

Solvatations- und Anhaftenergien in Nichtelektrolytlösungen¹⁾.

Von Harry Heiler und Erich Lange.

1. Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

Im Anschluß an frühere Arbeiten über die den Lösungszustand eines gelösten Teilchens kennzeichnenden Anhaftwärmen in Nichtelektrolytlösungen werden nunmehr auch für geeignet gewählte Grundzustände, die rein statistische Effekte ausschliessen, die Grundsolvatationsarbeiten $\mathfrak{R}_{\text{Solv.}}$, die Grundsolvatationsentropien $\mathfrak{S}_{\text{Solv.}}$, die Grundanhaftarbeiten $\mathfrak{R}_{\text{Anh.}}$ und die Grundanhaftentropien $\mathfrak{S}_{\text{Anh.}}$ für einige Nichtelektrolytlösungen bestimmt.

In verschiedener Hinsicht ergeben die Anhaftenergien $U_{\text{Anh.}}$, $\mathcal{L}_{\text{Anh.}}$, $\mathfrak{R}_{\text{Anh.}}$, $\mathfrak{S}_{\text{Anh.}}$ (entsprechend den theoretischen Erwartungen) ein einheitlicheres Bild als die entsprechenden Solvatationsenergien $U_{\text{Solv.}}$, $\mathcal{L}_{\text{Solv.}}$, $\mathfrak{R}_{\text{Solv.}}$ und $\mathfrak{S}_{\text{Solv.}}$. Beispielsweise scheinen gewisse Additivitätsregeln zum Ausdruck zu kommen. Eine graphische Darstellung von $U_{\text{Anh.}}$, $\mathcal{L}_{\text{Anh.}}$ führt zu der Näherungsbeziehung $\mathcal{L}_{\text{Anh.}} \approx \mathfrak{R}_{\text{Anh.}} \approx \frac{1}{2} U_{\text{Anh.}}$, während eine ähnliche Aussage für die theoretisch weniger einfachen Solvatationsenergien höchstens in roher Näherung bei stark solvatisierten Teilchen erkennbar ist. Die theoretischen und experimentellen Ergebnisse legen weitere Fragestellungen und die Ausfüllung der erheblichen Lücken des gesamten Materials nahe.

2. Fragestellung.

In früheren Arbeiten^{2, 3, 4)} ist ausführlich erörtert worden, daß als Maß der zwischen einem gelösten Teilchen und den

1) Nach einem in der Sitzung der Chemischen Gesellschaft Erlangen am 16. Februar 1939 gehaltenen Vortrag.

2) E. Lange und R. Watzel: Zeitschr. f. physik. Chemie A, **182** (1938), 1.

3) W. Birnthaler u. E. Lange: Zeitschr. Elektrochemie **44** (1938), 692

4) H. Heiler u. E. Lange: Rocznikow Chemii **18** (1938), 530.

umgebenden Lösungsmittelmolekülen wirkenden Kräfte am ehesten die sogenannte Anhaftenergie verwendet werden kann.

Den zugehörigen Anhaftvorgang kann man sich aus dem entsprechenden Solvatationsvorgang dadurch entstanden denken, daß man sich zunächst im Lösungsmittel, unter Aufwendung der entsprechenden Lückenbildungsenergie, die zur Aufnahme des gelösten Teilchens nötige Lücke gebildet denkt. Die verschiedenen Formeln zur Bestimmung der einzelnen Beträge der inneren Energie, der Grundarbeit und der Grundentropie für die Solvation, für die Lückenbildung und für die Anhaftung sind früher abgeleitet und zusammengestellt worden²⁾. Die Anwendung dieser Gesichtspunkte auf Elektrolytlösungen in H_2O und D_2O führte zur Erklärung einiger gefundener Isotopenwirkungen³⁾. Die Übertragung dieser Fragen auf wäßrige Edelgaslösungen ergab eine Reihe von graphisch zusammengestellten energetischen Aussagen über den Zustand gelöster Edelgasatome²⁾, schließlich wurden die inneren Solvatations- und Anhaftwärmen für den größeren Teil der in dieser Hinsicht zugänglichen Nichtelektrolytlösungen, insbesondere von Gasen und von einfachen organischen Stoffen, ermittelt und zusammengestellt⁴⁾. Ungeachtet der dabei zutage getretenen Lückenhaftigkeit dieses umfangreichen, theoretisch und praktisch wichtigen Gebietes und trotz mancher in Kauf zu nehmender Mängel in der Genauigkeit der Werte kann das bisherige Gesamtergebnis als den Erwartungen entsprechend theoretisch befriedigend bezeichnet werden. In vielfacher Hinsicht hat sich erst durch Herausarbeitung der Anhaftenergien eine Klärung erreichen lassen, die unter Beachtung der entsprechenden Solvation noch nicht zu erreichen war.

Es lag nun nahe, für eine möglichst große Anzahl von einfachen Nichtelektrolytlösungen zu den bisher schon zusammengestellten inneren Energien der Solvation $U_{\text{Solv.}}$ und Anhaftung $U_{\text{Anh.}}$ noch die zugehörigen Beträge der Grundarbeiten $R_{\text{Solv.}}$ und $R_{\text{Anh.}}$, die reversiblen Grundwärmen $Q_{\text{Solv.}}$ und $Q_{\text{Anh.}}$ und die Grundentropien $S_{\text{Solv.}}$ und $S_{\text{Anh.}}$ zu bestimmen. Über die Durchführung und die Ergebnisse dieser Arbeit möge im folgenden berichtet werden.

3. Bestimmung von Grundarbeiten und Grundentropien der Solvataion und Anhaftung.

Die für die Ermittlung von $\mathfrak{R}_{\text{Solv.}}$, $\mathfrak{Q}_{\text{Solv.}}$, $\mathfrak{S}_{\text{Solv.}}$, $\mathfrak{R}_{\text{Anh.}}$, $\mathfrak{Q}_{\text{Anh.}}$, $\mathfrak{S}_{\text{Anh.}}$ festzulegende Grundreaktion des Solvationsvorganges darf keine statistischen Anteile enthalten, die durch bloße Konzentrationsänderung beim Übergang aus der Gasphase in die Lösung bedingt wären. Die Grundkonzentrationen in der Gas- und Lösungsphase müssen daher gleich groß angenommen werden. Dies gilt auch für den ebenfalls in die Betrachtung sinngemäß einzubeziehenden Übergang einer gasförmigen Molekel in die eigene flüssige Phase bei der Kondensation einer Flüssigkeit. Für den letzteren Zweck denkt man sich den gesättigten Dampf zunächst als ideales Gas reversibel zu einer hypothetischen Gasphase zusammengepreßt, deren Molvolumen v_g gleich v_n ist. Das möglicherweise hierbei streng genommen mit zu berücksichtigende Eigenvolumen der Flüssigkeitsmolekeln dürfte keine wesentlich anderen Grundenergien bedingen. In dieser Weise lassen sich nach

$$\mathfrak{R}_{\text{Solv.}} = -RT \ln \alpha'$$

die Grundsolvationsarbeiten aus den Dampf- bzw. Teildrücken von gelösten Gasen und Nichtelektrolyten berechnen. Ähnlich ergibt sich nach

$$\mathfrak{R} = -RT \ln v_g/v_n$$

die Grundkondensationsarbeit einer reinen Flüssigkeit.

Die zugehörigen inneren Energiebeträge der Solvataion $U_{\text{Solv.}}$ kann man für gelöste Gase aus dem Temperaturkoeffizienten von $\mathfrak{R}_{\text{Solv.}}$ berechnen. Für gelöste flüssige Stoffe kann man hierfür auch die Lösungswärme und die zugehörige innere Verdampfungswärme des gelösten Stoffes verwenden. Für die Kondensation reiner Flüssigkeiten entspricht dies der inneren Verdampfungswärme.

Aus den so ermittelten Grundsolvationsarbeiten und inneren Solvationswärmern ergibt sich nach $\mathfrak{Q}_{\text{Solv.}} = U_{\text{Solv.}} - \mathfrak{R}_{\text{Solv.}}$ die reversible Grundsolvationswärme und hieraus wegen $\mathfrak{Q}_{\text{Solv.}} = T\mathfrak{S}_{\text{Solv.}}$ die entsprechende Grundsolvationsentropie. Für die Kondensation reiner Flüssigkeiten ergibt sich so die Grundkondensationsentropie.

Zur Ermittlung der entsprechenden Anhaftenergien muß die zugehörige Lückenbildungsenergie $U_{Lü.}$, $Q_{Lü.}$, $R_{Lü.}$, $S_{Lü.}$ in früher erörterter Weise ²⁾ abgeschätzt werden. Für reine Flüssigkeiten sind diese Beträge durch die inneren Verdampfungswärmen und die entsprechenden Grundarbeiten und Entropiewerte gegeben, für Lösungen wurde das notwendige Verhältnis O_B/O_A teils, für Gase, aus den van der Waalsschen „b“-Werten: $O_B/O_A = (b_B/b_A)^{2/3}$, teils, für gelöste Flüssigkeiten, aus den Molvolumina $O_B/O_A = (V_B/V_A)^{2/3}$ entnommen.

Sämtliche so ermittelten Energiewerte sind ausgedrückt in dem Stoffsystem zugeführten kcal/Mol, die Entropien in Clausius/Mol; sie gelten praktisch für 20° C, die Genauigkeit ist verschieden: es können u. U. durch Unsicherheiten der zugrunde liegenden Meßwerte und Annahmen Schwankungen von 1 kcal vorkommen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1—6 und den Figuren 1 und 2 dargestellt.

4. Besprechung der Solvatationsenergien.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Solvatationsenergien $U_{Solv.}$ geben ungeachtet der Lückenhaftigkeit einen guten Überblick über die beim irreversiblen Übergang aus der Gas- in die Lösungsphase beliebig verdünnter Konzentrationen, insbesondere bei den Grundkonzentrationen $c_{Gas} = c_{L\ddot{o}sg.}$, eintretenden Änderungen der inneren Energien. Bemerkenswert ist, daß bei vielen gelösten Gasen noch Energie zugeführt werden muß, bei den größeren organischen Molekeln und bei der „Solvation“ in der eigenen Phase tritt eine Verminderung der inneren Energie ein. Auf einige regelmäßige Abstufungen sei hier nicht weiter eingegangen.

Die Grundsolvatationsarbeiten $R_{Solv.}$, die in Tab. 2 für eine Anzahl von Gaslösungen, zusammen mit den Grundkondensationsarbeiten der Lösungsmittel, zusammengestellt sind, sind zahlenmäßig meist kleiner als die $U_{Solv.}$ -Werte und teils positiv, teils negativ. Eine vervollständigte Tabelle für Lösungen von Flüssigkeiten würde wohl aus dem Vergleich der jeweiligen Grundlösungs- und Grundkondensationsarbeiten wenigstens Näherungsaussagen über vollständige Mischbarkeit ($R_{Solv.} < R_{Kond.}$) oder begrenzte Löslichkeit ($R_{Solv.} > R_{Kond.}$) erkennen lassen.

Die Grundsolvatationsentropien $\mathcal{S}_{\text{Solv.}}$ (Tab. 3) sind für gelöste Gase, wie $\mathcal{R}_{\text{Solv.}}$, teils positiv, teils negativ. Für Wasser sind sie besonders negativ und zwar sowohl für gelöste Gase als auch für die meisten organischen Stoffe. Die Grundkondensationsentropiewerte sind ebenfalls stark negativ, wenn auch zahlenmäßig kleiner als die zum jeweiligen Siedepunkt gehörende „Troutonsche Konstante“. In diesen Grundentropiewerten können ebenso wie in den Grundarbeiten u. U. Korrekturbeträge enthalten sein, falls der zugrunde liegende Wert des Dampfdruckes oder der Verdampfungswärme sich auf eine Gasphase mit Übermolekülen (Assoziation) bezieht. So würde man z. B. für Essigsäure als Lösungsmittel, offenbar wegen Assoziationserscheinungen in ihrer Dampfphase, nicht nur eine ungewöhnlich kleine Troutonsche Konstante, sondern auch herausfallende Beträge für $\mathcal{R}_{\text{Solv.}}$ und $\mathcal{S}_{\text{Solv.}}$ erhalten.

In Fig. 1 sind die Werte $\mathcal{L}_{\text{Solv.}}$ und $\mathcal{S}_{\text{Solv.}}$ für die stark solvatisierten Teilchen in Abhängigkeit vom zugehörigen Wert $U_{\text{Solv.}}$ für eine Reihe von Stoffsystemen dargestellt. Wenn hier auch die einzelnen Stoffsysteme aus technischen Gründen nicht unterscheidbar sind, so erkennt man doch, daß in erster Näherung für die stark solvatisierten Teilchen beim Solvatationsvorgang im Durchschnitt eine Abnahme des Entropieinhaltes mit einer Abnahme des Energieinhaltes zusammenfällt. Etwas ausführlicher wird aber erst auf ähnliche Regelmäßigkeiten eingegangen werden, die deutlicher bei den Anhaftenergien zum Ausdruck kommen.

5. Besprechung der Anhaftenergien.

In Tab. 4 sind die schon früher⁴⁾ bekanntgegebenen Anhaftwärmen $U_{\text{Anh.}}$ noch einmal aufgeführt. Die Ungenauigkeit und Lückenhaftigkeit läßt zwar heute, wie schon bei den Solvatationsbeträgen, auch hiernoch keine exakte Erörterung der Einzelbeträge zu. Zweifellos reichen aber die bisherigen Befunde zu folgenden allgemeinen Durchschnittsaussagen aus. Für gelöste Gase und gelöste Flüssigkeiten ergeben sich mit wenigen Ausnahmen exotherme Anhaftvorgänge, wie es die übliche Vorstellung von der stets angenommenen, mehr oder weniger großen Anziehungskraft zwischen einem gelösten Teilchen und den umgebenden

Lösungsmittelmolekülen erwarten läßt. Die wenigen Ausnahmen mit positivem $U_{\text{Anh.}}$ sind vielleicht auf Ungenauigkeiten der zugrunde liegenden Meßwerte oder auf unvermeidliche Unzulänglichkeiten der verwendeten theoretischen Annahmen zurückzuführen. Ähnlich verständlich ist die gleiche Größenordnung der Anhaftwärmen einer Molekel in der fremden und in der eigenen Phase, ferner das Ansteigen beider Arten von Anhaftwärmen beim Übergang von kleineren Gasmolekeln zu größeren organischen Molekeln. Offenbar bestehen hiernach nicht nur zwischen Molekeln mit Dipolstruktur, sondern auch zwischen polfreien Molekeln dank der gerade hier zutage tretenden Dispersionskräfte nach London⁵⁾ erhebliche „van der Waalssche“ Affinitäten. Vor allem lassen sich gewisse Regelmäßigkeiten beim Vergleich von $U_{\text{Anh.}}$ -Werten ähnlicher Stoffsysteme erkennen, z. B. bei der Zunahme um eine $-\text{CH}_2$ -Gruppe. Die hier näherungsweise zum Ausdruck kommende Additivität entspricht der Zusammensetzbarkeit der einfachen Verdampfungswärmen organischer Stoffe aus Gruppenanteilen⁶⁾; denn nach obigem muß dies sinngemäß auch für die entsprechenden inneren Anhaftwärmen an der eigenen Phase gelten. Ein Vergleich mit den entsprechenden, weniger regelmäßigen inneren Solvatationsenergien $U_{\text{Solv.}}$ läßt die Vorteile erkennen, wenn man den Vorgang der Anhaftung statt der Solvatation der theoretischen Diskussion zugrunde legt.

Die Grundanhaftarbeiten $\mathcal{R}_{\text{Anh.}}$ von Tab. 5 einer Reihe von Stoffsystemen zeigen sinngemäß ähnliche theoretische Vorzüge gegenüber den Grundsolvatationsarbeiten $\mathcal{R}_{\text{Solv.}}$ von Tab. 2. Vor allem findet man hier stets Belege für die Freiwilligkeit des Anhaftvorganges, wiederum bis auf ganz wenige Ausnahmen mit kleinen positiven Beträgen. Nur der Lückenhaftigkeit des Zahlenmaterials ist es wohl zuzuschreiben, daß aus Tab. 5 nur in wenigen Fällen die verständliche, ähnliche Größenordnung der Grundarbeiten bei der Anhaftung an der eigenen und an einer ähnlichen fremden Phase zum Ausdruck kommt.

Schließlich lassen sich auch aus der Zusammenstellung der Grundanhaftentropien $\mathcal{S}_{\text{Anh.}}$ in Tab. 6 sinngemäß ähnliche Vor-

5) F. London: Zeitschr. f. Physik **63** (1930), 245.

6) M. Dunkel, Z. phys. Chem. A. **138** (1928), 42.

Tab. 5. Grundanhaftarbeiten \mathcal{K}_{Anh} einiger Nichtelektrolyte, in aufgeführten Keil-Mel-Gelöstes.

A \ B	H ₂ O	nC ₆ H ₁₄	nC ₇ H ₁₆	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	nC ₇ H ₁₄ (CH ₃)	C ₆ H ₁₂	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	nC ₃ H ₇ OH	iC ₃ H ₇ OH	iC ₄ H ₉ OH	iC ₃ H ₇ OH	C ₆ H ₁₀ OH	(CH ₃) ₂ CO	(C ₂ H ₅) ₂ O	CH ₃ COOH	CH ₃ COOCH ₃	CCl ₄	CHCl ₃	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ NO ₂	CS ₂	C ₃ H ₅ N	
H ₂ O	-2,7	-1,7	-4,7	-12,8	-5,2	-7,9	-5,5	-6,0	-6,1	-8,7	-8,6	-9,1													
nC ₆ H ₁₄		-3,4																							
nC ₇ H ₁₆																									
C ₆ H ₆																									
C ₆ H ₅ CH ₃																									
nC ₇ H ₁₄ (CH ₃)																									
C ₆ H ₁₂																									
CH ₃ OH																									
C ₂ H ₅ OH																									
nC ₃ H ₇ OH																									
iC ₃ H ₇ OH																									
iC ₄ H ₉ OH																									
iC ₃ H ₇ OH																									
C ₆ H ₁₀ OH																									
(CH ₃) ₂ CO																									
(C ₂ H ₅) ₂ O																									
CH ₃ COOH																									
CH ₃ COOCH ₃																									
CCl ₄																									
CHCl ₃																									
C ₆ H ₅ Cl																									
C ₆ H ₅ NO ₂																									
CS ₂																									
C ₃ H ₅ N																									

teile gegenüber den Solvatationsentropien $\mathfrak{S}_{\text{Solv.}}$ erkennen: bis auf wenige kleine positive Werte geht der Bereich von Null über kleinere negative Beträge bei den gelösten Gasmolekülen bis zu ziemlich großen negativen Beträgen bei der Anhaftung großer organischer Moleküle, vor allem bei Wasser als Lösungsmittel.

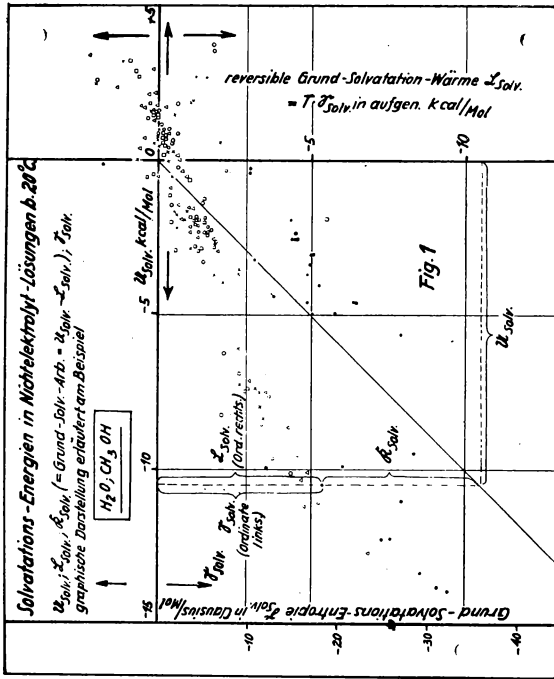
Ein Überblick über die Werte $U_{\text{Anh.}}$, $\mathfrak{Q}_{\text{Anh.}}$, $\mathfrak{R}_{\text{Anh.}}$, $\mathfrak{S}_{\text{Anh.}}$ in Fig. 2, in der auch hier aus technischen Gründen die Einzelsysteme nicht unterscheidbar sind, läßt die schon bei Fig. 1 grob erkennbare Regelmäßigkeit hier deutlicher hervortreten:

$$\mathfrak{Q}_{\text{Anh.}} \approx \mathfrak{R}_{\text{Anh.}} \approx \frac{1}{2} U_{\text{Anh.}}$$

Man kann die Frage aufwerfen, ob dies nicht etwa hauptsächlich daher rührt, daß die in diesen beiden Anhaftbeträgen enthaltenen Werte $\mathfrak{Q}_{\text{Lü.}}$ und $U_{\text{Lü.}}$, gemäß den gewählten Grundzuständen des zugrunde liegenden Kondensationsvorganges, durch den Befund $\mathfrak{Q}_{\text{Lü.}} \approx \frac{1}{2} U_{\text{Lü.}}$ bedingt sind. Dieser Sachverhalt würde aber durch die zu $\mathfrak{Q}_{\text{Lü.}}$ und $U_{\text{Lü.}}$ hinzutretenden Werte $\mathfrak{Q}_{\text{Solv}}$ bzw. U_{Solv} durchaus nicht mit so auffällender Deutlichkeit zu $\mathfrak{Q}_{\text{Anh.}} \approx \frac{1}{2} U_{\text{Anh.}}$ führen, so daß obige Näherungsregel offenbar doch in der theoretisch verhältnismäßig einfachen Natur des Anhaftvorganges begründet ist. Man kann diesen Befund auch so ausdrücken, daß bei jedem Anhaftvorgang, den negativen Entropiewerten entsprechend, Freiheitsgrade festgelegt werden und zwar um so mehr, je größer die Anziehungskräfte sind. Außer der in diesen Freiheitsgraden vorhanden gewesenen latenten Wärme $\mathfrak{Q}_{\text{Anh.}}$ wird aber noch ungefähr ebenso viel Energie in Form von Arbeit frei, sodaß die insgesamt freiwerdende innere Anhaftenergie $-U_{\text{Anh.}} \sim -2\mathfrak{Q}_{\text{Anh.}} = -2\mathfrak{R}_{\text{Anh.}}$ ist. Jedenfalls stellt diese Auswahl von Anhaftenergien ein unerwartet einfaches und theoretisch verständliches Gesamtbild von den in Lösungen von Nichtelektrolyten herrschenden Kräften dar.

Es wäre wünschenswert, wenn die zutage getretene Lückenhaftigkeit des gesamten Materials durch weitere experimentelle Untersuchungen beseitigt werden könnte. Dabei könnten vielleicht auch Stoffsysteme mit einbezogen werden, bei denen, wie bei der Essigsäure, Assoziationserscheinungen in der Gasphase

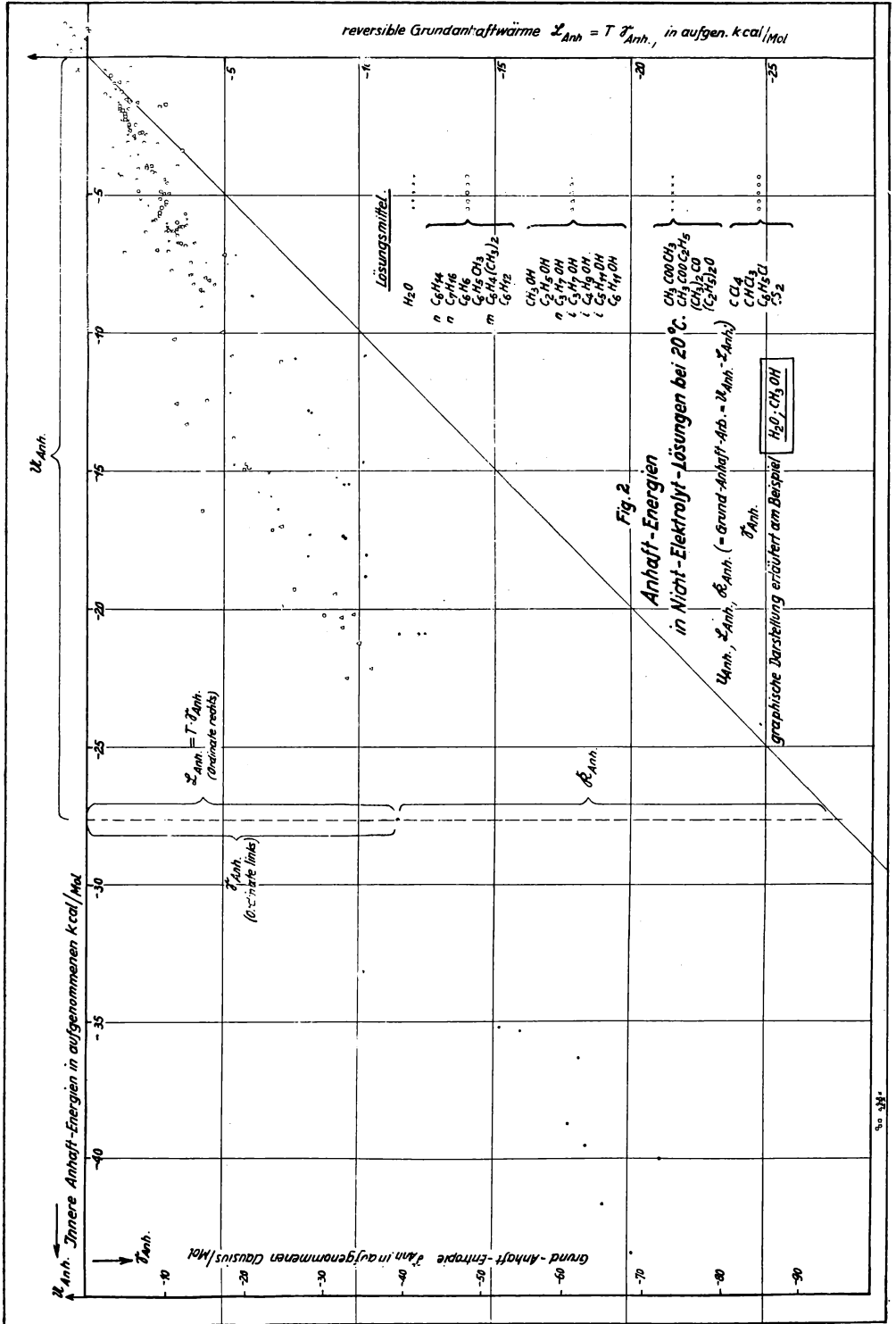
Fig. 1.



oder in der flüssigen Phase durch anzubringende Korrekturbeträge streng genommen zunächst ausgeschaltet werden müßten.

Der Vergleich der Anhaftenergien mit den entsprechenden, doch merklich davon verschiedenen und weniger einheitlichen Solvatationsenergien zeigt überdies, wie sehr der praktisch wichtige Solvatationsvorgang dank der Überlagerung der theoretisch einfacheren Anhaftung durch die stark energiegetönte Lückenbildung mit beeinflußt wird. Dementsprechend lassen sich z. B. die von \mathcal{R}_{Solv} abhängenden Löslichkeitsverhältnisse ohne das Zusammenwirken von Anhaftung und Lückenbildung nicht verstehen. Andererseits wäre es interessant, andere experimentelle Befunde, wie optische, magnetische, Volumen- oder Adsorptionsverhältnisse, zum Vergleich heranzuziehen und z. B. zu prüfen, ob diese Erscheinungen, bei denen die Lückenbildung keine entscheidende Rolle spielen dürfte, wie man vermuten würde, mit den Anhaftenergien deutlichere Parallelitäten als mit den vielleicht zunächst

Fig. 2.



zum Vergleich herangezogenen Solvatationsenergien zeigt. Eine Vervollständigung der Zahlenwerte würde aber ferner eine genauere Prüfung auf Additivitätsregeln ermöglichen. Eine gewisse Anregung hierzu könnten vielleicht auch Näherungsbefunde von Buttler⁷⁾ über gewisse lineare Beziehungen zwischen der Solvatationsenergie und der zugehörigen Solvatationsentropie geben. Da die von Butler gewählten Grundbedingungen wesentlich andere sind, konnte in seiner Darstellungsweise auch die obige Näherungsbeziehung $\mathcal{L}_{\text{Anh.}} \approx \frac{1}{2} \mathcal{U}_{\text{Anh.}}$ nicht zum Vorschein kommen.

Erlangen, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität, Februar 1939.

7) J. A. V. Butler: Trans. Faraday Soc. **33** (1937), 231. I. M. Barclay u. J. A. V. Butler: Trans. Faraday Soc. **34** (1938), 1446.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1939

Band/Volume: [71](#)

Autor(en)/Author(s): Lange Erich, Heiler Harry

Artikel/Article: [Solvatations- und Anhaftenergien in Nichtelektrolytlösungen 183-198](#)