

Die freie Oberflächenenergie binärer Systeme als Funktion der zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte.

Von F. Kunze.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 5. Dez. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dez. 1946.)

Ebenso wie die Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten ist auch diejenige von Lösungen oftmals untersucht worden. So zahlreich jedoch die darüber vorliegenden Untersuchungen sind, so selten findet man darunter solche, die bestrebt sind, einen tieferen Einblick in das Wesen der Lösungen und Mischungen zu gewinnen. Freilich mag dieser Verzicht in Anbetracht der Schwierigkeiten, die schon in der Theorie der Oberflächenspannung reiner Stoffe auftreten, verständlich erscheinen.

Man sah sich daher bei Aufstellung einer *Mischungsregel* mehr oder weniger auf reine Empirie angewiesen. Es ist dabei nicht uninteressant zu betrachten, wie durch mißverständliche Interpretation der einzelnen Größen einer solchen Gleichung eine brauchbare Beziehung in Mißkredit kommen kann. Schon 1831 hat *Poisson*¹ die Formel

$$\varrho (h + r/3) = c^2 f + 2 c \cdot c' f_1 + c'^2 f_2$$

aufgestellt. Hier bedeuten: ϱ die Dichte der Mischung; h die Steighöhe in einer Kapillare vom Radius r ; c und c' die molaren Volumkonzentrationen der beiden Komponenten; f und f_2 stellen die Anziehungskräfte in den reinen Stoffen, f_1 diejenigen in der Mischung dar. Da jedoch in dieser Formel nicht, wie es richtig gewesen wäre, die Molenbrüche, sondern die Konzentrationen und anstatt der freien Oberflächenenergie die Kohäsion gesetzt wurde, und zudem die Gleichung – dem Zuge der damaligen Zeit entsprechend – in erster Linie auf wäßrige Salzlösungen angewendet wurde, erschien die Formel zunächst wenig brauchbar. Dasselbe gilt von den Versuchen *Volkmanns*² und *Sutherlands*³, die

¹ Nouvelle théorie de l'action capillaire. Paris 1831, S. 291 ff.

² Wied. Ann. Bd. 17, S. 385 ff. (1882).

³ Phil. Mag. 1894, Bd. 38, S. 188 u. Bd. 40, S. 477.

Gleichung in veränderter Form anzuwenden. Später wurden daher zur Darstellung der Kapillarität von Mischungen und Lösungen verschiedene andere Formeln, jedoch ohne nennenswerten Erfolg, herangezogen; so z. B. für die Oberflächenspannung a von *Rodenbeck* und *Volkmann*⁴:

$a = c_1 a_1 + c_2 a_2$; oder
von *Rother*⁵:

$$a = a_1 + (a_2 - a_1) \frac{q - q_1}{q_2 - q_1}; \text{ oder}$$

von *Whatmough*⁶:

$$a = R (c_1 a_1 + c_2 a_2),$$

wo R eine für jeden Fall zu ermittelnde Konstante bedeutet. Alle diese Formeln sind mehr oder weniger empirisch und haben naturgemäß deshalb auch nur einen beschränkten Geltungsbereich. Am bekanntesten geworden ist die Formel von *Szyskowski*⁷:

$$\sigma - \sigma_0 = a \log (1 + bc)$$

(σ_0, σ Oberflächenspannung des Lösungsmittels bzw. der Lösung, c die molare Volumkonzentration der Lösung, a und b empirische Konstanten), weil sie für wäßrige Lösungen annähernd richtige Werte liefert und, trotzdem in ihr zwei empirisch zu ermittelnde Konstanten enthalten sind, verhältnismäßig bequem anzuwenden ist. Ausschlaggebend für ihre Verbreitung mag der Umstand geworden sein, daß *Langmuir*⁸ sie mit der *Gibbschen* Gleichung

$$a = - \frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{c}{RT} \quad (a \text{ ist die Oberflächenkonzentration})$$

in Verbindung gebracht und gezeigt hat, wie daraus die Adsorptionsisotherme abgeleitet werden kann, wodurch sie theoretisch einigermaßen untermauert erscheint.

Wie schon gesagt, sind alle diese Formeln mehr oder weniger empirisch. Es soll daher im folgenden der Versuch unternommen werden, auf Grund einfacher modellmäßiger Vorstellungen zu einer integralen Beziehung zwischen freier Oberflächenenergie und Zusammensetzung der Lösung zu gelangen. Es wird sich hierbei zeigen, daß die so abgeleitete Gleichung formal mit der *Poissonschen* Gleichung übereinstimmt, dieselbe also von unserem Standpunkt aus als prinzipiell richtig gelten kann, wobei die namentlich in wäßrigen Lösungen gefundenen Abweichungen auf die dort herrschenden komplizierten Assoziationsverhältnisse zurückzuführen sind. Es wird ferner gezeigt werden, daß dort, wo wir imstande sind, die Assoziation in Rechnung zu setzen, unsere Gleichung durchaus befriedigende Ergebnisse liefert.

⁴ Siehe *Weins'ein*, Thermodynamik, Braunschweig 1903, Bd. II. S. 479.

⁵ Ebenda.

⁶ Z. physik. Chem. **39**, 129 ff. (1901).

⁷ Z. physik. Chem. **64**, 385 (1908).

⁸ J. Amer. chem. Soc. **39**, 1834 ff. (1917).

A. Aufstellung einer Gleichung
für die molare freie Oberflächenenergie
eines binären Systems.

Die Oberflächenspannung einer Mischung ist, wenn man von entropischen Einflüssen absieht, bedingt durch die Kraftwirkungen zwischen den Molekülen derselben. Sie kommt bekanntlich dadurch zustande, daß auf eine in der Oberfläche (gegen Luft oder Vakuum) befindliche Moleköl Anziehungskräfte lediglich von seitwärts und unten, nicht aber von oben her einwirken. Daraus resultiert eine nach dem Innern der Flüssigkeit gerichtete Zugkraft, welche sich in dem Bestreben nach Verkleinerung der Oberfläche bemerkbar macht. Das gilt sowohl für reine Flüssigkeiten als auch für Lösungen, nur mit dem Unterschied, daß bei letzteren die auf eine in der Oberfläche befindliche Moleköl wirkenden Kräfte von beiden Mischungspartnern herrühren.

Wir haben jedenfalls in einer binären Mischung grundsätzlich drei verschiedene Arten von Wechselwirkungen zu betrachten, nämlich: die zwischen den Molekülen des Lösungsmittels L , die zwischen denen des gelösten Stoffes G , jeweils nur auf ihresgleichen, sowie die zwischen L und G . Diese drei Wechselwirkungen seien mit $(L-L)$, $(G-G)$ und $(L-G)$ bezeichnet.

Hierbei soll zunächst vereinfachend angenommen werden, daß die gesamte Wechselwirkungsenergie $(L-G)$ – sowohl für eine von n - L -Molekülen umgebene G -Moleköl als auch für eine von n - G -Molekülen umgebene L -Moleköl – sich zusammensetzt aus dem n -fachen Betrag der Kraftwirkung zwischen einer G - und einer L -Moleköl, also in beiden Fällen gleich sei. Weiters soll angenommen werden, daß die Molekeldurchmesser annähernd gleich groß sind, die mittlere Koordinationszahl also für alle Mischungsverhältnisse den gleichen Wert hat.

Es soll nun die molare freie Oberflächenenergie a an Stelle von σ , der Molenbruch x an Stelle der Konzentration c eingeführt werden. Diese Berechnungsweise hat gegenüber der meist üblichen Verwendung von σ und c (Mol/l) den Vorteil, daß die a -Kurven wesentlich anschaulicher werden und daß vor allem Art und Größe der Wechselwirkung zwischen den Molekülen deutlich gekennzeichnet wird. Doch soll darauf erst später eingegangen werden. Bekanntlich ist: $a = \sigma \cdot N^{1/3} \cdot V^{2/3}$.

Nach der einfachsten Mischungsregel könnte man zunächst erwarten, daß sich für ideale Mischungen die freie Oberflächenenergie eines binären Systems ausdrücken ließe durch:

$$a_{id}^M = x_L \cdot a^L + x_G \cdot a^G \quad (1)$$

Tatsächlich ist das jedoch durchaus nicht der Fall. Man kann aber Gleichung (1) formal beibehalten, wenn man die für die reinen Stoffe geltenden Werte a^L und a^G durch geeignet gewählte Partialgrößen, die hier mit a^* usw. bezeichnet sein sollen, ausdrückt. Man erhält so:

$$a^M = x_L \cdot a^{L*} + x_G \cdot a^{G*} \quad (2)$$

Es scheint zweckmäßig, an dieser Stelle einige allgemeine Worte über die Zerlegung von Mischungseigenschaften mit Hilfe von Partialwerten der Komponenten einzuschalten.

Wie erwähnt, könnte die einfachste Mischungsregel (1) überhaupt nur im Idealfall gelten. In allen anderen Fällen müssen sich alle denkbaren Partialwerte mehr oder weniger von den für reine Komponenten geltenden Werten unterscheiden. Die Thermodynamik definiert bekanntlich als „partiellen molaren Wert“ der Eigenschaft g und des Bestandteils i in einer Mischung folgenden Differentialquotienten:

$$G_i = \frac{dg}{dn_i}$$

Zur Bestimmung partieller molarer Größen ist eine ganze Reihe rechnerischer und graphischer Methoden ausgearbeitet worden; als Differentialquotienten können sie positiv oder negativ sein.

Anders ist dies jedoch, wenn es sich um die Zerlegung einer Mischungseigenschaft, z. B. des Druckes, des Volums oder der Oberflächenspannung, in wahre „Anteile“ handelt. Solche Anteilwerte können *nur positiv* sein als *Bruchteile* der Gesamtgröße.

Will man solche Anteilwerte ermitteln, so muß man in jedem speziellen Fall anders vorgehen. So ist z. B. beim Volum eine willkürfreie Definition des Anteilwertes eines einzelnen Bestandteils überhaupt unmöglich. Beim Druck kann man Anteilwerte als Partialdrücke mit auswählend durchlässigen Wänden wenigstens grundsätzlich direkt messen. Bei der Oberflächenspannung könnte man versuchen, die Anteilwerte auf Grund eines rechnerischen Ansatzes zu erhalten, usw.

Hier soll versucht werden, die Anteilwerte der freien Oberflächenenergie a^M einer binären Mischung auf anschauliche Art aus Anteilwerten beider Komponenten abzuleiten. Hierzu betrachten wir den Vorgang der Oberflächenvergrößerung etwas genauer.

Wird die Oberfläche einer Flüssigkeit vergrößert, so muß auch hierbei in erster Linie deshalb Energie zugeführt werden, weil die dabei neu in die Oberfläche tretenden Moleküle von einem Teil ihrer Nachbarn entfernt werden müssen. Die Größe der hierfür aufzubringenden Arbeit hängt, wie leicht einzusehen ist, von der molekularen Zusammensetzung der Mischung und von den zwischen den einzelnen Molekülen wirkenden Kräften ab.

Denn wenn z. B. L -Moleküle, die im Inneren nur von ihresgleichen umgeben sind, an die Oberfläche gebracht werden, muß dafür pro Mol die Arbeit $a^L = \sigma_L \cdot N^{1/3} V_L^{2/3}$ geleistet werden. Befinden sie sich dagegen unter lauter G -Molekülen, also in unendlicher Verdünnung, so ist die – von a^L verschiedene – Arbeit a^{GL} aufzubringen, da es sich hier um die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülen handelt. Sind die L -Moleküle schließlich im Inneren sowohl von L - als auch von G -Molekülen umgeben, wie das bei Lösungen von endlicher Konzentration immer der Fall ist, so werden sich – bei freier Vertauschbarkeit von L und G – die Anteilwerte der Oberflächenarbeit im Verhältnis der Molenbrüche aus a^L und a^{GL} zusammensetzen, d. h. es wird:

$$a^{L*} = x_L a^L + x_G a^{GL} \quad (3)$$

bzw.

$$a^{G*} = x_G a^G + x_L a^{GL} \quad (4)$$

Einfaches Einsetzen dieser Beiträge in (2) ergibt den Ausdruck

$$a^M = x_L^2 a^L + 2x_L x_G a^{GL} + x_G^2 a^G \quad (5)^*$$

Für eine genaue Berechnung von a^M müßte man noch berücksichtigen, daß bei den meisten Mischungen die Konzentration an der Oberfläche von der im Inneren merklich verschieden ist. Man müßte sich also vorstellen, daß, nachdem als erster Schritt die Oberflächenvergrößerung auf obige Art vor sich gegangen ist, als zweiter Schritt eine spontane Anreicherung, d. h. Adsorption, des Stoffes mit der kleineren Oberflächenspannung an der Oberfläche eintritt.

Um die Brauchbarkeit von (5) abzuschätzen, soll berechnet werden, welche Arbeit bei dieser Adsorption umgesetzt wird, d. h. wenn sich die Konzentration an der Oberfläche von x_L in x'_L , bzw. von x_G in x'_G ändert. Dabei bedeuten x'_L und x'_G die sich in der Oberfläche einstellenden Gleichgewichts-Molenbrüche.

Man denkt sich nun zweckmäßig diese Adsorption wiederum in zwei Schritte zerlegt. Zuerst werden $(x' - x)$ Mole G unter entsprechender Vergrößerung der Oberfläche in dieselbe gebracht; dann wird durch Entzug von L die Oberfläche solange verkleinert, bis sie wieder so groß wie zu Beginn ist.

Beim ersten Schritt wird der Betrag $(x' - x) \cdot 1/x \int_x^{x'} a^{G*} \cdot dx$ gewonnen, beim zweiten Schritt ist die Arbeit $(x' - x) \cdot 1/x \int_x^{x'} a^{L*} \cdot dx$ aufzuwenden, wenn beide

Partner dasselbe Molvolumen besitzen. Ist das nicht der Fall, so ist der zweite Ausdruck mit $(V_G/V_L)^{2/3}$ zu multiplizieren, da ja durch G nicht eine entsprechende molare Menge, sondern nur soviel verdrängt wird, als nötig ist, um $(x' - x)$ Molen G Platz zu machen.

Die bei der Adsorption gewonnene Arbeit beträgt demnach, wenn man a^{G*} als Funktion von x_L schreibt, für die Beiträge a^* die Werte (3) und (4) einsetzt und zunächst gleiches Volumen beider Partner annimmt:

$$\begin{aligned} a^A &= (x'_L - x_L) \cdot 1/x_L \int_{x_L}^{x'_L} a^{G*} dx_L - (x'_L - x_L) \cdot 1/x_L \int_{x_L}^{x'_L} a^{L*} dx_L = \\ &= (x'_L - x_L) \cdot \frac{1}{x_L} \int_{x_L}^{x'_L} (a^G - x_L a^G + x_L a^{GL}) dx_L - (x'_L - x_L) \cdot 1/x_L \int_{x_L}^{x'_L} (x_L a^L + \\ &\quad + a^{GL} - x_L a^{GL}) dx_L = \end{aligned}$$

* Durch diesen Ausdruck sind rückwirkend auch die Größen der beiden partiellen molaren Größen $\delta [a^M \cdot (n_L + n_G)] : \delta n_L$ und $\delta [a^M \cdot (n_L + n_G)] : \delta n_G$ bestimmt.

$$\begin{aligned}
 &= (x'_L - x_L) \cdot \frac{1}{x_L} \int_{x_L}^{x'_L} [(2a^{GL} - a^G - a^L)x_L + (a^G - a^{GL})] dx_L = \\
 &= \frac{1}{x_L} (x'_L - x_L) \left[\left(\frac{x'_L}{2} - \frac{x_L}{2} \right) \cdot (2a^{GL} - a^G - a^L) + (x'_L - x_L)(a^G - a^{GL}) \right] = \\
 &= \frac{1}{x_L} (x'_L - x_L)^2 \left[1/2 (x'_L + x_L) (2a^{GL} - a^G - a^L) + (a^G - a^{GL}) \right] \quad (I)
 \end{aligned}$$

Man ersieht sofort, daß der ganze Ausdruck klein wird, solange sich x'_L nicht sehr wesentlich von x_L unterscheidet, was noch an einem Beispiel gezeigt sei. In Tabelle 1 weist das System Nr. 16 Wasser-Tetrahydrofuran die stärkste Oberflächenaktivität auf. Die relative Verminderung von σ ist hier für $x_G = 0,9$, d. h. $x_2 = 0,1$ an Tetrahydrofuran am stärksten. Für diese Konzentration soll im folgenden die Adsorptionsarbeit berechnet werden. Es handelt sich für die Bestimmung der Differenz $(x' - x)$ zunächst darum, die angelagerte, das ist an der Oberfläche adsorbierte, Menge zu bestimmen. Für die Berechnung dieses „Überschusses“ in konzentrierter

Lösung ist nach *F. Seelich*⁹ $\alpha = - \frac{x_1 v_1 \cdot x_2}{(x_1 v_1 + x_2 v_2) RT} \left(\frac{d\sigma}{dx_2} \right)$ zu setzen. Nun ist (nach

K. L. Wolf, Theoretische Chemie, Leipzig 1943, S. 642) $dv/dx_2 = -60 \text{ dyn/cm}^2$. Die Molvolumina sind $v_2 = 81,1 \text{ cm}^3$, $v_1 = 18 \text{ cm}^3$, die Molenbrüche sind wie gesagt $x_2 = 0,1$ und $x_1 = 0,9$. Daraus ergibt sich α zu $1,64 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/cm}^2$, das sind $0,994 \cdot 10^{14} \text{ Molekülen/cm}^2$. Nun sind in 1 cm^3 einer Lösung von Tetrahydrofuran in Wasser mit $x_2 = 0,1$ eine Menge von $24,9 \cdot 10^{21} \text{ Molekülen}$ enthalten, das wären ohne Berücksichtigung der Adsorption in 1 cm^2 Oberfläche $8,53 \cdot 10^{14} \text{ Molekülen}$; davon entfallen auf Tetrahydrofuran $0,853 \cdot 10^{14}$. Dazu kommen nun obige $0,994 \cdot 10^{14}$, das sind zusammen $1,847 \cdot 10^{14} \text{ Molekülen}$. Das entspricht einem Molenbruch $x_2 = 0,241$. Damit ist $(x'_L - x_L) = -0,141$. Setzen wir alle diese Werte in Gl. (I) ein, so erhalten wir $(a^L, a^G$ und a^{GL} sind aus Tabelle 1 entnommen):

$$\begin{aligned}
 a^A &= \frac{1}{0,9} (0,0199) [1/2 (1,46) (2 \cdot 0,66 - 4,22 - 4,38) \cdot 10^{10} + (4,22 - 0,66) \cdot 10^{10}] = \\
 &= -0,039 \cdot 10^{10}, \text{ das sind aber nur } 1,61\% \text{ des Wertes } a^M = 2,42 \cdot 10^{10} \text{ für } x_2 = 0,1.
 \end{aligned}$$

Es ergibt sich daher Gl. (5) für die freie Oberflächenenergie der Mischung als praktisch immer anwendbare Näherungsgleichung, so daß mit ihr die eingangs gestellte Forderung nach einer integralen Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Konzentration erfüllt erscheint. Sie enthält außer den Molenbrüchen und den α -Werten der reinen Komponenten nur mehr die Größe a^{GL} ; diese kann überdies in unabhängiger Weise, angenähert durch eine an den *Stefanschen* Satz anknüpfende Überlegung, aus Dampfdruck- und kalorischen Messungen bestimmt werden.

⁹ Mit freundlicher Erlaubnis des Autors wurde diese Formel aus einer im Druck befindlichen Arbeit entnommen.

Bemerkenswerterweise ergibt sich, daß man bei der Darstellung der freien Oberflächenenergie vieler binärer Mischungen mit einem *konstanten* Wert für a^{GL} im gesamten Mischungsbereich auskommt (wenn auch gelegentlich bei einem der Partner wegen Assoziation eine Korrektur des Molenbruches vorgenommen werden muß). Daher genügt in den meisten Fällen die Ermittlung eines *einzigsten Wertes* von a^M , um dann nach Gl. (5) den Gesamtverlauf der $a^M - x$ -Kurve berechnen zu können.

Hierin liegt ein nicht unbeträchtlicher Vorteil gegenüber den bisher bekannten derartigen Gleichungen.

B. Überprüfung der Gleichung (5) an praktischen Versuchsdaten.

Die zwischen den Molekülen einer Lösung wirkenden Kräfte setzen sich zusammen aus: 1. Dispersions-, 2. Dipol- und 3. Induktionskräften. Letztere sind in der Regel klein gegen die ersten beiden und sollen hier vernachlässigt werden. Von den beiden ersten sind die *Dispersionskräfte* charakteristischerweise weitestgehend *additiv*, d. h. die Kraft ($g - l$) zwischen zwei Molekülen G und L ist unabhängig davon, ob sich andere Moleküle in der Umgebung befinden. Gerade diese Annahme war eine Voraussetzung bei der Ableitung von Gl. (3) und (4). Handelt es sich also bei der Wechselwirkung nur um Dispersionskräfte, werden (3) und (4), und damit auch (5) eine praktisch immer ausreichende Näherung darstellen. Anders ist es bei Dipolkräften, bei welchen in der Regel eine mehr oder weniger starke Absättigung eintritt. Betrachten wir zunächst eine Lösung, bei der lediglich die L -Moleküle ein größeres Dipolmoment besitzen sollen. Die Moleküle des reinen Stoffes L üben daher aufeinander außer Dispersions- noch Dipolkräfte aus. Letztere ändern sich mehr oder weniger, wenn man G -Moleküle in L einbringt. Dadurch tritt aber eine gewisse Änderung von a^L in Gl. (3) ein, welche daher in die Form

$$a^{L*} = x_L a^L + x_G a^{GL} \quad (3a)$$

übergeht, worin a^{L*} jetzt eine mit x veränderliche Größe ist; im Grenzbereich $x_L \approx 1$ ist a^L allerdings noch praktisch konstant, dort kann also (3) ohne erheblichen Fehler benutzt werden. Bei kleineren x_L wird die Variabilität von a^{L*} stärker, dafür nimmt aber laut (5) der erste Beitrag zu a^M mit dem Quadrat von x_L ab, so daß auch hier Gl. (5) angenehrt gültig bleiben wird. Das wird am ehesten der Fall sein, wenn es sich um schwächere Dipole handelt, oder wenn durch die Gestalt oder die Größe der Dipolmoleküle eine allzu enge Aneinanderlagerung der Moleküle nicht möglich ist.

Eine weitere Voraussetzung von Gl. (5) war, daß die mittlere Koordinationszahl von L in G die gleiche wie von G in L sein muß. Denn die Vereinigung von (2), (3) und (4) zu (5) ist nur dann möglich, wenn die auf eine von lauter L -Molekülen umgebene G -Molekel wirkenden

Kräfte gleich denen sind, die auf eine von lauter *G*-Molekülen umgebene *L*-Molekel einwirken, mit anderen Worten, wenn

$$\lim_{x_G \rightarrow 1} a^{L*} = \lim_{x_G \rightarrow 0} a^{G*} = a^{GL} \quad (6)$$

Diese Beziehung kann nur dann gelten, wenn die mittleren Koordinationszahlen in beiden Fällen gleich sind, was aber wiederum annähernd gleichen Molekeldurchmesser voraussetzt. Ein gewisser Spielraum wird jedoch sicher erhalten bleiben. Denn wie geometrische Überlegungen im einfachsten Falle der Kugelpackungen zeigen, kann man das Radienverhältnis innerhalb gewisser Grenzen variieren, ohne daß eine größere Änderung der Koordinationszahl erfolgen müßte.

Der Radienquotient liegt bei den in Tab. 1 wiedergegebenen Systemen im allgemeinen zwischen 0,9 und 1,0, ist jedoch bei einigen wesentlich kleiner, z. B. bei Hexan in Methanol und Äthanol sowie bei Wasser in Dioxan und Tetrahydrofuran. Nun sind in diesen Paaren gerade die Flüssigkeiten mit dem kleineren Molekül merklich assoziiert, so daß also vielleicht für die Berechnung des R.-Qu. ein größeres Molvolumen anzunehmen ist, wodurch sich der R.-Qu. dem Wert 1 nähern würde. Die bei hexagonal dichtester Packung gleich großer Kugeln geltende Koordinationszahl 12 stellt wohl das mögliche Maximum dar; diese Anordnung würde bis zu einem R.-Qu. von 0,9 erhalten bleiben, bei kleinerem R.-Qu. müßte die K.-Z. sinken. Der Umstand, daß Gl. (5) für die Systeme mit R.-Qu. kleiner als 0,9 aber ebenso gilt wie für die übrigen, könnte darauf hindeuten, daß im Mittel bei allen Systemen eine niedrigere K.-Z. als 12 vorliegt. Speziell die K.-Z. 8 könnte z. B. bis zu einem R.-Qu. von 0,74 erhalten bleiben.

Tabelle 1.

1. System: Hexan-Cyclohexan.

σ_G	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
$\sigma_G = 19,52$	$a^G = 4,232 \cdot 10^{10} \text{ erg}$	$V_G = 130,5$	$V^{2/3} = 25,73$		
$\sigma_L = 24,72$	$a^L = 4,728 \cdot 10^{10} \text{ erg}$	$V_L = 107,9$		$V^{2/3} = 22,66$	
0,10	23,90	22,96	4,633	4,23	23,92
0,25	22,85	23,45	4,525	4,27	22,73
0,50	21,50	24,22	4,399	4,32	21,30
0,75	20,30	24,93	4,275	4,26	20,38
0,90	19,60	25,42	4,215	4,14	19,67

$$\text{Mittelwert } a^{GL} = 4,24 \cdot 10^{10} \text{ erg.}$$

2. System: Hexan-Benzol.

σ_G	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
$\sigma_G = 19,52$	$a^G = 4,232 \cdot 10^{10} \text{ erg}$	$V_G = 130,5$	$V^{2/3} = 25,73$		
$\sigma_L = 28,62$	$a^L = 4,815 \cdot 10^{10} \text{ erg}$	$V_L = 88,9$		$V^{2/3} = 19,92$	
0,10	26,23	20,50	4,545	3,35	26,70
0,25	24,21	21,36	4,370	3,73	24,40
0,50	21,97	22,83	4,240	3,96	21,70
0,75	20,54	24,16	4,193	4,03	20,13
0,90	19,73	25,12	4,188	3,96	19,62

$$\text{Mittelwert } a^{GL} = 3,81 \cdot 10^{10} \text{ erg.}$$

3. System: Cyclohexan-Benzol.

$$\begin{array}{ll} \sigma_G = 24,72 & a^G = 4,728 \cdot 10^{10} \text{erg} \\ \sigma_L = 28,62 & a^L = 4,815 \cdot 10^{10} \text{erg} \end{array} \quad \begin{array}{ll} V_G = 107,9 & V^{2/3} = 22,66 \\ V_L = 88,9 & V^{2/3} = 19,92 \end{array}$$

x_G	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	27,65	20,20	4,721	4,31	27,82
0,25	26,50	20,60	4,612	4,28	26,72
0,50	25,47	21,29	4,583	4,40	25,65
0,75	24,91	21,87	4,603	4,39	25,05
0,90	24,80	22,39	4,693	4,53	24,78

Mittelwert $a^{GL} = 4,38 \cdot 10^{10} \text{erg}$.

4. System: Tetrachlorkohlenstoff-Benzol.

$$\begin{array}{ll} \sigma_G = 28,03 & a^G = 4,970 \cdot 10^{10} \text{erg} \\ \sigma_L = 28,62 & a^L = 4,815 \cdot 10^{10} \text{erg} \end{array} \quad \begin{array}{ll} V_G = 95,3 & V^{2/3} = 21,01 \\ V_L = 88,9 & V^{2/3} = 19,92 \end{array}$$

x_G	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	28,50	20,03	4,825	4,86	28,52
0,25	28,36	20,19	4,840	4,87	28,42
0,50	28,23	20,47	4,885	4,88	28,24
0,75	28,14	20,74	4,935	4,92	28,10
0,90	28,06	20,90	4,956	4,90	28,03

Mittelwert $a^{GL} = 4,88 \cdot 10^{10} \text{erg}$.

5. System: Hexan-Methanol (Werte $x = 0,25$ bis $x = 0,90$ extrapoliert.)

$$\begin{array}{ll} \sigma_G = 18,52 & a^G = 4,027 \cdot 10^{10} \text{erg} \\ \sigma_L = 22,31 & a^L = 2,219 \cdot 10^{10} \text{erg} \end{array} \quad \begin{array}{ll} V_G = 130,5 & V^{2/3} = 25,73 \\ V_L = 40,4 & V^{2/3} = 11,77 \end{array}$$

x_G	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	x_{ber}	a_{ber}^{GL}	σ_{ber}
0,10	19,46	13,46	2,212	2,09	0,182	2,00	19,94
(0,25)	(18,60)	(15,82)	(2,487)	(2,63)	(0,400)	(2,17)	(18,64)
(0,50)	(18,58)	(19,40)	(3,047)	(2,98)	(0,667)	(2,22)	(18,34)
(0,75)	(18,56)	(22,67)	(3,554)	(3,06)	(0,857)	(2,24)	(18,48)
(0,90)	(18,54)	(24,53)	(3,843)	(3,11)	(0,947)	(2,31)	(18,51)

Mittelwert $a_{ber}^{GL} = 2,19 \cdot 10^{10} \text{erg}$. Wirksame Assoziationszahl = 2.

6. System: Hexan-Äthanol.

$$\begin{array}{ll} \sigma_G = 18,52 & a^G = 4,027 \cdot 10^{10} \text{erg} \\ \sigma_L = 22,08 & a^L = 2,826 \cdot 10^{10} \text{erg} \end{array} \quad \begin{array}{ll} V_G = 130,5 & V^{2/3} = 25,73 \\ V_L = 58,3 & V^{2/3} = 15,10 \end{array}$$

x_G	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	x_{ber}	a_{ber}^{GL}	σ_{ber}
0,10	20,67	16,24	2,837	2,83	0,182	2,74	20,53
0,25	19,46	17,99	2,958	2,98	0,400	2,71	19,36
0,50	18,71	20,73	3,277	3,13	0,667	2,65	18,74
0,75	18,60	23,30	3,664	3,26	0,857	2,65	18,64
0,90	18,54	24,77	3,882	3,27	0,947	2,62	18,57

Mittelwert $a_{ber}^{GL} = 2,67 \cdot 10^{10} \text{erg}$. Wirksame Assoziationszahl = 2.

7. System: Hexan-Butanol.

$$\begin{array}{llll} \sigma_G = 18,52 & a^G = 4,027 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_G = 130,5 & V^{2/3} = 25,73 \\ \sigma_L = 24,20 & a^L = 4,150 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_L = 91,4 & V^{2/3} = 20,29 \end{array}$$

x	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	23,00	20,86	4,060	3,66	22,98
0,25	21,48	21,71	3,938	3,63	21,47
0,50	19,73	23,09	3,850	3,60	19,80
0,75	18,93	24,06	3,848	3,54	19,07
0,90	18,62	25,20	3,964	3,65	18,46

$$\text{Mittelwert } a^{GL} = 3,62 \cdot 10^{10} \text{erg.}$$

8. System: Hexan-Hexanol.

$$\begin{array}{llll} \sigma_G = 18,52 & a^G = 4,027 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_G = 130,5 & V^{2/3} = 25,73 \\ \sigma_L = 26,15 & a^L = 5,506 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_L = 124,4 & V^{2/3} = 24,92 \end{array}$$

x	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	25,27	25,01	5,330	4,59	25,10
0,25	23,91	25,12	5,071	4,59	23,68
0,50	21,28	25,33	4,555	4,35	21,66
0,75	19,45	25,53	4,190	4,22	19,88
0,90	18,80	25,65	4,073	4,17	19,05

$$\text{Mittelwert } a^{GL} = 4,48 \cdot 10^{10} \text{erg.}$$

9. System: Äthanol-Tetrachlorkohlenstoff.

$$\begin{array}{llll} \sigma_G = 22,04 & a^G = 2,826 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_G = 58,27 & V^{2/3} = 15,10 \\ \sigma_L = 28,03 & a^L = 4,970 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_L = 96,30 & V^{2/3} = 21,01 \end{array}$$

x	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	27,33	20,43	4,718	3,91	27,57
0,25	26,49	19,60	4,390	3,79	26,82
0,50	25,36	18,14	3,887	3,87	25,50
0,75	24,19	16,62	3,396	3,99	24,00
0,90	23,15	15,18	3,069	4,05	22,97

$$\text{Mittelwert } a^{GL} = 3,92 \cdot 10^{10} \text{erg.}$$

10. System: Äthanol-Benzol.

$$\begin{array}{llll} \sigma_G = 22,08 & a^G = 2,826 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_G = 58,3 & V^{2/3} = 15,10 \\ \sigma_L = 28,62 & a^L = 4,815 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_L = 88,9 & V^{2/3} = 19,92 \end{array}$$

x	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	27,84	19,46	4,577	3,59	27,87
0,25	26,79	18,77	4,248	3,64	26,78
0,50	25,30	17,56	3,755	3,70	25,17
0,75	23,72	16,32	3,270	3,69	23,58
0,90	22,62	15,55	2,974	3,53	22,75

$$\text{Mittelwert } a^{GL} = 3,63 \cdot 10^{10} \text{erg.}$$

11. System: Butanol-Benzol.

$$\begin{array}{llll} \sigma_G = 24,30 & a^G = 4,169 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_G = 91,37 & V^{2/3} = 20,29 \\ \sigma_L = 28,82 & a^L = 4,815 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_L = 88,90 & V^{2/3} = 19,92 \end{array}$$

x	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	28,00	19,96	4,725	4,35	28,09
0,25	27,25	20,02	4,608	4,37	27,25
0,50	26,00	20,10	4,417	4,35	26,10
0,75	25,11	20,21	4,286	4,37	25,11
0,90	24,60	20,27	4,222	4,40	24,55

Mittelwert $a^{GL} = 4,37 \cdot 10^{10} \text{erg}$.

12. System: Hexanol-Benzol.

$$\begin{array}{llll} \sigma_G = 26,25 & a^G = 5,528 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_G = 124,4 & V^{2/3} = 24,92 \\ \sigma_L = 28,62 & a^L = 4,815 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_L = 88,9 & V^{2/3} = 19,92 \end{array}$$

x	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	28,05	20,45	4,845	4,98	28,10
0,25	27,52	21,23	4,932	5,02	27,46
0,50	26,70	22,49	5,074	4,98	26,77
0,75	26,40	23,73	5,290	5,03	26,36
0,90	26,30	24,44	5,430	5,01	26,27

Mittelwert $a^{GL} = 5,00 \cdot 10^{10} \text{erg}$.

13. System: Wasser-Dioxan.

$$\begin{array}{llll} \sigma_G = 72,60 & a^G = 4,22 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_G = 18,02 & V^{2/3} = 6,87 \\ \sigma_L = 35,42 & a^L = 5,45 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_L = 85,30 & V^{2/3} = 19,38 \end{array}$$

x	σ_M	a^M	a^{GL}	x_{ber}	a_{ber}^{GL}	a_{ber}^M	σ_{ber}
0,10	33,85	5,25	4,33	0,027	1,65	5,26	33,95
0,25	34,60	4,90	4,10	0,077	1,62	4,94	34,86
0,50	35,65	4,18	3,51	0,200	1,65	4,19	35,76
0,75	38,62	3,48	2,04	0,375	1,63	3,51	38,90
0,90	45,94	3,30	0,95	0,692	1,78	3,24	45,12

Mittelwert $a^{GL} = 1,68 \cdot 10^{10} \text{erg}$. Wirksame Assoziationszahl = 4.

14. System: Benzol-Chlorex.

$$\begin{array}{llll} \sigma_G = 28,78 & a^G = 4,85 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_G = 89,1 & V^{2/3} = 19,95 \\ \sigma_L = 38,00 & a^L = 7,69 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_L = 117,2 & V^{2/3} = 23,95 \end{array}$$

x	σ_M	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,083	37,05	7,37	5,97	37,02
0,167	36,16	7,12	5,91	36,20
0,314	34,62	6,64	5,92	34,65
0,406	33,78	6,38	5,94	33,78
0,664	31,37	5,66	5,94	31,37
0,790	30,35	5,34	5,94	30,35
0,871	29,79	5,16	5,99	29,70

Mittelwert $a^{GL} = 5,94 \cdot 10^{10} \text{erg}$.

15. System: n-Propylbenzol-Chlorex.

$$\begin{array}{llll} \sigma_G = 28,82 & a^G = 6,54 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_G = 139,4 & V^{2/3} = 26,89 \\ \sigma_L = 38,00 & a^L = 7,69 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_L = 117,2 & V^{2/3} = 23,95 \end{array}$$

x	σ_M	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,119	35,56	7,30	6,02	35,95
0,222	34,24	7,12	6,17	34,43
0,465	31,76	6,80	6,40	31,60
0,684	30,12	6,61	6,40	29,92
0,905	29,24	6,57	6,66	29,00

$$\text{Mittelwert } a^{GL} = 6,33 \cdot 10^{10} \text{erg.}$$

16. System: Wasser-Tetrahydrofuran.

$$\begin{array}{llll} \sigma_G = 72,60 & a^G = 4,22 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_G = 18,02 & V^{2/3} = 6,87 \\ \sigma_L = 27,64 & a^L = 4,38 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_L = 81,10 & V^{2/3} = 18,74 \end{array}$$

x_G	σ_M	a^M	a^{GL}	x_{ber}	a_{ber}^{GL}	a_{ber}^M	σ_{ber}
0,10	28,10	4,22	3,52	0,022	0,60	4,23	28,17
0,25	28,65	3,93	3,19	0,063	0,57	3,94	28,72
0,50	29,17	3,33	2,42	0,167	0,62	3,35	29,34
0,75	30,64	2,71	0,12	0,375	0,87	2,61	29,52
0,90	34,11	2,42	(- 5,78)	0,643	(0,16)	(2,60)*	(36,62)

$$\text{Mittelwert } a^{GL} = 0,66 \cdot 10^{10} \text{erg. Wirksame Assoziationszahl} = 5.$$

17. System: Cyclohexan-Nitrobenzol.

$$\begin{array}{llll} \sigma_G = 24,72 & a^G = 4,73 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_G = 107,9 & V^{2/3} = 22,66 \\ \sigma_L = 44,04 & a^L = 8,05 \cdot 10^{10} \text{erg} & V_L = 100,6 & V^{2/3} = 21,63 \end{array}$$

x_G	σ_M	a^M	a^{GL}	x_{ber}	a_{ber}^{GL}	σ_{ber}	Assoz.-Zahl
0,10	36,60	6,72	0,81	0,357	6,08	36,35	5
0,25	31,02	5,74	2,47	0,625	5,97	31,07	5
0,50	27,60	5,17	4,00	0,800	5,89	27,79	4
0,75	26,38	4,99	5,19	0,857	6,00	26,38	2
0,90	25,79	4,92	6,06	0,900	6,06	25,73	1

$$\text{Mittelwert } a^{GL} = 6,00 \cdot 10^{10} \text{erg.}$$

In der Tabelle 1 sind die 16 untersuchten Systeme nach steigendem Dipolcharakter geordnet. Die Meßdaten sind fast ausnahmslos von *K.L. Wolf* und Mitarbeitern¹⁰ entnommen. Lediglich die Werte für die im I. Chemischen Universitätslaboratorium gemessenen Systeme Benzol-Chlorex und n-Propylbenzol-Chlorex wurden in liebenswürdiger Weise von Herrn Dr. *H. Tschamler* zur Verfügung gestellt.

* Hier wäre sichtlich ein *kleinerer* x_{ber} -Wert entsprechend einer *höheren* Assoziationszahl zu setzen.

¹⁰ I. c. S. 499 ff. und S. 642.

Das Molvolumen aller Mischungen kann genügend genau nach der Mischungsregel aus den Molvolumen der beiden Komponenten errechnet werden.

In Tabelle 1 sind die gemessenen σ den nach *Gl* (5) unter Verwendung des Mittelwertes \bar{a}^{GL} errechneten gegenübergestellt. Die Differenzen liegen im allgemeinen unterhalb der Fehlergrenze bei der Bestimmung von Oberflächenspannungen.

Größere Abweichungen treten auf in den Systemen Methanol-Hexan¹¹, Äthanol-Hexan, Wasser-Dioxan und Wasser-Tetrahydrofuran sowie Cyclohexan-Nitrobenzol. Bei allen diesen Mischungen, die jeweils eine Komponente mit stark ausgeprägtem Dipolcharakter enthalten, zeigen die a^{GL} -Werte einen ausgesprochenen Gang. Es wurde daher eine Durchrechnung versucht unter der Annahme, daß die Dipolmoleküle zu Assoziationskomplexen zusammentreten. Da hier jedoch keine stöchiometrischen Übermoleküle vorliegen dürften, kann es sich hierbei nur um die Ermittlung einer „wirksamen Assoziationszahl“ handeln, ohne Gewähr dafür, daß diese Zahlen dieselben sind wie andere, etwa nach kryoskopischen Methoden ermittelten Werte. Darauf deutet auch der Umstand hin, daß z. B. beim System Butanol-Hexan keine Assoziation in Rechnung gesetzt zu werden braucht, obwohl auch hier von vornherein eine Neigung dazu angenommen werden muß. Offenbar spielt auch hier das Verhältnis von Dipolmoment zur Molekellänge eine entscheidende Rolle¹². Kleine Dipolmoleküle können sich ja viel enger aneinanderlagern als größere. Dadurch überwiegen aber die Dipolkräfte stark die Dispersionskräfte. Bei den erwähnten Systemen handelt es sich tatsächlich (mit Ausnahme von Nitrobenzol-Cyclohexan, wo aber Nitrobenzol ein besonders großes Dipolmoment besitzt, welches unter allen Umständen zur Auswirkung kommt) um solche, bei denen die Dipolträger ein kleines Molvolum besitzen. Nimmt dieses zu, z. B. vom Äthanol zum Butanol, so verliert die Dipolassoziation ihren Einfluß auf die Oberflächenspannung.

Überraschenderweise kann man in den meisten Fällen im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich von $x = 0,1 - 0,9$ mit derselben Assoziationszahl arbeiten. Ob das nun bedeutet, daß sich die Assoziation tatsächlich nicht ändert, zumindest die für die Berechnung der Wechselwirkungsarbeit wichtige Assoziation der ersten Moleküle, mag in Anbetracht der geringen Kenntnisse, die wir von diesen komplizierten Verhältnissen haben, vorläufig dahingestellt sein. Namentlich bei den wäßrigen Systemen wird die mittels einer einheitlichen Assoziationszahl ermittelte Wechselwirkungsarbeit a^{GL} mehr oder weniger den Charakter einer Rechengröße besitzen.

Die wirksame Assoziationszahl beträgt bei den Systemen Hexan-Methanol und Hexan-Äthanol 2, bei den wäßrigen Systemen 4 und 5. Man könnte leicht eine noch bessere Übereinstimmung zwischen $\sigma_{\text{exp.}}$ und

¹¹ In diesem System tritt bei $x_G = 0,1$ Entmischung ein. Da hier σ bereits fast auf den Wert des Hexans gesunken ist, läßt sich die Kurve bis $x_G = 1,0$ leicht extrapoliieren.

¹² Vgl. *L. Ebert, Z. physikal. Ch.* **113**, 1 (1924).

σ_{ber} erzielen, wenn an Stelle der ganzen gebrochene Zahlen eingesetzt würden. Es genügt uns jedoch, zu zeigen, daß unter Berücksichtigung der Assoziation die Gl. (5) auch bei typischen Dipolsubstanzen gilt. Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse beim System Nitrobenzol-Cyclohexan. Um hier konstante α^{GL} -Werte zu bekommen, muß man annehmen, daß die Assoziationszahl allmählich zunimmt und erst bei größeren Werten ($x = 0,40$) konstant bleibt. Diese Annahme deckt sich jedoch mit den meisten Messungen von Assoziationszahlen, welche stets bei kleinen Konzentrationen stark anwachsen, sodann aber zumindest nur mehr langsam ansteigen. Dementsprechend steigt auch im System Nitrobenzol-Cyclohexan die Assoziationszahl von 1 auf 5, welcher Wert bei einem Molenbruch von ca. 0,40 erreicht wird.

Auffällig ist, daß auch im System Äthanol-Benzol keine Assoziation in Rechnung gesetzt zu werden braucht. Das kann natürlich nicht heißen, daß eine solche hier nicht vorhanden ist; sie scheint nur auf die Oberflächenspannung keinen merklichen Einfluß zu besitzen.

Zusammenfassung.

Die freien molaren Oberflächenenergien binärer Systeme α^M werden durch Anteilwerte der Mischungskomponenten ausgedrückt. Diese Anteilwerte setzen sich proportional den Molenbrüchen aus den α -Werten der reinen Komponenten und einem Wechselwirkungsglied α^{GL} zusammen. Die Formel für α^M , bzw. σ^M enthält daher außer den Molenbrüchen und α -Werten der reinen Komponenten nur die Größe α^{GL} .

Diese Gleichung ermöglicht es daher, mit Hilfe einer *einzig*en Messung bei beliebiger Konzentration den Gesamtverlauf der freien Oberflächenenergie bei allen Konzentrationen zu berechnen. Die Gleichung ist auch bei Dipolstoffen, welche in Lösung assoziiert sind, anwendbar. Die Dipolassoziation wirkt sich nur dann aus, wenn die betreffende Moleköl klein oder das Moment besonders groß ist. In diesem Falle kann unter Annahme einer empirisch zu ermittelnden „*wirksamen Assoziationszahl*“ eine Korrektur der Molenbrüche vorgenommen werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. L. Ebert für sein förderndes Interesse sowie zahlreiche Diskussionen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.