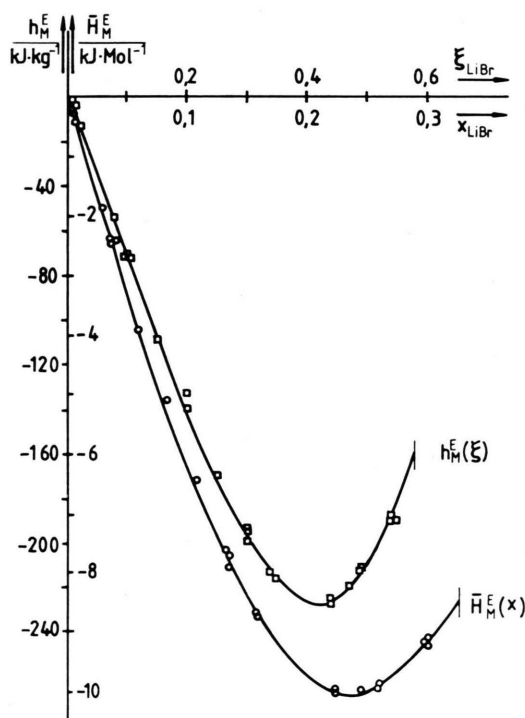


Abb. 2. Abhängigkeit der spezifischen integralen Exzeßenthalpie  $h_M^E$  vom Massenbruch  $\xi$  und der molaren integralen Exzeßenthalpie  $\bar{H}_M^E$  vom Molenbruch  $x$  für die Mischung von  $\text{LiBr}$  mit Methanol; Temperatur  $20^\circ\text{C}$ .

Tab. 1. Konstanten zur Berechnung der spezifischen und molaren integralen Exzeßenthalpien der Mischung von LiBr und Methanol bzw. ZnBr<sub>2</sub> und Methanol bei 20 °C und 60 °C nach (1) bzw. (2), sowie der molaren differentiellen Verdünnungs- und Lösungsenthalpien nach (3) bzw. (4).

System LiBr/Methanol		System ZnBr <sub>2</sub> /Methanol		
20°C	60°C	20°C	60°C	
<i>A</i>	+ 840.879	+ 839.641	+ 420.700	+ 391.522
<i>B</i>	+ 569.670	+ 684.226	− 211.488	− 202.342
<i>C</i>	− 797.447	− 909.932	− 89.653	− 21.233
$\bar{A}$	− 16.210	− 12.633	− 17.222	− 22.885
$\bar{B}$	+ 197.427	+ 184.955	+ 177.626	+ 189.993
$\bar{C}$	− 116.607	− 103.945	− 110.045	− 121.240

Molenbruch, Massenbruch der Komponente 1 (Methanol),  $m_2$ ,  $n_2$ ,  $x_2$ ,  $\xi_2$ : Masse, Molzahl, Molenbruch, Massenbruch der Komponente 2 (Salz).

Die Konstanten *A*, *B* und *C* bzw.  $\bar{A}$ ,  $\bar{B}$  und  $\bar{C}$  sind für die Temperaturen 20 und 60 °C in Tab. 1 angegeben.

Die molare differentielle Verdünnungswärme  $\bar{H}_1^E$  (3) und die molare differentielle Lösungswärme

$\bar{H}_2^E$  (4) resultieren aus (2) nach partieller Differentiation (mit  $n = n_1 + n_2$ ):

$$\left(\frac{\partial n \bar{H}_M^E}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \bar{H}_1^E \quad (3)$$

$$= x_2^2 [\bar{A} + \bar{B}(4x_1 - 1) + \bar{C}(12x_1^2 - 8x_1 + 1)],$$

$$\left(\frac{\partial n \bar{H}_M^E}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \bar{H}_2^E \quad (4)$$

$$= x_1^2 [\bar{A} + \bar{B}(1 - 4x_2) + \bar{C}(12x_2^2 - 8x_2 + 1)].$$

Die Kenngrößen  $\bar{H}_M^E$ ,  $\bar{H}_1^E$  und  $\bar{H}_2^E$  des binären Systems LiBr/Methanol sind für 20 °C im  $\bar{H}/X$ -Diagramm (siehe Abb. 3) dargestellt. Die molare differentielle Lösungsenthalpie des LiBr bei unendlicher Verdünnung ergibt sich daraus zu  $\bar{H}_2^E = -64,5$  kJ/Mol.

Die experimentell bei 20, 30, 40, 50 und 60 °C ermittelten integralen Exzeßenthalpien für die Mischung von LiBr und Methanol zeigen eine geringe aber signifikante Temperaturabhängigkeit. Mit zunehmender Temperatur wird der Mischungsvorgang stärker exotherm (siehe Tabelle 1). Die bei

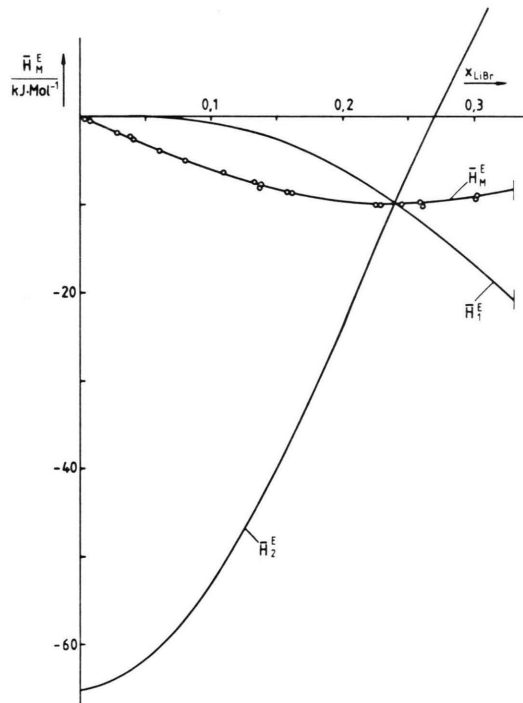


Abb. 3. Abhängigkeit der molaren integralen Exzeßenthalpie  $\bar{H}_M^E$ , der molaren differentiellen Verdünnungsenthalpie  $\bar{H}_1^E$  und der molaren differentiellen Lösungsenthalpie  $\bar{H}_2^E$  vom Molenbruch  $x$  für die Mischung von LiBr mit Methanol; Temperatur: 20 °C.

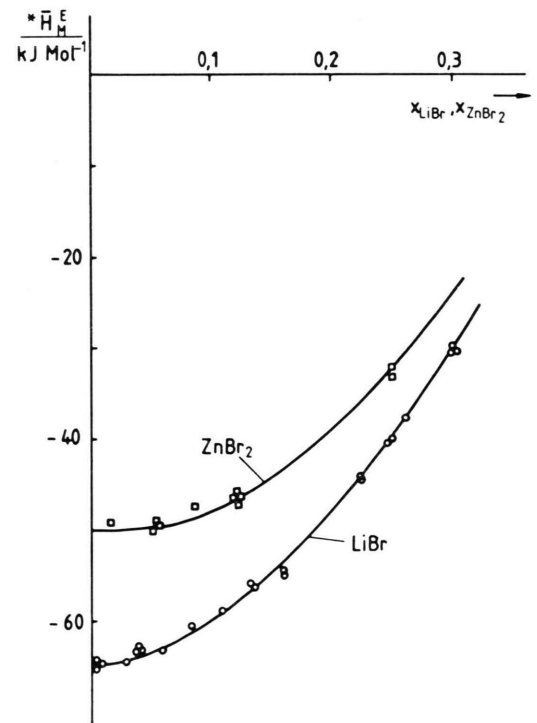


Abb. 4. Abhängigkeit der je Mol Salz bei der Mischung mit Methanol entwickelten integralen Exzeßenthalpie  $\bar{H}_M^E$  vom Molenbruch  $x$  für LiBr und ZnBr<sub>2</sub>; Temperatur: 20 °C.

20 °C gemessenen, auf 1 Mol LiBr bezogenen integralen Exzeßenthalpien  $\bar{H}_M^E$  (siehe Abb. 4) stimmen für Konzentrationen  $X_{\text{LiBr}} > 0.01$  sehr gut mit Literaturdaten [12] überein, jedoch konnte die Zunahme der Exzeßenthalpie für Konzentrationen  $X_{\text{LiBr}} < 0.01$  [12] nicht bestätigt werden. Der Grenzwert für die unendliche Verdünnung von einem Mol LiBr in Methanol beträgt

$$^*\bar{H}_M^E = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \bar{H}_M^E = -64,5 \text{ kJ/mol}$$

(siehe Abb. 4) und entspricht damit genau der molaren differentiellen Lösungswärme für unendliche Verdünnung  $\lim_{x_2 \rightarrow 0} \bar{H}_2^E$  (siehe Abbildung 2).

In Abb. 5 ist die Abhängigkeit der molaren integralen Exzeßenthalpie der Mischung von Methanol mit LiBr vom Molverhältnis der beiden Komponenten dargestellt. Ein Minimum des Kurvenverlaufs ergibt sich bei einem 3,5-fachen molaren Überschuß an Methanol. Bei zunehmendem Methanolüberschuß erfolgt zunächst ein sehr steiler Anstieg des Kurvenverlaufs, der ab einem Mol-

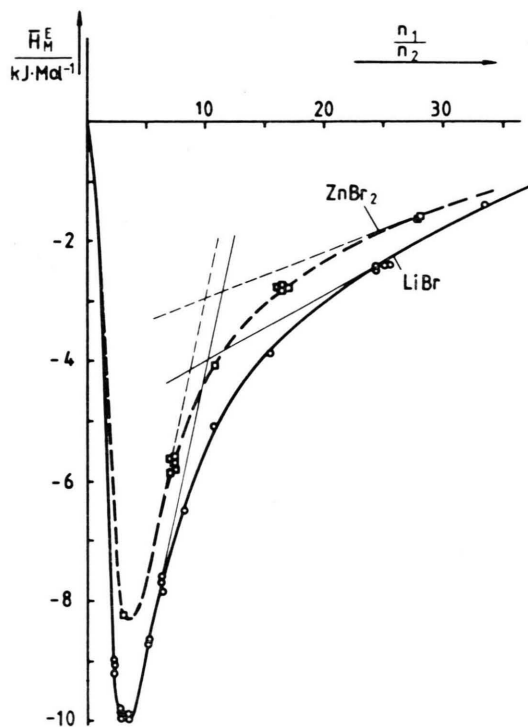


Abb. 5. Abhängigkeit der molaren integralen Exzeßenthalpie  $\bar{H}_M^E$  für die Mischung von LiBr bzw.  $\text{ZnBr}_2$  mit Methanol vom molaren Verhältnis Methanol zu Salz ( $n_1 : n_2$ ); Temperatur: 20 °C.

verhältnis von etwa 25 einen Bereich mit geringer Steigung erreicht. Die Extrapolation der größten und der geringsten Steigung ergibt einen Schnittpunkt bei dem Molverhältnis 10.

## II. Binäres System $\text{ZnBr}_2$ /Methanol

Die ebenfalls exotherm erfolgende Mischung von  $\text{ZnBr}_2$  und Methanol zeigt für die molare integrale Exzeßenthalpie  $\bar{H}_M^E$  (siehe Abb. 6) sowie für die spezifische integrale Exzeßenthalpie  $h_M^E$  (siehe Abb. 6) bei 20 °C den gleichen qualitativen konzentrationsabhängigen Verlauf wie das System LiBr/Methanol. Die maximale Exzeßenthalpie der Mischung tritt auch hier bei der molaren Konzentration  $x_{\text{ZnBr}_2} = 0.24$  ( $\xi_{\text{ZnBr}_2} = 0.59$ ) auf.

Die Konstanten  $A$ ,  $B$  und  $C$  bzw.  $\bar{A}$ ,  $\bar{B}$  und  $\bar{C}$  für die Approximation der Meßdaten mittels (1) bzw. (2) sind in Tab. 1 aufgeführt, die mittels (3) bzw. (4) errechneten molaren differentiellen Kenngrößen bei der Temperatur 20 °C sind in Abb. 7 dargestellt. Der Grenzwert der molaren differentiellen Lösungsenthalpie für unendliche Verdünnung be-

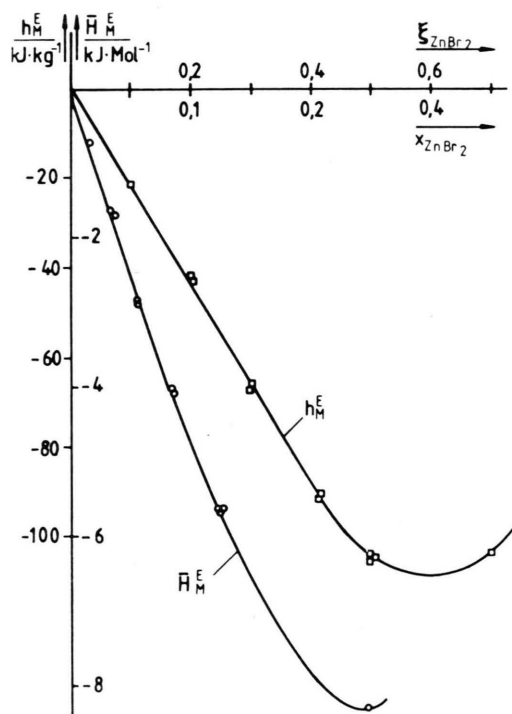


Abb. 6. Abhängigkeit der spezifischen integralen Exzeßenthalpie  $h_M^E$  vom Massenbruch  $\xi$  und der molaren integralen Exzeßenthalpie  $\bar{H}_M^E$  vom Molbruch  $x$  für die Mischung von  $\text{ZnBr}_2$  mit Methanol; Temperatur: 20 °C.

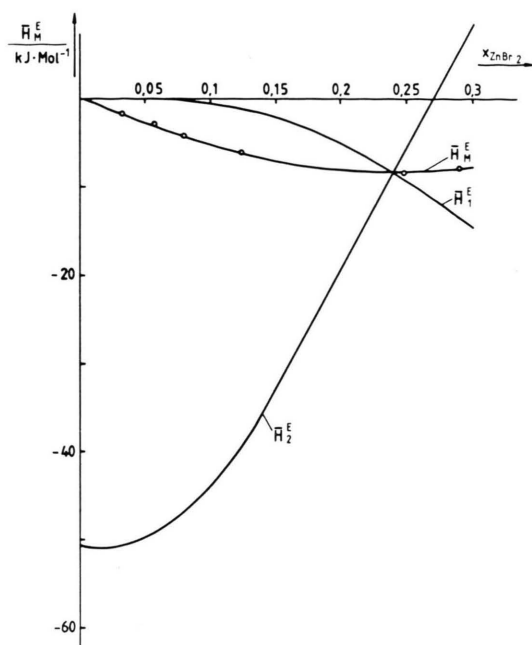


Abb. 7. Abhängigkeit der molaren integralen Exzeßenthalpie  $\bar{H}_M^E$ , der molaren differentiellen Verdünnungsenthalpie  $\bar{H}_1^E$  und der molaren differentiellen Lösungsenthalpie  $\bar{H}_2^E$  vom Molenbruch  $x$  für die Mischung von  $\text{ZnBr}_2$  mit Methanol; Temperatur:  $20^\circ\text{C}$ .

trägt  $\bar{H}_M^E = -50.4 \text{ kJ/mol}$  und ist damit um 22% kleiner als bei LiBr. Dieser Grenzwert entspricht dem auf ein Mol  $\text{ZnBr}_2$  bezogenen Betrag der integralen Exzeßenthalpie bei unendlicher Verdünnung (siehe Abbildung 4).

Auch für das System  $\text{ZnBr}_2/\text{Methanol}$  ist die integrale Exzeßenthalpie der Mischung von der Temperatur abhängig (siehe Tabelle 1). Im Gegensatz zum System LiBr/Methanol verläuft der Mischungsvorgang jedoch mit steigender Temperatur weniger exotherm.

Die Abhängigkeit der molaren integralen Exzeßenthalpie der Mischung von  $\text{ZnBr}_2$  mit Methanol vom Molverhältnis der beiden Komponenten ist qualitativ mit der von LiBr identisch (siehe Abbildung 5).

### III. Ternäres System LiBr/ $\text{ZnBr}_2$ /Methanol

Die Bildung der ternären Mischung aus Lithiumbromid, Zinkbromid und Methanol erfolgt ebenfalls exotherm. In Abb. 8 sind die gemessenen molaren integralen Exzeßenthalpien  $\bar{H}_M^E$ , über dem molaren Verhältnis von  $\text{ZnBr}_2$  zu LiBr aufgetragen, wobei die Konzentration des LiBr als übergeord-

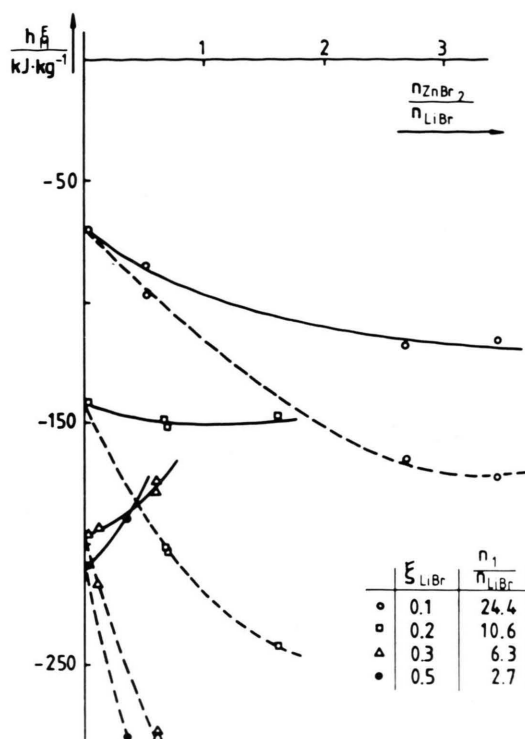


Abb. 8. Abhängigkeit der experimentellen integralen Exzeßenthalpien  $h_M^E$  für die Mischung von LiBr,  $\text{ZnBr}_2$  und Methanol (durchgezogen) und der Summe der einzelnen integralen Exzeßenthalpien  $h_M^E$  der entsprechenden binären Mischungen LiBr/Methanol bzw.  $\text{ZnBr}_2$ /Methanol (gestrichelt) vom Molverhältnis  $\text{ZnBr}_2$  zu LiBr; Temperatur:  $20^\circ\text{C}$ .

netter Parameter dient. Die Summe der integralen Exzeßenthalpien der beiden binären Systeme (siehe Abb. 2 und 6), deren Gemisch bezüglich der Salzkonzentration gerade der Zusammensetzung des jeweiligen ternären Systems entspräche, ist in Abb. 8 gestrichelt dargestellt. Die tatsächlich auftretende integrale Exzeßenthalpie ist stets geringer, wobei sich die Differenz sowohl mit zunehmendem molarem Überschuß an  $\text{ZnBr}_2$ , als auch mit zunehmender LiBr-Konzentration vergrößert. Es überwiegt der Einfluß der LiBr-Konzentration, was zu der immer stärkeren Spreizung der Kurvenpaare (siehe Abb. 8) führt.

## Diskussion

### I. Thermodynamische Grundlagen

Die molare integrale Exzeßenthalpie eines binären Systems ist wie folgt definiert:

$$\bar{H}^E = x_1 \bar{H}_1^E + x_2 \bar{H}_2^E \quad (5)$$



mit dem Molenbruch  $x_1$  des Methanols und  $x_2$  des Salzes sowie der molaren differentiellen Verdünnungswärme  $\bar{H}_1^E(3)$  und der molaren differentiellen Lösungswärme  $\bar{H}_2^E(4)$ . Dabei ist definitionsgemäß vorausgesetzt, daß das Salz in Form einer unterkühlten Schmelze mit dem Methanol gemischt wird. Da jedoch im Experiment festes Salz eingesetzt wurde, ist in der Meßgröße  $\bar{H}_M^E$  auch die molare Schmelzenthalpie  $\bar{H}_s'$  für die unterkühlte Schmelze des Salzes enthalten

$$\bar{H}_M^E = \bar{H}^E + x_2 \bar{H}_s'. \quad (6)$$

Nur für unendliche Verdünnung, d. h.  $x_2 \rightarrow 0$ , ergibt sich daher aus dem Experiment die wahre molare Exzeßenthalpie der Mischung und die wahre molare differentielle Lösungsenthalpie des Salzes, während für alle anderen Konzentrationen der um den jeweiligen Betrag der Schmelzenthalpie verminderte Wert resultiert.

Aus den für LiBr und ZnBr<sub>2</sub> bekannten Daten für die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie der festen und der geschmolzenen Salze [19] läßt sich durch lineare Extrapolation die endotherme molare Schmelzenthalpie bei 20 °C zu  $\bar{H}_s'(\text{LiBr}, 20^\circ\text{C}) = +3,1 \text{ kJ/mol}$  bzw.  $\bar{H}_s'(\text{ZnBr}_2, 20^\circ\text{C}) = +0,4 \text{ kJ/mol}$  abschätzen.

## II. Vergleich der binären Systeme LiBr/Methanol und ZnBr<sub>2</sub>/Methanol

Für das binäre System LiBr/Methanol ist die maximale Exzeßenthalpie der Mischung um 18% (siehe Abb. 4), die Exzeßenthalpie für die Bildung der unendlich verdünnten Mischung um 30,7% stärker exotherm als für das binäre System ZnBr<sub>2</sub>/Methanol (siehe Abb. 2 und 6).

In Methanol ist LiBr weitgehend in seine Ionen dissoziiert [9]. Die beträchtlich größeren Exzeßenthalpien der LiBr/Methanol Mischungen gegenüber denen von ZnBr<sub>2</sub>/Methanol werden durch die unterschiedlichen Ladungsdichten auf den Oberflächen der Li<sup>+</sup>- bzw. Zn<sup>2+</sup>-Ionen verursacht. Die Elektronegativität nach Pauling beträgt für Lithium ebenso wie für Zink 1,6, jedoch ist der Radius des Li<sup>+</sup>-Ions mit 0,60 Å wesentlich kleiner als der des Zn<sup>2+</sup>-Ions mit 0,74 Å. Der Quotient aus Elektronegativität und Ionenradius beträgt 1,42 für das Li<sup>+</sup>-ion bzw. 0,93 für das Zn<sup>2+</sup>-Ion und kann als Maß für die Oberflächenladungsdichte der Ionen dienen. Diese um 52,7% größere Oberflächenla-

dungsdichte des Li<sup>+</sup>-Ions ermöglicht ihm die Ausbildung einer wesentlich fester koordinierten Solvathülle, woraus die größere Exzeßenthalpie bei der Mischung resultiert.

Durch NMR-Messungen konnte gezeigt werden, daß sich in dem binären System LiBr/Methanol bei Konzentrationen  $\xi_{\text{LiBr}} > 0,25$  die molekulare Umgebung des LiBr in der Mischung verändert. Die Viskositätszunahme wurde aufgrund dieses Effekts diskutiert [13]. Es ist darüber hinaus festzustellen, daß dieser Strukturwechsel in der Mischung gerade bei der LiBr-Konzentration erfolgt, bei der die zunächst linear mit der Konzentration zunehmende integrale Exzeßenthalpie in den unterproportional zunehmenden Bereich übergeht.

## III. Solvationszahlen für LiBr und ZnBr<sub>2</sub> in Methanol

Die Auftragung der molaren integralen Exzeßenthalpie der Mischung über der pro Salz-molekül zur Solvation zur Verfügung stehenden Anzahl  $S$  der Methanolk-moleküle (siehe Abb. 5) weist ein Minimum bei  $S = 3,5$  auf. Demnach wird bei der Solvation mit 3,5 Molekülen Methanol pro Molekül LiBr bzw. ZnBr<sub>2</sub> die größte Enthalpie freigesetzt. Eine Verbrückung der Salz-moleküle über gemeinsame Methanolk-moleküle ist zu erwarten, so daß für jedes Salz-molekül die Koordinationszahl  $N = 4$  realisiert wird. Mit der größten Bildungsenthalpie weist sich somit der tetrakoordinierte Salz-Methanol Komplex als die stabilste der in der Mischung existierenden Spezies aus. Folgerichtig ist das aus einer LiBr/Methanol Mischung im Konzentrationsbereich  $0,31 \leq \xi_{\text{LiBr}} \leq 0,53$  mit einem Schmelzpunkt von 31 °C ausfallende feste Solvat das Tetramethanolat LiBr · 4CH<sub>3</sub>OH [7, 15]. In den Konzentrations- und Temperaturbereichen, in denen der Komplex nicht ausfällt, muß er daher seinerseits von Methanol solvatisiert sein. Die so durch Messung der integralen Exzeßenthalpien ermittelte Solvationszahl  $S = 3,5$  entspricht dem durch NMR-Untersuchungen bestimmten Wert  $S = 3,4$  für LiBr/Methanol [10] und  $S = 4,6$  für das stärker polarisierte System LiBr<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O [20].

Das Molverhältnis 10 : 1 bezüglich Methanol/LiBr und Methanol/ZnBr<sub>2</sub> wurde bereits im experimentellen Teil als charakteristische Größe beschrieben. Je nach Meßmethode beträgt für unendlich verdünnte LiBr/Methanol Mischungen die Solvationszahl  $S = 9,2$  bzw.  $S = 10,8$  [9].

Die Ergebnisse und Überlegungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: LiBr und ZnBr<sub>2</sub> werden in Methanol solvatisiert, wobei die Koordinationszahl 4 angestrebt wird. Das Tetramethanolat des LiBr ist stabiler als das des ZnBr<sub>2</sub>. Bei ausreichendem Methanolangebot wird der tetrakoordinierte Komplex seinerseits solvatisiert unter Bildung der Dekamethanolate LiBr · 10 CH<sub>3</sub>OH bzw. ZnBr<sub>2</sub> · 10 CH<sub>3</sub>OH. In verdünnten Mischungen existieren daher bei beiden Salzen Spezies mit einer fest koordinierten inneren Solvathülle aus vier und einer äußeren Solvathülle mit sechs Methanolkolekülen. Über die außerhalb der äußeren Solvathülle möglicherweise auftretende Struktur der Mischung ist eine Aussage nicht möglich. Dieses Modell entspricht der für solche Lösungen vorgeschlagenen diffusen, quasikristallinen Struktur [9].

#### IV. Modell der konkurrierenden Komponenten im ternären System

Für das ternäre System aus LiBr, ZnBr<sub>2</sub> und Methanol ist die experimentell ermittelte integrale Exzeßenthalpie der Mischung stets kleiner als die Summe der integralen Exzeßenthalpien der entsprechenden binären Gemische. Dabei erfolgt die Mischung bei geringer LiBr-Konzentration ( $\xi_{\text{LiBr}} = 0,1$ ) mit steigender ZnBr<sub>2</sub>-Menge zunehmend exothermer. Bei  $\xi_{\text{LiBr}} = 0,2$  ist die integrale Exzeßenthalpie jedoch bis zum 1,5-fachen Überschuß an ZnBr<sub>2</sub> näherungsweise unabhängig von der ZnBr<sub>2</sub>-Konzentration. Für Mischungen mit  $\xi_{\text{LiBr}} = 0,3$  erfolgt eine drastische Abnahme der integralen Exzeßenthalpie, sobald auch ZnBr<sub>2</sub> zugefügt wird, obwohl die Zugabe von weiterem LiBr eine Zunahme bewirkt. Mischungen mit  $\xi_{\text{LiBr}} = 0,5$  vermindern die integrale Exzeßenthalpie bereits bei Zugabe von LiBr, jedoch ist die Verminderung wesentlich ausgeprägter bei Zugabe von ZnBr<sub>2</sub>.

Die Ursache für den hier beschriebenen Effekt der reduzierten integralen Exzeßenthalpien für das

ternäre System ist ebenfalls auf molekularer Ebene zu sehen. Die sich theoretisch durch Summation ergebende integrale Exzeßenthalpie für das ternäre Gemisch kann im Experiment nicht auftreten, da keiner der beiden konkurrierenden Partner im ternären System die gleiche Solvathülle erzielen kann, wie es ihm bei gleicher Konzentration im binären System möglich wäre. Zur stark exothermen Bildung der stabilen Tetramethanolate reicht die Methanolmenge nicht aus, die gebildeten Komplexe sind unvollständig solvatisiert, daher weniger stabil, und die integrale Exzeßenthalpie muß abnehmen.

Im Konzentrationsbereich  $0,2 \leq \xi_{\text{LiBr}} \leq 0,3$  verändert sich die integrale Exzeßenthalpie bei Zugabe von ZnBr<sub>2</sub> von schwach zunehmend nach stark abnehmend. Dabei wird bezüglich des LiBr die kritische Konzentration von  $\xi_{\text{LiBr}} = 0,25$  überschritten, bei der sich im binären System ein Strukturwandel vollzieht [13]. Diese LiBr-Konzentration bedeutet offenbar bereits für das binäre System LiBr/Methanol eine labile Konstellation des quasikristallinen Gitters in der Mischung, bei der selbst die Zugabe von LiBr das herrschende Gleichgewicht zerstört. Wird statt dessen die dritte Komponente ZnBr<sub>2</sub> zugefügt, so konkurriert diese nicht nur um das für die Solvathülle benötigte Methanol, sondern übt darüber hinaus auch Wechselwirkungen auf das LiBr selbst aus. Es ist offensichtlich, daß dadurch die bei  $\xi_{\text{LiBr}} = 0,25$  vorliegende labile quasikristalline Struktur der Mischung bereits durch die Gegenwart sehr geringer ZnBr<sub>2</sub>-Mengen völlig zusammenbricht, wobei daraus folgerichtig eine drastische Reduzierung der integralen Exzeßenthalpie resultiert. Dieser Effekt sollte in einem entsprechenden NMR-Experiment deutlich erkennbar sein.

Die Arbeiten zur Untersuchung der Stoffpaarungen werden vom Land Nordrhein-Westfalen unterstützt.

- [1] T. Uemura u. S. Hasaba, *Refrigeration* **43**, 784 (1968).
- [2] K. Stephan u. D. Seher, *Klima-Kälte-Heizung* **1**, 21 (1980).
- [3] K. F. Knoche u. D. Stehmeier, *Klima+Kälteingenieur—Extra* **14**, 26 (1981).
- [4] B. Ziegenbein *Klima+Kälteingenieur—Extra* **14**, 47 (1981).
- [5] K. F. Knoche, Z. Giazitzoglou u. A. Belherazem, *Wärme- und Stoffübertragung* **16** (1982), im Druck.
- [6] T. Uemura, *Refrigeration* **17**, 7 (1972).
- [7] M. Renz, *Klima—Kälte—Heizung* **9**, 343 (1980).

- [8] Th. Pavlopoulos u. H. Strehlow, *Z. Phys. Chem.* **202**, 474 (1954).
- [9] P. A. Skabichevskii, *Russ. J. Phys. Chem* **49**, 100 (1975).
- [10] F. J. Vogrin u. E. R. Malinowski, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 4876 (1975).
- [11] E. R. Grosman, *Cholodilnaja Technika* **11**, 84 (1971).
- [12] P. A. Skabichevskii u. I. I. Klementeva, *VINITI* **1221—76**, 1 (1976).
- [13] H.-D. Eichholz u. S. Schulz, *Theoretical and Experimental Studies on Thermodynamic Properties of the*

- Binary Mixture  $\text{CH}_3\text{OH-LiBr}$ , I.I.F.-I.I.R.-Comm. B1, B2, E1, E2-Mons, Belgien 1980.
- [14] M. Renz u. F. Steimle, Thermodynamical Properties of the Binary System Methanol-Lithiumbromide, I.I.F.-I.I.R.-Comm. B1, B2, E1, E2-Mons, Belgien 1980.
- [15] H. Oosako u. T. Sawatani, Löslichkeit der Systeme  $\text{LiCl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{LiBr} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{LiBr} \cdot n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  Nippon Kagaku Zasshi **71**, 159 (1950).
- [16] J. E. Aker, R. G. Squires u. L. F. Albright, ASHRAE Transact. **1909**, 14 (1965).
- [17] T. Uemura u. S. Hasaba, Refrigeration **44**, 720 (1969).
- [18] O. Redlich u. A. T. Kister, Ind. Eng. Chem. **40**, 345 (1948).
- [19] I. Barin u. O. Knacke, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin 1973.
- [20] F. J. Vogrin, P. S. Knapp, W. L. Flint, G. Highberger u. E. R. Malinowski, J. Chem. Phys. **54**, 178 (1971).