

Zur Thermodynamik der hydrophoben Wechselwirkung; die Systeme Wasser + Glycin + Harnstoff und Wasser + Alanin + Harnstoff bei 25 °C

Thermodynamics of Hydrophobic Interaction in the Systems Water + Glycin + Urea and Water + Alanin + Urea at 25 °C

Lothar Rafflenbeul, Wa-Ming Pang, Hansjürgen Schönert und Klaus Haberle

Institut für Physikalische Chemie, Rhein.-Westf. Technische Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **28 c**, 533–554 [1973]; eingegangen am 2. Mai 1973)

Herrn Prof. R. Haase zum 55. Geburtstag gewidmet

Hydrophobic interaction, thermodynamic properties

Isopiestic vapor pressure measurements and calorimetric determination of the heat of dilution have been performed and evaluated with respect to enthalpy, entropy and free enthalpy in the ternary solutions water + glycine + urea and water + alanine + urea. The free enthalpy of transfer for the process: Amino acid from water to water + urea, which can be derived from these measurements, does not agree with the value calculated from solubility measurements. The reason for this discrepancy and the values of entropy and enthalpy in terms of hydrophobic interaction are discussed. Supplementary measurements of the proton magnetic resonance in these solutions are included.

Einleitung

Die Stabilisierung der Sekundär- und Tertiärstruktur von Proteinen in wässrigen Lösungen wird außer durch Wasserstoff- und Salzbrücken auch durch hydrophobe Wechselwirkung bedingt. Dabei bringt man mit der Bezeichnung hydrophobe Wechselwirkung zum Ausdruck, daß unpolare Gruppen in wässriger Lösung die Tendenz haben, zu assoziieren. Nahegelegt wird diese Schlußfolgerung durch Auswertung und Interpretation thermodynamischer Größen in Wasser-Kohlenwasserstoffsystemen^{1–4}; gefestigt wird sie durch die von Perutz durchgeführte Strukturaufklärung von Myoglobin, die zeigt, daß die unpolaren Seitengruppen der Aminosäuren ins Innere des Moleküls weisen und engen Kontakt miteinander halten.

Durch Aufbrechen dieser hydrophoben und der anderen Wechselwirkungen kann ein Protein denaturiert werden, d. h. von der nativen Konformation in die statistische Knäuelstruktur überführt werden. Die Beobachtung thermodynamischer Funktionen bei der durch Änderung verschiedener äußerer Parameter (Temperatur, pH, Zusatz denaturierender Substanzen) induzierten Denaturierung läßt wegen des komplizierten Aufbaus der Proteine nur in begrenztem Maße Rückschlüsse auf den Anteil der

verschiedenen Wechselwirkungen als Stabilisierungsfaktoren zu. Daher werden Polyaminosäuren, Aminosäuren und andere, einfacher zu überschauende Substanzen als Modelle unter vergleichbaren Bedingungen in ihrem Verhalten in wässrigen Lösungen untersucht.

Nozaki und Tanford⁵ haben die Löslichkeit von Aminosäuren in Wasser und wässrigen Harnstofflösungen bestimmt und festgestellt, daß sich die Änderung der partiellen Freien Enthalpie der Aminosäure bei dem Prozeß der Überführung von Wasser in wässrige Harnstofflösungen in additive Beiträge der Seitengruppen aufspalten läßt, und daß diese Beiträge die denaturierende Wirkung des Harnstoffs klar erkennen lassen. Ähnliche Schlußfolgerungen bezüglich der Additivität und der hydrophoben Beiträge ziehen Kreshek und Benjamin⁶ aus Messungen der ersten Lösungsenthalpie und Wärmekapazität von Aminosäuren in 6 M Harnstofflösungen.

Wir wollen in der vorliegenden Arbeit die Messungen dieser Autoren fortführen, wobei wir uns von folgenden Gesichtspunkten leiten ließen:

Gesucht sind die Änderungen thermodynamischer Größen bei der Überführung der Aminosäure – wenn sie sich im Zustand unendlicher Verdünnung befindet – von Wasser in wässrige Harnstofflösung. Dies entspricht in Abb. 1 der Überführung von 0 nach A. Wenn dafür stellvertretend die Überführung längs der Löslichkeitsgrenze der Aminosäure von B nach C genommen wird, müssen die Beiträge von 0

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schönert, Abteilung für Biopolymere, Institut für Physikalische Chemie, D-5100 Aachen, Templergraben 59.



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 digitized 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.

nach B, d. h. in der binären Aminosäurelösung, sowie in der ternären Lösung von C zurück nach A bekannt oder hinreichend genau abschätzbar sein. Aktivitätskoeffizienten längs 0B sind von Schmidt⁷

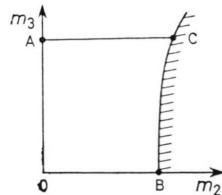


Abb. 1. Das isotherm-isobare Zustandgebiet der ternären Lösung aus Komponente 2 (Aminosäure) und Komponente 3 (Harnstoff) mit der Löslichkeitsgrenze BC der Aminosäure.

gemessen; dagegen sind solche von A nach C nicht bekannt, so daß Auswertung und Interpretation der Löslichkeitsmessungen von Nozaki und Tanford mit der Verlässlichkeit ihrer Abschätzung der Aktivitätskoeffizienten von A nach C stehen oder fallen. Die Abschätzung wird um so schwieriger und mit Fehlern behaftet sein, je weiter die Linie BC von 0A entfernt ist, d. h. je löslicher die Substanzen sind. Daher eignen sich Glycin und Alanin besonders gut zur Überprüfung der Abschätzung.

Darüber hinaus mag es in günstigen Fällen möglich sein, aus der Konzentrationsabhängigkeit der thermodynamischen Funktionen im gesamten zugänglichen Konzentrationsbereich weitere Informationen über Wechselwirkungen zwischen Wasser, Harnstoff und Aminosäuren zu gewinnen.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden im Gebiet 0BCA isopiestiche Dampfdruckmessungen und Messungen der Verdünnungsenthalpie durchgeführt.

Da Harnstoff und die Aminosäuren eine begrenzte Löslichkeit aufweisen, ist es unzweckmäßig, als Standardwert der thermodynamischen Funktionen die Werte der reinen Komponenten zu wählen; vielmehr wird man die unendlich verdünnte Lösung zum Bezugspunkt machen. Aus dem gleichen Grunde werden anstelle der Molenbrüche die Molalitäten zur Beschreibung der Zusammensetzung herangezogen. Andererseits haben wir bei dieser Wahl des Bezugszustandes und der Konzentrationsvariablen keinen allgemeinen thermodynamischen Auswertungsformalismus für ternäre Lösungen in der Literatur gefunden, so daß wir zunächst in einem ersten Kapitel die auf diese Systeme zugeschnittene thermodynamische Theorie entwickeln.

Thermodynamische Beziehungen

Wir bezeichnen mit Z eine extensive thermodynamische Variable in einem ternären System, das aus Lösungsmittel 1 und den gelösten Komponenten 2 und 3 besteht.

Mit den Größen

n_i , Stoffmenge (Molmenge) der Komponente i ,
 Z_i , partielle molare Größe,

lauten die Eulersche Gleichung für homogene Funktionen ersten Grades und die Gibbs-Duhem-Beziehung:

$$Z = \sum_{i=1}^3 n_i Z_i, \quad (1)$$

$$0 = \sum_{i=1}^3 n_i dZ_i, \quad T, P = \text{const.} \quad (2)$$

Da die Messungen in verdünnten, bzw. mäßig konzentrierten Lösungen durchgeführt werden, und da die Komponenten nur begrenzt lösbar sind, ist es – wie bereits erwähnt – zweckmäßig, die Molalitäten m_i ,

$$m_i = n_i / n_1 M_1, \quad i = 2, 3 \quad (3)$$

als Konzentrationsvariable zu verwenden. Hierbei ist M_1 die molare Masse des Lösungsmittels.

Daher ergeben sich anstelle der Gln. (1) und (2):

$$\tilde{Z} = Z / n_1 M_1 = (1/M_1) Z_1 + m_2 Z_2 + m_3 Z_3, \quad (4)$$

$$0 = (1/M_1) dZ_1 + m_2 dZ_2 + m_3 dZ_3, \quad T, P = \text{const.} \quad (5)$$

In dieser Schreibweise ist \tilde{Z} die auf die Masseneinheit des Lösungsmittels bezogene thermodynamische Variable Z , die wir mit dem Adjektiv spezifisch belegen wollen.

Aus den Gln. (4) und (5) folgen die Beziehungen

$$\begin{aligned} Z_2 &= (\partial \tilde{Z} / \partial m_2)_{T, P, m_3}, & Z_3 &= (\partial \tilde{Z} / \partial m_3)_{T, P, m_2}, \\ Z_1 &= \tilde{Z} - m_2 (\partial \tilde{Z} / \partial m_2)_{T, P, m_3} - m_3 (\partial \tilde{Z} / \partial m_3)_{T, P, m_2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Neben den Variablen m_2 und m_3 wird ein weiterer Variablenatz benutzt:

$$m = m_2 + m_3, \quad y = m_2 / (m_2 + m_3), \quad (7)$$

dessen Bedeutung anhand der Abb. 2 erklärt werden kann.

Die Gesamt molalität m der Lösung beschreibt längs der Linie $y = \text{const.}$ (d. h. längs 0X) die Verdünnung einer ternären Lösung X mit Lösungsmittel

tel 0, d. h. sie charakterisiert erstens eine Serie von Meßlösungen, die aus einer Stammlösung durch Verdünnen hergestellt werden, zweitens die Einstel-

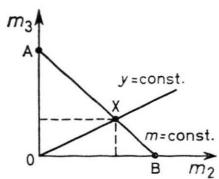


Abb. 2. Kurven konstanter Gesamt molalität ($m = \text{const.}$) und konstanten Mischungsverhältnisses ($y = \text{const.}$) im ternären Zustandsgebiet.

lung eines Dampfdruckgleichgewichts, wenn nur das Lösungsmittel verdampft (isopiestiche Gleichgewicht) und drittens eine Reihe von Messungen der Verdünnungsenthalpie. Sie ist also den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bestens angepaßt.

Die Variable y , ein Molalitätenbruch, beschreibt längs der Linie $m = \text{const.}$ die Mischung zweier binärer Systeme A und B gleicher Ausgangsmolalität.

Die Gln. (4) und (5) werden auf diese Variablen umgeschrieben:

$$\tilde{Z}(T, P, m, y) = (1/M_1)Z_1 + y m Z_2 + (1-y)m Z_3, \quad (8)$$

$$0 = (1/M_1)dZ_1 + y m dZ_2 + (1-y)m dZ_3, \quad T, P = \text{const.} \quad (9)$$

Hieraus folgen durch Differentiation und Kombination

$$(1/M_1)Z_1 = \tilde{Z} - m(\partial \tilde{Z}/\partial m)_{T, P, y}, \quad (10)$$

$$Z_2 = \left(\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial m} \right)_{T, P, y} + \frac{(1-y)}{m} \left(\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial y} \right)_{T, P, m},$$

$$Z_3 = \left(\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial m} \right)_{T, P, y} - \frac{y}{m} \left(\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial y} \right)_{T, P, m}. \quad (11)$$

Das bedeutet: Messungen der Größe \tilde{Z} längs der Mischungslinie $m = \text{const.}$ und der Verdünnungslinie $y = \text{const.}$ liefern die partiellen molaren Größen Z_i .

Ferner ist die Gl. (10) auch:

$$-\left(\frac{1}{m^2} \right) \left(\frac{1}{M_1} \right) Z_1 = \left(\frac{\partial \tilde{Z}/m}{\partial m} \right)_{T, P, y},$$

woraus sich durch Integration bei konstantem y längs 0X ergibt:

$$\Delta(\tilde{Z}/m) = (\tilde{Z}/m)_X - (\tilde{Z}/m)_0 \\ = - \int_0^m (Z_1/m^2 M_1) dm. \quad (12)$$

Hierbei ist $(\tilde{Z}/m)_X$ der Wert dieses Ausdrucks in der ternären Lösung X, und

$$(\tilde{Z}/m)_0 = \lim_{m \rightarrow 0} (\tilde{Z}/m). \quad (13)$$

Dieser Wert existiert und das Integral konvergiert an der unteren Grenze, wie sich im folgenden aufgrund einer Potenzreihenentwicklung für \tilde{Z} , die die Grenzgesetze (Raoult, Henry) erfüllt, ergibt. Damit kann der Standardzustand der unendlich verdünnten Lösung als Integrationsanfangspunkt gewählt werden, und die Messung von Z_1 allein liefert über Gl. (12) \tilde{Z} und dann über die Gln. (11) auch Z_2 und Z_3 .

Im speziellen folgt: In einem ternären System aus verdampfbarem Lösungsmittel und zwei gelösten Komponenten, deren partieller Dampfdruck vernachlässigbar klein ist (wie in $\text{H}_2\text{O} + \text{Aminosäure} + \text{Harnstoff}$) ist die Messung des Dampfdrucks des Lösungsmittels und damit die Messung des chemischen Potentials des Lösungsmittels μ_1 allein ausreichend, um nach Gl. (12) die spezifische Freie Enthalpie \tilde{G} und damit auch nach Gln. (11) μ_2 und μ_3 zu bestimmen, da die Integrationskonstante Gl. (13) als Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bekannt ist. Ferner liefert die Messung der spezifischen Enthalpie \tilde{H} längs einer Verdünnungslinie, also die Messung der Verdünnungsenthalpie, nach den Gln. (10) und (11) die partiellen molaren Enthalpien, jeweils relativ zu ihrem Wert bei unendlicher Verdünnung.

Somit ist gezeigt, daß isopiestiche Dampfdruckmessungen und Bestimmungen der Verdünnungsenthalpien die thermodynamischen Funktionen \tilde{G} , \tilde{H} , \tilde{S} und ihre partiellen Größen ergeben.

In der Praxis umgeht man die Differentiationen und Integrationen der Gln. (10) bis (13) durch Vorgabe einer geeignet gewählten Reihenentwicklung.

Die chemischen Potentiale μ_i werden in einen Term für die ideal verdünnte Lösung (auf der m_i -Skala) und einen Zusatzterm aufgespalten:

$$\mu_1^{\text{ex}} = \mu_1 - \mu_1^{\text{id}} = \mu_1 - \mu_1^{\bullet} + RT M_1(m_2 + m_3) \\ = -RT M_1(m_2 + m_3)(\varphi - 1), \quad (14)$$

$$\mu_2^{\text{ex}} = \mu_2 - \mu_2^{\text{id}} = \mu_2 - \mu_2^{\bullet} - RT \ln m_2 = RT \ln \gamma_2,$$

$$\mu_3^{\text{ex}} = \mu_3 - \mu_3^{\text{id}} = \mu_3 - \mu_3^{\bullet} - RT \ln m_3 = RT \ln \gamma_3. \quad (15)$$

Hierbei bedeuten: φ Der osmotische Koeffizient, γ_2 und γ_3 die Aktivitätskoeffizienten, sowie μ_2^{\bullet}

und μ_3° die Standardwerte der chemischen Potentiale der Komponenten 2 und 3. Es ist μ_1^\bullet das chemische Potential des reinen Lösungsmittels, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur. Die Indices ^{id} und ^{ex} bezeichnen den auf die ideal verdünnte Lösung bezogenen bzw. den Zusatzterm.

Für die spezifische Freie Enthalpie \tilde{G} ist somit:

$$\tilde{G} = (1/M_1) \mu_1 + m_2 \mu_2 + m_3 \mu_3 = \tilde{G}^{\text{id}} + \tilde{G}^{\text{ex}}, \quad (16)$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{G}^{\text{id}} &= (1/M_1) \mu_1^\bullet + m_2 \mu_2^\circ + m_3 \mu_3^\circ - RT(m_2 + m_3) \\ &\quad + m_2 RT \ln m_2 + m_3 RT \ln m_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{G}^{\text{ex}} &= RT[m_2 \ln \gamma_2 + m_3 \ln \gamma_3 - (m_2 + m_3)(\varphi - 1)]. \end{aligned} \quad (17)$$

Wir wollen jetzt für \tilde{G}^{ex} eine Potenzreihenentwicklung in den Variablen m_2 und m_3 formulieren, die uns – wie bereits dargelegt – ein numerisches oder graphisches Integrieren und Differenzieren mit den Meßpunktreihen gemäß den Gln. (10) bis (14) erspart. Zu diesem Zweck wird ein in den Molenbrüchen x_i bekannter und bewährter Reihenansatz, wie der von Redlich und Kister⁸, bzw. die allgemeine Formulierung für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten nach Haase⁹,

$$\begin{aligned} G &= \sum_{i=1}^3 n_i [\mu_i^\bullet + RT \ln x_i] + (n_1 + n_2 + n_3) (C_{12} x_1 x_2 \\ &\quad + C_{13} x_1 x_3 + C_{23} x_2 x_3) \\ &\quad + \sum_{i+k+j \geq 3} \sum C_{ijk} x_1^i x_2^j x_3^k \end{aligned} \quad (18)$$

für verdünnte Lösungen auf m_2 und m_3 als Variable transformiert. Da für verdünnte Lösungen

$$\begin{aligned} x_1 &\approx 1, \quad x_2 \approx M_1 m_2, \quad x_3 \approx M_1 m_3, \\ \ln x_1 &\approx -M_1(m_2 + m_3) \end{aligned}$$

näherungsweise gilt, folgt durch Einsetzen dieser Beziehungen in Gl. (18) und Vergleich mit Gl. (17) :

$$\tilde{G}^{\text{ex}} = RT \sum_{i=0}^0 \sum_{k=2}^0 g_{ik} m_2^i m_3^k. \quad (19)$$

Dabei sind die Koeffizienten g_{ik} nur von T und P abhängig. Die Reihenentwicklung (19) erfüllt ebenso wie (18) automatisch die Grenzgesetze für unendliche Verdünnung.

Aus diesem Reihenansatz ergeben sich nach Gl. (6) unter Beachtung der Gln. (14) bis (17) Reihenansätze für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= \frac{\mu_2^{\text{ex}}}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial m_2} \right)_{T, P, m_3} \\ &= \sum_{i=1, k=0}^{i+k \geq 2} g_{ik} i m_2^{i-1} m_3^k = \sum_{i=2} g_{i0} i m_2^{i-1} \\ &\quad + \sum_{i=1, k=1} g_{ik} i m_2^{i-1} m_3^k. \end{aligned} \quad (20)$$

Der Grenzwert dieses Ausdrucks für $m_3 \rightarrow 0$ bei fest gehaltenem m_2 ist der Wert für die binäre Lösung gleicher Molalität m_2 :

$$\ln \gamma_{2(0)} = \lim_{m_3 \rightarrow 0} \ln \gamma_2 = \sum_{i=2} g_{i0} i m_2^{i-1}. \quad (21)$$

Ebenso ist:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_3 &= \frac{\mu_3^{\text{ex}}}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial m_3} \right)_{T, P, m_2} \\ &= \sum_{i=0, k=1}^{i+k \geq 2} g_{ik} k m_2^i m_3^{k-1} \\ &= \sum_{k=2} g_{0k} k m_3^{k-1} + \sum_{i=1, k=1} g_{ik} k m_2^i m_3^{k-1}, \end{aligned} \quad (22)$$

mit dem Wert

$$\ln \gamma_{3(0)} = \lim_{m_2 \rightarrow 0} \ln \gamma_3 = \sum_{k=2} g_{0k} k m_3^{k-1}. \quad (23)$$

Der osmotische Koeffizient φ läßt sich nach Gl. (6) berechnen, falls $\ln \gamma_2$ und $\ln \gamma_3$ bekannt sind. Dies führt auf:

$$\varphi = 1 + 1/(m_2 + m_3) \sum_{i=0}^0 \sum_{k=2}^0 g_{ik} (i+k-1) m_2^i m_3^k. \quad (24)$$

Diese Reihe enthält sämtliche in \tilde{G}^{ex} eingeführte Koeffizienten g_{ik} . Daraus folgt, daß bei Kenntnis von φ , etwa über den Dampfdruck des Lösungsmittels, nach den Gln. (20) und (22) $\ln \gamma_2$ und $\ln \gamma_3$ berechnet werden können. Dies stimmt mit den Schlußfolgerungen überein, die aus Gl. (12) gezogen worden sind. Insbesondere erkennt man an dieser Stelle, daß nach Gln. (13) und (24) mit $\varphi = 1$ der Wert des reinen Wassers als Integrationskonstante dient.

Die osmotischen Koeffizienten φ_2 und φ_3 , die wie $\ln \gamma_{2(0)}$ und $\ln \gamma_{3(0)}$ den binären Systemen zugeordnet sind, folgen nach (24) zu:

$$\begin{aligned} \varphi_2 &= 1 + \sum_{i=2} g_{i0} (i-1) m_2^{i-1}, \\ \varphi_3 &= 1 + \sum_{k=2} g_{0k} (k-1) m_3^{k-1}. \end{aligned} \quad (25)$$

Die von Robinson und Stokes¹⁰ vorgeschlagene Methode zur Auswertung isopiastischer Dampfdruckmessungen ist ein Spezialfall der hier vorgelegten

Gleichungen. Denn wenn man Gl. (20) in der folgenden Form schreibt

$$\ln \gamma_2 = \sum_{k=1} g_{1k} m_3^k + \sum_{i=2} g_{i0} i m_2^{i-1} + \sum_{i=2} g_{i1} i m_2^{i-1} m_3 + \sum_{i=2} \sum_{k=2} g_{ik} i m_2^{i-1} m_3^k,$$

ergibt sich durch Differentiation

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial m_3} = \sum_{k=1} g_{1k} k m_3^{k-1} + \sum_{i=2} g_{i1} i m_2^{i-1} + \sum_{i=2} \sum_{k=2} g_{ik} i k m_2^{i-1} m_3^{k-1},$$

was mit dem Ansatz von Robinson und Stokes

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial m_3} = f'(m_2) + F'(m_3)$$

übereinstimmt, falls g_{22} und alle anderen höheren Terme mit gemischten Gliedern verschwinden. In den zwei Systemen $\text{H}_2\text{O} + \text{Glycin} + \text{Harnstoff}$ und $\text{H}_2\text{O} + \text{Alanin} + \text{Harnstoff}$ wird allerdings g_{22} benötigt [s. Gl. (45) und (46)].

Die bis zur vierten Potenz laufende Reihenentwicklung für $\ln \gamma_2$ und $\ln \gamma_3$ von Ellerton und Dunlop¹¹ ist bis auf Zahlenfaktoren in der Koeffizientenbenennung mit den Gl. (20) und (22) gleichwertig, desgleichen die von Garrod und Herrington¹² aus der Statistik abgeleitete Reihenentwicklung.

Die Entwicklungskoeffizienten g_{ik} sind als Funktionen von Temperatur und Druck aufzufassen. Das gibt eine Möglichkeit, durch Differentiation sofort eine den Grenzgesetzen für unendliche Verdünnung genügende Reihenentwicklung für die Enthalpie und ihre partiellen Größen hinzuschreiben.

Wir gehen aus von den Gleichungen

$$\left(\frac{\partial G/T}{\partial T} \right)_{P, n_i} = - \frac{H}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial \mu_i/T}{\partial T} \right)_{P, n_i} = - \frac{H_i}{T^2}, \quad (26)$$

und wenden sie auf die Beziehungen (16) und (17) an:

$$\tilde{H} = (1/M_1)H_1 + m_2 H_2 + m_3 H_3 = \tilde{H}^{\text{id}} + \tilde{H}^{\text{ex}} \quad (27)$$

mit einem Term \tilde{H}^{id} für die ideal verdünnte Lösung

$$\tilde{H}^{\text{id}} = (1/M_1)H_1^{\bullet} + m_2 H_2^{\circ} + m_3 H_3^{\circ}, \quad (28)$$

und einem Zusatzterm \tilde{H}^{ex} :

$$\tilde{H}^{\text{ex}} = (1/M_1)L_1 + m_2 L_2 + m_3 L_3. \quad (29)$$

Dabei sind H_i die partiellen molaren Enthalpien, H_1^{\bullet} die molare Enthalpie des reinen Lösungsmittels, und H_i^0 ($i = 2, 3$) die auf unendliche Ver-

dünnung bezogenen Standardwerte für die gelösten Komponenten.

Ferner sind

$$L_1 = H_1 - H_1^{\bullet}, \quad L_2 = H_2 - H_2^{\circ}, \quad L_3 = H_3 - H_3^{\circ} \quad (30)$$

die relativen partiellen molaren Enthalpien.

Mit dem Reihenansatz (19) ergibt sich dementsprechend

$$\tilde{H}^{\text{ex}} = H^{\text{ex}}/n_1 M_1 = RT \sum_0 \sum_{i+k \geq 2} h_{ik} m_2^i m_3^k, \quad (31)$$

wobei zur Abkürzung

$$h_{ik} = -T(\partial g_{ik}/\partial T)_P \quad (32)$$

gesetzt worden ist. Ebenso folgen aus den Gl. (14), (15), (20), (22), (24) und (26):

$$\begin{aligned} L_1 &= H_1 - H_1^{\bullet} = -T^2 \left(\frac{\partial \mu_1^{\text{ex}}/T}{\partial T} \right)_{P, m_i} \\ &= RT^2 M_1 (m_2 + m_3) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{P, m_i} \\ &= -RT M_1 \sum_{i+k \geq 2} \sum h_{ik} (i+k-1) m^{i+k} y^i (1-y)^k \\ &= -RT M_1 \sum_{i+k \geq 2} \sum h_{ik} (i+k-1) m_2^i m_3^k, \\ L_2 &= H_2 - H_2^{\circ} = -T^2 \left(\frac{\partial \mu_2^{\text{ex}}/T}{\partial T} \right)_{P, m_i} \\ &= -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{P, m_i} = RT \sum_{i=1, k=0} \sum_{i+k \geq 2} h_{ik} i m_2^{i-1} m_3^k, \\ L_3 &= H_3 - H_3^{\circ} = -T^2 \left(\frac{\partial \mu_3^{\text{ex}}/T}{\partial T} \right)_{P, m_i} \\ &= -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial T} \right)_{P, m_i} = RT \sum_{i=0, k=1} \sum_{i+k \geq 2} h_{ik} k m_2^i m_3^{k-1}. \end{aligned} \quad (33)$$

Da die Entwicklung für L_1 alle h_{ik} enthält, ist die Bestimmung von L_1 allein ausreichend zur Berechnung von \tilde{H}^{ex} , L_2 und L_3 , wiederum in Übereinstimmung mit den an Gl. (12) anknüpfenden Überlegungen.

Nach diesen mehr formalen Ableitungen werden jetzt zur Anwendung der Gleichungen zwei Kalorimeterexperimente – Bestimmung der Lösungsenthalpie und der Verdünnungsenthalpie – betrachtet.

Es werden n_i Mole der reinen Komponenten i (Enthalpie H_i^{\bullet}) zu einer Lösung gemischt. Die Änderung der Enthalpie ΔH bei diesem Prozeß ist unter Beachtung der Gl. (30)

$$\Delta H = \sum_{i=1}^3 n_i (H_i - H_i^\bullet) = \sum_{i=1}^{i=3} n_i L_i + n_2 (H_2^\bullet - H_2^\bullet) + n_3 (H_3^\bullet - H_3^\bullet).$$

Durch Division mit $(n_2 + n_3)$ wird die extensive Größe ΔH auf eine intensive Größe L , genannt die integrale Lösungsenthalpie, reduziert

$$L = \Delta H / (n_2 + n_3) = L_1 / m M_1 + y L_2 + (1-y) L_3 + y (H_2^\bullet - H_2^\bullet) + (1-y) (H_3^\bullet - H_3^\bullet). \quad (34)$$

Hierbei sind m und y nach den Gln. (3) und (7) eingeführt worden.

Da nach den Reihenentwicklungen (33) die Grenzgesetze

$$\lim_{m \rightarrow 0} (L_1 / m) = 0, \quad \lim_{m \rightarrow 0} L_2 = 0, \quad \lim_{m \rightarrow 0} L_3 = 0 \quad (35)$$

erfüllt sind, folgt

$$\lim_{m \rightarrow 0} L = L^\bullet = y (H_2^\bullet - H_2^\bullet) + (1-y) (H_3^\bullet - H_3^\bullet) = y L_2^\bullet + (1-y) L_3^\bullet. \quad (36)$$

Die Messung der integralen Lösungsenthalpie L als Funktion von m und y und die Bestimmung ihres Grenzwertes L^\bullet als Funktion von y geben schließlich die integrale Verdünnungsenthalpie L' :

$$L' = -(L - L^\bullet) = -[L_1 / m M_1 + y L_2 + (1-y) L_3] = -\tilde{H}^{\text{ex}} / m. \quad (37)$$

Sie ist gleich der spezifischen Zusatzenthalpie \tilde{H}^{ex} , dividiert durch die Gesamt molalität, was sich aus den Gln. (29), (34) und (36) zusammen mit den Beziehungen für m und y ergibt.

Bei einem kalorimetrischen Verdünnungsversuch wird eine Lösung mit Δn_1 Mole Lösungsmittel unter Konstanthaltung von n_2 und n_3 vom Zustand x auf den Zustand x' verdünnt. Die meßbare Enthalpieänderung ΔH beträgt

$$\Delta H = (n_1 + \Delta n_1) H_1(x') - n_1 H_1(x) + n_2 [H_2(x') - H_2(x)] + n_3 [H_3(x') - H_3(x)] = \Delta (n_1 L_1) + n_2 \Delta L_2 + n_3 \Delta L_3.$$

Da bei diesem Prozeß y konstant bleibt, ist der Operator Δ als auf m wirkend anzusehen:

$$\Delta H = L_1 \Delta n_1 + n_1 (\partial L_1 / \partial m)_y \Delta m + n_2 (\partial L_2 / \partial m)_y \Delta m + n_3 (\partial L_3 / \partial m)_y \Delta m,$$

was sich wegen der Gibbs-Duhem-Gleichung (2) auf

$$\Delta H = L_1 \Delta n_1 \quad (38)$$

reduziert. Wir dividieren die extensive Größe ΔH durch $(n_2 + n_3)$, erhalten eine intensive Größe, für

die sich zusammen mit der aus

$$m = (n_2 + n_3) / n_1 M_1$$

folgenden Beziehung

$$\Delta m = -[(n_2 + n_3) / n_1 M_1] \Delta n_1 = -m (\Delta n_1 / n_1)$$

der Zusammenhang

$$\frac{1}{(n_2 + n_3)} \frac{\Delta H}{\Delta m} = - \frac{n_1}{(n_2 + n_3)} \frac{L_1}{m} = - \frac{1}{m^2 M_1} L_1$$

ergibt. Dieser Ausdruck ist nach Gl. (34) auch

$$\frac{1}{(n_2 + n_3)} \frac{\Delta H}{\Delta m} = \left(\frac{\Delta L}{\Delta m} \right)_y = - \frac{1}{m^2 M_1} L_1, \quad (39)$$

da er definitionsgemäß bei $y = \text{konstant}$ gilt.

Die Gln. (37) und (39) zeigen, daß Bestimmungen der Enthalpie bei Lösungs- und Mischungsprozessen vorteilhaft bei konstantem y durchgeführt werden, da dann alle h_{ik} – und somit \tilde{H}^{ex} – nach den Gln. (31) und (33) zugänglich sind.

Aus \tilde{G} und \tilde{H} läßt sich \tilde{S} berechnen:

$$\tilde{S}^{\text{id}} = (1/M_1) S_1^\bullet + m_2 S_2^\bullet + m_3 S_3^\bullet + R(m_2 + m_3) - m_2 R \ln m_2 - m_3 R \ln m_3, \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \tilde{S}^{\text{ex}} &= \frac{1}{T} \left(\frac{1}{M_1} L_1 + m_2 L_2 + m_3 L_3 \right) \\ &\quad - R[m_2 \ln \gamma_2 + m_3 \ln \gamma_3 - m(\varphi - 1)] \\ &= R T \sum_{i+k \geq 2} \sum_{i+k} s_{ik} m_2^i m_3^k, \end{aligned} \quad (41)$$

mit dem Koeffizienten

$$s_{ik} = (1/T) (h_{ik} - g_{ik}), \quad (42)$$

sowie nach Gl. (6) :

$$\begin{aligned} \tilde{S}_1^{\text{ex}} &= -R T \sum_{i+k \geq 2} \sum_{i+k} s_{ik} (i+k-1) m_2^i m_3^k, \\ \tilde{S}_2^{\text{ex}} &= R T \sum_{i+k \geq 2} \sum_{i+k} i s_{ik} m_2^{i-1} m_3^k, \\ \tilde{S}_3^{\text{ex}} &= R T \sum_{i+k \geq 2} \sum_{i+k} k s_{ik} m_2^i m_3^{k-1}. \end{aligned} \quad (43)$$

Weiterhin lassen sich aus den bisher gegebenen Formulierungen und Reihenentwicklungen für \tilde{G} und \tilde{H} auch solche für die spezifische Wärmekapazität \tilde{C}_p , für das spezifische Volumen \tilde{V} , für den Ausdehnungskoeffizienten und die Kompressibilität ableiten. Zwei Punkte sind dabei hervorzuheben: Zum einen ist der führende Term in den Reihenentwicklungen nach m_2 und m_3 stets der quadratische, so daß sich Grenzgesetze ähnlich den in Gl. (35) formulierten finden; zum anderen sind Messungen längs den Verdünnungslinien $y = \text{const.}$ ausreichend,

um alle Informationen über das System, bezogen auf den Zustand unendlicher Verdünnung, zu liefern. Solche Messungen sind im allgemeinen einfacher durchzuführen als Mischungs- oder Lösungsversuche oder solche bei konstanten m_2 und m_3 , wie im Anschluß an Gl. (7) dargelegt wurde.

Experimenteller Teil

Isopiestiche Dampfdruckmessungen wurden in einer Apparatur durchgeführt, die nach den von Scatchard, Hamer und Wood¹³⁻¹⁵ aufgestellten Prinzipien arbeitet. Sie ist in Abb. 3 dargestellt.

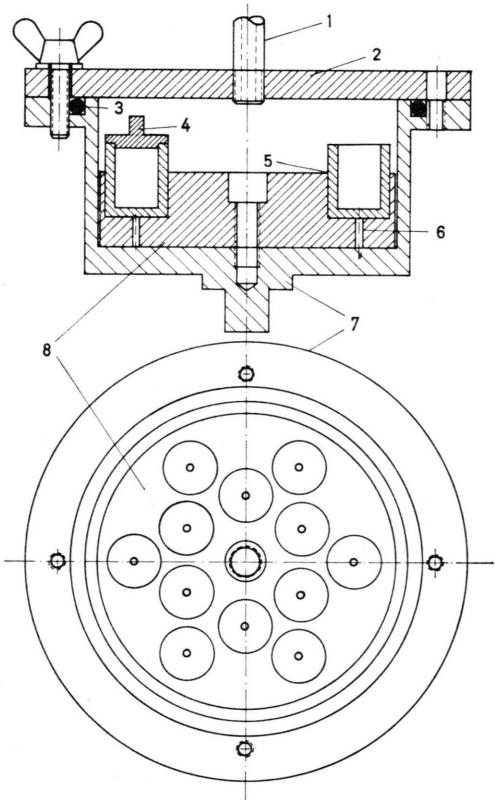


Abb. 3. Die isopiestiche Meßzelle: 1. Zur Vakuumpumpe und zum Manometer, 2. Deckel, 3. O-Ring-Dichtung, 4. Meßtiegel mit Deckel, 5. Meßtiegel, 6. Luftpolster, 7. äußere Zelle, 8. Metallblock, der für den schnellen Temperaturausgleich sorgt.

Zwölf Meßtiegel aus V4 A-Stahl, deren Oberfläche passiviert oder vergoldet war, nahmen paarweise Bezugslösung $H_2O + KCl$ und fünf Meßlösungen verschiedener Molalitätsbrüche y auf. Die zwei Bezugslösungen wurden mit unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt, und zwar so, daß die Konzentra-

tion der einen während der Versuchsdauer zunahm und die der anderen abnahm; dadurch war sicher gestellt, daß der Gleichgewichtsdampfdruck zwischen den Dampfdrücken der beiden Bezugslösungen lag, deren Molalitäten am Ende der Versuchsdauer auf mindesten 0,5% übereinstimmen sollten. Ihr Mittelwert lag wegen des beschriebenen Verfahrens näher am Gleichgewichtswert als es der obigen Fehler schranke entspricht. Die Molalitäten der Meßlösungen stimmten jeweils auf besser als 0,1% überein.

Die Meßtiegel wurden nach dem Einwägen der Lösungen in die Zelle eingesetzt, die Zelle wurde anschließend evakuiert. Dabei befand sie sich auf einem Rütteltisch, der dafür sorgte, daß die Flüssigkeit beim Entgasen nicht durch spontane Siedeverzüge verspritzte. Anschließend wurde sie in einem auf $25 \pm 0,01$ °C temperierten Wasserbad unter einem Neigungswinkel von 45° mit drei Umdrehungen pro Minute gedreht; dies sorgte für eine ausreichende Rührung der Lösungen während der Gleichgewichtseinstellung. Die Versuchsdauer betrug im allgemeinen einige Tage.

Der osmotische Koeffizient φ_R der Bezugslösung $H_2O - KCl$, deren Molalität m_R war, wurde nach einer Gleichung von Lietzke und Stoughton¹⁶ berechnet; die Konstanten dieser Gleichung wurden neu angepaßt¹⁷. Der osmotische Koeffizient φ der Versuchslösung wurde nach

$$\varphi = [2 m_R / (m_2 + m_3)] \varphi_R$$

berechnet.

Weitere Einzelheiten über Versuchsaufbau und -durchführung können an anderer Stelle nachgelesen werden^{15, 17}.

Verdünnungsenthalpien wurden nach dem in Gl. (39) ausgedrückten Verfahren in einem Mikrodifferentialkalorimeter vom Typ Calvet der Firma Setaram (Lyon) bestimmt. Das Gerät stand bei $24 \pm 0,2$ °C in einem thermokonstanten Raum. Der Meßblock wurde durch eine eigens entwickelte Regel anordnung auf $25 \pm 0,01$ °C eingestellt. Die Registrierung erfolgte über ein Galvanometer (Sefram, Paris) und Lichtpunktfolgeschreiber, die mechanisch erschütterungsfrei auf mit Sand gedämpften Unterrägen aufgestellt waren. Die Werte des Lichtpunktfolgeschreibers konnten auch über ein Folgepotentiometer auf einen Digitalintegrator (Kipp u. Zonen) gegeben werden.

Der Wärmefluß im Kalorimeter wurde durch Joule-Effekt geeicht; dieser diente dann auch im Kompensationsverfahren zur Eichung der Peltierkühlung, die bei diesem Kalorimeter wahlweise über einen Teil der registrierenden Thermosäule der Zelle zugeführt werden konnte. Die bei diesem Verfahren eingehenden elektrischen Größen wurden

über Präzisionswiderstände und einen Diesselhorst-Kompensator (O. Wolff, Berlin) bestimmt.

Eine Meßzelle ist in Abb. 4 wiedergegeben. Die zwei zu mischenden Flüssigkeiten konnten aufgrund der Konstruktion getrennt voneinander eingewogen werden; auf diese Weise ließen sich m , y und Δm

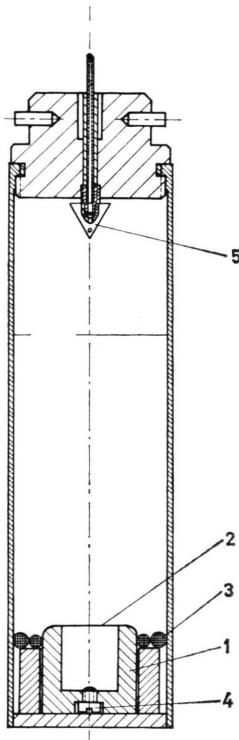


Abb. 4. In das Kalorimeter einsetzbare Mischungszelle. 1. Mit reinem Lösungsmittel gefüllte Teilzelle, die durch eine Membran (2) gegen die darüberstehende Lösung abgedichtet ist. Diese Teilzelle wird durch eine mit einer Schraube (4) verschließbare Öffnung gefüllt. 3. O-Ringe, 5. Spitze zum Durchstoßen der Membran, hohl ausgebildet zum Einleiten von Stickstoff.

bestimmen. Die zwei Flüssigkeiten waren durch eine paraffinierte Gummimembran voneinander getrennt; diese Membran wurde, nachdem sich zwischen Zelle und Kalorimeterblock Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte (etwa nach 3 Std.), durch eine tetraedrische Spitze durchstoßen. Gegebenenfalls konnte zum Rühren der Mischung durch das Gestänge der Spitze vortemperiertes Stickstoffgas in kontrollierter Menge eingeleitet werden; die dabei auftretende Rührwärme wurde ebenso wie der beim Durchstoßen der Membran auftretende Enthalpieeffekt getrennt ermittelt und in Abzug gebracht. Die Konstruktion war so gehalten, daß beim Mischungsprozeß keine neu zu benetzende Oberfläche geschaffen wurde und keine partielle Verdampfung oder Kondensation eintrat.

Zur Verdünnung wurde eine so kleine Substanzmenge Δn_1 benutzt (volumetrische Verdünnungsverhältnisse lagen im Bereich von 0,005 bis 0,04; bzw. 0,4 bis 3 ml Wasser zu 75 ml Lösung), daß direkt der Differentialquotient $(\Delta H/\Delta m) = (\partial H/\partial m)$ bestimmt werden konnte.

Zur Prüfung wurde das System Benzol-Tetrachlormethan vermessen; gemessene und nach Literaturangaben¹⁸ berechnete Mischungsenthalpien stimmten im Mittel auf 0,4% überein. Zusätzliche Angaben über die Kalorimeterexperimente sind an anderer Stelle festgehalten¹⁹.

Die Kernresonanzmessungen wurden mit einem Varian A 60 bei 35 °C relativ zu dem inneren Standard Natrium-3(trimethylsilyl)-propansulfonat durchgeführt.

Harnstoff, Glycin und D,L-Alanin wurden analysenrein von Serva (Heidelberg) bezogen und einige Tage bei 10^{-3} Torr im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. KCl, analysenrein von Merck (Darmstadt), wurde bei 0,1 Torr und 200 °C getrocknet. Das Wasser wurde einer Bidestillierapparatur aus Quarz entnommen.

Stammlösungen mit festem y wurden eingewogen und in einem Kühlschrank bei 0 °C aufbewahrt; Meßlösungen daraus durch Verdünnen hergestellt. Alle Angaben sind auf Vakuum korrigiert.

Ergebnisse

Die bei den isopiastischen Dampfdruckmessungen erzielten Ergebnisse sind in den Tabn. I und II eingetragen. Hier und in den folgenden Tabellen und Gleichungen erhält die Aminosäure den Index 2 und Harnstoff den Index 3, so daß y nach Gl. (7) der Molalitätsbruch der Aminosäure ist.

In den ersten zwei Spalten sind Molalität m_R und osmotischer Koeffizient φ_R der Bezugslösung angegeben. Aus Gründen der Fehlerfortpflanzungsberechnung ist der Mittelwert aus den je zwei Meßwerten auf fünf gültige Stellen wiedergegeben. Die Spalten 3, 4 und 5 enthalten die Zusammensetzung der Meßlösungen. Die Spalte 6 gibt den gemessenen osmotischen Koeffizienten $\varphi_{\text{gem.}}$, Spalte 7 den nach der Reihenentwicklung berechneten osmotischen $\varphi_{\text{ber.}}$ und Spalte 8 die Differenz zwischen beiden an. Während $\varphi_{\text{gem.}}$ und $\varphi_{\text{ber.}}$ nach der Auswertung bzw. Rechnung auf vier gültige Stellen abgerundet worden sind, ist die Differenz $\Delta\varphi$ auf eine Stelle mehr tabelliert.

Zur analytischen Darstellung wurde die Reihenentwicklung Gl. (24) herangezogen. Dabei wurden die Werte der osmotischen Koeffizienten für die binären Lösungen Wasser + Harnstoff und Wasser + Glycin aus der Literatur^{11, 20} mitbenutzt. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme ermittelten g_{ik} sind nachstehend aufgeführt:

Tab. I. Isopiestiche Meßdaten des Systems Wasser + Glycin (2) + Harnstoff (3) bei 25 °C. Erläuterungen im Text.

m_R [mol · kg ⁻¹]	φ_R	m_2 [mol · kg ⁻¹]	m_3 [mol · kg ⁻¹]	y	$\varphi_{\text{gem.}}$	$\varphi_{\text{ber.}}$	$\Delta\varphi \cdot 10^3$
0,11585	0,92363	0,19765	0,02060	0,9056	0,9806	0,9836	- 2,99
0,39945	0,90185	0,68765	0,07185	0,9056	0,9486	0,9506	- 2,04
0,55975	0,89830	0,97705	0,10205	0,9056	0,9319	0,9361	- 4,15
0,84535	0,89670	1,50210	0,15680	0,9056	0,9139	0,9168	- 2,85
1,37505	0,90080	2,51560	0,26260	0,9056	0,8917	0,8969	- 5,24
1,63340	0,90480	3,01535	0,31485	0,9056	0,8876	0,8915	- 3,89
0,11585	0,92363	0,17140	0,04610	0,7875	0,9839	0,9862	- 2,31
0,39945	0,90185	0,59160	0,15960	0,7875	0,9591	0,9583	+ 0,83
0,55975	0,89830	0,83890	0,22635	0,7875	0,9440	0,9453	- 1,21
0,84535	0,89670	1,28875	0,34775	0,7875	0,9263	0,9270	- 0,65
1,37505	0,90080	2,15570	0,58175	0,7875	0,9049	0,9063	- 1,42
1,83115	0,90860	2,93390	0,79180	0,7875	0,8931	0,8970	- 3,88
1,93490	0,91080	3,17240	0,83725	0,7875	0,8946	0,8955	- 0,86
0,11585	0,92363	0,15270	0,06420	0,7042	0,9867	0,9879	- 1,19
0,39945	0,90185	0,52685	0,22135	0,7042	0,9629	0,9628	+ 0,19
0,55975	0,89830	0,74345	0,31220	0,7042	0,9526	0,9509	+ 1,79
0,84535	0,89670	1,14475	0,48080	0,7042	0,9326	0,9332	- 0,55
1,37505	0,90080	1,91245	0,80325	0,7042	0,9122	0,9118	+ 0,43
1,83115	0,90860	2,60555	1,09440	0,7042	0,8993	0,9015	- 2,14
1,93490	0,91080	2,75820	1,15850	0,7042	0,8998	0,8999	- 0,04
0,11585	0,92363	0,13380	0,08205	0,6194	0,9910	0,9893	+ 1,68
0,39945	0,90185	0,46165	0,28355	0,6194	0,9668	0,9666	+ 0,21
0,55975	0,89830	0,64945	0,39915	0,6194	0,9590	0,9557	+ 3,37
0,84535	0,89670	1,00050	0,61480	0,6194	0,9385	0,9387	- 0,12
1,37505	0,90080	1,67285	1,02795	0,6194	0,9172	0,9164	+ 0,77
1,83115	0,90860	2,28070	1,40125	0,6194	0,9037	0,9047	- 0,97
2,47545	0,92330	3,15850	1,94055	0,6194	0,8965	0,8953	+ 1,19
0,11585	0,92363	0,11935	0,09625	0,5536	0,9926	0,9902	+ 2,36
0,39945	0,90185	0,40880	0,32970	0,5536	0,9756	0,9693	+ 6,25
0,55975	0,89830	0,57945	0,46730	0,5536	0,9607	0,9587	+ 2,02
0,84535	0,89670	0,89040	0,71810	0,5536	0,9425	0,9423	+ 0,27
1,37505	0,90080	1,49080	1,20220	0,5536	0,9199	0,9194	+ 0,46
1,83115	0,90860	2,03130	1,63800	0,5536	0,9068	0,9066	+ 0,28
2,47545	0,92330	2,82165	2,27540	0,5536	0,8968	0,8959	+ 0,98
0,16180	0,91702	0,14880	0,15205	0,4946	0,9864	0,9875	- 1,08
0,32015	0,90498	0,29390	0,30050	0,4946	0,9748	0,9763	- 1,46
0,55850	0,89830	0,51580	0,52720	0,4946	0,9620	0,9611	+ 0,94
0,85145	0,89670	0,79985	0,81740	0,4946	0,9442	0,9446	- 0,45
1,21875	0,89890	1,16640	1,19205	0,4946	0,9290	0,9278	+ 1,25
1,62495	0,90470	1,58855	1,62365	0,4946	0,9153	0,9135	+ 1,79
1,93605	0,91080	1,92040	1,96295	0,4946	0,9082	0,9053	+ 2,89
2,42765	0,92220	2,46500	2,51925	0,4946	0,8983	0,8962	+ 2,03
3,08705	0,93900	3,22825	3,29940	0,4946	0,8881	0,8886	- 0,49
0,16180	0,91702	0,10100	0,19955	0,3359	0,9873	0,9890	- 1,74
0,32015	0,90498	0,19930	0,39415	0,3359	0,9764	0,9791	- 2,61
0,55850	0,89830	0,34895	0,68990	0,3359	0,9659	0,9651	+ 0,76
0,85145	0,89670	0,54130	1,07050	0,3359	0,9474	0,9493	- 1,92
1,21875	0,89890	0,78885	1,56005	0,3359	0,9328	0,9321	+ 0,73
1,62495	0,90470	1,07715	2,13005	0,3359	0,9167	0,9160	+ 0,67
1,93605	0,91080	1,30390	2,57835	0,3359	0,9084	0,9059	+ 2,45
2,42765	0,92220	1,67965	3,32125	0,3359	0,8953	0,8934	+ 1,92
3,08705	0,93900	2,20995	4,36970	0,3359	0,8811	0,8822	- 1,03
3,39210	1,07186	2,78970	5,51185	0,3359	0,8759	0,8751	+ 0,87
3,77070	1,09887	3,19565	6,31395	0,3359	0,8714	0,8711	+ 0,32
0,16180	0,91702	0,06055	0,24035	0,2013	0,9862	0,9893	- 3,13
0,32015	0,90498	0,11945	0,47355	0,2013	0,9772	0,9796	- 2,43
0,55850	0,89830	0,20930	0,83040	0,2013	0,9651	0,9658	- 0,68
0,85145	0,89670	0,32445	1,28690	0,2013	0,9477	0,9499	- 2,29
1,21875	0,89890	0,47350	1,87880	0,2013	0,9315	0,9322	- 0,67
1,62495	0,90470	0,64730	2,56805	0,2013	0,9144	0,9150	- 0,55

Noch Tab. I.

m_R [mol · kg $^{-1}$]	φ_R	m_2 [mol · kg $^{-1}$]	m_3 [mol · kg $^{-1}$]	y	$\varphi_{\text{gem.}}$	$\varphi_{\text{ber.}}$	$\Delta\varphi \cdot 10^3$
1,93605	0,91080	0,78485	3,11400	0,2013	0,9046	0,9036	+ 0,92
2,42765	0,92220	1,01415	4,02360	0,2013	0,8888	0,8886	+ 0,18
3,08705	0,93900	1,33980	5,31605	0,2013	0,8711	0,8736	- 2,51
3,39210	1,07186	1,69295	6,72480	0,2013	0,8638	0,8630	+ 0,84
3,77070	1,09887	1,94415	7,72240	0,2013	0,8573	0,8576	- 0,27
4,25375	1,13466	2,28140	9,06245	0,2013	0,8509	0,8513	- 0,36
4,84025	1,17950	2,73460	10,86275	0,2013	0,8397	0,8418	- 2,07
5,22765	1,20967	3,04790	12,10705	0,2013	0,8345	0,8327	+ 1,88
0,16180	0,91702	0,03126	0,26992	0,1039	0,9853	0,9889	- 3,63
0,32015	0,90498	0,06180	0,53325	0,1039	0,9738	0,9788	- 4,99
0,55850	0,89830	0,10815	0,93230	0,1039	0,9644	0,9646	- 0,16
0,85145	0,89670	0,16785	1,44725	0,1039	0,9455	0,9481	- 2,64
1,21875	0,89890	0,24535	2,11575	0,1039	0,9280	0,9295	- 1,49
1,62495	0,90470	0,33585	2,89575	0,1039	0,9098	0,9114	- 1,59
1,93605	0,91080	0,40780	3,51650	0,1039	0,8987	0,8992	- 0,54
2,42765	0,92220	0,52805	4,55365	0,1039	0,8811	0,8826	- 1,57
3,08705	0,93900	0,69940	6,03135	0,1039	0,8614	0,8651	- 3,76
3,39210	1,07186	0,88295	7,64815	0,1039	0,8524	0,8515	+ 0,92
3,77070	1,09887	1,01640	8,80435	0,1039	0,8438	0,8439	- 0,09
4,25375	1,13466	1,19470	10,34965	0,1039	0,8362	0,8355	+ 0,71
4,84025	1,17950	1,43555	12,43605	0,1039	0,8231	0,8252	- 2,07
5,22765	1,20967	1,60290	13,88640	0,1039	0,8165	0,8179	- 1,35
5,45980	1,22783	1,70700	14,78925	0,1039	0,8127	0,8129	- 0,19
0,16180	0,91702	0,00780	0,29457	0,0258	0,9814	0,9882	- 6,81
0,32015	0,90498	0,01535	0,57830	0,0258	0,9761	0,9776	- 1,47
0,55850	0,89830	0,02690	1,01325	0,0258	0,9646	0,9625	+ 2,13
1,21875	0,89890	0,06120	2,30660	0,0258	0,9254	0,9255	- 0,12
1,62495	0,90470	0,08390	3,16150	0,0258	0,9059	0,9063	- 0,39
1,93605	0,91080	0,10190	3,84310	0,0258	0,8939	0,8933	+ 0,64
2,42765	0,92220	0,13235	4,89590	0,0258	0,8748	0,8753	- 0,46
3,08705	0,93900	0,17560	6,61930	0,0258	0,8532	0,8554	- 2,15
3,39210	1,07186	0,22320	8,43575	0,0258	0,8398	0,8386	+ 1,16
3,77070	1,09887	0,25730	9,72695	0,0258	0,8300	0,8289	+ 1,10
4,25375	1,13466	0,30295	11,45165	0,0258	0,8212	0,8179	+ 3,34
4,84025	1,17950	0,36425	13,76905	0,0258	0,8079	0,8057	+ 2,19
5,22765	1,20967	0,40730	15,39225	0,0258	0,8005	0,7986	+ 1,86
5,45980	1,22783	0,43385	16,39975	0,0258	0,7965	0,7947	+ 1,79

Wasser + Harnstoff:

$$\begin{aligned} g_{02} &= -0,041325 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ g_{03} &= 0,0022872 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ g_{04} &= -0,00010982 \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ g_{05} &= 0,0000032 \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4}, \\ g_{06} &= -4,02 \cdot 10^{-8} \text{ kg}^5 \cdot \text{mol}^{-5} \end{aligned} \quad (44)$$

Wasser + Glycin + Harnstoff:

$$\begin{aligned} g_{20} &= -0,094028 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ g_{30} &= 0,014883 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ g_{40} &= -0,0014062 \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ g_{50} &= 0,00004228 \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4}, \\ g_{11} &= -0,039764 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ g_{21} &= 0,0057049 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ g_{12} &= 0,0029425 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ g_{31} &= -0,00030872 \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ g_{22} &= -0,00023622 \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ g_{13} &= -0,00006351 \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \end{aligned} \quad (45)$$

Wasser + Alanin + Harnstoff:

$$\begin{aligned} g_{20} &= -0,014035 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ g_{30} &= 0,0063443 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ g_{40} &= 0,00044808 \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g_{50} &= -0,0002725 \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4}, \\ g_{11} &= -0,037873 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ g_{12} &= 0,0026747 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ g_{13} &= -0,00005814 \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ g_{21} &= 0,005889 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ g_{22} &= -0,00026567 \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ g_{31} &= -0,00082665 \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}. \end{aligned} \quad (46)$$

Der mittlere Absolutfehler des Ausgleichs

$$\overline{\Delta\varphi} = \sqrt{\Sigma(\varphi_{\text{gem.}} - \varphi_{\text{ber.}})^2 / (n - k)}, \quad (47)$$

wobei n die Gesamtzahl der Meßpunkte und k die Zahl der Koeffizienten g_{ik} ist, beträgt

$$\overline{\Delta\varphi} = 0,0021 \text{ für Wasser + Glycin + Harnstoff},$$

$$\overline{\Delta\varphi} = 0,0018 \text{ für Wasser + Alanin + Harnstoff}.$$

Sein Wert rechtfertigt es, die Reihe bei g_{22} abzubrechen, da er in der Größenordnung des Meßfehlers liegt. Der relative mittlere Fehler ist etwa gleich groß, weil φ ungefähr 1 ist.

Ta. II. Isopiestiche Meßdaten des Systems Wasser + Alanin + Harnstoff bei 25 °C.

m_R [mol · kg ⁻¹]	φ_R	m_2 [mol · kg ⁻¹]	m_3 [mol · kg ⁻¹]	y	$\varphi_{\text{gem.}}$	$\varphi_{\text{ber.}}$	$\Delta\varphi \cdot 10^3$
0,10880	0,92494	0,20160	0,00000	1,0000	0,9983	0,9977	+ 0,60
0,18925	0,91398	0,34690	0,00000	1,0000	0,9972	0,9967	+ 0,50
0,29470	0,90623	0,53580	0,00000	1,0000	0,9969	0,9962	+ 0,66
0,32990	0,90450	0,59855	0,00000	1,0000	0,9971	0,9963	+ 0,81
0,44405	0,90060	0,80100	0,00000	1,0000	0,9985	0,9971	+ 1,36
0,45430	0,90030	0,82035	0,00000	1,0000	0,9972	0,9973	- 0,07
0,57680	0,89810	1,03655	0,00000	1,0000	0,9995	0,9993	+ 0,18
0,68250	0,89710	1,22120	0,00000	1,0000	1,0027	1,0018	+ 0,89
0,72560	0,89690	1,29665	0,00000	1,0000	1,0038	1,0030	+ 0,82
0,86370	0,89680	1,53655	0,00000	1,0000	1,0082	1,0072	+ 1,01
0,98200	0,89720	1,74640	0,00000	1,0000	1,0100	1,0112	- 1,21
0,10880	0,92494	0,16770	0,03401	0,8314	0,9980	0,9971	+ 0,90
0,18925	0,91398	0,28985	0,05878	0,8314	0,9962	0,9955	+ 0,76
0,32990	0,90450	0,49875	0,10115	0,8314	0,9948	0,9935	+ 1,31
0,44405	0,90060	0,66900	0,13567	0,8314	0,9938	0,9927	+ 1,10
0,57680	0,89810	0,86925	0,17628	0,8314	0,9909	0,9926	- 1,73
0,72560	0,89690	1,08970	0,22099	0,8314	0,9931	0,9935	- 0,41
0,86370	0,89680	1,29500	0,26263	0,8314	0,9945	0,9951	- 0,58
1,06960	0,89770	1,59890	0,32426	0,8314	0,9985	0,9983	+ 0,21
0,10880	0,92494	0,14370	0,05795	0,7026	0,9981	0,9966	+ 1,52
0,18925	0,91398	0,24835	0,10016	0,7026	0,9967	0,9944	+ 2,26
0,32990	0,90450	0,42900	0,17302	0,7026	0,9913	0,9914	- 0,10
0,44405	0,90060	0,57625	0,23240	0,7026	0,9891	0,9896	- 0,45
0,72560	0,89690	0,93960	0,37894	0,7026	0,9872	0,9871	+ 0,11
1,06020	0,89760	1,37545	0,55472	0,7026	0,9861	0,9874	- 1,25
0,10880	0,92494	0,12930	0,07285	0,6396	0,9959	0,9962	- 0,32
0,18925	0,91398	0,22310	0,12569	0,6396	0,9921	0,9938	- 1,67
0,32990	0,90450	0,38650	0,21775	0,6396	0,9876	0,9901	- 2,47
0,44405	0,90060	0,51770	0,29167	0,6396	0,9883	0,9876	+ 0,70
0,57680	0,89810	0,67325	0,37931	0,6396	0,9844	0,9852	- 0,84
0,72560	0,89690	0,84695	0,47717	0,6396	0,9829	0,9833	- 0,35
0,86370	0,89680	1,00945	0,56782	0,6396	0,9815	0,9820	- 0,46
1,06020	0,89760	1,24295	0,70028	0,6396	0,9794	0,9809	- 1,51
0,10880	0,92494	0,11370	0,08850	0,5623	0,9954	0,9958	- 0,41
0,18925	0,91398	0,19690	0,15327	0,5623	0,9890	0,9930	- 4,00
0,32990	0,90450	0,33970	0,26442	0,5623	0,9876	0,9886	- 1,04
0,44405	0,90060	0,45605	0,35499	0,5623	0,9860	0,9855	+ 0,49
0,57680	0,89810	0,59300	0,46159	0,5623	0,9824	0,9823	+ 0,09
0,72560	0,89690	0,74740	0,58178	0,5623	0,9794	0,9793	+ 0,14
0,86370	0,89680	0,89280	0,69496	0,5623	0,9757	0,9769	- 1,20
1,06960	0,89770	1,10970	0,86379	0,5623	0,9731	0,9742	- 1,09
0,16212	0,91700	0,14594	0,15330	0,4877	0,9936	0,9933	+ 0,30
0,32030	0,90497	0,28645	0,30092	0,4877	0,9870	0,9875	- 0,53
0,56130	0,89830	0,50230	0,52770	0,4877	0,9791	0,9799	- 0,80
0,80138	0,89670	0,72005	0,75640	0,4877	0,9734	0,9736	- 0,22
1,05375	0,89760	0,95315	1,00125	0,4877	0,9679	0,9683	- 0,36
1,30600	0,89990	1,18970	1,24978	0,4877	0,9635	0,9641	- 0,55
1,53310	0,90310	1,40530	1,47630	0,4877	0,9610	0,9610	- 0,03
1,81150	0,90820	1,67105	1,75545	0,4877	0,9603	0,9580	+ 2,26
0,16212	0,91700	0,10098	0,20016	0,3353	0,9873	0,9918	- 4,50
0,32030	0,90497	0,19765	0,39175	0,3353	0,9836	0,9845	- 0,91
0,56130	0,89830	0,34770	0,68920	0,3353	0,9725	0,9743	- 1,75
0,80138	0,89670	0,49945	0,99000	0,3353	0,9649	0,9651	- 0,17
1,05375	0,89760	0,66255	1,31320	0,3353	0,9574	0,9565	+ 0,95
1,30600	0,89990	0,83065	1,64643	0,3353	0,9489	0,9488	+ 0,14
1,53310	0,90310	0,98460	1,95170	0,3353	0,9431	0,9427	+ 0,43
1,81150	0,90820	1,17800	2,33500	0,3353	0,9366	0,9361	+ 0,48
2,26355	0,91776	1,49825	2,97695	0,3353	0,9284	0,9272	+ 1,16
2,78650	0,93085	1,88890	3,75305	0,3353	0,9195	0,9187	+ 0,82

Noch Tab. II.

m_R [mol · kg ⁻¹]	φ_R	m_2 [mol · kg ⁻¹]	m_3 [mol · kg ⁻¹]	y	$\varphi_{\text{gem.}}$	$\varphi_{\text{ber.}}$	$\Delta\varphi \cdot 10^3$
0,16212	0,91700	0,06137	0,23936	0,2041	0,9887	0,9904	- 1,71
0,32030	0,90497	0,12065	0,47061	0,2041	0,9805	0,9817	- 1,22
0,56130	0,89830	0,21250	0,82890	0,2041	0,9683	0,9693	- 1,01
0,80138	0,89670	0,30607	1,19385	0,2041	0,9582	0,9579	+ 0,31
1,05375	0,89760	0,40755	1,58970	0,2041	0,9471	0,9468	+ 0,32
1,30600	0,89990	0,51184	1,99648	0,2041	0,9371	0,9367	+ 0,45
1,53310	0,90310	0,60845	2,37335	0,2041	0,9287	0,9283	+ 0,40
1,81150	0,90820	0,72965	2,84600	0,2041	0,9202	0,9191	+ 1,10
2,42570	0,92210	1,01085	3,94292	0,2041	0,9030	0,9023	+ 0,75
2,78650	0,93085	1,17730	4,61715	0,2041	0,8953	0,8942	+ 1,04
2,96415	1,04260	1,42180	5,56980	0,2041	0,8840	0,8852	- 1,16
3,58540	1,08555	1,81700	7,11765	0,2041	0,8713	0,8732	- 1,95
0,16212	0,91700	0,03275	0,26804	0,1089	0,9885	0,9893	- 0,82
0,32030	0,90497	0,06453	0,52813	0,1089	0,9782	0,9796	- 1,38
0,56130	0,89830	0,11380	0,93137	0,1089	0,9648	0,9656	- 0,83
0,80138	0,89670	0,16427	1,34440	0,1089	0,9526	0,9527	- 0,08
1,05375	0,89760	0,21960	1,79727	0,1089	0,9380	0,9399	- 1,91
1,30600	0,89990	0,27543	2,25420	0,1089	0,9292	0,9284	+ 0,81
1,53310	0,90310	0,32800	2,68425	0,1089	0,9193	0,9187	+ 0,63
1,81150	0,90820	0,39420	3,22630	0,1089	0,9088	0,9078	+ 0,98
2,42570	0,92210	0,54830	4,48745	0,1089	0,8883	0,8875	+ 0,76
2,78650	0,93085	0,63995	5,26470	0,1089	0,8786	0,8778	+ 0,82
2,96415	1,04260	0,77360	6,36410	0,1089	0,8660	0,8666	- 0,62
3,58540	1,08555	0,99230	8,16350	0,1089	0,8502	0,8526	- 2,43
4,01520	1,11684	1,15470	9,49925	0,1089	0,8418	0,8442	- 2,41
4,59350	1,16045	1,39275	12,85020	0,1089	0,8296	0,8231	+ 6,59
5,14800	1,20345	1,64325	13,51870	0,1089	0,8172	0,8196	- 2,35
0,16212	0,91700	0,00891	0,29077	0,0297	0,9919	0,9884	+ 3,51
0,32030	0,90497	0,01758	0,57386	0,0297	0,9802	0,9778	+ 2,41
0,56130	0,89830	0,03106	1,01416	0,0297	0,9648	0,9626	+ 2,21
0,80138	0,89670	0,04487	1,46473	0,0297	0,9520	0,9485	+ 3,48
1,05375	0,89760	0,05985	1,95420	0,0297	0,9391	0,9348	+ 4,34
1,30600	0,89990	0,07551	2,46554	0,0297	0,9250	0,9219	+ 3,09
1,53310	0,90310	0,09000	2,93780	0,0297	0,9146	0,9113	+ 3,34
1,81150	0,90820	0,10820	3,53365	0,0297	0,9035	0,8993	+ 4,20
2,42570	0,92210	0,15100	4,93040	0,0297	0,8804	0,8765	+ 3,93
2,78650	0,93085	0,17960	5,80990	0,0297	0,8661	0,8650	+ 1,11
2,96415	1,04260	0,21770	7,04190	0,0297	0,8514	0,8517	- 0,25
3,58540	1,08555	0,27995	9,05600	0,0297	0,8338	0,8345	- 0,65
4,01520	1,11684	0,32650	10,56075	0,0297	0,8238	0,8240	- 0,27
4,59350	1,16045	0,39415	12,75150	0,2970	0,8110	0,8114	- 0,37
5,14800	1,20345	0,46555	15,06055	0,0297	0,7981	0,8005	- 2,43

Die Werte g_{0k} für das System Wasser + Harnstoff weichen von den von Ellerton und Dunlop¹¹ ermittelten beträchtlich ab. Dies liegt daran, daß diese Autoren zur Approximation ein Polynom bis g_{07} benutzt haben, der letzte Term $g_{07} \cdot 6m_2^6$ aber als Druckfehler nicht in ihrer Gleichung erschienen ist²¹.

Die Werte von g_{i0} für das binäre System Wasser + Glycin weichen zwar etwas von den Literaturwerten²⁰ ab, geben jedoch die Meßdaten²⁰ mit gleicher Genauigkeit wieder.

Die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen finden sich in den Tabn. III und IV. Die ersten drei Spalten geben die Zusammensetzung der Meßlösungen wieder; wie bereits im experimentellen Teil ausgeführt worden ist, wird die Verdünnungsenthalpie direkt differentiell gemessen, so daß nach Gl. (39) die relative partielle molare Enthalpie L_1 als Meßgröße in Spalte 4 tabelliert werden kann. In der Spalte 5 ist die gleiche Größe, wie sie nach der Reihenentwicklung (33) und den nach der Fehlerquadratmethode ermittelten Werten h_{ik} berechnet

Tab. III. Gemessene und nach Gln. (33), (47) und (48) berechnete relative partielle molare Enthalpie L_1 , sowie der relative Fehler $\Delta L_1/L_1$ zwischen beiden, im System Wasser + Glycin + Harnstoff. a. Zum Vergleich Literaturwerte^{22, 24}.

m_2 [mol · kg ⁻¹]	m_3 [mol · kg ⁻¹]	y	$L_1, \text{gem.}$ [J · mol ⁻¹]	$L_1, \text{ber.}$ [J · mol ⁻¹]	$(\Delta L_1/L_1) \cdot 100$
1,5000	0,0000	1,0000	10,55	10,56	- 0,11
2,0002	0,0000	1,0000	16,58	16,41	+ 1,07
0,7852	0,3924	0,6668	8,22	8,05	+ 2,04
1,5758	0,7874	0,6668	25,15	25,18	- 0,12
2,3459	1,1722	0,6668	46,38	45,78	+ 1,29
2,9661	1,4821	0,6668	61,85	62,68	- 1,35
0,3970	0,4766	0,4544	4,78	4,78	+ 0,16
0,8803	1,0568	0,4544	19,83	19,71	+ 0,58
1,3828	1,6600	0,4544	39,00	40,58	- 4,07
2,1915	2,6309	0,4544	79,48	78,16	+ 1,66
2,9931	3,5933	0,4544	116,4	116,0	+ 0,29
0,3909	0,8595	0,3127	9,26	9,16	+ 1,01
0,6844	1,5044	0,3127	24,24	24,57	- 1,36
1,3821	3,0383	0,3127	69,31	72,77	- 4,98
1,9741	4,3399	0,3127	119,9	114,9	+ 4,19
2,9900	6,5730	0,3127	186,7	186,9	- 0,12
0,1665	0,5989	0,2175	3,67	3,61	+ 1,81
0,6623	2,3829	0,2175	42,27	42,05	+ 0,51
1,1065	3,9811	0,2175	88,13	89,59	- 1,65
1,6341	5,8797	0,2175	149,5	144,8	+ 3,16
2,5841	9,2977	0,2175	253,1	245,3	+ 3,07
2,7343	9,8384	0,2175	268,3	265,6	+ 1,00
2,9926	10,7677	0,2175	288,3	306,9	- 6,47
0,1556	0,9316	0,1431	6,79	6,83	- 0,57
0,4950	2,9647	0,1431	48,95	50,64	- 3,45
0,8306	4,9742	0,1431	95,79	106,9	- 0,20
1,1621	6,9600	0,1431	161,9	162,1	- 0,13
1,4988	8,9765	0,1431	221,4	215,6	+ 2,60
1,8295	10,9573	0,1431	276,0	270,8	+ 1,89
1,9967	11,9585	0,1431	300,3	303,4	- 1,02
0,0389	0,5856	0,0624	2,45	2,34	+ 4,62
0,2641	3,9682	0,0624	67,77	66,45	+ 1,94
0,5292	7,9518	0,0624	172,3	171,7	+ 0,35
0,6630	9,9634	0,0624	218,7	224,8	- 2,77
0,7955	11,9540	0,0624	277,0	276,1	+ 0,33
0,0000	1,4950	0,0000	11,34	11,42	11,52 ^a
0,0000	2,0050	0,0000	18,83	19,11	19,27 ^a
0,0000	6,0052	0,0000	105,9	104,8	110,7 ^a
0,0000	7,955	0,0000	152,2	153,1	164,9 ^a
0,0000	10,003	0,0000	203,6	204,3	209,7 ^a
0,0000	12,495	0,0000	261,9	262,4	174,0 ^a

worden ist, zum Vergleich eingetragen. Dieser Vergleich wird durch die Angabe der prozentualen Abweichungen $(\Delta L_1/100)/L_1$ in Spalte 7 erleichtert.

Bei der Ausgleichsrechnung sind die Werte anderer Autoren für die drei binären Systeme Wasser + Harnstoff²², Wasser + Glycin^{23, 24} und Wasser + Alanin^{23, 25} mitbenutzt worden.

Die aus der Fehlerquadratmethode folgenden Werte h_{ik} sind:

Wasser + Harnstoff:

$$\begin{aligned} h_{02} &= - 0,14493 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ h_{03} &= 0,011771 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ h_{04} &= - 0,0008026 \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ h_{05} &= 0,00003390 \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4}. \\ h_{06} &= - 6,190 \cdot 10^{-7} \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4}. \end{aligned} \quad (47)$$

Wasser + Glycin + Harnstoff:

$$\begin{aligned} h_{20} &= - 0,18027 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ h_{30} &= 2,931 \cdot 10^{-2} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ h_{40} &= 1,697 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ h_{50} &= - 2,559 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 h_{60} &= 4,088 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^5 \cdot \text{mol}^{-5}, \\
 h_{11} &= -3,253 \cdot 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\
 h_{12} &= 1,847 \cdot 10^{-2} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\
 h_{21} &= 4,660 \cdot 10^{-2} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\
 h_{22} &= -1,228 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\
 h_{31} &= -4,076 \cdot 10^{-2} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\
 h_{13} &= -4,675 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}.
 \end{aligned} \tag{48}$$

Wasser + Alanin + Harnstoff:

$$\begin{aligned}
 h_{20} &= -3,1423 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\
 h_{30} &= 1,092 \cdot 10^{-1} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\
 h_{40} &= -3,165 \cdot 10^{-2} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\
 h_{50} &= -6,776 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4}, \\
 h_{60} &= 3,646 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^5 \cdot \text{mol}^{-5}, \\
 h_{11} &= -1,7635 \cdot 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\
 h_{12} &= 1,844 \cdot 10^{-2} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\
 h_{21} &= 2,275 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\
 h_{22} &= -1,553 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\
 h_{31} &= 2,190 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\
 h_{13} &= -6,461 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}.
 \end{aligned} \tag{49}$$

Über die mittlere Genauigkeit der nach Gl. (33) mit den Koeffizienten (47), (48), (49) erzielten Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse gibt der Ausdruck

$$\sqrt{\Sigma (\Delta L_1/L_1)^2/(n-k)}$$

Auskunft, wobei das Quadrat $(\Delta L_1/L_1)^2$ der relativen Abweichung über alle Meßpunkte summiert wird und k die Zahl der Koeffizienten h_{ik} bedeutet. Dieser Ausdruck ist für das System mit Glycin gleich 0,028 und für das System mit Alanin gleich 0,024.

Aus den in den Gln. (44) bis (49) angegebenen Koeffizienten g_{ik} und h_{ik} folgen nach Gln. (42) und (43) die Koeffizienten s_{ik} , mit deren Hilfe sich die

Tab. IV. Gemessene und nach den Gln. (33), (47) und (49) berechnete relative partielle molare Enthalpie L_1 , sowie der relative Fehler $\Delta L_1/L_1$ zwischen beiden, im System Wasser+Alanin+Harnstoff. a. Zum Vergleich Literaturwerte²⁵.

m_2 [mol · kg ⁻¹]	m_3 [mol · kg ⁻¹]	y	$L_1, \text{gem.}$ [J · mol ⁻¹]	$L_1, \text{ber.}$ [J · mol ⁻¹]	$(\Delta L_1/L_1) \cdot 100$
0,5832	0,0000	1,0000	— 0,917	— 0,942	— 1,22 ^a + 2,70
0,7789	0,0000	1,0000	— 2,03	— 2,07	— 2,18 ^a + 1,68
0,9689	0,0000	1,0000	— 3,46	— 3,34	— 3,37 ^a - 3,56
1,3540	0,0000	1,0000	— 6,89	— 6,96	— 6,58 ^a + 0,94
1,7588	0,0000	1,0000	— 11,87	— 11,86	— 11,1 ^a - 0,05
0,1957	0,1957	0,4999	0,515	0,522	— 1,27
0,1956	0,1956	0,4999	0,520	0,535	— 1,81
0,2651	0,2653	0,4999	0,895	0,933	— 4,04
0,3811	0,3812	0,4999	1,763	1,81	— 2,42
0,7807	0,7810	0,4999	5,383	5,38	+ 0,33
0,9778	0,9781	0,4999	7,58	7,58	— 0,05
1,1693	1,1698	0,4999	10,00	10,10	— 1,03
1,3678	1,3683	0,4999	12,76	12,58	+ 1,40
1,5578	1,5585	0,4999	15,43	15,26	+ 1,17
1,7560	1,7568	0,4999	17,67	17,83	— 0,88
0,4740	1,2032	0,2826	10,67	10,44	+ 2,20
0,7945	2,0168	0,2826	25,00	24,72	+ 1,12
1,0011	2,5412	0,2826	35,60	34,41	+ 3,47
1,3994	3,5526	0,2826	57,57	56,55	+ 1,87
1,7781	4,5138	0,2826	78,20	78,21	— 0,01
0,8292	3,7726	0,1802	60,78	58,71	+ 3,52
1,0829	4,9264	0,1802	87,57	89,06	— 1,68
1,2968	5,8996	0,1802	111,2	113,6	— 2,12
1,5181	6,9063	0,1802	137,2	138,0	— 0,34
1,7678	8,0423	0,1802	170,4	170,3	+ 0,11
0,1577	0,9975	0,1365	6,49	6,54	— 0,75
0,3048	1,9285	0,1365	20,73	20,05	+ 3,41
0,4682	2,9621	0,1365	41,38	41,68	— 0,72
0,6254	3,9560	0,1365	63,48	63,64	— 0,25
0,9444	5,9743	0,1365	111,2	114,2	— 2,62
1,2261	7,7562	0,1365	157,6	159,9	— 1,43
1,5839	10,0195	0,1365	231,7	224,1	+ 3,37
0,2698	4,0823	0,0620	62,94	64,12	— 1,83
0,3995	6,0437	0,0620	108,9	112,3	— 3,01
0,5283	7,9927	0,0620	157,3	160,0	— 1,69
0,6687	10,1170	0,0620	213,6	210,6	+ 1,41
0,7999	12,1019	0,0620	273,3	269,9	+ 1,25

spezifische Zusatzentropie \tilde{S}^{ex} und ihre partiellen molaren Ableitungen S_i beschreiben lassen:

Wasser + Harnstoff:

$$\begin{aligned} s_{02} &= -3,4748 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{03} &= 3,1808 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{04} &= -2,3235 \cdot 10^{-6} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{05} &= 1,0296 \cdot 10^{-7} \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{06} &= -1,9412 \cdot 10^{-9} \text{ kg}^5 \cdot \text{mol}^{-5} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned} \quad (50)$$

Wasser + Glycin + Harnstoff:

$$\begin{aligned} s_{20} &= -2,8925 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{30} &= 4,8387 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{40} &= 1,0408 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{50} &= -8,7244 \cdot 10^{-6} \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{60} &= 1,3711 \cdot 10^{-6} \text{ kg}^5 \cdot \text{mol}^{-5} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{11} &= -9,5766 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{12} &= 5,2087 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{21} &= 1,3716 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{22} &= -3,2363 \cdot 10^{-6} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{31} &= -1,2635 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{13} &= -1,3549 \cdot 10^{-6} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned} \quad (51)$$

Wasser + Alanin + Harnstoff

$$\begin{aligned} s_{20} &= -5,8318 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{30} &= 3,4497 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{40} &= -1,0765 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{50} &= -2,1812 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{60} &= 1,2228 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^5 \cdot \text{mol}^{-5} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{11} &= -4,6444 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{12} &= 5,2875 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{21} &= -1,2121 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{22} &= -4,3176 \cdot 10^{-6} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{31} &= -1,0117 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{13} &= -1,9710 \cdot 10^{-6} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned} \quad (52)$$

Wir wollen jetzt diese Werte mit denen anderer Autoren vergleichen. Im binären System Wasser + Harnstoff lässt sich die von Gucker und Pickard²² aufgestellte Potenzreihenentwicklung für die scheinbare relative molare Enthalpie ΦL_3 nach der Beziehung

$$L_3 = \Phi L_3 + m_3 (\partial \Phi L_3 / \partial m_3)$$

in L_3 umrechnen und mit Gl. (33) vergleichen. Daraus folgen für die Koeffizienten

$$\begin{aligned} h_{02} &= -0,14493 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ h_{03} &= 0,011502 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ h_{04} &= -7,7115 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ h_{05} &= 2,4827 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4}, \end{aligned}$$

(Wasser + Harnstoff nach Gucker und Pickard²²).

Die hiermit gefundenen Werte von L_1 sind als Spalte (6) in Tab. III mit eingetragen. Bis zu einer Konzentration von $m_3 = 10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ist die Übereinstimmung gut, darüberhinaus treten Abweichungen auf, deren Ursache noch nicht geklärt ist.

Desgleichen lassen sich für die binären Systeme Wasser + Glycin²⁴ und Wasser + Alanin²⁵ Ver-

gleiche führen, die befriedigend ausfallen. Nur die im System Wasser + Alanin von Benesi *et al.*²⁵ gefundene Vorzeichenumkehr bei sehr verdünnten Lösungen ist in den Werten h_{i0} nicht mit einbezogen und berücksichtigt worden.

Diskussion

Wenn die Aminosäure bei der Sättigungskonzentration m_2^s mit ihrem Bodenkörper, dessen chemisches Potential μ_{20} ist, im Gleichgewicht steht, gilt im binären System Wasser + Aminosäure (Index w)

$$\mu_{20} = \mu_2^0 + R T \ln(m_2^s \gamma_2)_w,$$

und im ternären System Wasser + Aminosäure + Harnstoff (Index H)

$$\mu_{20} = \mu_2^0 + R T \ln(m_2^s \gamma_2)_H.$$

Daraus folgt die längs der Sättigungskurve (Kurve BC in Abb. 1) gültige Beziehung

$$(m_2^s \gamma_2)_w = (m_2^s \gamma_2)_H. \quad (53)$$

Wird die Sättigungskonzentration im binären System $(m_2^s)_w$ als bekannt vorausgesetzt, dann lässt sich bei Kenntnis von γ_2 als Funktion von m_2 und m_3 die Sättigungskonzentration $(m_2^s)_H$ nach Gl. (53) berechnen.

Durch ein Iterationsverfahren unter Verwendung von Gl. (20) und der Koeffizienten (44) bis (46) sind so die in Tab. V aufgeführten Sättigungskon-

Tab. V. Sättigungskonzentration m_2^s von Glycin und Alanin in wässriger Harnstofflösung. a. Werte von Nozaki und Tanford⁵.

c_3 [mol · l ⁻¹]	m_3 [mol · kg ⁻¹]	m_2^s [mol · kg ⁻¹]	
0	0	3,434 ^a	1,874 ^a
2	2,202	3,423	1,956
		3,424 ^a	1,944 ^a
4	4,886	3,471	2,036
		3,515 ^a	1,989 ^a
6	8,253	3,507	2,112
		3,487 ^a	2,031 ^a
8	12,56	3,610	2,225
		3,506 ^a	2,088 ^a

zentrationen errechnet worden. Sie sind den von Nozaki und Tanford⁵ gemessenen Werten zum Vergleich gegenübergestellt. Die Übereinstimmung zwischen den je zwei Werten liegt im System mit Glycin im Rahmen der Fehlergrenzen von γ_2 ; im System mit Alanin sind die Abweichungen größer, wenn auch

die Tendenz, daß $(m_2^s)_H$ mit wachsendem m_3 größer wird, richtig wiedergegeben wird. Die Abweichungen können mehrere Ursachen haben: Zunächst muß zum Zweck der Berechnung von γ_2 über den Meßbereich hinaus extrapoliert werden. Aus diesen Gründen sind unseren ersten Messungen¹⁷ weitere hinzugefügt worden. Das hat zur Folge, daß kleine Fehler in den höheren Koeffizienten g_{ik} sich stark als Abweichungen in $(m_2^s)_H$ bemerkbar machen können. Zum zweiten sind die Löslichkeitsmessungen⁵ mit L-Alanin, die isopiestiche Bestimmungen von γ_2 aber mit D,L-Alanin durchgeführt worden. Irgendwelche, bei höheren Konzentrationen auftretenden Wechselwirkungen zwischen D-Alanin und L-Alanin könnten so zu den Abweichungen Anlaß geben. Es sei aber ausdrücklich betont, daß diese Ursachen keine Rolle spielen, wenn später die thermodynamischen Funktionen für die Überführung der Aminosäuren von Wasser in wäßrige Harnstofflösung nach Gl. (74) bestimmt werden, da dies unter der Nebenbedingung $m_2 \rightarrow 0$ erfolgt.

Für einen weitergehenden Vergleich der vorliegenden Messungen mit den Schlußfolgerungen von Nozaki und Tanford⁵ sowie Kreshek und Benjamin⁶ führen wir folgende Bezeichnungen ein:

$$\begin{aligned} (\mu_2)_w &= (\mu_2^0)_w + RT \ln(m_2 \gamma_2)_w \\ &= (\mu_2^+)_w + RT \ln(N_2 f_2)_w. \end{aligned} \quad (54)$$

Hierbei ist $(\mu_2)_w$ das chemische Potential der Aminosäure im binären System Wasser + Aminosäure, einmal gemessen in der Molalitätsskala mit dem Aktivitätskoeffizienten $(\gamma_2)_w$, ein anderesmal gemessen mit dem Molenbruch $(N_2)_w$ und den zugeordneten Aktivitätskoeffizienten $(f_2)_w$.

Wegen der Beziehung

$$(N_2)_w / (m_2)_w = M_1 / [1 + (m_2)_w M_1] \quad (55)$$

folgt:

$$\begin{aligned} (\mu_2^0)_w - (\mu_2^+)_w &= RT \ln \frac{M_1}{1 + (m_2)_w M_1} \\ &\quad + RT \ln \frac{(f_2)_w}{(\gamma_2)_w}, \end{aligned} \quad (56)$$

und daher mit den Normierungen

$$\lim_{(N_2)_w \rightarrow 0} (f_2)_w = 1, \quad \lim_{(N_2)_w \rightarrow 0} (\gamma_2)_w = 1 \quad (57)$$

die Relation

$$(\mu_2^0)_w - (\mu_2^+)_w = RT \ln M_1 \quad (58)$$

zwischen den Standardwerten.

Damit wird aus Gl. (56) die Umrechnungsformel

$$(f_2)_w = (\gamma_2)_w [1 + (m_2)_w M_1] \quad (59)$$

erhalten.

Desgleichen gilt für das chemische Potential $(\mu_2)_H$ der Aminosäure im ternären System

$$\begin{aligned} (\mu_2)_H &= (\mu_2^0)_H + RT \ln(m_2 \gamma_2)_H \\ &= (\mu_2^+)_H + RT \ln(N_2 f_2)_H. \end{aligned} \quad (60)$$

Es ist per definitionem

$$(\mu_2^0)_w = (\mu_2^0)_H = \mu_2^0, \quad (61)$$

da γ_2 nach Gln. (15) und (20) für $m_2 \rightarrow 0$ und $m_3 \rightarrow 0$ gegen 1 geht. Dagegen ist der Standardwert $(\mu_2^+)_H$ in Übereinstimmung mit den Überlegungen von Nozaki und Tanford⁵ so definiert, daß $(f_2)_H$ längs der gesamten Linie 0A in Abb. 1 gleich 1 ist, so daß $(\mu_2^+)_H$ eine Funktion von m_3 wird. Es ist dann

$$\Delta \mu_{2,t} = (\mu_2^+)_H - (\mu_2^+)_w \quad (62)$$

die Änderung der Freien Enthalpie, wenn ein Mol Aminosäure aus der unendlich verdünnten wäßrigen Lösung in die in bezug auf die Aminosäure unendlich verdünnte wäßrige Harnstofflösung überführt wird (in Abb. 1 von 0 nach A), wobei der Grenzzustand der unendlich verdünnten Lösung in der Molenbruchskala definiert wird, so daß $\Delta \mu_{2,t}$ in den „unitary units“¹ gemessen wird.

Wegen der Beziehung

$$\frac{(N_2)_H}{(m_2)_H} = \frac{M_1}{1 + (m_2)_H M_1 + m_3 M_1} \quad (63)$$

folgt aus den Gln. (60) :

$$\begin{aligned} (\mu_2^0)_H - (\mu_2^+)_H &= RT \ln \frac{M_1}{1 + (m_2)_H M_1 + m_3 M_1} \\ &\quad + RT \ln \left(\frac{f_2}{\gamma_2} \right)_H, \end{aligned} \quad (64)$$

und daher mit den Normierungen, wie sie oben erläutert worden sind,

$$\lim_{\substack{(m_2)_w \rightarrow 0 \\ m_3 \neq 0}} (\gamma_2)_H = \gamma_2^0, \quad \lim_{\substack{(N_2)_H \rightarrow 0, \\ m_3 \neq 0}} (f_2)_H = 1 \quad (65)$$

die Relation:

$$\begin{aligned} (\mu_2^0)_H - (\mu_2^+)_H &= RT \ln [M_1 / (1 + m_3 M_1)] \\ &\quad - RT \ln \gamma_2^0. \end{aligned} \quad (66)$$

Dabei ist γ_2^0 der Aktivitätskoeffizient der Aminosäure in wäßriger Harnstofflösung, wenn die Lösung in bezug auf die Aminosäure in der Molalitätsskala unendlich verdünnt ist.

Einsetzen von Gl. (66) in Gl. (64) liefert

$$(f_2)_H = \frac{1 + (m_2)_H M_1 + m_3 M_1}{1 + m_3 M_1} \frac{(\gamma_2)_H}{\gamma_2^0}. \quad (67)$$

Diese Gleichung geht für $m_3 = 0$, und damit gleichzeitig $\gamma_2^0 = 1$, in Gl. (59) über.

Werden alle Konzentrationen auf die Sättigungscurve bezogen (Index ^s), dann ist die Gleichgewichtsbeziehung

$$(\mu_2)_w = (\mu_2)_H = \mu_{20}$$

erfüllt, woraus sich mit den Gln. (54), (60) und (62) die Beziehung von Nozaki und Tanford⁵

$$\Delta\mu_{2,t} = RT \ln \frac{(N_2^s)_w}{(N_2^s)_H} + RT \ln \frac{(f_2^s)_H}{(f_2^s)_w} \quad (68)$$

ergibt, anhand derer diese Autoren ihre Löslichkeitsmessungen zur Bestimmung von $\Delta\mu_{2,t}$ benutzt haben.

Wenn nach den Gln. (59) und (67) der Quotient $(f_2^s)_w/(f_2^s)_H$ berechnet wird, wobei γ_2 nach Gl. (20) und den Koeffizienten g_{ik} gewonnen werden kann, läßt sich die Annahme von Nozaki und Tanford⁵

$$(f_2)_w = (f_2)_H, \text{ bei gleichem } m_2, \quad (69)$$

die sie bei Auswertung ihrer Löslichkeitsmessungen in Gl. (68) benutzt haben, überprüfen.

Als erster Schritt hierzu ist für das ternäre System Wasser + Glycin + Harnstoff $RT \ln f_2$ nach Gl. (67) berechnet und in Tab. VI eingetragen worden. Man erkennt, daß im Rahmen einer Fehlerschranke von etwa 50 J·mol⁻¹ der Aktivitätskoeffizient f_2 unabhängig von m_3 ist, solange die Lösung in bezug auf Glycin nicht konzentrierter als etwa $m_2 = 0,3$ bis 0,5 mol·kg⁻¹ ist, daß dagegen in der Nähe der Sättigungskonzentration, also etwa bei $m_2 = 3$ mol·kg⁻¹, der Fehler bis zu 230 J·mol⁻¹ anwächst, wohingegen der erste Term in Gl. (68) ungefähr maximal 365 J·mol⁻¹ beträgt, so daß beide Terme von vergleichbarer Größenordnung werden und daher in diesem System die Annahme (69) nicht zutreffend ist.

Zur weiteren Klärung dieser Frage ist in Abb. 5 die Größe $RT \ln f_2$ als Funktion der Harnstoffmolalität m_3 mit m_2 als Parameter für die in dieser Arbeit gemessenen zwei Systeme und außerdem für

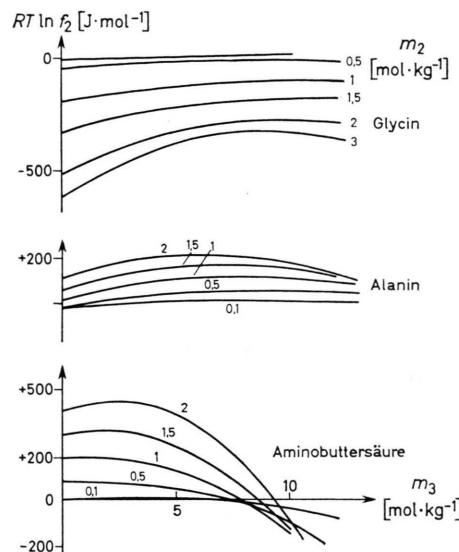


Abb. 5. Der Term $RT \ln f_2$ als Funktion der Harnstoffkonzentration m_3 mit m_2 als Parameter.

das System Wasser + Aminobuttersäure + Harnstoff eingezeichnet; die Werte für das letztere System stammen aus Arbeiten von Cussler²⁷ und Dunlop *et al.*²⁰, deren Koeffizienten in unserer Terminologie lauten:

Wasser + Aminobuttersäure + Harnstoff:

$$\begin{aligned} g_{20} &= 0,0251 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ g_{30} &= 4,38 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ g_{40} &= -5,87 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ g_{11} &= 2,56 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ g_{21} &= 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ g_{12} &= 2,56 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ g_{22} &= -8,75 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ g_{13} &= 8 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ g_{31} &= 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}. \end{aligned}$$

m_2 [mol·kg ⁻¹]	c_3 [mol·1 ⁻¹]	0	2	4	6	8
0,1		— 41	— 35,6	— 30	— 26	— 25
0,3		— 117	— 101	— 86	— 74	— 71
0,5		— 185	— 158,6	— 134	— 115	— 111
1,0		— 324	— 274	— 229	— 195	— 191
1,5		— 428	— 357	— 293	— 249	— 250
2,0		— 505	— 415	— 336	— 284	— 295
2,5		— 561	— 456	— 365	— 310	— 335
3,0		— 605	— 486	— 386	— 332	— 377

Tab. VI. $RT \ln f_2$ (in J·mol⁻¹) im System Wasser + Glycin + Harnstoff bei verschiedenen Werten von m_2 und c_3 .

Nach der Annahme (69) sollten die Kurven näherungsweise parallel zur Abszisse verlaufen. Dies trifft in den drei Systemen nur für Lösungen bis etwa $m_2 = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ zu. Wenn diese Aussage auch für Systeme mit anderen Aminosäuren gültig ist, dann ist die Abschätzung von $\Delta\mu_{2,t}$ aus Löslichkeitsmessungen allein nicht zulässig, wenn die Löslichkeit oberhalb von ungefähr $0,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ liegt. In diese Klasse gehören dann neben Glycin und Alanin auch Threonin, Diglycin und eventuell Methionin, während für die anderen von Nozaki und Tanford⁵ gemessenen Systeme die Abschätzung (69) hinreichend genau sein dürfte.

Aus diesem Grund wird für Glycin und Alanin jetzt $\Delta\mu_{2,t}$ erneut bestimmt. Wir verwenden dazu die Gln. (58), (61), (62), (64) und (66) finden

$\Delta\mu_{2,t} = R T \ln(1 + m_3 M_1) + R T \ln \gamma_2^0$, (70)
ersetzen zudem $\ln \gamma_2^0$ unter Beachtung der Definition Gl. (65) durch Gl. (20)

$$\ln \gamma_2^0 = \sum_{k=1} g_{1k} m_3^k \quad (71)$$

und erhalten schließlich:

$$\Delta\mu_{2,t} = R T \ln(1 + m_3 M_1) + R T \sum_{k=1} g_{1k} m_3^k. \quad (72)$$

Diese Gleichung hat gegenüber Gl. (68) den Vorteil, daß weder die Löslichkeit noch die auf die Löslichkeitsgrenze hin extrapolierten Aktivitätskoeffizienten bekannt zu sein brauchen. Vielmehr geht in die Summe in Gl. (71) die Extrapolation $m_2 \rightarrow 0$ ein; wenn man aber die Meßgröße φ und ihren Reihenansatz auf $m_2 \rightarrow 0$ extrapoliert, erhält man φ_2 für das bekannte System Wasser+Harnstoff, so

dass diese Extrapolation wesentlich sicherer als die auf die Löslichkeitsgrenze hin durchgeführt werden kann. Das bedeutet, daß die nach Gl. (72) gewonnenen Werte zuverlässiger als die nach Gl. (68) erhaltenen sind.

Aus Gl. (72) ergibt sich schließlich nach den Gln. (26) und (32) die dem Prozeß zugeordnete Enthalpiedifferenz $\Delta H_{2,t}$

$$\Delta H_{2,t} = R T \sum_{k=1} h_{1k} m_3^k \quad (73)$$

sowie die Entropiedifferenz

$$\Delta S_{2,t} = - (1/T) (\Delta\mu_{2,t} - \Delta H_{2,t}) = R T \sum_{k=1} s_{1k} m_3^k. \quad (74)$$

Die nach diesen Gleichungen berechneten thermodynamischen Funktionen für die Überführung der Aminosäure von Wasser in wässrige Harnstofflösung sind zusammen mit Literaturwerten^{5, 6, 27} in Tab. VII und Abb. 6 dargestellt. Daraus folgen die Aus-

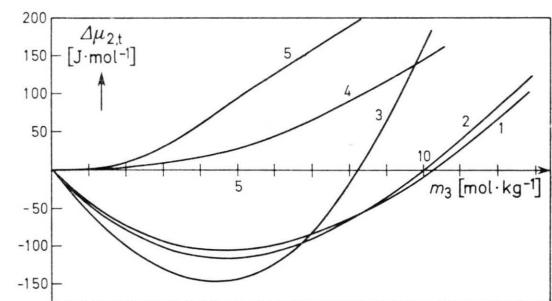


Abb. 6. Der Wert von $\Delta\mu_{2,t}$ als Funktion der Harnstoffkonzentration m_3 für 1. Alanin, 2. Glycin, 3. Aminobuttersäure, 4. Glycin, Literatur⁵, 5. Alanin, Literatur⁵.

Tab. VII. Thermodynamische Funktionen für die Überführung von Glycin, Alanin, der Seitengruppe CH_3 (bzw. CH_4) von Wasser in Harnstofflösung.

m_3 [mol · kg^{-1}]	$\Delta\mu_{2,t}$ [J · mol $^{-1}$]		$\Delta H_{2,t}$ [J · mol $^{-1}$]		$\Delta S_{2,t}$ [J · mol $^{-1}$ K $^{-1}$]		$\Delta\mu_{2,t}$ [J · mol $^{-1}$]	$\Delta H_{2,t}$ [J · mol $^{-1}$]	$\Delta S_{2,t}$ [J · mol $^{-1}$ K $^{-1}$]
	Gly	Ala	Gly	Ala	Gly	Ala			
2	2,202	— 86,9 + 8,4 ^a	— 79,6 + 12,5 ^a	— 1564	— 757	— 4,95 — 2,27	7,14 0,0 ^a	807	2,68
							8,60 62,8 ^a	1750	5,84
4	4,886	— 116,6 + 25,1 ^a	— 108,0 + 83,7 ^a	— 2980	— 1230	— 9,60 — 3,76	8,60 62,8 ^a	1750	5,84
							41,8 ^a	2791	9,36
6	8,253	— 61,5 + 138,1 ^a	— 60,6 + 184,1 ^a	— 4184 — 4230 ^b	— 1393	— 13,83 — 4,47	0,96 0,96	3297 5440 ^c	11,5 17,1 ^c (CH_4)
							41,8 ^a	3747 3747	12,63
7	10,25	+ 15	— 0,8	— 4699	— 1402	— 16,20 — 4,70	— 16 + 293 ^c	41,8 ^a	
8	12,56	+ 106,5 + 238,5 ^a	+ 87,0 + 288,7 ^a	— 5199	— 1452	— 17,79 — 5,16	— 19,5 + 41,8 ^a		

^a Nozaki und Tanford⁵, ^b Benjamin und Kreshek⁶, ^c Wetlaufer *et al.* für CH_4 ²⁸.

	c_3 [mol · 1 ⁻¹] 2	4	6	8
Alanin	+ 7 (0)	+ 9 (+ 63)	0 (+ 42)	- 19 (+ 42)
Leucin	- 361 (- 460)	- 515 (- 648)	- 738 (- 941)	- 1039 (- 1234)
Phenylalanin	- 666 (- 753)	- 1230 (- 1380)	- 1771 (- 1966)	- 2374 (- 2510)
Tryptophan	- 1043 (- 1130)	- 1979 (- 2113)	- 2851 (- 3054)	- 3717 (- 3851)
Methionin	- 394 (- 481)	- 795 (- 941)	- 1169 (- 1360)	- 1566 (- 1736)
Tyrosin	- 837 (- 941)	- 1506 (- 1653)	- 2223 (- 2427)	- 2943 (- 3075)
Histidin	- 319 (- 418)	- 527 (- 669)	- 667 (- 858)	- 930 (- 1067)
Asparagin	- 461 (- 565)	- 803 (- 941)	- 1186 (- 1381)	- 1658 (- 1799)
Glutamin	- 231 (- 335)	- 410 (- 544)	- 592 (- 592)	- 826 (- 962)

Tab. VIII. $\Delta\mu_{2,t}$ für die Seitengruppen der angegebenen Aminosäuren. Werte in Klammern aus der Literatur⁵.

sagen: Der Wert von $\Delta H_{2,t}$ für Alanin stimmt befriedigend mit dem von Kreshek und Benjamin⁶ aus der ersten Lösungsenthalpie bestimmten überein.

Für die gut löslichen Aminosäuren Glycin und Alanin läßt sich, wie bereits begründet, aus Löslichkeitsmessungen allein mit der Annahme (69) $\Delta\mu_{2,t}$ nicht hinreichend genau festlegen. Daher ist auf der Grundlage der neuen Werte von $\Delta\mu_{2,t}$ für Glycin der Beitrag der Seitengruppen zu $\Delta\mu_{2,t}$ für die schwerlöslichen Aminosäuren, für die (69) zutreffen wird, korrigiert worden. Diese Werte sind in Tab. VIII aufgenommen worden. An der generellen Aussage, daß für diese Seitengruppen $\Delta\mu_{2,t} < 0$ ist, und diese Gruppen somit bei der Harnstoffdenaturierung einen Beitrag liefern, ändert sich dadurch allerdings nichts, da die Korrekturen nicht so stark ins Gewicht fallen.

Die Funktion $\Delta\mu_{2,t}$ durchläuft für alle drei Aminosäuren in Abhängigkeit von m_3 ein Minimum; sie ist also nicht proportional zu m_3 . Es sieht vielmehr so aus, als ob zwei Effekte wirksam werden: Bei niedriger Harnstoffkonzentration ein Einsalzeffekt, bei hoher Harnstoffkonzentration ein Aussalzeffekt. Dies mag aber auch daher röhren, daß sich $\Delta H_{2,t}$ und $T \cdot \Delta S_{2,t}$, deren Absolutwert wesentlich größer als der von $\Delta\mu_{2,t}$ ist, gerade so kompensieren, daß dieses Minimum auftritt. Dies würde dann für eine Änderung der Wasserstruktur in Harnstofflösungen sprechen, da die besonders in wäßrigen Lösungen häufig zu beobachtende Kompensation von Enthalpie- und Entropieeffekten der Struktur des Lösungsmittels Wasser zuzuordnen ver-

sucht wird²⁹. Da der Anteil der elektrisch geladenen Gruppen der Aminosäuren an diesem Kompensationseffekt nicht bekannt ist, müssen wir es bei diesem Hinweis belassen.

Wir wenden uns jetzt der Frage zu, inwieweit die thermodynamischen Funktionen auch im ternären Gebiet mit $m_2 \neq 0$ zusätzliche Informationen liefern. Zu diesem Zweck sind in den Abb. 7 und 8 die spezifischen Zusatzfunktionen \tilde{G}^{ex} , \tilde{H}^{ex} und \tilde{S}^{ex} als Höhenlinien $\tilde{Z}^{\text{ex}} = \text{const}$ dargestellt. Die negativen Werte von \tilde{G}^{ex} und \tilde{H}^{ex} sowie die Tatsache, daß in der Reihenentwicklung für diese Funktionen gemischte Terme $g_{11} m_2 m_3$, $g_{12} m_2 m_3^2$ usw. auftreten, die auf Wechselwirkungen zwischen den gelösten Komponenten hindeuten, legen es nahe, als einfachstes Modell eine Assoziation zwischen Aminosäure und Harnstoff zu postulieren, wobei diese Assoziation über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen könnte. Im System Wasser+Aminobuttersäure+Harnstoff²⁷ ist eine vergleichbare Deutung unternommen worden. In diesem Fall sollte man erwarten, daß die spezifischen Zusatzfunktionen Z^{ex} bei der stöchiometrischen Zusammensetzung des Assoziats, also etwa beispielsweise beim Verhältnis 1:1 oder 3:1 für die Assoziate (Aminosäure) · (Harnstoff) oder (Aminosäure) · (Harnstoff)₃, ein Extremum zeigen sollten, wie es in Abb. 9 angedeutet ist. Eine solche ausgeprägte Struktur ist in den Abb. 7 und 8 nicht vorhanden. Allerdings ist bei den Überlegungen zu den Kurven der Abb. 9 vorausgesetzt, daß sich das Lösungsmittel inert verhält. Das ist in den vorliegenden Fällen mit Wasser als Lösungs-

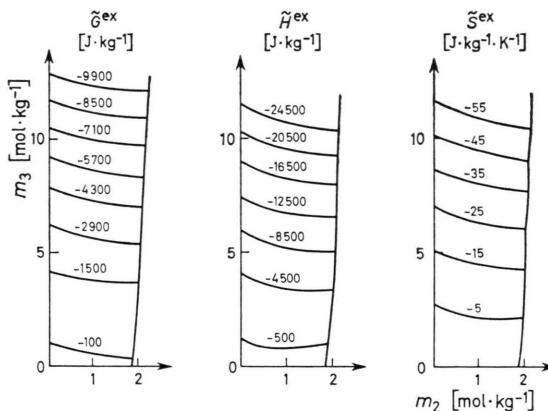


Abb. 7. Die spezifischen Zusatzfunktionen im System Wasser + Glycin + Harnstoff.

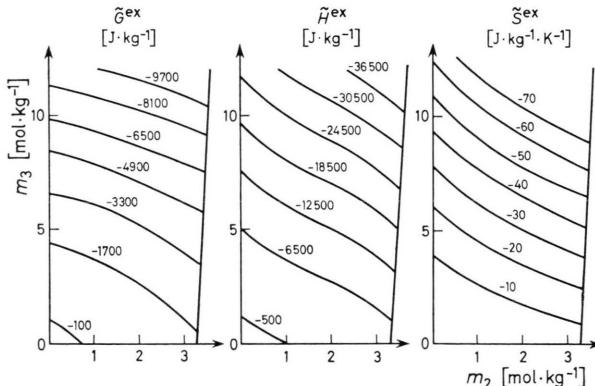


Abb. 8. Die spezifischen Zusatzfunktionen im System Wasser + Alanin + Harnstoff.

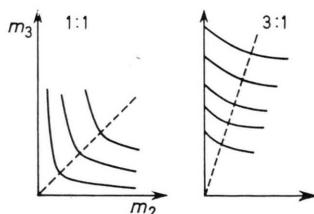


Abb. 9. Der vermutete Verlauf der spezifischen Zusatzfunktionen im Fall einer Komplexbildung im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 bzw. 3 : 1.

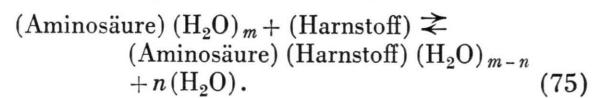
mittel keinesfalls erfüllt: die elektrisch geladenen Gruppen der Aminosäuren solvatisieren und Harnstoff wirkt in einer noch unbekannten bzw. umstrittenen Weise auf Wasser ein. Interessant in diesem Zusammenhang sind die partiellen molaren Größen, die man aus den Reihenentwicklungen und den Koeffizienten errechnen kann; in beiden Systemen

gelten im ternären Bereich die Vorzeichenaussagen:

$$\mu_1^{\text{ex}} > 0, \quad L_1 > 0, \quad S_1 > 0;$$

$$\text{und} \quad \mu_2^{\text{ex}}, \quad \mu_3^{\text{ex}} < 0, \quad L_2, L_3 < 0, \quad S_2, S_3 < 0,$$

so daß man als weitere Hypothese aufstellen könnte, daß bei der Assoziation zwischen Aminosäure und Harnstoff einige Wassermoleküle aus der Solvathülle, wo sie in einem geordneten, energetisch niedrigen Zustand sind, verdrängt werden:



Ein solches Modell enthält sicherlich genügend Parameter zur Beschreibung der thermodynamischen Funktionen. Ehe es daher durchgerechnet wird, sollten weitere Meßgrößen zur Unterstützung herangezogen werden.

In den Abb. 10 und 11 sind ein Teil der Kernresonanzmessungen³⁰ der chemischen Verschiebung

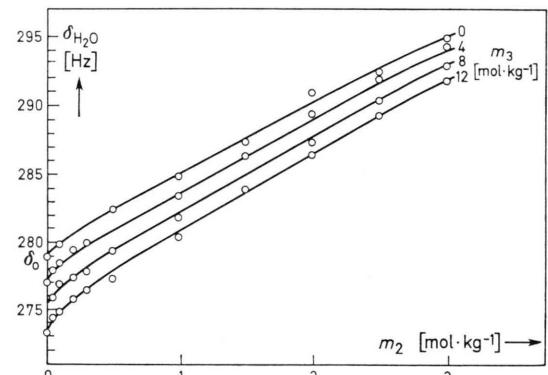


Abb. 10. Chemische Verschiebung des Protonensignals im System Wasser + Glycin + Harnstoff als Funktion der Glycin-Konzentration m_2 bei verschiedenen Werten der Harnstoff-Konzentration m_3 .

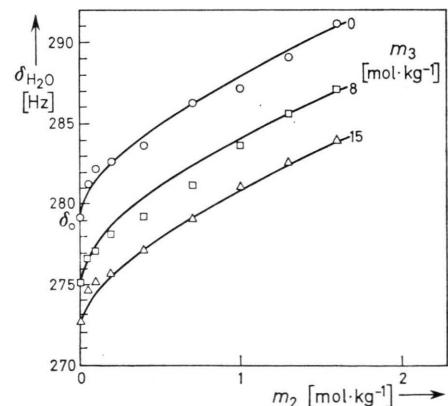


Abb. 11. Wie in Abb. 10 für Wasser + Alanin + Harnstoff.

des Protonensignals in den ternären Lösungen darstellt. Zunächst ist das nichtlineare Verhalten bei $m_2 \rightarrow 0$ auffällig. Es liegt jedoch so gering oberhalb der Fehlergrenze der Messungen, daß aus ihm im Moment noch keine weiteren Schlüssefolgerungen gezogen werden können. Eine weitere Analyse³⁰ der Messungen ergibt, daß sich im System mit Alanin die Verschiebung im ternären Bereich additiv aus den Verschiebungen in den binären Teillösungen zusammensetzt, während dies im System mit Glycin nur näherungsweise zutrifft. Jedenfalls findet sich kein eindeutiger Hinweis auf eine durch Assoziationsbildung bedingte Abweichung vom additiven Verhalten.

Damit steht man in diesen Systemen vor der gleichen Schwierigkeit, wie sie schon im binären System Wasser + Harnstoff zu verzeichnen ist: Thermodynamische Meßwerte deuten auf Dimerisierung³¹⁻³³, wohingegen spektroskopische Daten keinen Hinweis darauf geben³⁴⁻³⁷; darüberhinaus werden einige weitere Messungen einer strukturbrechenden oder strukturerzeugenden Eigenschaft von Harnstoff zugeschrieben^{38, 39}.

Zur Deutung dieser zunächst widersprüchlichen Daten sind einige Modelle herangezogen worden: Frank und Franks⁴⁰ berücksichtigen zwei verschiedene Zustände des Wassers, Kreshek⁴¹ schlägt eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung statt der Assoziation vor, und schließlich läßt sich eine Assoziation in Form eines „outersphere“-Komplexes mit Wasser als Brücke denken⁴².

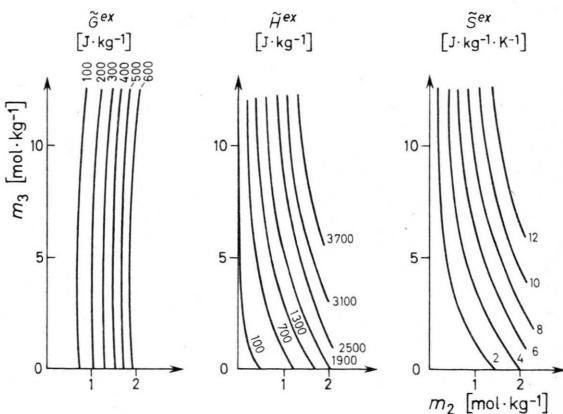
Ebenso wird es möglich sein, für die ternären Systeme verschiedene Deutungen zu finden. In Anbetracht dieser Tatsache haben wir von einer quantitativen Auswertung des in Gl. (75) angegebenen Modells abgesehen.

Zum Schluß sind die Koeffizienten g_{ik} , h_{ik} und s_{ik} für Wasser + Glycin + Harnstoff von denen von Wasser + Alanin + Harnstoff subtrahiert worden, woraus sich die Entwicklungskoeffizienten für das hypothetische System Wasser + CH_3 + Harnstoff ergeben:

$$\begin{aligned} g_{0k} &= 0, \\ g_{20} &= 7,9993 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ g_{20} &= 7,9993 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ g_{30} &= -8,5387 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ g_{40} &= 1,8543 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ g_{50} &= -3,1478 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4}, \\ g_{11} &= 1,8910 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ g_{12} &= -2,6780 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ g_{21} &= 1,8410 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ g_{22} &= -2,9450 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g_{31} &= -5,1793 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ g_{13} &= 5,3700 \cdot 10^{-6} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ h_{0k} &= 0, \\ h_{20} &= 0,14885 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ h_{30} &= 7,989 \cdot 10^{-2} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ h_{40} &= -3,3347 \cdot 10^{-2} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ h_{50} &= -4,217 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4}, \\ h_{60} &= 3,2372 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^5 \cdot \text{mol}^{-5}, \\ h_{11} &= 0,14895 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ h_{12} &= -3 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ h_{21} &= -4,4325 \cdot 10^{-2} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}, \\ h_{22} &= -3,25 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ h_{31} &= 6,266 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ h_{13} &= -1,786 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3}, \\ s_{0k} &= 0, \\ s_{20} &= 2,3093 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{30} &= 2,9658 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{40} &= -1,1806 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{50} &= -1,3087 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^4 \cdot \text{mol}^{-4} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{60} &= 1,0857 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^5 \cdot \text{mol}^{-5} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{11} &= 4,9322 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{12} &= 7,97 \cdot 10^{-7} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{21} &= -1,4928 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{22} &= -9,913 \cdot 10^{-7} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{31} &= -2,2752 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}, \\ s_{13} &= -6,161 \cdot 10^{-7} \text{ kg}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned} \quad (76)$$

Die spezifischen Zusatzfunktionen für dieses hypothetische System finden sich in Abb. 12. Sie zeigen, daß die Überführung der Methylseitengruppe von Wasser in wässrige Harnstofflösung bei allen CH_3 -



- ¹ W. Kauzmann, Advances Protein Chem. **14**, 1 [1959].
- ² C. Tanford, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4240 [1962].
- ³ I. M. Klotz, Science [Washington] **128**, 815 [1958].
- ⁴ Biological Macromolecules Series, Vol. 1 u. 2, Hrsg.: G. D. Fassmann u. S. N. Timasheff, M. Dekker Inc., New York 1967.
- ⁵ Y. Nozaki u. C. Tanford, J. biol. Chemistry **238**, 4074 [1963].
- ⁶ G. C. Kreshek u. L. Benjamin, J. physic. Chem. **68**, 2476 [1964].
- ⁷ C. L. A. Schmidt, Proteins, Amino Acids and Peptides Hrsg.: E. J. Cohn u. J. T. Edsall), Reinhold Publ. Corp., New York 1943.
- ⁸ O. Redlich u. A. T. Kister, Ind. Engng. Chem. **40**, 345 [1948].
- ⁹ R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.
- ¹⁰ R. A. Rosinson u. R. H. Stokes, J. physic. Chem. **65**, 1954 [1961].
- ¹¹ H. D. Ellerton u. P. J. Dunlop, ibid. **70**, 1831 [1966].
- ¹² J. E. Garrod u. T. M. Herrington, ibid. **73**, 1877 [1969].
- ¹³ G. Scatchard, W. J. Hamer u. S. E. Wood, J. Amer. chem. Soc. **60**, 3061 [1938].
- ¹⁴ K.-H. Dücker, Dissertation, Math.-nat. Fakultät, Aachen 1964.
- ¹⁵ L. Rafflenbeul, Diplomarbeit, Math.-nat. Fakultät, Aachen 1968.
- ¹⁶ M. H. Lietzke u. R. W. Stoughton, J. physic. Chem. **66**, 508 [1962].
- ¹⁷ Wa-ming Pang, Dissertation, Math.-nat. Fakultät, Aachen 1970.
- ¹⁸ S. Murakami u. G. C. Benson, J. Chem. Thermod. **1**, 559 [1969].
- ¹⁹ L. Rafflenbeul, Dissertation, Math.-nat. Fakultät, Aachen 1973.
- ²⁰ H. D. Ellerton, G. Reinfelds, D. E. Mulcahy u. P. J. Dunlop, J. physic. Chem. **68**, 398 [1964].
- ²¹ P. J. Dunlop, priv. Mitteilung.
- ²² F. T. Gucker, Jr. u. H. B. Pickard, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1464 [1940].
- ²³ C. A. Zittle u. C. L. A. Schmidt, J. biol. Chemistry **108**, 161 [1934].
- ²⁴ F. T. Gucker, Jr., J. B. Pickard u. W. L. Ford, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2698 [1940].
- ²⁵ H. A. Benesi, L. S. Mason u. A. L. Robinson, ibid. **68**, 1755 [1946].
- ²⁶ F. T. Gucker, Jr., F. W. Gage u. C. E. Moser, ibid. **60**, 2582 [1938].
- ²⁷ E. L. Cussler, Jr., J. physic. Chem. **71**, 901 [1967].
- ²⁸ D. B. Wetlaufer, S. R. Malik, L. Stoller u. R. L. Coffin, J. Amer. chem. Soc. **86**, 508 [1964].
- ²⁹ R. Lumry u. S. Rajender, Biopolymers **9**, 1125 [1970].
- ³⁰ K. Haberle, Diplomarbeit, Math.-nat. Fakultät, Aachen 1972.
- ³¹ J. A. Schellmann, C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **29**, 223 [1955].
- ³² G. C. Kreshek u. H. A. Scheraga, J. physic. Chem. **69**, 1764 [1965].
- ³³ R. H. Stokes, Austral. J. Chem. **20**, 2087 [1967].
- ³⁴ I. M. Klotz u. J. S. Franzen, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5241 [1960].
- ³⁵ I. M. Klotz u. J. S. Franzen, ibid. **84**, 3461 [1962].
- ³⁶ I. M. Klotz u. S. B. Farnham, Biochemistry **7**, 3879 [1968].
- ³⁷ S. Suhramanian, D. Balasubramanian u. J. C. Ahluwalia, J. physic. Chem. **73**, 266 [1969].
- ³⁸ G. E. Walrafen, J. chem. Physics **44**, 3726 [1966].
- ³⁹ G. Barone, E. Rizzo u. V. Vitagliano, J. physic. Chem. **74**, 2230 [1970].
- ⁴⁰ H. S. Frank u. F. Franks, J. chem. Physics **48**, 4746 [1968].
- ⁴¹ G. C. Kreshek, J. physic. Chem. **73**, 2441 [1969].
- ⁴² H. Schönert, in Vorbereitung.