

# CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

90. Jahrg. Nr. 3

S. 299—454

HEINZ MAUSER<sup>1)</sup>

## ZUR THERMODYNAMIK OPTISCHER ANTIPODEN, I

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen  
(Eingegangen am 20. August 1956)

Werden die Mischungseffekte binärer Systeme optischer Antipoden eingehend diskutiert und mit der Erfahrung verglichen, so findet man, daß sich flüssige optische Antipoden ideal verhalten. Aus den Schmelzdiagrammen erkennt man hingegen, daß optische Antipoden nur selten ideale Mischkristalle bilden. Meistens stehen die reinen Komponenten mit der Schmelze im Gleichgewicht. Feste optische Antipoden verhalten sich somit nur in seltenen Fällen ideal; in überwiegender Mehrzahl zeigen die Schmelzdiagramme ein Dystektikum. Demnach bevorzugen optische Antipoden die Bildung einer Mischphase singulärer Zusammensetzung. — Nach ROOZEBOOM und ATEN muß diese Mischphase als eine Molekülverbindung aufgefaßt werden, die nicht nur im festen Zustand, sondern auch in der Schmelze in nachweisbarer Menge vorliegen muß. Die Aktivitäten dieser Molekülverbindung, wie auch diejenigen der Komponenten, sind nach ROOZEBOOM und ATEN im wesentlichen den wahren Molenbrüchen dieser Stoffe gleichzusetzen. Mit diesen Annahmen läßt sich zwar das Auftreten eines Dystektikums qualitativ verstehen, doch müßten dann bei optischen Antipoden auch in den Schmelzen Abweichungen vom idealen Verhalten leicht nachweisbar sein. Dies widerspricht aber der Erfahrung. In einer nachfolgenden Arbeit soll dieser Widerspruch geklärt werden.

Bilden zwei Stoffe eine ideale Mischung, so müssen, wie HILDEBRAND und SCOTT<sup>2)</sup> erstmals zeigten, die Spannungskoeffizienten  $(\delta p / \delta T)_v$  dieser Mischung bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck für jede Konzentration der Mischphase denselben Wert annehmen. Dies bedeutet mit anderen Worten: zwei Stoffe mischen sich nur dann ideal, wenn sie schon im reinen Zustand unter demselben Binnendruck stehen. Ideale Gase haben den Binnendruck Null, erfüllen diese Bedingung also immer. Für kondensierte Mischphasen gibt es jedoch nur eine Gruppe von Stoffpaaren, welche diese Forderung streng erfüllt, die binären Mischungen optischer Antipoden.

Die HILDEBRAND-SCOTTSche Idealitätsbedingung ist notwendig aber nicht hinreichend. Ob sich Mischungen optischer Antipoden tatsächlich ideal verhalten, kann nur die Erfahrung — im Rahmen der Meßgenauigkeit — zeigen. In der folgenden Untersuchung soll die Frage beantwortet werden: gibt es experimentelle Tatsachen oder theoretische Gesichtspunkte, die gegen ideales Verhalten binärer Mischungen optischer Antipoden sprechen?

<sup>1)</sup> Auszug aus Teil A der Dissertation., Univ. Tübingen 1956.

<sup>2)</sup> J. H. HILDEBRAND und R. L. SCOTT, Solubility of Non-Electrolytes, 3. Aufl. 1950; vgl. dazu G. KORTÜM und H. BUCHHOLZ-MEISENHEIMER, Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, 1952, sowie H. MAUSER und G. KORTÜM, Z. Naturforsch. **10a**, 319 [1955].

## I. FLÜSSIGE MISCHPHASEN

## 1. Gleichgewicht Dampf-Flüssigkeit

Mischen sich optische Antipoden im flüssigen und gasförmigen Zustand ideal, so gilt für den Dampfdruck der Mischung

$$p = x_1 p_{01} + x_2 p_{02}$$

( $p$  Dampfdruck der Mischung,  $p_{0i}$  Dampfdruck der reinen Komponente i,  $x_i$  Molenbruch der Komponente i).

Da aber die skalaren physikalischen Eigenschaften optischer Antipoden identisch sind, ist  $p_{01} = p_{02}$ , und damit  $p = p_{01} = p_{02}$ , (1) d.h. der Dampfdruck optischer Antipoden ist bei idealem Verhalten unabhängig von der Zusammensetzung der Mischung. Dieses Ergebnis bleibt erhalten, wenn die Abweichung der Gasphase vom idealen Gasgesetz berücksichtigt wird.

Für das Siedediagramm gilt unter denselben Voraussetzungen:

$$\ln \frac{x'_i}{x''_i} = \frac{L_{pi}}{R} \frac{\Delta T_i}{T T_{oi}} \quad (i = 1, 2) \quad (2)$$

( $L_{pi}$  Verdampfungsenthalpie des Stoffes i,  $T$  absolute Temperatur,  $T_{oi}$  Siedetemperatur der reinen Komponente i.  $\Delta T_i = T - T_{oi}$ , 'bezieht sich auf die Gasphase, "auf die flüssige Phase').

Für Mischungen flüssiger optischer Antipoden wird

$$L_{p1} = L_{p2}, \quad T_{o1} = T_{o2} \quad \text{und damit auch} \quad \Delta T_1 = \Delta T_2.$$

Dann folgt aber aus den Gleichungen (2)

$$\frac{x'_1}{x'_2} = \frac{x''_1}{x''_2} \quad \text{oder} \quad \frac{x'_1}{1-x'_1} = \frac{x''_1}{1-x''_1} \quad \text{also} \quad x'_1 = x''_1, \quad x'_2 = x''_2, \quad \text{und damit auch} \quad \Delta T = 0.$$

Bei idealem Verhalten optischer Antipoden fallen somit Siedekurve und Kondensationskurve zusammen und degenerieren zu einer horizontalen Geraden, d.h. Antipoden und Racemat haben denselben Kochpunkt.

Auch bei geringen Abweichungen vom idealen Verhalten muß bei der Zusammensetzung des Racemates (Molenbruch 0.5) ein Azeotrop auftreten. Da die beiden optischen Antipoden physikalisch gleichwertig sind, gilt für die Aktivitätskoeffizienten  $f_i$

$$f_1 = F(x_1), \quad f_2 = F(x_2), \quad (3)$$

wobei  $F$  in beiden Fällen dieselbe Funktion ist. Diese Forderung wird durch die empirische Näherung

$$\ln f_1 = A(1-x_1)^2, \quad \ln f_2 = A(1-x_2)^2 \quad (4)$$

erfüllt. Setzt man die Gasphase als ideal voraus, so gilt an Stelle von (2)

$$\ln \frac{x'}{a''} = \ln \frac{x'}{x'' f''} = \frac{L_p}{R} \frac{\Delta T}{T T_o} \quad (a \text{ Aktivität}).$$

Für  $x = 0.5$  folgt dann mit Rücksicht auf (4)

$$A = - \frac{4 L_p}{R} \frac{\Delta T}{T T_o}. \quad (5)$$

Setzt man zur Abschätzung nach der TROUTONSCHEN Regel

$$\frac{L_p}{T_o} \sim 20,$$

so ergibt sich für eine Temperatur von rund 400° K

$$A \sim -0.1 \Delta T. \quad (6)$$

Bei einer Kochpunktsdifferenz zwischen Antipoden und Racemat von  $1^{\circ}\text{C}$  würde nach dieser Abschätzung die mittlere molare freie Mischungsenthalpie bei  $x = 0.5$  um 3.5 % vom Idealwert abweichen.

Zahlreiche Siedepunktmessungen an Antipoden und ihren Racematen ließen einen Unterschied der Siedepunkte bisher niemals sicher erkennen. Die kleinen in der Literatur gelegentlich angegebenen Differenzen übersteigen selten die „Differenzen“ zwischen den beiden aktiven Formen, die nur auf Meßfehlern oder mangelnder Reinheit beruhen können.

## 2. Volumeffekte bei flüssigen Mischungen

Mischen sich optische Antipoden ideal, so müssen die mittleren Molvolumina, wie auch die Dichten über den ganzen Molenbruch konstant sein. Dies wurde auch von K. BECK<sup>3)</sup> für Weinsäure-dimethylester, Carvoxim und Campheroxim in flüssiger Mischung bestätigt. Aber auch die zahlreichen Dichtemessungen bei optischen Antipoden und deren Racematen zeigen innerhalb der Meßgenauigkeit Übereinstimmung.

## 3. Mischungsenthalpie flüssiger Mischungen

Bei idealem Verhalten ist die Mischungsenthalpie Null. Mischungswärmen wurden bei optischen Antipoden nur selten gemessen. Zwischen D- und L-Chloräpfelsäure sowie zwischen D- und L-Bromcampher wurde keine Mischungswärme beobachtet<sup>4)</sup>. Beim Vermischen von D- und L-Coniin beobachtete A. LADENBURG<sup>5)</sup> eine Temperaturniedrigung die  $1/2$  Stde. (!) dauerte und schließlich  $1.4^{\circ}\text{C}$  betrug. Diese Angaben werden vielfach als Beweis für das nichtideale Verhalten optischer Antipoden herangezogen; sie bedürfen sicher der Nachprüfung.

## 4. Zähigkeiten flüssiger Mischungen

Die Zähigkeit einer flüssigen Mischung steht zwar mit den Größen der klassischen Thermodynamik in keinem unmittelbaren Zusammenhang, doch müssen nach der Molekulartheorie bei idealen Mischungen die intermolekularen Kräfte zwischen gleichen und ungleichen Molekülen denselben Wert annehmen. Die zwischenmolekularen Kräfte sind aber auch für die Zähigkeit bestimmend. Daher ist zu erwarten, daß die Zähigkeiten optischer Antipoden unabhängig von der Zusammensetzung sind.

H. G. REIK<sup>6)</sup> hat unlängst die Zähigkeiten binärer Mischungen vom Standpunkt der modernen Thermodynamik aus untersucht, und kam mittels statistischer Modellannahmen zu folgender Darstellung der Zähigkeit eines binären Systems:

$$\eta = x_1 \eta_1^\circ f_1^{-1/3} + x_2 \eta_2^\circ f_2^{-1/3} \quad (7)$$

$\eta_1^\circ$  und  $\eta_2^\circ$  sind die Zähigkeiten der reinen Komponenten,  $f_1$  und  $f_2$  die thermodynamischen (!) Aktivitätskoeffizienten.

3) Z. physik. Chem. **48**, 652 [1904].

4) L. EBERT und H. TSCHAMLER, Mh. Chem. **80**, 473 [1949].

5) Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 163 [1895].

6) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 35 [1955].

Wenn diese Beziehung auch keine strenge Gültigkeit im Sinne thermodynamischer Beziehungen beansprucht, so dürfte sie doch für die nachfolgenden Abschätzungen in erster Näherung ausreichend sein. Bei idealem Verhalten optischer Antipoden folgt aus (7), da  $\eta_1^\circ = \eta_2^\circ$  und  $f_1 = f_2 = 1$  ist:

$$\eta = x_1 \eta_1^\circ + x_2 \eta_2^\circ = \eta_1^\circ = \eta_2^\circ, \quad (8)$$

in Übereinstimmung mit obiger Überlegung. Bei nichtidealem Verhalten folgt aus (7) für das Racemat:

$$\eta_r = \eta_1 f_{0.5}^{-1/3}.$$

Mit (4) folgt daraus:

$$A = 12 \ln \frac{\eta_1}{\eta_r} \sim 12 \frac{\Delta \eta}{\eta}. \quad (9)$$

Aus (9) ist abzuschätzen, daß ein Unterschied zwischen den Zähigkeiten von aktiver Form und Racemat von 1% einem *A*-Wert von rund 0.1 entspricht, dieser Unterschied wäre nach (6) einer Siedepunktsdifferenz von  $1^\circ$  äquivalent. Danach sind die Zähigkeiten gegen Abweichungen vom idealen Verhalten viel weniger empfindlich als vielfach angenommen wird.

K. BECK<sup>3)</sup> fand innerhalb der Fehlergrenzen bei den Antipodengemischen von Weinsäure-dimethylester, Carboxim und Campheroxim keine Abhängigkeit der Zähigkeit von der Zusammensetzung. Nach A. E. DUNSTAN und F. B. THOLE<sup>7)</sup> liegen die Zähigkeiten der *D*- und *L*-Form von Limonen bzw. Pinen weit auseinander — wohl wegen mangelnder Reinheit —, dennoch lagen die Zähigkeiten der Racemate ungefähr in der Mitte zwischen *D*- und *L*-Form. F. B. THOLE<sup>8)</sup> fand bei mehreren optisch aktiven Alkoholen, Carboxim und Mandelsäure-äthylester gleiche Zähigkeit für Antipoden und Racemat. Unverständlich große Unterschiede fand A. N. CAMPBELL<sup>9)</sup> bei *D*- und *racem*. Weinsäureester, im Widerspruch zu BECK, wie auch zu DUNSTAN und THOLE. Überdies fehlen Angaben über Reinigungsmethoden bei CAMPBELL<sup>10)</sup>.

### 5. Molrefraktion und Brechungsindex

Da die Molrefraktion selbst bei Mischungen mit starken Abweichungen vom idealen Verhalten häufig additiv ist, muß auch bei Antipoden konstante Molrefraktion bei allen Mischungsverhältnissen erwartet werden. Da aber hier auch die Dichten unabhängig von der Zusammensetzung sind, müssen auch die Brechungsindices von der Zusammensetzung unabhängig sein. Dies wird von der Erfahrung auch allgemein bestätigt.

Diese Übersicht zeigt, daß — abgesehen von den unsicheren Angaben bei LADBURG und CAMPBELL — bei Mischungen flüssiger optischer Antipoden keine Abweichungen vom idealen Verhalten nachgewiesen wurden.

<sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London], Trans. 93, 1815 [1908].

<sup>8)</sup> J. chem. Soc. [London], Trans. 103, 19 [1913].

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. [London] 1929, 1111.

<sup>10)</sup> A. N. CAMPBELL und F. C. GARROW (Trans. Faraday Soc. 26, 560 [1930]) behaupteten, sogar an *D*- und *L*-Mandelsäure sichere, wenn auch geringe Unterschiede in Drehungsvermögen, Rotationsdispersion, Schmelzpunkt und Löslichkeit gefunden zu haben. Doch konnte G. KORTÜM (Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1506 [1931]) zeigen, daß diese Unterschiede bei fortgesetzter Reinigung verschwinden.

### 6. Statistische Überlegungen

Verhalten sich optische Antipoden ideal, so ist vom statistischen Standpunkt aus zu erwarten, daß der Unterschied  $\Delta\Phi$  der potentiellen Energie der Wechselwirkung zwischen je einem Paar gleicher Moleküle und zwei Paaren verschiedener Moleküle verschwindet, d. h. daß

$$\Delta\Phi = 2\Phi_{12} - (\Phi_{11} + \Phi_{22}) = 0 \quad (10)$$

ist. Dabei bedeutet  $\Phi_{11}$  bzw.  $\Phi_{22}$  die potentielle Wechselwirkungsenergie zwischen zwei gleichen Molekülen der Sorte 1 bzw. 2 und  $\Phi_{12}$  diejenige zwischen einem Molekül der Sorte 1 und einem Molekül der Sorte 2.

Die Wechselwirkungspotentiale sind bei dipollosen Molekülen durch die LONDON-sche Dispersionstheorie<sup>11)</sup>, bei Dipolmolekülen durch die Theorie von W. H. KEESON<sup>12)</sup> gegeben. Führt man die Rechnung nach dem Vorbild von W. KUHN und P. MASSINI<sup>13)</sup> (Einzelheiten s. l.c.<sup>1</sup>) durch, so findet man in beiden Fällen bei optischen Antipoden

$$\Delta\Phi = 0.$$

Danach würden sich optische Antipoden in binärer Mischung ideal verhalten. Allerdings ist die Rechnung nur dann zulässig, wenn die Bewegungsfreiheit der Moleküle groß genug ist, um die Bildung stabiler, geometrisch bevorzugter Anordnungen zu verhindern. Diese Bedingung dürfte bei flüssigen Mischungen nach der vorangegangenen Übersicht im allgemeinen erfüllt sein.

## II. MISCHUNGEN FESTER OPTISCHER ANTIPODEN UND GLEICHGEWICHT FLÜSSIGKEIT - KRISTALL

### 7. Mischkristalle

Verhalten sich optische Antipoden im flüssigen und im festen Zustand ideal, so müssen sie eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden; Liquidus- und Soliduskurve fallen dann zusammen und entarten zu einer horizontalen Geraden, der Schmelzpunkt wird von der Zusammensetzung unabhängig. Dieses ideale Verhalten wurde aber nur in wenigen Fällen beobachtet: bei Campher<sup>14)</sup>, Campheroxim<sup>15)</sup> und Borneol. Diese Stoffe sind aus Sphäromolekülen aufgebaut, haben eine extrem niedrige Schmelzwärme und erleiden Rotationsumwandlungen im festen Zustand. Es darf angenommen werden, daß das ideale Verhalten im Mischkristall durch die Rotationsmöglichkeit im Kristallgitter bedingt ist.

Nichtideale Mischkristalle wurden bei Carvoxim, Bromcampher und beim sek.-Butyl-phthalat gefunden. Bei diesen Stoffen müssen beim Molenbruch  $x = 0.5$  Schmelze und Mischkristall dieselbe Zusammensetzung aufweisen. Unter der Voraussetzung, daß auch für Mischkristalle der Ansatz (4) für die Aktivitätskoeffizienten erlaubt ist, und daß sich die Schmelze ideal verhält — dies ist durch das Ergebnis des I. Teils

<sup>11)</sup> F. LONDON, Z. physik. Chem., Abt. B 11, 222 [1930].

<sup>12)</sup> Physik. Z. 22, 126 [1921]; 23, 225 [1922].

<sup>13)</sup> Helv. chim. Acta 33, 737 [1950].

<sup>14)</sup> K. SCHÄFER und O. FREY, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 882 [1952].

<sup>15)</sup> H. J. ADRIANI, Z. physik. Chem. 33, 453 [1900].

sichergestellt —, führen Überlegungen, die denjenigen im Abschnitt 1 entsprechen, zu einer Beziehung für die Abweichungen vom idealen Verhalten. Diese ist zu (5) analog gebaut und ergibt für Carvoxim  $A = -1.2$ , sofern man der Berechnung das von H. J. ADRIANI<sup>15)</sup> aufgenommene Schmelzdiagramm und die von G. TAMMANN<sup>16)</sup> bestimmte Schmelzwärme zugrunde legt. Danach sind die Abweichungen vom idealen Verhalten bei den Mischkristallen der Antipoden des Carvoxims von gleichem Vorzeichen und von gleicher Größenordnung wie diejenigen in der flüssigen Mischung des Systemes Aceton/Chloroform.

### 8. Schmelzdiagramme ohne Mischkristallbildung

Einige Schmelzdiagramme optischer Antipoden zeigen ein einfaches Eutektikum, so z. B. Chloräpfelsäure, Pinen und  $\alpha$ -Benzoyl-hydratropasäure. Ganz überwiegend tritt jedoch neben den reinen Komponenten eine Phase singulärer Zusammensetzung im Verhältnis D:L = 1:1 auf, die im Schmelzdiagramm einen dritten Zweig mit Dystektikum zeigt.

Diese Übersicht über das Verhalten von Mischungen fester optischer Antipoden führt zu folgendem Ergebnis:

1. Im festen Zustand verhalten sich optische Antipoden im allgemeinen extrem unideal.
2. Ideales Verhalten im festen Zustand wurde bisher nur bei solchen Verbindungen gefunden, bei denen Rotation im Kristallgitter nachgewiesen wurde oder wenigstens sehr wahrscheinlich ist. Das ideale Verhalten endet sprunghaft mit dem Aufhören der Rotation.
3. Optische Antipoden haben große Neigung, im festen Zustand eine Mischphase singulärer Zusammensetzung auszubilden.

### 9. Deutung des Dystektikums nach Roozeboom

Binäre Schmelzdiagramme mit Dystektikum wurden von H. W. B. ROOZEBOOM und A. H. W. ATEN<sup>17)</sup> als ternäre Systeme aufgefaßt, in welchen zwischen den beiden Komponenten A<sub>2</sub> und B<sub>2</sub> eine chemische Reaktion der Art



abläuft. Für diese Reaktion können nun, nach Vorgabe einer bestimmten Gleichgewichtskonstanten  $k$ , die wahren Molenbrücke  $y_{A_2}$ ,  $y_{B_2}$  und  $y_{AB}$  mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes — ideales Verhalten vorausgesetzt — berechnet werden. In Abbild. 1 ist dies für einige Werte von  $k$  durchgeführt. Die Kurven im Dreiecksdiagramm geben den Zusammenhang der wahren Molenbrücke an, während die Fußpunkte P' der Lote auf die Achse A<sub>2</sub>—B<sub>2</sub> die stöchiometrischen Molenbrücke  $x_{A_2}$  und  $x_{B_2}$  anzeigen. Konstruiert man nun über dem Dreiecksdiagramm der Abbild. 1 das Schmelzdiagramm des ternären Systems A<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>/AB unter der Voraussetzung, daß die Einstellung des Gleichgewichtes unterbunden werden kann, so wird sich dieses nicht von einem normalen, einfachen ternären Schmelzdiagramm unterscheiden (s. Abbild. 2). Bringt man nun den senkrechten Zylinder über A<sub>2</sub>—P<sub>2</sub> mit den Liquidusflächen zum Schnitt und projiziert die dadurch entstehende räumliche Kurve auf die Ebene T—A<sub>2</sub>—B<sub>2</sub>, so

<sup>16)</sup> Z. physik. Chem. 87, 357 [1914]. <sup>17)</sup> Z. physik. Chem. 53, 494 [1899].

entspricht die nun erhaltene ebene Kurve — nach ROOZEBOOM und ATEN — dem experimentell bestimmmbaren Schmelzdiagramm des binären Systemes  $A_2/B_2$ .

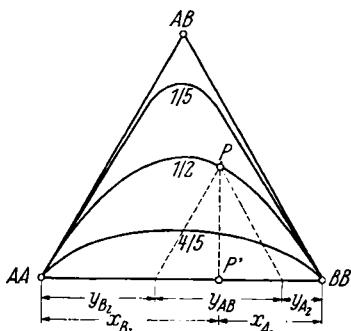


Abbildung 1. Zusammenhang der wahren Molenbrüche  $y$  mit den stöchiometrischen Molenbrüchen  $x$  für verschiedene Dissoziationsgrade ( $1/5$ ,  $1/2$ ,  $4/5$ ) der Molekülarbindung  $AB$  nach ROOZEBOOM und ATEN<sup>17)</sup>

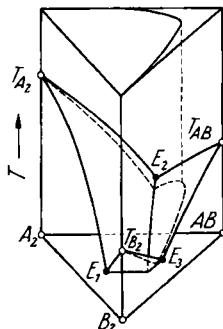


Abbildung 2. Das pseudobinäre System  $A_2/B_2$  (—) als Schnittkurve des ternären Schmelzdiagrammes  $A_2/B_2/AB$  (—) bei verhindelter Gleichgewichtseinstellung mit dem senkrechten Zylinder über den wahren Molenbrüchen.  $T_{A_2}$ ,  $T_{B_2}$  und  $T_{AB}$  die Schmelzpunkte der undissozierten Komponenten.  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  Eutektika der drei hypothetischen binären Systeme (nach ROOZEBOOM und ATEN<sup>17)</sup>)

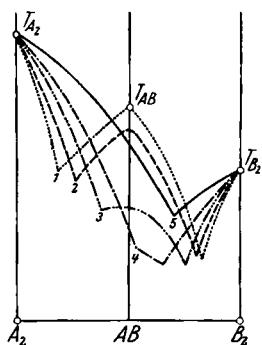


Abbildung 3. Pseudobinäre Schmelzdiagramme nach ROOZEBOOM und ATEN<sup>17)</sup>

- 1 keine Dissoziation der Verbindung
- 2–4 ansteigender Dissoziationsgrad
- 5 vollständige Dissoziation

In Abbild. 3 sind die Schmelzdiagramme für verschiedene Dissoziationsgrade der Verbindung  $AB$  nach ROOZEBOOM und ATEN dargestellt. Die Abbildung zeigt und die Rechnung bestätigt, daß die Grenzneigungen der Schmelzkurven für die Äste der reinen Komponenten bei  $x = 0$  und  $x = 1$  außer von der Schmelzwärme auch von dem Dissoziationsgrad der Verbindung  $AB$  wesentlich abhängen.

Der Einfachheit halber wurde bisher angenommen, daß die Gleichgewichtskonstante  $k$  nicht von der Temperatur abhängt. Wird diese Einschränkung aufgehoben, so kann man — wie ROOZEBOOM und ATEN zeigen — eine ganze Reihe von Erscheinungen in binären Schmelzdiagrammen qualitativ verstehen.

Beschränkt man sich auf das Wesentliche, so beruht das Verfahren von ROOZEBOOM und ATEN darauf, daß diese Autoren die Aktivitäten durch die wahren Molenbrüche ersetzen. Ist diese Deutung eines Dystektikums die einzige mögliche, so folgt, wie ROOZEBOOM und ATEN behaupten, der Satz:

(I) Zeigt ein Schmelzdiagramm ein Dystektikum, so muß schon in der Schmelze eine Molekülverbindung in ausreichender Menge vorliegen.

Ist es darüber hinaus annähernd zulässig, die Aktivitäten durch die wahren Molenbrüche zu ersetzen, so folgt weiterhin, da  $x_i = y_i$  ist, der Satz:

(II) Zeigt ein Schmelzdiagramm ein Dystektikum, so können sich die beiden Komponenten in der Schmelze gegenseitig nicht ideal verhalten.

Diese beiden Sätze wurden zwar nie bewiesen, werden aber dennoch bis in jüngster Zeit als thermodynamische Grundsätze betrachtet.

Ist die Theorie von ROOZEBOOM und ATEN richtig, so ergeben sich aus der Krümmung der dystektischen Schmelzkurve Anhaltspunkte für den Dissoziationsgrad der Molekülverbindung, wie aus Abbild. 3 zu erkennen ist. R. KREMAN<sup>18)</sup> entwickelte, von den Ansichten ROOZEBOOMS ausgehend, unter Einführung einer ganzen Reihe nur schwierig kontrollierbarer Hilfsvorstellungen, eine Methode zur Berechnung des Dissoziationsgrades von Molekülverbindungen.

#### 10. Die Bedeutung der Roozeboomschen Theorie für binäre Gemische optischer Antipoden

Die Schmelzdiagramme optischer Antipoden zeigen, wie bereits erwähnt, in den meisten Fällen einen dystektischen Zweig. Daraus folgt nach ROOZEBOOM, daß in der Schmelze eine Molekülverbindung in ausreichender Menge vorliegen muß (I) und demzufolge, daß sich die beiden Komponenten in der Schmelze nicht ideal verhalten können (II). Da aber bei flüssigen optischen Antipoden, wie unter I gezeigt, keine Abweichungen vom idealen Verhalten nachgewiesen werden konnten, schloß man, daß diese Abweichungen zwar vorhanden, jedoch so gering sind, daß sie sich dem experimentellen Nachweis entziehen. Doch setzt die ROOZEBOOMSche Theorie ja eine bestimmte Größe des wahren Molenbruchs  $y_{AB}$  voraus, will man nicht äußerst unwahrscheinliche Annahmen über theoretischen Schmelzpunkt und Schmelzwärme der Molekülverbindung machen. Bei einer ausreichenden Größe von  $y_{AB}$  müßten aber auch die Abweichungen vom idealen Verhalten thermodynamisch nachweisbar werden. Um die Theorie dennoch zu retten, wurde die Annahme gemacht, daß nur in der Nähe der Liquiduskurven — einem Bereich, der dem Experiment schwer zugänglich ist — größere Abweichungen vom idealen Verhalten auftreten, diese aber beim Ansteigen der Temperatur schnell verschwinden. Dann müßte aber die Bildungskonstante dieser Molekülverbindungen stark temperaturabhängig sein. Dies würde aber nach der VAN'T HOFFSchen Reaktionsisobaren unwahrscheinlich hohe Bildungswärmen erfordern. Außerdem würden dann die Schmelzkurven stark vom normalen Typus abweichen. Die Sätze (I) und (II) und damit die ROOZEBOOMSche Theorie sind mit der Erfahrung schlechterdings unvereinbar.

In der folgenden Arbeit<sup>19)</sup> wird nachgewiesen, daß die Theorie von ROOZEBOOM und ATEN prinzipiell falsch ist; die Möglichkeiten einer thermodynamisch einwandfreien Behandlung der dystektischen Schmelzkurve werden aufgezeigt und die Ergebnisse an experimentell bestimmten Schmelzdiagrammen optischer Antipoden überprüft.

<sup>18)</sup> Mh. Chem. 25, 1215 [1904]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 12, 259 [1906].

<sup>19)</sup> H. MAUSER, Chem. Ber. 90, 307 [1957].