

HEINZ MAUSER

ZUR THERMODYNAMIK OPTISCHER ANTIPODEN, II

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 23. August 1956)

Es wird nachgewiesen, daß die Deutung der dystektischen Schmelzkurve nach ROOZEBOOM und ATEN grundsätzlich falsch ist. Die Aktivitäten dürfen nicht kritiklos den wahren Molenbrüchen gleichgesetzt werden, und eine Schmelze kann sich auch dann ideal verhalten, wenn ihre Komponenten eine Molekülverbindung bilden. Es läßt sich zeigen, daß die Bildung einer Molekülverbindung mit thermodynamischen Mitteln überhaupt nicht nachgewiesen werden kann. — Für die Ableitung eines analytischen Ausdruckes für den Verlauf der dystektischen Schmelzkurve ist es gleichgültig, ob man von der Vorstellung einer Molekülverbindung oder der Vorstellung einer Mischphase singulärer Zusammensetzung ausgeht. Im ersten Fall müßten besondere Bindungskräfte zwischen den entsprechenden Molekülen wirken, im zweiten Fall müßte die singuläre Zusammensetzung der Mischphase geometrisch bevorzugte Anordnungsmöglichkeiten bieten. — Die Beziehung für die dystektische Schmelzkurve wird auf einige in der Literatur angegebene Schmelzdiagramme sowie auf die neu untersuchten Systeme L-/D-Benzoesäure- α -phenyläthylamid und L-/D-Benzolsulfonsäure- α -phenyläthylamid angewandt. Für alle untersuchten Schmelzen kann ideales Verhalten nachgewiesen werden.

In der vorhergehenden Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß optische Antipoden in flüssigen binären Mischungen nach allen Erfahrungen keine Abweichungen vom idealen Verhalten zeigen, während die meisten Schmelzdiagramme optischer Antipoden auf extrem nichtideales Verhalten fester optischer Antipoden hinweisen. Die Schmelzen optischer Antipoden stehen häufig nicht nur mit den reinen Komponenten im Gleichgewicht, sondern auch mit einer Phase der singulären Zusammensetzung D:L = 1:1, welche am Auftreten eines Dystektikums erkannt wird. Nach der allgemein üblichen Deutung der dystektischen Kurve, die auf H. W. B. ROOZEBOOM und A. H. W. ATEN²⁾ zurückgeht, beweist ein Dystektikum die Bildung einer Molekülverbindung. Nach I. c.¹⁾ ist es dabei für die Ansicht ROOZEBOOMS wesentlich, daß diese Molekülverbindung nicht nur als feste Phase vorliegt, sondern auch in der Schmelze in ausreichender Menge vorhanden ist. Da aber nach ROOZEBOOM und ATEN die Aktivitäten a_i im wesentlichen den wahren Molenbrüchen y_i gleichzusetzen sind, müssen Schmelzen, die mit einer singulären Mischphase im Gleichgewicht stehen, grundsätzlich bequem nachweisbare Abweichungen vom idealen Verhalten zeigen. Dieser Forderung entsprechen optische Antipoden, wie oben erwähnt, nicht; die Theorie von ROOZEBOOM und ATEN steht damit im Widerspruch zum Experiment.

I. DIE DYTEKTISCHE SCHMELZKURVE

1. Wahre Molenbrüche und Aktivitäten

Um diesen Widerspruch zu klären, werde zunächst der folgende Satz bewiesen:

- (A) Bildet sich in einer flüssigen Mischphase eine Molekülverbindung, so kann sich diese Mischphase dennoch ideal verhalten.

¹⁾ H. MAUSER, Chem. Ber. 90, 299 [1957].

²⁾ Z. physik. Chem. 53, 494 [1899].

Der Beweis soll an Hand eines Systemes optischer Antipoden durchgeführt werden. Dazu soll hier und im folgenden zwischen den Komponenten 1 und 2 (1=Rechtsform, 2=Linksform) und den in der Mischung vorliegenden Molekülarten D, L, DL, L₂, D₂ usw. scharf unterschieden werden. In Anlehnung an ROOZEBOOM sollen die reinen Komponenten nur aus D₂- bzw. L₂-Doppelmolekülen zusammengesetzt sein, während sich in der Mischung außerdem noch DL-Moleküle bilden sollen. Diese Annahme entspricht weitgehend den Verhältnissen in einer Mischung optisch aktiver Carbonsäuren (Beispiel: das System D-/L-Phenylchloroessigsäure). Für die chemischen Potentiale der im reinen Zustand gedachten Molekülarten soll für die Gasphase und die flüssige Phase gelten:

$$\mu'_{A_2} = \mu'_{B_2} = \mu'_{AB} \quad \mu''_{A_2} = \mu''_{B_2} = \mu''_{AB} \quad (1)$$

Die linken Seiten der Doppelgleichung (1) sind bei optischen Antipoden von vornherein erfüllt. Für die Gültigkeit der rechten Seiten genügt die Annahme einer hinreichend freien inner- und zwischenmolekularen Beweglichkeit entsprechend den l.c.¹⁾ angestellten Überlegungen.

Aus (1) folgt für die Dampfdrucke der reinen Molekülarten:

$$p_{oA_2} = p_{oB_2} = p_{oAB} \quad (2)$$

Besteht nun die Mischung aus m_{A_2} Molen A₂, m_{B_2} Molen B₂ und m_{AB} Molen AB, so ist offenbar:

$$m_{A_2} = n_1 - \frac{1}{2} m_{AB} \quad m_{B_2} = n_2 - \frac{1}{2} m_{AB} \quad (3)$$

Daraus folgt für die Molzahlen und Molenbrüche:

$$n = n_1 + n_2 = m = m_{A_2} + m_{B_2} + m_{AB}$$

$$y_{A_2} = x_1 - \frac{1}{2} y_{AB} \quad y_{B_2} = x_2 - \frac{1}{2} y_{AB} \quad y_{AB} = \frac{m_{AB}}{m} \quad (4)$$

Für das Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf gilt dann, sofern ideales Verhalten der drei Molekülsorten untereinander vorausgesetzt wird,

$$p = y_{A_2} p_{oA_2} + y_{B_2} p_{oB_2} + y_{AB} p_{oAB}$$

oder unter Rücksicht auf (2) und (4)

$$p = (y_{A_2} + y_{B_2} + y_{AB}) p_o = (x_1 + x_2) p_o = p_o \quad (5)$$

Der Dampfdruck bleibt somit über dem ganzen Konzentrationsbereich konstant, und damit sind die Aktivitäten der beiden Komponenten auch den *stöchiometrischen* Molenbrüchen gleich:

$$a_1 = x_1, \quad a_2 = x_2 \quad (6)$$

Die beiden Komponenten verhalten sich somit trotz chemischer Reaktion ideal. Damit ist Satz (A) bewiesen.

Diese Aktivitäten unterscheiden sich wesentlich von den wahren Molenbrüchen. Denn aus (1) folgt:

$$y_{A_2} \cdot y_{B_2} / y_{AB} = 1 \quad .$$

Mit (4) erhält man für die wahren Molenbrüche

$$\begin{aligned} y_{AB} &= \frac{1}{3} (\sqrt{1 + 12 x_1 x_2} - 1) \\ y_{A_2} &= x_1 - \frac{1}{6} (\sqrt{1 + 12 x_1 x_2} - 1) \\ y_{B_2} &= x_2 - \frac{1}{6} (\sqrt{1 + 12 x_1 x_2} - 1) . \end{aligned} \quad (7)$$

Ist dieses Beispiel auch sehr speziell gewählt, so wurde doch der Satz bewiesen:

(B) Die Aktivitäten dürfen nicht kritiklos den wahren Molenbrüchen gleichgesetzt werden.

Damit ist aber die Methode von ROOZEBOOM als grundsätzlich falsch abzulehnen.

Diese Überlegungen lassen sich noch etwas verallgemeinern auf eine Mischung, in welcher die Reaktion $A_2 + B_2 = 2AB$ abläuft. Fordert man an Stelle von (1)

$$\mu''_{AB} = \frac{1}{2} (\mu''_{A_2} + \mu''_{B_2}) \quad (8)$$

und für die Dampfdrucke

$$p_{oAB} = \frac{1}{2} (p_{oA_2} + p_{oB_2}) , \quad (9)$$

so folgt entsprechend zu (5)

$$\begin{aligned} p &= y_{A_2} p_{oA_2} + y_{B_2} p_{oB_2} + y_{AB} p_{oAB} \\ &= y_{A_2} p_{oA_2} + \frac{1}{2} y_{AB} p_{oA_2} + y_{B_2} p_{oB_2} + \frac{1}{2} y_{AB} p_{oB_2} \\ &= x_1 p_{oA_2} + x_2 p_{oB_2} \end{aligned} \quad (10)$$

Dies bedeutet aber auch hier ideales Verhalten der beiden Komponenten.

Dieses Beispiel mag erklären, warum Systeme wie Essigsäure/Propionsäure nahezu ideales Verhalten zeigen, obwohl in ihnen ein chemisches Gleichgewicht obiger Art ohne Zweifel anzunehmen ist. Sind jedoch die Annahmen (8), (9), ideales Verhalten der Molekülsorten unter sich, nicht genau erfüllt, so können je nach den Umständen positive *oder* negative Abweichungen vom idealen Verhalten auftreten.

Daraus ist zu erkennen, daß aus der Abhängigkeit der Aktivitäten von den stöchiometrischen Molenbrüchen, somit aus dem thermodynamischen Verhalten einer Mischphase, keine Rückschlüsse auf die Bildung von Molekülverbindungen gezogen werden können.

2. GIBBS-DUHEM-MARGULESSche Gleichung bei Verbindungsbildung

Man kann sich nun von den sehr speziellen Annahmen des vorhergehenden Abschnittes freimachen. Betrachtet man ein beliebiges binäres System mit den Komponenten 1 und 2, so lautet die GIBBS-DUHEM-MARGULESSche Gleichung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 = 0 . \quad (11)$$

Nimmt man nun willkürlich — d. h. eventuell auch im Gegensatz zu den tatsächlichen Verhältnissen — an, es bilde sich in der Mischung aus den Molekülen A der

Komponente 1 und den Molekülen B der Komponente 2 eine Molekülverbindung AB nach der Gleichung



so gilt für das ternäre System aus den Molekülsorten A, B, AB die Gibbs-Duhem-Margulesche Gleichung

$$m_A d \ln a_A + m_B d \ln a_B + m_{AB} d \ln a_{AB} = 0. \quad (13)$$

Wegen des chemischen Gleichgewichtes (12) gilt aber

$$d \ln a_A + d \ln a_B - d \ln a_{AB} = 0. \quad (14)$$

Außerdem bestehen die Nebenbedingungen

$$m_A + m_{AB} = n_1 \quad m_B + m_{AB} = n_2. \quad (15)$$

Wird nun (14) mit m_{AB} multipliziert und zu (13) addiert, so erhält man

$$(m_A + m_{AB}) d \ln a_A + (m_B + m_{AB}) d \ln a_B = 0$$

oder mit Rücksicht auf (15)

$$n_1 d \ln a_A + n_2 d \ln a_B = 0. \quad (16)$$

Vergleicht man (16) mit (11), so ergibt sich

$$a_A = c_1 a_1, \quad a_B = c_2 a_2;$$

dabei sind c_1 und c_2 Konstanten. Liegt die Komponente 1 rein vor, so entfällt der Unterschied zwischen Molekülsorte und Komponente.

In diesem Fall wird

$$n_1 = m_A \quad \text{und} \quad a_1 = a_A = 1.$$

Dann ist aber $c_1 = 1$, und nach einer entsprechenden Überlegung wird auch $c_2 = 1$. Daraus folgt aber

$$a_1 = a_A, \quad a_2 = a_B \quad (17)$$

Multipliziert man jedoch (14) mit m_A und subtrahiert diese Gleichung von (13), so folgt

$$(m_B - m_A) d \ln a_B + (m_A - m_{AB}) d \ln a_{AB} = 0.$$

oder mit Rücksicht auf (15)

$$d \ln a_{AB} = - \frac{n_2 - n_1}{n_1} d \ln a_B = - \frac{x_2 - x_1}{x_1} d \ln a_2 = - \frac{x_1 - x_2}{x_2} d \ln a_1. \quad (18)$$

Integriert man (18), so folgt

$$\ln a_{AB} = \int \frac{x_2 - x_1}{x_2} \cdot \frac{d \ln a_1}{d x_1} d x_1 + C. \quad (19)$$

Die Integrationskonstante C kann dabei allerdings nicht allgemein bestimmt werden, denn $\ln a_{AB}$ strebt bei x_1 oder x_2 gleich Null gegen unendlich und ist bei anderen Werten von x — insbesondere auch bei $x = 0.5$ — nicht bekannt.

Nach (18) hat $\ln a_{AB}$ bei $x = 0.5$ ein Extremum, sofern von dem Fall

$$\lim_{x \rightarrow 0.5} \ln a_1 = -\infty$$

abgesehen wird. (Letzteres würde, wie leicht einzusehen ist, bedeuten, daß die Komponente 1 und damit auch die Komponente 2 nicht mehr in der Mischung anwesend wäre.) Dieses Extremum ist dann ein Maximum, wenn

$$\delta \ln a_1 / \delta x_1 > 0 \quad (20)$$

ist. Dies ist aber die Bedingung dafür, daß die Komponente 1 in der Mischung stabil ist. Für die Stabilität der Molekülart AB gilt entspr. zu (20)

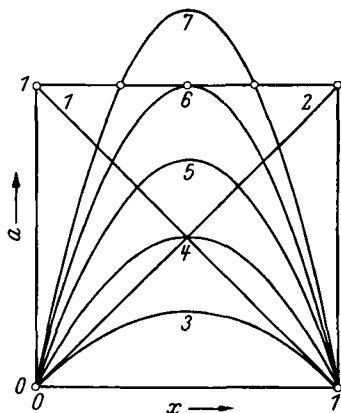
$$\delta \ln a_{AB} / \delta y_{AB} > 0. \quad (21)$$

Nun wächst y_{AB} mit a_{AB} im stabilen Bereich monoton, somit hat mit a_{AB} auch y_{AB} bei $x = 0.5$ seinen höchsten Wert. (21) wird also gerade dann erfüllt, wenn das Extremum von $\ln a_{AB}$ bei 0.5 ein Maximum ist. Mit Rücksicht auf (20) folgt damit der Satz:

(C) Jeder binären Mischung kann, bei beliebigem Verlauf der Aktivitätskoeffizienten, im Homogenitätsbereich willkürlich eine chemische Reaktion $A + B = AB$ zugeordnet werden. Die Aktivitäten der „Molekülverbindung AB“ sind dabei bis auf einen konstanten Faktor bestimmt.

Satz (C) gilt im besonderen auch dann, wenn sich die beiden Komponenten 1 und 2 ideal verhalten. Dann folgt nach (19)

$$a_{AB} = c' x_1 x_2. \quad (22)$$



Abbild. 1.

Zusammenhang zwischen Aktivität und stöchiometrischem Molenbruch bei idealem Verhalten der Komponenten.

1 a_A ; 2 a_B ; 3 a_{AB} , $c' = 1$;

4 a_{AB} , $c' = 2$; 5 a_{AB} , $c' = 3$;

6 a_{AB} , $c' = 4$; 7 a_{AB} , $c' = 5$

Abbild 1 zeigt den Verlauf von a_{AB} bei idealem Verhalten für verschiedene Werte der Integrationskonstanten c' .

Liegt aber die „Molekülverbindung AB“ als fester Bodenkörper vor, so können die Aktivitäten der Verbindung unmittelbar angegeben werden. Ist nämlich die Ver-

bindung AB im Phasengleichgewicht mit der Mischphase der Konzentration $x_1=s$, so folgt, wenn a_{AB} auf den realen Bodenkörper normiert wird³⁾

$$a_{AB}(x_1=s) = 1. \quad (23)$$

Bei idealem Verhalten der Mischphase folgt daraus nach (22)

$$c' = \frac{1}{s(1-s)}. \quad (24)$$

Damit gilt bei beliebigen Konzentrationen

$$a_{AB} = \frac{x_1(1-x_1)}{s(1-s)}. \quad (25)$$

Auch bei nicht idealem Verhalten läßt sich, wenn der Verlauf der Aktivitäten a_1 und a_2 bekannt ist, ein der Beziehung (25) entsprechender Ausdruck für a_{AB} angeben⁴⁾.

Tritt die feste Phase der Zusammensetzung AB also tatsächlich auf, so sind auch die Aktivitäten bei thermodynamisch sinnvoller Normierung vollständig bestimmt. Über die wahren Molenbrüche — die in diesem Abschnitt ja nur die Rolle formaler Rechengrößen spielen — läßt sich aber vom rein thermodynamischen Standpunkt aus nicht die geringste Aussage machen. Unter gewissen Bedingungen können die wahren Molenbrüche allerdings mit nichtthermodynamischen Methoden gemessen werden. Für Molekülverbindungen kommen dabei in erster Linie optische Messungen, bei Ionendissoziationerscheinungen, für welche analoge Untersuchungen durchzuführen wären, auch Leitfähigkeitsmessungen in Betracht. Können die wahren Molenbrüche auf eine solche Art bestimmt werden, dann, und nur dann sind auch die wahren Aktivitätskoeffizienten nach der Definitionsgleichung

$$y_i f_i^* = a_i \quad (26)$$

festgelegt.

3. Schmelzkurve mit Dystektikum (erste Ableitung)

Mittels der Gibbs-Duhem-Marguleschen Gleichung bei Verbindungsbildung (18) kann nun die Gleichgewichtsbedingung für die singuläre Mischphase der Zusammensetzung AB mit ihrer Schmelze unmittelbar angegeben werden. Bei Variation von Temperatur und Zusammensetzung bei konstantem Druck gilt bei währendem Gleichgewicht:

$$\left(\frac{\delta \varphi_{AB}''}{\delta T} \right)_x dT = \left(\frac{\delta \varphi_{AB}'}{\delta T} \right)_x dT + \left(\frac{\delta \varphi_{AB}'}{\delta x_1} \right)_T dx_1$$

oder

$$\frac{H'_{AB} - H''_{AB}}{RT^2} dT = \left(\frac{\delta \ln a_{AB}}{\delta x_1} \right) dx_1$$

³⁾ H. MAUSER und G. KORTÜM, Z. Naturforsch. 10a, 42 [1955].

⁴⁾ H. MAUSER, Dissertat. Univ. Tübingen 1956.

wenn mit φ_{AB} das partielle Plancksche Potential der Verbindung AB bezeichnet wird. Berücksichtigt man nun (18), so folgt:

$$\begin{aligned} \frac{H'_{AB} - H''_{AB}}{R T^2} dT &= \frac{x_2 - x_1}{x_2} \left(\frac{\delta \ln a_1}{\delta x_1} \right) dx_1 \\ &= \frac{x_2 - x_1}{x_1 x_2} \left[1 + x_1 \left(\frac{\delta \ln f_1}{\delta x_1} \right)_T \right] dx_1 \\ &= \left[1 + \left(\frac{\delta \ln f_1}{\delta \ln x_1} \right)_T \right] d \ln x_1 x_2 \end{aligned}$$

oder

$$\frac{d \ln x_1 x_2}{dT} = \frac{H'_{AB} - H''_{AB}}{R T^2 \left[1 + \left(\frac{\delta \ln f_1}{\delta \ln x_1} \right)_T \right]} \quad (27)$$

Bei idealem Verhalten der beiden Komponenten 1 und 2 wird

$$H'_{AB} - H''_{AB} = \Delta H_{AB}^F,$$

d. h. gleich der Schmelzwärme eines Mols der singulären Mischphase. Aus (27) wird dann

$$\frac{d \ln x_1 x_2}{dT} = \frac{\Delta H_{AB}^F}{R T^2}. \quad (28)$$

Integriert man unter der Annahme, daß die Schmelzwärme nicht von der Temperatur abhängt, zwischen dem experimentellen Schmelzpunkt der singulären Mischphase und der Temperatur T , so findet man, da bei der Schmelztemperatur T^F $x_1 = x_2 = 0.5$ ist,

$$\ln \frac{x_1 x_2}{0.25} = \frac{\Delta H^F}{R} \left(\frac{1}{T^F} - \frac{1}{T} \right). \quad (29)$$

4. Phasengleichgewicht bei singulären Mischphasen

Für das ideale Verhalten flüssiger optischer Antipoden ist eine gewisse Bewegungsfreiheit der einzelnen Moleküle notwendig. Im festen Zustand ist diese weitgehend aufgehoben, so daß hier der geometrischen Anordnungsmöglichkeit eine besondere Bedeutung zukommt. Die singuläre Zusammensetzung eines Racemates kann daher allein durch die günstigere Anordnungsmöglichkeit der D- und L-Moleküle in einem Gitter der feststehenden Zusammensetzung D:L = 1:1 bedingt sein. Das Racemat ist dann als singulärer Mischkristall aufzufassen, die Hilfsvorstellung der „Molekülverbindung“ ist dann unnötig.

Leitet man ganz allgemein die Gleichgewichtsbedingung für einen Mischkristall der singulären Zusammensetzung $a:b$ in Berührung mit einer Mischphase aus den

Komponenten 1 und 2 ab, so findet man für das totale Differential der freien Enthalpie bei konstanter Temperatur und konstantem Druck

$$dG = \mu_1'' dn_1'' + \mu_2'' dn_2'' + \mu_1' dn_1' + \mu_2' dn_2' . \quad (30)$$

Da die geometrisch bevorzugte Zusammensetzung des Mischkristalles erhalten bleiben muß, gilt für den Phasenübergang

$$dn_1'' = -dn_1' , \quad dn_2'' = -dn_2' \quad (31)$$

mit der Nebenbedingung:

$$dn_1'' / dn_2'' = a / b . \quad (32)$$

Dies besagt nicht, daß die Moleküle paarweise und gleichzeitig aus einer Phase in die andere übergehen müssen, sondern nur, daß (32) im Zeitmittel erfüllt wird. Mit (31) und (32) gibt (30)

$$\begin{aligned} dG &= (\mu_1'' - \mu_1') dn_1 + (\mu_2'' - \mu_2') dn_2 \\ &= \left(\mu_1'' - \mu_1' + \frac{b}{a} \mu_2'' - \frac{b}{a} \mu_2' \right) dn_1 \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht muß dG für eine virtuelle, mit den Nebenbedingungen verträgliche Änderung von dn_1 Null werden. Somit findet man für das Phasengleichgewicht:

$$a \mu_1'' + b \mu_2'' - (a \mu_1' + b \mu_2') = 0 . \quad (33)$$

Nun ist aber das chemische Potential eines „Moles“ des Mischkristalles

$$\mu_M'' = a \mu_1'' + b \mu_2'' .$$

Damit ergibt eine andere Schreibweise für (33):

$$\mu_M'' - a \mu_1' - b \mu_2' = 0 . \quad (34)$$

(33) oder (34) sind die Gleichgewichtsbedingungen für das Phasengleichgewicht bei Anwesenheit einer singulären Mischphase. Diese Bedingungen unterscheiden sich nicht von der Beziehung für ein heterogenes chemisches Gleichgewicht zwischen der festen Verbindung $A_a B_b$ und den Stoffen A und B in der Schmelze. Daraus ist aber zu erkennen, daß thermodynamisch zwischen diesen beiden Gleichgewichten nicht unterschieden werden kann.

5. Schmelzkurve mit Dystektikum (zweite Ableitung)

Mit (33) kann für die Schmelzkurve des dystektischen Zweiges ebenfalls ein analytischer Ausdruck gefunden werden. Bei Variation von T und x_1 bei währendem Gleichgewicht folgt nach (33)

$$\begin{aligned} a \left(\frac{\delta \mu_1''}{\delta T} \right)_x dT + b \left(\frac{\delta \mu_2''}{\delta T} \right)_x dT - a \left(\frac{\delta \mu_1'}{\delta T} \right)_x dT - b \left(\frac{\delta \mu_2'}{\delta T} \right)_x dT \\ - \left[a R \left(\frac{\delta \ln a_1'}{\delta x_1} \right)_T + b R \left(\frac{\delta \ln a_2'}{\delta x_1} \right)_T \right] dx_1 = 0 \end{aligned} \quad \text{oder}$$

$$\begin{aligned} \frac{a(H'_1 - H_1) + b(H'_2 - H_2)}{T^2} dT &= R \left[\frac{a}{x_1} - \frac{b}{x_2} + a \left(\frac{\delta \ln f_1}{\delta x_1} \right)_T + b \left(\frac{\delta \ln f_2}{\delta x_1} \right)_T \right] dx_1 \\ &= R \left[\frac{a}{x_1} - \frac{b}{x_2} + \left(\frac{\delta \ln f_1}{\delta x_1} \right)_T \left(a - b \frac{x_1}{x_2} \right) \right] dx_1 = R \left[\frac{a}{x_1} - \frac{b}{x_2} + \left(\frac{\delta \ln f_1}{\delta \ln x_1} \right)_T \left(\frac{a}{x_1} - \frac{b}{x_2} \right) \right] dx_1 \\ &= R \left[1 + \left(\frac{\delta \ln f_1}{\delta \ln x_1} \right)_T \right] d \ln x_1^a x_2^b \end{aligned}$$

und somit

$$\frac{d \ln x_1^a x_2^b}{dT} = - \frac{\Delta H_M^I}{R T^2 \left[1 + \left(\frac{\delta \ln f_1}{\delta \ln x_1} \right)_T \right]}, \quad (35)$$

wenn mit ΔH_M^I die letzte Lösungswärme für ein Mol der singulären Mischphase bezeichnet wird. Bei $a = b = 1$ wird (36) mit (27) identisch und führt dann bei idealem Verhalten der Komponenten ebenfalls zu (29).

Damit ist aber die Ansicht ROOZEBOOMS, daß bei Anwesenheit eines Dystektikums schon in der Schmelze eine Molekülverbindung vorliegen muß, eindeutig widerlegt (Satz (I) in l. c.¹⁾). Nach diesen Erörterungen ist es nicht einmal notwendig, die feste Phase als chemische Verbindung aufzufassen.

6. Molekülverbindung oder singuläre Mischphase

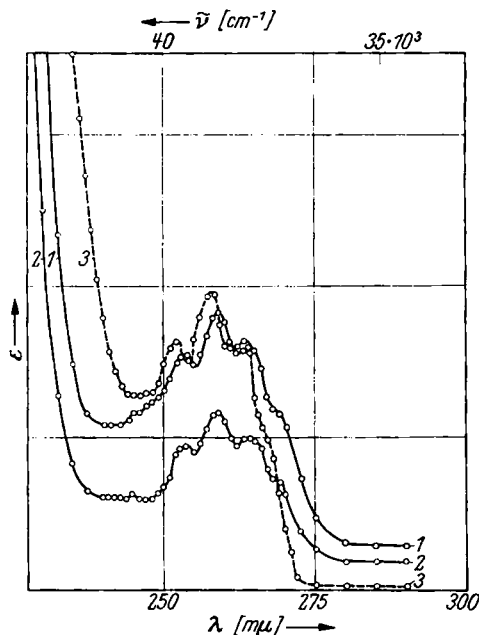
Wurde im Abschnitt 2 nachgewiesen, daß es thermodynamisch nicht möglich ist zu entscheiden, ob sich in einer flüssigen Mischphase eine Molekülverbindung gebildet hat oder nicht, so lehren die beiden letzten Abschnitte, daß man thermodynamisch auch nicht entscheiden kann, ob sich aus einer Schmelze eine Verbindung oder ein singulärer Mischkristall ausscheidet. Dies ist nicht sonderlich erstaunlich, denn die Thermodynamik kennt Zustandsgrößen, Phasen und Komponenten, der Begriff der Molekülart ist ihr fremd⁵⁾.

Soll nun in einem konkreten Fall zwischen Molekülverbindung oder Mischkristall singulärer Zusammensetzung entschieden werden, so müssen die Methoden anderer Zweige der physikalischen Chemie zu Hilfe genommen werden. Als entscheidendes Kriterium bietet sich auch hier das Spektrum an. Zeigt das Spektrum der Mischphase keinen wesentlichen Unterschied gegenüber den Spektren der Komponenten, so ist es naheliegend, von einem Mischkristall singulärer Zusammensetzung zu sprechen. Liegen aber wesentliche Unterschiede vor, so wird man die Mischphase als Molekülverbindung bezeichnen. Der Begriff „wesentlich“ ist allerdings unscharf, denn auch bei Mischkristallen ist wegen der hier besonders großen Milieueffekte eine gewisse Änderung des Spektrums zu erwarten. G. KORTÜM⁶⁾ und Mitarbeiter haben in neuerer

⁵⁾ Auf diese Tatsache wurde schon öfters hingewiesen, besonders treffend z. B. bei H. ULICH, Kurzes Lehrbuch der Physikal. Chemie, 5. Aufl., Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1948, S. 62.

⁶⁾ G. KORTÜM und M. KORTÜM-SEILER, Z. Naturforsch. **2a**, 652 [1947]; G. KORTÜM und H. SCHÖTTLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 353 [1953]; G. KORTÜM und P. HAUG, Z. Naturforsch. **8a**, 372 [1953]; G. KORTÜM und G. SCHREYER, Angew. Chem. **67**, 694 [1955].

Zeit ein Verfahren entwickelt, um Absorptionsspektren fester Stoffe aus Reflexionsmessungen zu bestimmen. Damit ist eine Unterscheidung nach diesem Kriterium möglich.



Abbild. 2.

Absorptionsspektrum fester L- und *racem.* Mandelsäure (1,2), aus Reflexionsmessungen berechnet. Zum Vergleich das Absorptionsspektrum einer wäßrigen Lösung von L-Mandelsäure (3)

Abbild. 2 zeigt die Absorptionsspektren (im UV bei Zimmertemp.) von fester L-Mandelsäure und ihrem Racemat, die im Schmelzdiagramm einen besonders steilen dystektischen Zweig zeigt, also nach ROOZEBOOM eine besonders stabile *racem.* Molekülverbindung wäre. Die Absorptionsspektren wurden aus Reflexionsmessungen an den Gemischen der Mandelsäuren mit Bariumsulfat gegen Bariumsulfat als Standard mittels der SCHUSTER-KUBELKA-MUNKSchen Funktion berechnet. Zum Vergleich ist das Absorptionsspektrum einer verd. wäßrigen Lösung von L-Mandelsäure mit eingetragen. Die Spektren der beiden festen Formen stimmen bis in alle Einzelheiten — abgesehen von dem etwas steileren Anstieg bei der L-Form zwischen 2450 und 2500 Å — überein. Demgegenüber ist das Absorptionsspektrum der wäßrigen Lösung leicht verschoben. Nach diesem Befund dürfte das Racemat der Mandelsäure als Beispiel für einen Mischkristall singulärer Zusammensetzung angesehen werden.

Unlängst wurden auch IR-Spektren einiger optisch aktiver Aminosäuren von H. BROCKMANN und H. MUSSO⁷⁾ im festen Zustand gemessen. Beim Alanin fanden die Autoren keinen wesentlichen Unterschied zwischen den Spektren der aktiven Form und des Racemates, beim Serin jedoch zeigten die entsprechenden Spektren starke Differenzen.

⁷⁾ Chem. Ber. 89, 241 [1956].

II. QUANTITATIVE ANALYSE EINIGER SCHMELZDIAGRAMME

7. Allgemeines

Ein Dystektikum beweist nur die Existenz einer hinreichend stabilen festen singulären Mischphase. Diese kann eine Molekülverbindung oder ein Mischkristall singulärer Zusammensetzung sein. Ob eine Molekülverbindung bereits in flüssiger Phase zu einem bestimmten Grade vorliegt oder nicht, kann mit thermodynamischen Mitteln grundsätzlich nicht entschieden werden. Damit sind aber alle prinzipiellen Einwände gegen ideales Verhalten optischer Antipoden in flüssigen binären Mischungen hinfällig geworden.

Vor allem aber erlaubt die quantitative Analyse der Schmelzdiagramme das ideale Verhalten dieser Systeme bis zur Schmelzkurve selbst zu untersuchen. Für die Schmelzkurve der reinen Antipoden gilt bei idealem Verhalten

$$\log x = \frac{\Delta H^F}{4.575} \left(\frac{1}{T^F} - \frac{1}{T} \right), \quad (36)$$

d. h. in einem $\log x - 1/T$ -Diagramm liegen die Meßpunkte auf einer Geraden, aus deren Steigung nach (36) die Schmelzwärme berechnet werden kann.

Für die Schmelzkurve der singulären Mischphase ergibt sich nach (29)

$$\log \frac{x_1 x_2}{0.25} = \frac{\Delta H_r^F}{4.575} \left(\frac{1}{T^F} - \frac{1}{T} \right). \quad (37)$$

Bei idealem Verhalten der Schmelze liegen die Meßpunkte des dystektischen Zweiges in einem $\log x_1 x_2 / 0.25 - 1/T$ -Diagramm auf einer Geraden, aus deren Steigung nach (37) die Schmelzwärme des Mischkristalles (1 Mol D plus 1 Mol L) berechnet werden kann. Für die Schmelzwärmen wurde dabei in dem betrachteten Temperaturintervall Temperaturunabhängigkeit vorausgesetzt.

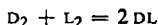
8. Auswertung nach Literaturangaben

Folgende Schmelzdiagramme optischer Antipoden wurden nach (36) und (37) graphisch ausgewertet:

β -Benzoylhydratropasäure ⁸⁾	β -Benzoylhydratropasäure-methylester ⁸⁾
α -Pipicolin ⁹⁾	Diacetylweinsäure-dimethylester ¹⁰⁾
Dibenzoylweinsäure-dimethylester ¹⁰⁾	Diisobutylweinsäure-dimethylester ¹⁰⁾

Die Auswertung ergab für alle untersuchten Systeme im Rahmen der Meßgenauigkeit ideales Verhalten der Schmelzen bis zum Schmelzpunkt.

Bemerkenswert ist, daß die β -Benzoylhydratropasäuren, die in der Schmelze zweifellos einem Gleichgewicht



oder gar einem noch komplizierteren Gleichgewicht unterworfen sind, kein Dystektikum zeigen, wohl aber ihre Methylester, für die ein solches Gleichgewicht unwahrscheinlich ist. Nach der oben entwickelten Ansicht ist dies nicht erstaunlich, wohl aber nach der Theorie ROOZEBOOMS.

⁸⁾ L. BICKEL und A. PEASLEE, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1790 [1948].

⁹⁾ A. LADENBURG, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2374 [1910].

¹⁰⁾ A. FINDLAY u. A. N. CAMPBELL, J. chem. Soc. [London] **1928**, 1768.

9. Die Schmelzdiagramme von Benzoesäure- α -phenyläthylamid und Benzolsulfonsäure- α -phenyläthylamid

Die vorhin genannten, der Literatur entnommenen Schmelzdiagramme wurden nicht zum Zweck der quantitativen Auswertung gemessen. Die Autoren wollten nur nachweisen, ob diese Systeme eine „Molekülverbindung“ bilden oder nicht. Durch diese Absicht wurden auch die Anforderungen an die Meßgenauigkeit und an die Reinheit der Substanzen bestimmt. Um aber die hier dargelegten Ansichten möglichst genau experimentell zu prüfen, wurden die Schmelzdiagramme von Benzoesäure- α -phenyläthylamid und von Benzolsulfonsäure- α -phenyläthylamid aufgenommen.

Diese haben als Säureamide auf 0.1°C reproduzierbare Schmelzpunkte. Wegen experimenteller Einzelheiten sei auf l. c.⁴⁾ verwiesen.

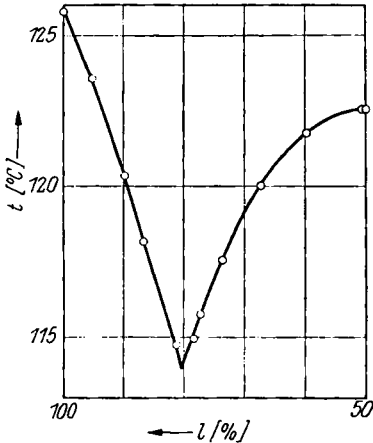


Abbildung 3. Schmelzdiagramm von Benzoesäure- α -phenyläthylamid

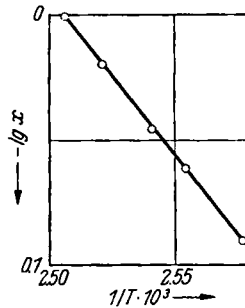


Abbildung 4. $\log x$ gegen $1/T$ für Benzoesäure- α -phenyläthylamid

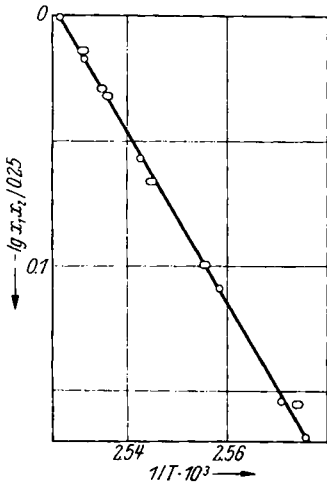


Abbildung 5. $\log x_1x_2/0.25$ gegen $1/T$ für Benzoesäure- α -phenyläthylamid

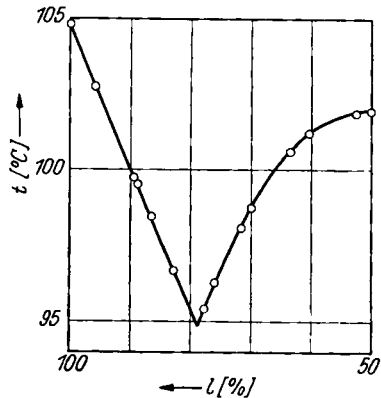
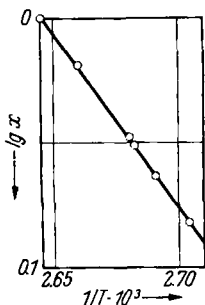


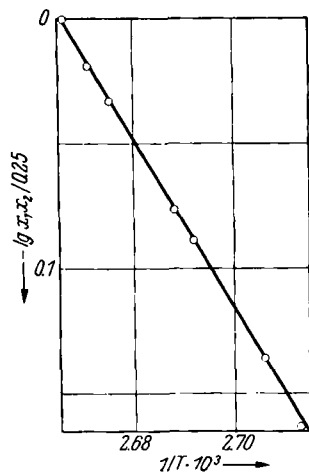
Abbildung 6. Schmelzdiagramm von Benzolsulfonsäure- α -phenyläthylamid

Die Schmelzkurven, wie auch die graphischen Auswertungen zeigen die Abbild. 3 bis 8. Es ist zu erkennen, daß sich die Schmelzen beider Systeme ideal verhalten.

Um zu überprüfen, ob die Steigung der dystektischen Geraden nur durch die Schmelzwärme bestimmt ist, was hier im Gegensatz zu ROOZEBOOM behauptet wird, wurden noch einige Schmelzpunkte an Mischungen von *racem.* Benzoesäure- α -



Abbild. 7. $\log x$ gegen $1/T$ für
Benzolsulfonsäure- α -phenyläthylamid



Abbild. 8. $\log x_1x_2/0,25$ gegen $1/T$ für
Benzolsulfonsäure- α -phenyläthylamid

phenyläthylamid und Benzoesäure-*o*-toluidid gemessen und ebenfalls in das Diagramm der Abbild. 5 (als Ellipsen) eingetragen. Bei kleinen Konzentrationen fallen diese Punkte ebenfalls auf die dystektische Gerade, sofern der Auswertung Beziehung (37) sinngemäß zugrunde gelegt wird. Dies beweist erneut die Richtigkeit dieser Anschauungen.

Aus den Schmelzdiagrammen lassen sich folgende Schmelzwärmen berechnen:

Benzoesäure- α -phenyläthylamid

optisch aktive Form 5.49 kcal/Mol

Racemat 15.7 kcal/Mol

Benzolsulfonsäure- α -phenyläthylamid

optisch aktive Form 6.44 kcal/Mol

Racemat 15.6 kcal/Mol

Das Ergebnis dieser Untersuchung läßt sich wie folgt zusammenfassen:

1. Keine gesicherten experimentellen Tatsachen sprechen gegen, wohl aber zahlreiche Messungen für ideales Verhalten flüssiger Mischungen optischer Antipoden.
2. Alle theoretischen Gründe, die — wenigstens im Prinzip — gegen ideales Verhalten optischer Antipoden sprechen, beruhen auf unhaltbaren Vorurteilen.
3. Tritt in einem Schmelzdiagramm ein Dystektikum auf, so kann daraus nicht auf die Bildung einer Molekülverbindung in der Schmelze geschlossen werden.

Die vorliegenden Untersuchungen lassen sich auch auf die Verhältnisse der Löslichkeit und gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung optischer Antipoden ausdehnen⁴⁾, doch soll darüber in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. KORTÜM, danke ich für zahlreiche Ratschläge und eingehende Diskussionen, sowie für seine stets wohlwollende Förderung. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für Gewährung von Sachbeihilfen.