

Zur Thermodynamik binärer Mischungen*

I. Freie Zusazenthalpie und Volumeffekt beim Mischen des Systems β,β' -Dichlordiäethyläther—n-Hexan

Von

A. Neckel und H. Volk

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Juli 1957)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das thermodynamische Verhalten binärer flüssiger Mischungen wurden an dem System β,β' -Dichlordiäethyläther (Chlorex)—n-Hexan-Dampfdruckmessungen bei 11,58, 20 und 30° C und Dichtemessungen bei 12 und 20° C ausgeführt. Von besonderem Interesse war hierbei das Verhalten im Bereich geringer Konzentrationen der flüchtigen Komponente. Die von uns benutzte statische Methode der Dampfdruckmessung wurde weiter verbessert. Aus den gemessenen Totaldrücken wurden die Partialdrücke berechnet und aus diesen die freie Zusatzenthalpie ΔG_z . Aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten ermittelten wir die Mischungsenthalpie ΔH und die Zusatzentropie $\Delta S_{p,z}$. Die Volumänderungen bei der Herstellung von 1 Mol Mischung ΔV wurden durch Dichtemessungen bestimmt.

Die experimentellen Ergebnisse werden diskutiert und der Versuch einer Abschätzung der thermodynamischen Größen aus den Wechselwirkungsenergien und dem Zellmodell nach *Prigogine* und *Belleman*s unternommen. Die Übereinstimmung kann in Anbetracht der weitgehenden Näherungen als gut bezeichnet werden.

I. Einleitung

Die vorliegende Arbeit stellt einen weiteren Beitrag zur Thermodynamik binärer flüssiger Mischungen dar. Es sollte ein endothermes System untersucht werden, dessen Komponenten ähnliche Molvolumina

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

besitzen und das eine Mischungslücke in einem bequem zugänglichen Temperaturbereich aufweist. Ein wesentlicher Gesichtspunkt war die Untersuchung des Verlaufes der Totaldruckkurven im Bereich geringer Konzentrationen der flüchtigen Komponente, da in diesem Bereich *L. Ebert* und Mitarbeiter¹ bei einigen Systemen ein von den bisher vorliegenden Befunden und den üblichen Annahmen abweichendes Verhalten festgestellt haben. Im Zusammenhang mit den kritischen Erscheinungen war eine möglichst genaue Kenntnis des Verlaufes der Dampfdruckkurve und der freien Mischungsenthalpie unmittelbar an oder über der kritischen Lösungstemperatur erwünscht. Um diese Ziele zu erreichen, wurde die bisher benützte statische Methode der Dampfdruckmessung weiter verbessert. Die zur Konzentrationsbestimmung nötigen Dichtemessungen benützten wir zur Berechnung der Volumänderung bei der Herstellung von 1 Mol Mischung ΔV . Als Mischungssystem wurde β, β' -Dichlordiäthyläther (Chlorex)—n-Hexan gewählt. Orientierende Messungen ergaben für dieses System eine kritische Lösungstemperatur von $11,53^\circ\text{C}$. Die Totaldrucke wurden daher bei $11,58$, 20 und 30°C gemessen.

II. Experimentelle Methodik

Für die Dampfdruckmessung wurde eine statische Methode gewählt. Die benützte Apparatur entspricht im wesentlichen der bei *A. Neckel* und *F. Kohler*² beschriebenen. Es konnten jedoch einige wichtige Verbesserungen angebracht werden. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte auf Anregung von Dr. *F. Kohler* durch Messung der Dichte der Mischung nach beendeter Dampfdruckmessung in der Weise, daß Verdampfungsverluste bei der Entnahme der Mischung aus dem Meßgefäß weitgehend vermieden werden konnten.

a) Reinigung der Substanzen

Unser n-Hexan, das wir der Shell A. G. verdanken, war von research grade und ist nochmals fraktioniert destilliert (Sdp. $68,7^\circ\text{C}/760\text{ mm}$) und über Natriumdraht aufbewahrt worden.

$$n_D^{20} = 1,37498 \pm 0,00005, \text{ Literatur: } n_D^{20}: 1,37486^3, 1,37506^4, 1,37499^5; \\ \varrho_4^{20} = 0,65937 \pm 0,00002, \text{ Literatur: } \varrho_4^{20}: 0,65937^3, 0,65945^4, 0,65943^5.$$

¹ *L. Ebert, H. Tschanler und F. Kohler*, Mh. Chem. **82**, 63 (1951).

² *A. Neckel und F. Kohler*, Mh. Chem. **87**, 176 (1956).

³ *A. F. Forziatti, A. R. Glasgow jr., C. B. Willingham und F. D. Rossini*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **36**, 129 (1946).

⁴ *A. F. Shepard, A. L. Henne und T. Midgley*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1948 (1931).

⁵ *J. P. Wibaut, H. Hoog, S. L. Langedyk, J. Overhoff und J. Smittenberg*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **58**, 329 (1939).

⁶ *A. I. Vogel*, J. Chem. Soc. London 1948, 616.

Das uns von der Fa. Schuchardt, München, gelieferte Chlorex ist mehrfach im Stickstoffstrom destilliert worden (Sdp. 64,9 bis 65,2° C/11 Torr), da diese Operation als die beste Reinigungsmethode für Chlorex empfohlen wird. Als Reinheitskriterien dienten:

$$n_D^{20} = 1,45724 \pm 0,00005, \text{ Literatur: } n_D^{20}: 1,45717^6, 1,45747;$$

$$\varrho_4^{20} = 1,21928 \pm 0,00002, \text{ Literatur: } \varrho_4^{20}: 1,2199^6, 1,2192^7, 1,2194^8.$$

b) Entgasung

Besonderer Wert wurde auf vollständige Entgasung der Substanzen gelegt. Um die im allgemeinen sehr langsam erfolgende Gleichgewichtseinstellung bei der Entgasung zu beschleunigen, entwickelten wir eine Apparatur, die den Vorgang des kontinuierlichen Siedens und Zersprühens der Flüssigkeit, wie er von der ebullioskopischen Methode von *W. Swietoslawski* her bekannt ist, benutzt. Die Apparatur ist an anderer Stelle bereits beschrieben worden⁹. Auf diese Weise wurde unser n-Hexan entgast und nach beendeter Entgasung im Vak. unter Luftabschluß aufbewahrt. Die Messung des Inertgasgehaltes erfolgte sowohl nach der Methode von *A. Smits*¹⁰ mittels eines Differentialmanometers, als auch mit Hilfe eines *McLeod*-Manometers. Dieses zeigte einen Inertgasdruck von weniger als 10^{-4} Torr an. Nach der erstgenannten Methode konnte kein Luftgehalt mehr nachgewiesen werden. Da ein Überdestillieren des schwerflüchtigen Chlorex längere Zeit in Anspruch genommen hätte, konnte es nicht auf diese Weise entgast werden. Es wurde direkt in das Meßgefäß eingefüllt, unter ständigem Rühren entgast und anschließend im Vak. über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde nochmals unter kräftigem Rühren abgepumpt. Auch hier wurde der Erfolg der Entgasung mit einem *McLeod*-Manometer überprüft.

c) Dampfdruckapparatur

Die eigentliche Apparatur zur statischen Dampfdruckmessung (Abb. 1) wurde so konstruiert, daß die Bestimmung der Konzentration nunmehr auch durch die Messung der Dichte der Mischung möglich ist. Das Meßgefäß *M* ist ein kugelförmiges Kölbchen von 10 ml, das durch den Normalschliff *S*₁ mit der Apparatur verbunden ist und daher leicht abgenommen und gereinigt werden kann. Die Kapillare kann mittels des Schliffes *S*₂ drehbar in das Kölbchen eingesetzt werden. Ihr in die Kugel ragendes Ende ist so gebogen, daß es sich während der Messung oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Ihr anderes Ende besitzt einen Schliff *S*₃, der genau

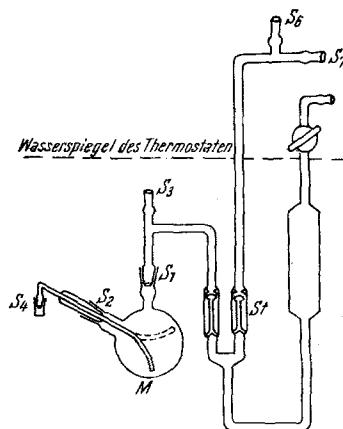


Abb. 1. Apparatur zur statischen Dampfdruckmessung

⁷ *D. H. R. Barton* und *K. E. Howlett*, J. Chem. Soc. London **1951**, 2039.

⁸ *W. Trautvetter*, Dissertation Universität Wien (1941).

⁹ *H. Volk*, *A. Neckel* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **87**, 246 (1956).

¹⁰ *A. Smits*, *E. L. Swart*, *P. Bruin* und *W. M. Mazee*, Z. physik. Chem. Abt. A **155**, 143 (1931).

in den Schliff des Pyknometers paßt. M ist das Quecksilbermanometer, dessen enger Schenkel über den Schliff S_4 und ein Tombakrohr mit einer 2stufigen Hg-Diffusionspumpe verbunden ist. Während der Messung wurde ständig gepumpt, so daß wir es eigentlich mit einem Differentialmanometer gegen das Betriebsvakuum der Hg-Diffusionspumpe zu tun haben. Das Quecksilber wurde in das Manometer eindestilliert und im engen Schenkel mit einem Tropfen Dibutylphthalat überschichtet. Auf diese Weise konnte das oft lästige Hängenbleiben des Quecksilbermeniskus vollkommen vermieden werden. Die Kapillare des Quecksilbermanometers besitzt eine geeichte Kalibrierung. An den Schliff S_5 wurde das Vorratsgefäß mit entgastem n-Hexan angeschlossen. Bei S_5 mündet die Vakuumleitung, bestehend aus einem weitumigen Tombakrohr, das über eine Schliffverbindung mit einer 2stufigen Quecksilberdiffusionspumpe, System Leybold HS, verbunden ist (Betriebsvak. 10^{-4} Torr). Zur Erzeugung des Vorpakums benutzten wir eine Ölpumpe.

Während der Messung wurde das Stockventil ST geschlossen. Die Apparatur befand sich in einem 450 mm tiefen, 60 l fassenden Thermostaten, so daß der durch das Stockventil abgeschlossene Teil sowie auch die Quecksilbersäule des Manometers sich stets unterhalb der Wasseroberfläche befanden.

Die Temperatur bei $20^\circ C$ wurde mit einem geeichten $0,01^\circ$ -Thermometer, bei den anderen Temperaturen mit einem geeichten $0,1^\circ$ -Thermometer gemessen. Die Temperaturkonstanz des Thermostaten wurde mit Beckmann-Thermometern überprüft. Sie betrug bei $20^\circ C \pm 0,002^\circ$, bei $11,58$ und $30^\circ C \pm 0,003^\circ$. Um bei den verschiedenen Messungen auch die Temperaturen von $11,58$ und $30^\circ C$ in gleicher Weise zu reproduzieren, wurde der Thermostat so eingestellt, daß die Beckmann-Thermometer stets die gleiche Temperatur anzeigen.

Zur Überprüfung des Vakums diente ein drehbares Vakumeter nach H. Moser¹¹. Außerdem konnte der Druck mit einem Hochfrequenzprüfgerät kontrolliert werden.

Das Chlorex wurde am Abend vorher eingefüllt und wie oben beschrieben entgast. Am nächsten Morgen wurde nach erneuter Entgasung und Evakuierung das Hexan aus dem Vorratsgefäß hinzudestilliert. Durch eine Marke an dem Meßgefäß konnte immer die gleiche Menge Mischung (6 ml) hergestellt werden. Das in das Meßgefäß reichende Ende der Kapillare blieb hierbei und während der Dampfdruckmessung nach oben gerichtet. Sobald genügend Hexan eindestilliert worden war, wurde das Stockventil ST geschlossen und der Thermostat mit Wasser gefüllt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur warteten wir 30 bis 40 Min. bis zur Einstellung des Gleichgewichtes. Gleichzeitig rührten wir insbesondere die Oberfläche der Mischung mit einem kleinen, in ein Glasmehrchen eingeschmolzenen Eisenstift, der von außen mit Hilfe eines starken Magneten bewegt werden konnte. Die Ablesung des Manometers erfolgte mit einem Kathetometer der Fa. C. Baker, London, das 0,02 mm abzulesen und 0,01 mm zu schätzen gestattet. Es wurde mehrmals abgelesen und das Mittel aus den Ablesungen genommen. Nach Beendigung der Dampfdruckmessung brachten wir den Thermostaten auf die Temperatur von $20^\circ C$, wobei ein scharfer Strahl kalten Wassers direkt auf das Meßgefäß gerichtet wurde, um auf diese Weise ein Aufkondensieren der Dämpfe an anderen Stellen zu verhindern. Die Mischung wurde unter Rühren 15 Min. bei dieser Temperatur belassen, dann wurde das

¹¹ H. Moser, Physik. Z. 36, 1 (1935).

Wasser abgelassen und der Druck in den äußeren Teilen der Apparatur durch einen Luftsteinlaß dem Druck im Meßgefäß angeglichen, die Stockventile geöffnet und Luft eingelassen. Anschließend wurde die Kapillare so gedreht, daß ihr in das Meßgefäß ragendes Ende in die Mischung eintaucht, die Schliffkappe von dem anderen Ende entfernt und das Pyknometer angesetzt. Mit Hilfe eines an einem Luftsteinlaß angeschlossenen Blasebalges wurde auf die Mischung ein geringer Überdruck ausgeübt und sie auf diese Weise in das Pyknometer überführt.

d) Dichtemessung

Die Dichtemessungen erfolgten im wesentlichen wie bei *F. Kohler* und *E. Rott*¹² beschrieben. Zunächst wurden die Dichten einer Reihe von Mischungen bekannter Konzentration gemessen. Zum Einwiegen der Mischungen benützten wir ein Spezialwägeglas (Abb. 1 bei¹²). Es wurde die schwerflüchtige und anschließend die leichtflüchtige Komponente eingewogen und durch Umschwenken des Wägeglases vermengt. Sämtliche Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Die im Dampfraum des Wägeglases verbliebenen Substanzmengen wurden berechnet und als Korrektur bei der Ausrechnung des Molenbruches berücksichtigt. Das Pyknometer (Abb. 2 bei¹²) besitzt ein Volumen von 5 ml. Jede der gleichweiten Kapillaren q_1 und q_2 des Pyknometers besitzt 2 Marken. Durch Erzeugen eines geringen Überdruckes mit Hilfe eines Blasebalges wurde die Mischung aus dem Spezialwägeglas in das Pyknometer überführt. Das Pyknometer wurde nun in einem Wasserthermostaten von 20° C gebracht, dessen Temperatur mit einem 0,01° geteilten und geeichten Thermometer gemessen wurde (Temperaturschwankungen $\pm 0,002^{\circ}$ C). Die Birnen B_1 und B_2 des Pyknometers wurden durch Austupfen mit Krepppapier sorgfältig getrocknet. Nach entsprechender Wartezeit wurden die Abstände der Menisken von den Marken mit einem Kathetometer abgelesen. Anschließend wurde das volle Pyknometer gewogen. Zur Eichung des Pyknometers war eine Eichkurve mit entgastem Leitfähigkeitswasser aufgenommen und das Volumen des Pyknometers gegen die Abstandssumme in einem Diagramm aufgetragen worden. Bei den Dichtemessungen wurde das Volumen der Mischung aus dem oben erwähnten Diagramm auf Grund der gemessenen Abstandssumme abgelesen. Mit dem auf den luftleeren Raum reduzierten Gewicht der Mischung wurde die Dichte der Mischung errechnet.

Bei der Konzentrationsbestimmung nach beendeter Dampfdruckmessung wurde ebenso vorgegangen wie oben beschrieben. Um aus der gemessenen Dichte die Konzentration zu gewinnen, wurde aus einem großen ϱ -x-Diagramm der der gemessenen Dichte zugehörige Molenbruch x abgelesen. Aus einem weiteren Diagramm wurde der diesem Molenbruch entsprechende $\Delta\varrho$ -Wert ($\Delta\varrho = \varrho_{\text{Mi}} - x_1 \cdot \varrho_{10} - (1 - x_1) \cdot \varrho_{20}$) entnommen und zur jeweiligen Dichte addiert. Aus dem so gewonnenen Wert für $\varrho_{\text{additiv}} = \varrho_{\text{Mi}} - \Delta\varrho = x_1 \cdot \varrho_{10} + (1 - x_1) \cdot \varrho_{20}$ berechneten wir mit den bekannten Werten für ϱ_{10} und ϱ_{20} den Molenbruch x . Auf diese Weise erzielt man eine wesentlich höhere Genauigkeit als bei der Ablesung aus einem ϱ -x-Diagramm. Die Zusammensetzung der Mischung im Meßgefäß bei 11,58 und 30° C entspricht nicht dem durch Dichtemessung bei 20° C bestimmten Molenbruch. Die Mischungen sind bei 11,58° C reicher und bei 30° C ärmer an n-Hexan.

¹² *F. Kohler* und *E. Rott*, *Mh. Chem.* **85**, 703 (1954).

Die beim Übergang von 20°C auf die Temperatur T aus der Mischung verdampfte bzw. in ihr kondensierte Anzahl Mole der Komponente i ist gegeben durch:

$$n_i = \frac{v_D}{R} \cdot \left(\frac{p_i, T}{T} - \frac{p_i, 293,2}{293,2} \right).$$

R : Gaskonstante.

Bei Kenntnis des Volumens der flüssigen Mischung (6 ml), des Volumens des Dampfraumes ($v_D \sim 15$ ml) und der Partialdrucke p_i der Komponenten kann daraus die Konzentrationsänderung bestimmt werden².

III. Meßgenauigkeit und Fehlerquellen

Die Kathetometerablesungen beanspruchen eine Genauigkeit von $\pm 0,01$ mm. Verwendet wurde stets das Mittel aus 4 Ablesungen. Da in die Bestimmung eines Druckwertes insgesamt 5 Einzelablesungen eingehen (Lage des Nullpunktes, Lage des Hg-Meniskus, Entfernung des Quecksilbermeniskus von der nächsten Marke, Absinken des Quecksilbers im breiten Schenkel und Eichung der Kalibrierung), beträgt der maximale Fehler der Manometerablesung $\pm 0,05$ Torr.

Aus der oben beschriebenen Art der Temperaturmessung folgt, daß der absolute Temperaturfehler maximal $0,05^\circ\text{C}$ beträgt. Daher kann aus diesem Grunde im ungünstigsten Falle (reines n-Hexan bei 30°C) der Absolutwert des Dampfdruckes $\pm 0,3$ Torr falsch sein. Der relative Temperaturfehler kann jedoch höchstens einen Fehler von $\pm 0,03$ Torr im Dampfdruck bewirken. Tatsächlich verursachten die normalen Temperaturschwankungen des Thermostaten keine beobachtbaren Druckschwankungen, vermutlich weil erstere rasch erfolgen, so daß die Temperatur im Mischgefäß konstanter als $\pm 0,003^\circ\text{C}$ war.

Fehler in der Dichte- und Konzentrationsbestimmung:

a) *Reinstoffe*:

Ursache	Maximaler Fehler Fehler in der Dichte	
Wägefehler	$\pm 0,1$ mg	$\pm 0,000020$
Temperaturschwankungen des Thermo- staten	$\pm 0,003^\circ\text{C}$	$\pm 0,000003$
Ablesefehler	$\pm 0,1$ mm	$\pm 0,000010$

b) *Mischungen*:

Ursache	Maximaler Fehler Fehler in der Dichte	
Wägefehler	$\pm 0,3$ mg	$\pm 0,000060$
Temperaturschwankungen des Thermo- staten	$\pm 0,003^\circ\text{C}$	$\pm 0,000003$
Ablesefehler	$\pm 0,1$ mm	$\pm 0,000010$
20% Fehler in der Verdampfungskor- rektur		<u>$\pm 0,000075$</u>
Maximaler Gesamtfehler		<u>$\pm 0,000148$</u>

Für die Dichte der Reinstoffe bedeutet dies einen maximalen Fehler von $\pm 0,005\%$. Die tatsächliche Streuung der Dichten war allerdings kleiner als die Hälfte des oben angegebenen Maximalfehlers. Bei Mischungen beträgt der maximale Fehler im ungünstigsten Falle $0,02\%$.

Einem Fehler von 0,00015 in der Dichte entspricht ein Fehler von 0,00025 im Molenbruch.

Der Fehler wegen eventuell mangelhafter Entgasung kann höchstens 0,01 Torr betragen.

Die dieser Fehlerberechnung entsprechende Summe der maximalen Einzelfehler ist für einige Meßpunkte in dem $\lg f\cdot x$ -Diagramm (Abb. 4) eingetragen.

IV. Versuchsergebnisse

Tabelle 1. Dichten des Systems Chlorex—n-Hexan bei 20° C

Molenbruch Chlorex (x_1)	Dichte g/ml	Molenbruch Chlorex (x_1)	Dichte g/ml	Molenbruch Chlorex (x_1)	Dichte g/ml
0,00000	0,65936	0,34195	0,83654	0,77969	1,08606
0,03027	0,67551	0,42184	0,88029	0,90459	1,16129
0,04621	0,68217	0,55646	0,95598	0,91809	1,16950
0,08236	0,70053	0,62059	0,99282	0,93522	1,17989
0,19380	0,75763	0,67960	1,02729	1,00000	1,21927
0,26064	0,79287				

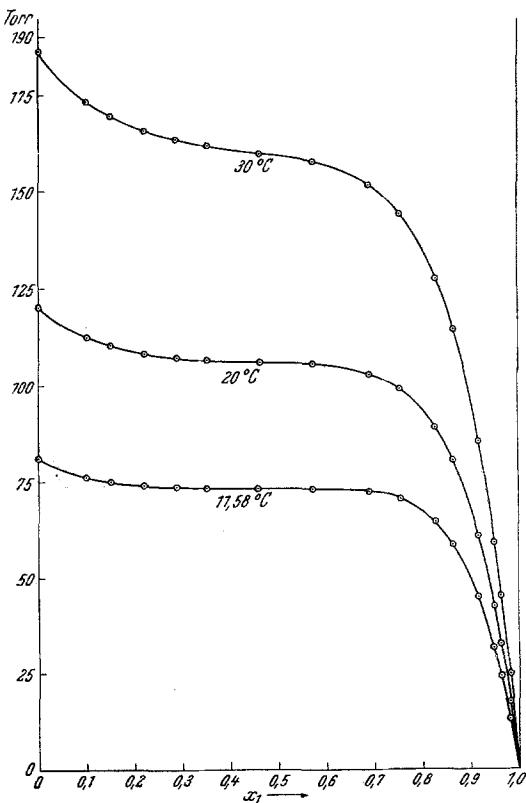


Abb. 2. Dampfdrucke des Systems Chlorex(1)—n-Hexan bei 11,58, 20 und 30° C

Tabelle 2. Dichten des Systems Chlorex-n-Hexan bei 12°C

Molenbruch Chlorex (x_1)	Dichte g/ml	Molenbruch Chlorex (x_1)	Dichte g/ml	Molenbruch Chlorex (x_1)	Dichte g/ml
0,00000	0,66638	0,42445	0,89032	0,81646	1,11767
0,06156	0,69711	0,55646	0,96470	0,90886	1,17344
0,11093	0,72222	0,62529	1,00448	0,95500	1,20155
0,21819	0,77824	0,72340	1,06200	1,00000	1,22881
0,35785	0,85342				

Tabelle 3. Die Totaldrucke des Systems Chlorex(1)-n-Hexan bei 11,58, 20 und 30°C (Abb. 2)

Molenbruch Chlorex (x_1)	p _{11,58°}	Molenbruch Chlorex (x_1)	p _{20°}	Molenbruch Chlorex (x_1)	p _{30°}
0,00000	81,15	0,00000	120,58	0,00000	186,55
0,10127	76,30	0,10180	112,42	0,10267	173,40
0,14955	74,92	0,15007	110,44	0,15092	169,68
0,22263	74,03	0,22313	108,32	0,22395	165,84
0,28818	73,60	0,28868	107,30	0,28948	163,45
0,33699	73,38	0,33748	106,76	0,33827	162,12
0,35112	73,33	0,35161	106,60	0,35239	161,85
0,37512	73,27	0,37561	106,45	0,37639	161,43
0,46163	73,22	0,46211	106,01	0,46287	159,66
0,47402	73,23	0,47450	105,97	0,47526	159,46
0,48132	73,20	0,48180	105,80	0,48256	159,25
0,57260	73,10	0,57307	105,60	0,57381	157,65
0,60810	73,10	0,60857	105,15	0,60930	156,53
0,68938	72,52	0,68982	102,95	0,69051	151,59
0,75480	70,73	0,75521	99,24	0,75585	144,16
0,82790	64,75	0,82825	89,11	0,82879	127,61
0,86516	58,77	0,86546	80,61	0,86592	114,41
0,91780	45,10	0,91802	61,10	0,91835	85,51
0,95045	31,63	0,95061	42,74	0,95084	59,31
0,96277	25,14	0,96290	33,83	0,96307	47,01
0,96407	24,32	0,96419	32,71	0,96437	45,30
0,97160	20,02	0,97170	26,80	0,97185	37,10
0,97877	15,72	0,97885	21,02	0,97896	29,03
0,98202	13,24	0,98209	17,87	0,98219	24,91
0,98841	9,97	0,98845	12,19	0,98851	17,22
1,00000	0,30	1,00000	0,54	1,00000	1,06

V. Auswertung der Versuchsergebnisse

Da unsere Versuchsanordnung nur die Messung des Totaldruckes gestattet, mußten die Partialdrücke berechnet werden. Die Berechnung der Partialdrücke kann durch eine numerische Integration der *Duhem-Margules*-Gleichung, beispielsweise nach der von *C. Runge* und *W. Kutta* angegebenen Methode, die bei ² eingehend besprochen wurde, erfolgen.

Da in unserem Falle der Dampfdruck des Chlorex wesentlich kleiner als der des n-Hexans ist, können wir uns einer einfachen Näherung zur Berechnung der Partialdrücke der flüchtigen Komponente bedienen. Wir nehmen zunächst für die schwer flüchtige Komponente die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes über den ganzen Konzentrationsbereich an und errechnen einen ersten Näherungswert für den Partialdruck p_2 und den Aktivitätskoeffizienten f_2 des n-Hexans. Ferner soll näherungsweise der Aktivitätskoeffizient f_1 die gleiche Funktion von x_1 sein, wie f_2 von x_2 . Mit diesen Werten für $f_1(x_1)$ erhält man die Partialdrücke des Chlorex p_1 . Subtrahiert man diese von dem jeweiligen Totaldruck, so gelangt man zu den Partialdrücken des n-Hexans. Der Fehler dieser Näherung liegt bei unserem System innerhalb der experimentellen Meßfehler. Da diese Methode rascher ist und einen guten Einblick in die Streuung der experimentellen Meßpunkte gewährt, wurde sie zur Berechnung der Partialdrücke des n-Hexans angewandt.

Nach der Beziehung:

$$\ln f_2 = \ln p_2 - \ln x_2 - \ln p_{20} + \frac{1}{R T} (V_{20} - B_{20}) (p_{20} - P)$$

(R : Gaskonstante, T : absolute Temperatur, V_{20} : Molvolumen des reinen n-Hexans, p_{20} : Dampfdruck des reinen n-Hexans, B_{20} : 2. Virialkoeffizient des reinen n-Hexans, berechnet aus den van der Waalsschen Konstanten nach: $B = b - a/RT$),

wurden die auf verschwindenden Totaldruck reduzierten und wegen nichtidealen Verhaltens der Dämpfe in der Gasphase korrigierten Aktivitätskoeffizienten des n-Hexans f_2 berechnet.

Die Korrektur beträgt maximal 2%.

Die Aktivitätskoeffizienten des Chlorex wurden aus den korrigierten Werten für die Aktivitätskoeffizienten des n-Hexans durch numerische Integration der Duhem-Margules-Gleichung mit Hilfe der Simplicschen Regel errechnet:

$$\lg f_1 = - \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} d(\lg f_2).$$

Tabelle 4. Die Aktivitätskoeffizienten des n-Hexans bei 11,58°C
(Abb. 3 und 4)

Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{n-Hexan}}$	Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{n-Hexan}}$	Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{n-Hexan}}$
0,10127	0,01947	0,47402	0,23360	0,91780	0,82741
0,14955	0,03537	0,48132	0,23943	0,95045	0,89191
0,22263	0,06902	0,57260	0,32278	0,96277	0,91340
0,28818	0,10496	0,60810	0,36630	0,96407	0,91600
0,33699	0,13412	0,68938	0,45773	0,97160	0,93250
0,35112	0,14317	0,75480	0,54950	0,97877	0,94785
0,37512	0,15913	0,82790	0,66456	0,98202	0,95211
0,46163	0,22330	0,86516	0,72812	0,98841	0,96465

In Tabelle 4, 5 und 6 (Abb. 3) sind die Aktivitätskoeffizienten des n-Hexans, in Tabelle 7 und 8 (Abb. 3) die Aktivitätskoeffizienten des Chlorex angegeben.

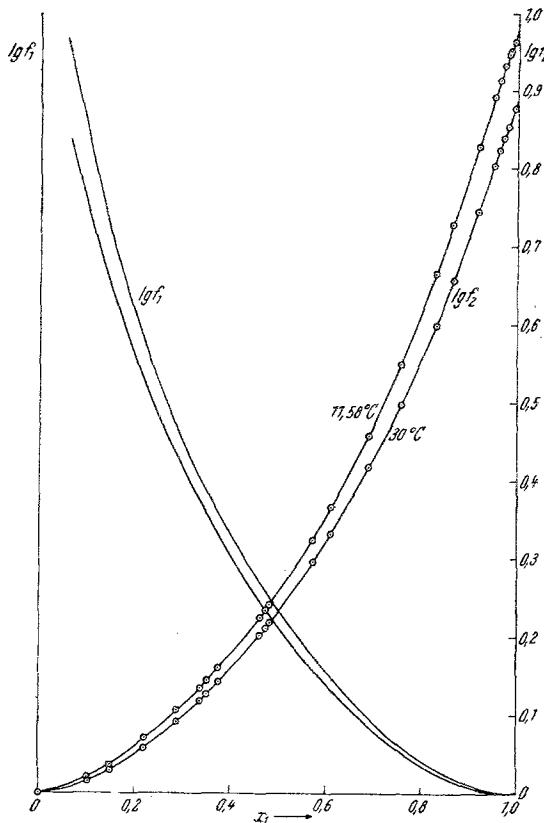


Abb. 3. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Chlorex f_1 und n-Hexan f_2 bei 11,58 und 30°C

Tabelle 5. Die Aktivitätskoeffizienten des n-Hexans bei 20°C (Abb. 4)

Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{n-Hexan}}$	Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{n-Hexan}}$	Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{n-Hexan}}$
0,10180	0,01174	0,47450	0,22223	0,91802	0,78746
0,15007	0,03125	0,48180	0,22735	0,95061	0,85150
0,22313	0,06251	0,57307	0,31071	0,96290	0,87001
0,28868	0,09656	0,60857	0,34647	0,96419	0,87217
0,33748	0,12513	0,68982	0,43809	0,97170	0,88624
0,35161	0,13383	0,75521	0,52478	0,97885	0,90417
0,37561	0,14925	0,82825	0,63151	0,98209	0,90450
0,46211	0,21222	0,86546	0,69367	0,98845	0,92208

Tabelle 6. Die Aktivitätskoeffizienten des n-Hexans bei 30° C
(Abb. 3 und 4)

Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{n-Hexan}}$	Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{n-Hexan}}$	Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{n-Hexan}}$
0,10267	0,01499	0,47526	0,21051	0,91835	0,74430
0,15092	0,02970	0,48256	0,21603	0,95084	0,80326
0,22395	0,05831	0,57381	0,29561	0,96307	0,82318
0,28948	0,09019	0,60930	0,33015	0,96437	0,82340
0,33827	0,11737	0,69051	0,41713	0,97185	0,83886
0,35293	0,12636	0,75585	0,49798	0,97896	0,85315
0,37639	0,14120	0,82879	0,59856	0,98219	0,85621
0,46287	0,20098	0,86592	0,65684	0,98851	0,87760

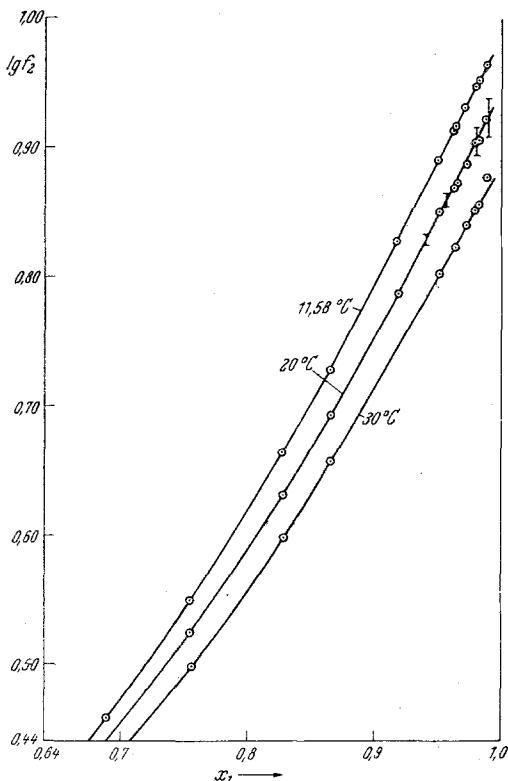


Abb. 4. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von n-Hexan im Bereich geringer n-Hexankonzentrationen bei 11,58, 20 und 30° C. Eingezeichnet sind die Fehlergrenzen, die der Summe der maximalen Einzelsehler entsprechen

Tabelle 7. Die Aktivitätskoeffizienten des Chlorex bei 11,58° C
(Abb. 3)

Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{Chlorex}}$	Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{Chlorex}}$	Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{Chlorex}}$
0,067	0,93804	0,512	0,22351	0,766	0,05569
0,119	0,79055	0,545	0,19710	0,804	0,03921
0,192	0,62671	0,575	0,17452	0,841	0,02686
0,252	0,52154	0,602	0,15256	0,875	0,01639
0,305	0,44388	0,628	0,13377	0,907	0,00910
0,352	0,38231	0,654	0,11696	0,938	0,004041
0,396	0,33172	0,678	0,10196	0,968	0,001043
0,438	0,28972	0,723	0,07626	0,982	0,000273
0,477	0,25416				

Tabelle 8. Die Aktivitätskoeffizienten des Chlorex bei 30° C
(Abb. 3)

Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{Chlorex}}$	Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{Chlorex}}$	Molenbruch Chlorex (x_1)	$\lg f_{\text{Chlorex}}$
0,081	0,79324	0,503	0,20652	0,826	0,02789
0,136	0,66809	0,540	0,17901	0,866	0,01694
0,216	0,53130	0,604	0,13419	0,885	0,01269
0,280	0,44029	0,663	0,09955	0,920	0,006230
0,335	0,37343	0,688	0,08512	0,952	0,002189
0,382	0,31955	0,738	0,06092	0,969	0,000943
0,428	0,27540	0,784	0,04244	0,985	0,000237
0,467	0,23840				

Aus den Aktivitätskoeffizienten wurde nach

$$\Delta G_z = x_1 \cdot RT \cdot \ln f_1 + x_2 \cdot RT \cdot \ln f_2$$

die freie Zusatzenthalpie ΔG_z errechnet. Tabelle 9 und 10 und Abb. 5 zeigen die Werte für ΔG_z . In diesen Tabellen und in Abb. 8 sind auch die Werte der für die Diskussion der Meßergebnisse besonders geeigneten Funktion $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ angeführt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten wurde die Zusatzentropie $\Delta S_{p,z}$ und die Mischungsenthalpie ΔH berechnet.

$$\Delta S_{p,z} = -R \cdot (x_1 \cdot \ln f_1 + x_2 \cdot \ln f_2) - RT \cdot \left(x_1 \cdot \frac{\partial \ln f_1}{\partial T} + x_2 \cdot \frac{\partial \ln f_2}{\partial T} \right)$$

und

$$\Delta H = -RT^2 \cdot \left(x_1 \cdot \frac{\partial \ln f_1}{\partial T} + x_2 \cdot \frac{\partial \ln f_2}{\partial T} \right).$$

Unsere aus Dampfdruckmessungen errechneten ΔH - und $\Delta S_{p,z}$ -Werte beanspruchen wegen des relativ kleinen Temperaturintervall (11,58 bis 30° C) nur eine Genauigkeit von $\pm 8\%$.

Tabelle 9. Die molare freie Zusatzenthalpie ΔG_z und die Funktion $\Delta G_z/x_1 x_2$ des Systems Chlorex—n-Hexan bei $11,58^\circ\text{C}$ (Abb. 5 und 8)

Molenbruch Chlorex (x_1)	ΔG_z cal/Mol	$\Delta G_z/x_1 x_2$	Molenbruch Chlorex (x_1)	ΔG_z cal/Mol	$\Delta G_z/x_1 x_2$
0,10	132,51	1472,3	0,70	265,84	1265,9
0,20	218,68	1366,7	0,80	203,57	1272,3
0,30	275,44	1311,6	0,90	115,90	1287,8
0,40	308,22	1284,2	0,94	72,79	1290,5
0,50	317,61	1270,4	0,96	49,38	1285,9
0,60	301,95	1258,1	0,98	25,26	1288,8

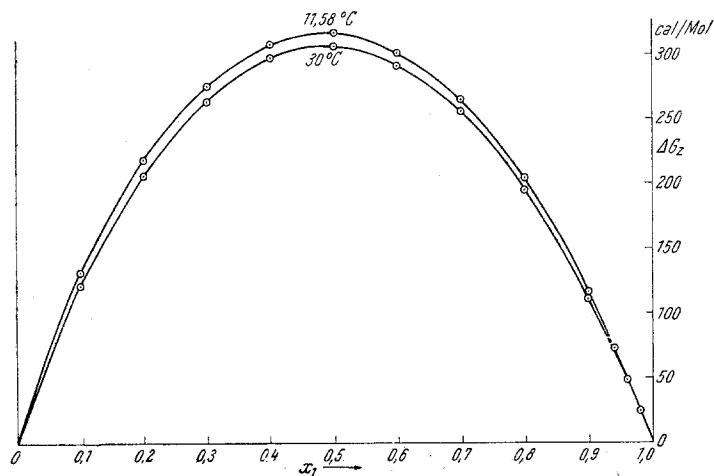


Abb. 5. Die freie Zusatzenthalpie pro Mol Mischung ΔG_z für das System Chlorex(1)—n-Hexan bei $11,58$ und 30°C

Tabelle 10. Die molare freie Zusatzenthalpie ΔG_z und die Funktion $\Delta G_z/x_1 x_2$ des Systems Chlorex—n-Hexan bei 30°C (Abb. 5 und 8)

Molenbruch Chlorex (x_1)	ΔG_z cal/Mol	$\Delta G_z/x_1 x_2$	Molenbruch Chlorex (x_1)	ΔG_z cal/Mol	$\Delta G_z/x_1 x_2$
0,10	121,79	1353,2	0,70	255,91	1218,6
0,20	206,19	1288,7	0,80	195,11	1219,5
0,30	263,84	1256,4	0,90	111,03	1233,7
0,40	297,95	1241,5	0,94	69,75	1236,7
0,50	306,95	1227,8	0,96	47,39	1234,1
0,60	292,14	1217,2	0,98	24,18	1233,9

In Tabelle 11 sind die Werte für die Funktionen ΔH und $T \cdot \Delta S_{p,z}$ angegeben. Abb. 6 zeigt die Funktionen ΔH und $T \cdot \Delta S_{p,z}$. Aus den

Dichtemessungen, die zur Gewinnung einer Eichkurve für die Konzentrationsbestimmung vorgenommen worden waren, wurde mit den bekannten Molgewichten M_1 und M_2 die Volumänderung bei der Herstellung von 1 Mol Mischung ΔV berechnet (vgl. Tabelle 12 und 13 sowie Abb. 7).

$$\Delta V = \frac{\rho_{M_1}}{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2} - x_1 \cdot \frac{\rho_{10}}{M_1} - x_2 \cdot \frac{\rho_{20}}{M_2}.$$

Tabelle 11. Die thermodynamischen Funktionen ΔH und $T \cdot \Delta S_{p,z}$ des Systems Chlorex—n-Hexan bei 20,8°C (Abb. 6)

Molenbruch Chlorex (x_1)	ΔH cal/Mol	$T \cdot \Delta S_{p,z}$ cal/Mol	Molenbruch Chlorex (x_1)	ΔH cal/Mol	$T \cdot \Delta S_{p,z}$ cal/Mol
0,10	266	129	0,60	463	166
0,20	353	149	0,70	410	150
0,30	456	186	0,80	346	147
0,40	467	164	0,90	182	70
0,50	469	158			

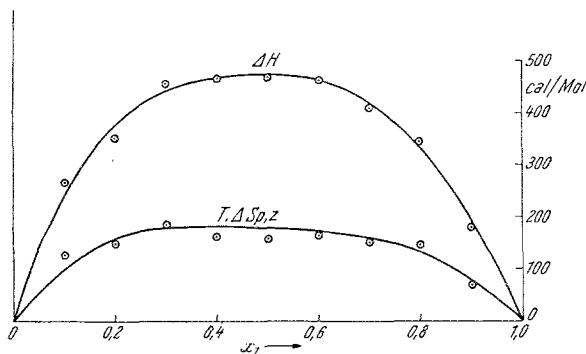


Abb. 6. Die Mischungswärme pro Mol Mischung ΔH und die Funktion $T \cdot \Delta S_{p,z}$ für das System Chlorex(1)—n-Hexan bei 20,8°C

Tabelle 12. Die Volumänderung bei der Herstellung von 1 Mol Mischung ΔV des Systems Chlorex—n-Hexan bei 20°C (Abb. 7)

Molenbruch Chlorex (x_1)	ΔV ccm/Mol	Molenbruch Chlorex (x_1)	ΔV ccm/Mol	Molenbruch Chlorex (x_1)	ΔV ccm/Mol
0,03027	+ 0,093	0,34195	+ 0,137	0,77969	- 0,094
0,04621	+ 0,100	0,42184	+ 0,091	0,90459	- 0,091
0,08236	+ 0,125	0,55646	- 0,009	0,91809	- 0,086
0,19380	+ 0,185	0,62059	- 0,050	0,93522	- 0,074
0,26064	+ 0,171	0,67960	- 0,099		

Tabelle 13. Die Volumänderung bei der Herstellung von 1 Mol
Mischung ΔV des Systems Chlorex—n-Hexan bei 12° C

Molenbruch Chlorex (x_1)	ΔV ccm/Mol	Molenbruch Chlorex (x_1)	ΔV ccm/Mol	Molenbruch Chlorex (x_1)	ΔV ccm/Mol
0,06156	+ 0,134	0,42445	+ 0,074	0,81646	- 0,130
0,11093	+ 0,187	0,55646	- 0,005	0,90886	- 0,100
0,21819	+ 0,187	0,62529	- 0,051	0,95500	- 0,078
0,35785	+ 0,120	0,72340	- 0,100		

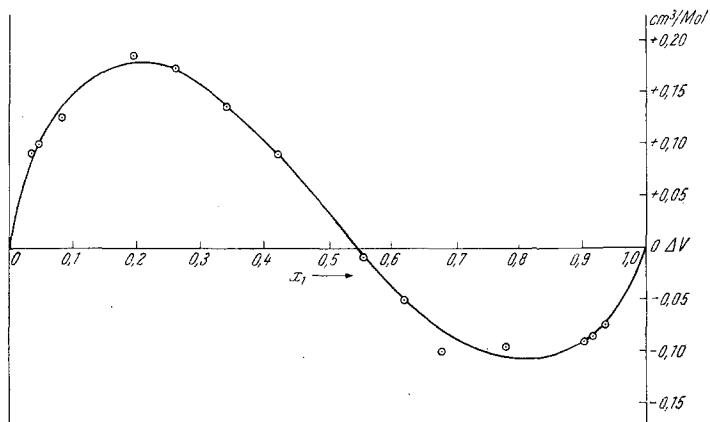


Abb. 7. Die Volumänderung bei der Herstellung von 1 Mol Mischung ΔV des Systems Chlorex(1)—n-Hexan bei 20° C

VI. Diskussion der Meßergebnisse

Die freie Zusatzenthalpie ΔG_z zeigt eine leichte Unsymmetrie. Wie bei einer Reihe binärer Systeme mit Komponenten sehr verschiedener Verdampfungswärme finden wir auch hier, daß der Grenzwert der Aktivitätskoeffizienten der Komponente mit der größeren Verdampfungswärme höher liegt als der Grenzwert der anderen Komponente. Möglicherweise läßt sich dieser Effekt durch eine Konzentrationsabhängigkeit der Fehlstellen und Löcher in der Mischung erklären. Der Absolutwert von ΔG_z für 11,58° C, $\Delta G_z = 316$ cal/Mol, stimmt gut mit dem Wert von 296 cal überein, den man auf Grund der Theorie der streng regulären Lösung erwarten würde, wenn man den Parameter w aus der kritischen Mischungstemperatur T_k nach

$$\frac{w}{k \cdot T_k} = z \cdot \ln \frac{z}{z-2}$$

mit der Koordinationszahl $z = 12$ errechnet.

Der Betrag für $\Delta H_{\max} = 469$ cal/Mol entspricht großenordnungsmäßig den bei oberen kritischen Lösungspunkten auftretenden Werten,

die bei etwa 500 cal/Mol liegen¹³. Die positive Zusatzentropie kann, wie noch weiter unten gezeigt werden soll, im wesentlichen durch temperaturabhängige Anteile in den zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergien gedeutet werden.

Das System Chlorex—n-Hexan zeigt sowohl bei 20° C als auch bei 12° C Kontraktion und Dilatation. Dies ist somit das erste System, bei dem ein Wechsel des Vorzeichens der ΔV -Werte bei der kritischen Lösungstemperatur bekanntgeworden ist¹⁴ (vgl. Abb. 7). Die Durchkrümmung der Funktion $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ kann im Sinne der Theorie der streng

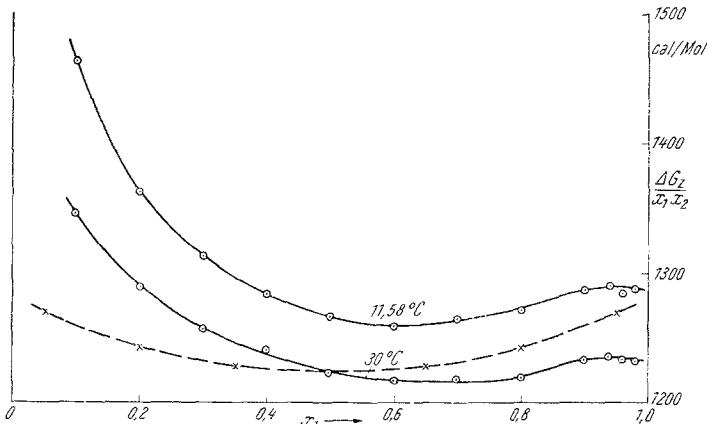


Abb. 8. Die Funktion $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ des Systems Chlorex(1)-n-Hexan für 11,58 und 30° C.
—○—: experimentell; -×-: berechnet nach der Theorie der streng regulären Lösung mit $N_L \cdot w = 1282$ cal/Mol und $z = 12$ für 30° C

regulären Lösung¹⁵ durch eine Verminderung der Zahl ungleichartiger Nachbarpaare gedeutet werden. Die in Abb. 8 eingezeichnete Kurve wurde mit $N_L \cdot w = 1282$ cal (dieser Wert wurde aus dem experimentell gefundenen ΔG_z für den Molenbruch $x = 0,5$ gewonnen), $z = 12$ und $T = 30^\circ\text{C}$ berechnet. Bei kleinen n-Hexankonzentrationen läuft $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ nahezu horizontal. Diese Erscheinung hängt mit dem innerhalb der Fehlergrenzen nahezu linearen Verlauf der Aktivitätskoeffizienten des n-Hexans in dem Konzentrationsbereich $x_{\text{Chlorex}} = 0,88$ bis $x_{\text{Chlorex}} = 0,98$ zusammen. Eine Abnahme des Anstieges, wie er von L. Ebert und Mitarbeitern¹⁶ bei einigen Systemen beobachtet werden konnte, tritt hier anscheinend nicht auf. Allerdings widerspricht auch ein über ein endliches Konzentrationsgebiet linearer Verlauf der

¹³ H. Tschamler, Mh. Chem. 79, 223 (1948). — H. Tschamler und Mitarb., Mh. Chem. 80, 572 (1949).

¹⁴ G. Rehage, Z. Naturforsch. 10 a, 301 (1955).

¹⁵ E. A. Guggenheim, Mixtures. Oxford: Clarendon Press. 1952.

¹⁶ F. Kohler und A. Neckel, Mh. Chem. 87, 199 (1956).

Aktivitätskoeffizienten, wie er beispielsweise auch von *H. Röck* und *G. Schneider*¹⁷ bei dem System Anilin—Cyclohexan beobachtet werden konnte, der Theorie der streng regulären Lösungen, die eine Zunahme des Anstieges fordert.

Von Interesse war der Verlauf der Partialdruckkurve knapp oberhalb der kritischen Lösungstemperatur. Nach theoretischen Überlegungen von *J. E. Mayer* und *W. McMillan*¹⁸ sollten die chemischen Potentiale und damit auch die Partialdrücke in einem Temperaturintervall unmittelbar oberhalb der kritischen Lösungstemperatur über ein endliches

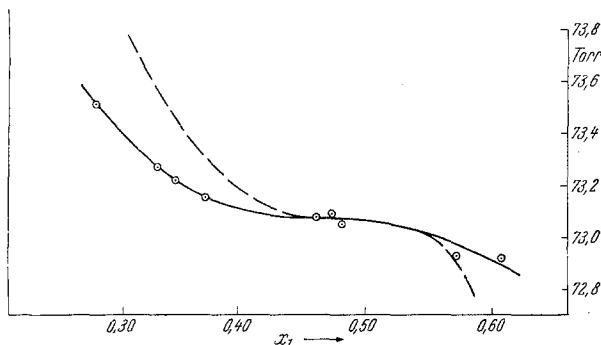


Abb. 9. Die Partialdrücke des n-Hexans bei 11,58°C. —○—: experimentelle Meßpunkte; - - -: theoretische Isotherme, berechnet nach der Theorie der streng regulären Lösung

Konzentrationsgebiet konzentrationsunabhängig sein. Abb. 9 zeigt die aus unseren Messungen gewonnene Partialdruckkurve des n-Hexans bei 11,58°C, also 0,05°C oberhalb der kritischen Lösungstemperatur. Zum Vergleich ist die Isotherme, wie sie sich nach der Theorie der streng regulären Lösung ergibt, strichiert eingezeichnet. Das Ergebnis zeigt eindeutig, daß trotz der relativ großen Meßgenauigkeit der Dampfdruckmessungen auf diesem Wege keine eindeutige Entscheidung für oder wider die *Mayersche Theorie* getroffen werden kann.

VII. Abschätzung der thermodynamischen Mischungsfunktionen

Wir wollen nun versuchen, die Werte der thermodynamischen Funktionen auf Grund plausibler Annahmen über die Wechselwirkungsenergien¹⁹ unter Benutzung der von *I. Prigogine* und *A. Bellemans*²⁰ entwickelten Theorie des freien Volumens abzuschätzen.

¹⁷ *H. Röck* und *G. Schneider*, Z. physik. Chem., N. F. 8, 154 (1956).

¹⁸ *W. McMillan* und *J. E. Mayer*, J. Chem. Physics 13, 276 (1945).

¹⁹ *F. Kohler*, Mh. Chem. 88, 857 (1957).

²⁰ *I. Prigogine* und *A. Bellemans*, Discuss. Faraday Soc. 15, 80 (1953).

Bei den von *Prigogine* und Mitarbeitern entwickelten Vorstellungen handelt es sich im wesentlichen um eine Übertragung der Theorie von *Lennard-Jones* und *Devonshire* auf binäre Mischungen. Jedes Molekül soll sich in einer Zelle bewegen, die durch das mittlere Potential der Wechselwirkung mit seinen Nachbarn bestimmt ist. Näherungsweise wird angenommen, daß das mittlere Potential innerhalb einer Zelle einen konstanten Wert hat und an den Begrenzungen unendlich steil wird („Kastenmodell“). Die Zellgröße ist für A- und B-Moleküle verschieden und konzentrationsabhängig.

Die Theorie ergibt für die thermodynamischen Mischungsfunktionen in der Entwicklung nach *F. Kohler*¹⁹ folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \Delta G_z = & -0,7175 \cdot N_L \cdot \Delta A + N_L \cdot A_{ab} \cdot x_a x_b \cdot [6,373 \cdot \varrho^2 - 0,002 \cdot \varrho \cdot \delta - \\ & - 0,004 \cdot (x_a - x_b) \cdot \varrho \cdot \theta] - R T \cdot x_a \cdot x_b \cdot [66,242 \cdot \varrho^2 + 7,973 \cdot \varrho \cdot \delta + \\ & + 15,946 \cdot (x_a - x_b) \cdot \varrho \cdot \theta] - 10,029 \cdot \frac{(R T)^2}{N_L} \cdot \left[\frac{x_a}{A_a} + \frac{x_b}{A_b} - \frac{x_a}{A_{aa}} - \right. \\ & \left. - \frac{x_b}{A_{bb}} \right] + \frac{(R T)^2}{N_L \cdot A_{ab}} \cdot x_a \cdot x_b \cdot [131,953 \cdot \varrho^2 + 53,438 \cdot \varrho \cdot \delta + 106,873 \cdot \\ & \cdot (x_a - x_b) \cdot \varrho \cdot \theta]. \end{aligned}$$

$\Delta S_{p,z}$ wurde nach

$$\Delta S_{p,z} = - \left(\frac{\partial \Delta G_z}{\partial T} \right)_p$$

gewonnenen. Hierbei ist zu beachten, daß A_{aa} in unserem Falle eine Temperaturfunktion ist, wie noch weiter unten dargelegt werden wird.

$$\begin{aligned} \Delta V = & \frac{R_{aa}^{*3} + R_{bb}^{*3}}{2 \cdot \sqrt{2}} \cdot N_L \cdot \left\{ 0,9039 \cdot x_a x_b \cdot \left[4,9592 \cdot \varrho^2 + 0,7257 \cdot \varrho \cdot \delta + \right. \right. \\ & + 1,4514 \cdot (x_a - x_b) \cdot \varrho \cdot \theta \left. \right] + 2,2574 \cdot k T \cdot \left[\left(\frac{x_a}{A_a} + \frac{x_b}{A_b} - \frac{x_a}{A_{aa}} - \frac{x_b}{A_{bb}} \right) + \right. \\ & \left. \left. + \frac{x_a \cdot x_b}{A_{ab} \cdot N_L} \cdot (-6,5634 \cdot \varrho^2 + 1,4971 \cdot \varrho \cdot \delta - 3,000 \cdot \varrho \cdot \theta) \right] \right\}. \end{aligned}$$

In diesen Formeln bedeuten: k Boltzmannsche Konstante, R Gaskonstante, T absolute Temperatur.

$$\delta = \frac{A_{bb} - A_{aa}}{A_{aa}}, \quad \theta = \frac{A_{ab} - (A_{aa} + A_{bb})/2}{A_{aa}}, \quad \varrho = \frac{R_{bb}^* - R_{aa}^*}{R_{aa}^*},$$

$$\Delta A = x_a \cdot A_a + x_b \cdot A_b - x_a \cdot A_{aa} - x_b \cdot A_{bb},$$

$$A_a = x_a \cdot A_{aa} + x_b \cdot A_{ab},$$

$$A_b = x_b \cdot A_{bb} + x_a \cdot A_{ab}.$$

Die in die Theorie eingehenden Konstanten A_{ij} sind definiert durch

$$A_{ij} = -z \cdot w_{ij}^*,$$

wobei w_{ij}^* die Energie des Minimums der Wechselwirkungspotentialkurve eines Molekülpaars (i, j) bedeutet; R_{ij}^* ist der zugehörige Gleichgewichtsabstand. Der Gleichgewichtsabstand eines A-B-Paares R_{ab}^* wird näherungsweise

$$R_{ab}^* = \frac{R_{aa}^* + R_{bb}^*}{2}$$

gesetzt.

Eine besondere Schwierigkeit bietet die Bestimmung der in der Theorie aufscheinenden Konstanten. Wir wählten hierzu folgenden Weg. Die Konstante R_{ii}^* hängt mit dem Volumen pro Molekül v (Molvolumen/ N_L) nach

$$v_{ii} = \frac{R_{ii}^{*3}}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1,1763 - 4,1831 \cdot k T / A_{ii}}} \quad ^{19}$$

zusammen. Da bei unserem System die eine Komponente (Chlorex) ein Dipolmoment besitzt ($\mu = 2,6 \cdot 10^{-18}$ e.s. E.), müssen wir bei der Abschätzung der thermodynamischen Funktionen nicht nur Dispersionskräfte, sondern auch das Vorhandensein von Induktions- und Orientierungskräften berücksichtigen. Wir nehmen nun in einer sehr stark vereinfachenden und rohen Näherung an, daß wir es mit punktförmigen Dipolen zu tun haben und daß alle Kräfte zu einem kugelsymmetrischen Potentialfeld führen, das rein formal durch ein 6—12er Gesetz, also durch

$$w(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{G}{r^{12}}$$

dargestellt werden kann; wobei in A sämtliche Anziehungsterme zusammengefaßt sind. Die Wechselwirkungsenergie eines Chlorex—Chlorex-Paares spalten wir nun in drei Beiträge auf:

$$w_{aa} = w_{aa}, \text{ Dispersion} + w_{aa}, \text{ Orientierung} + w_{aa}, \text{ Induktion}.$$

Für die Wechselwirkungsenergie eines Chlorex—n-Hexan-Paares erhalten wir, da hier nur Dispersions- und Induktionskräfte auftreten:

$$w_{ab} = w_{ab}, \text{ Dispersion} + w_{ab}, \text{ Induktion}.$$

In reinem n-Hexan treten nur Dispersionskräfte auf:

$$w_{bb} = w_{bb}, \text{ Dispersion}.$$

Die Energie im Potentialminimum w^* ist

$$w^*(r^*) = -\frac{A}{2 r^{*6}}$$

und nach F. London²¹ erhalten wir:

$$w_{aa}^* = w_{aa}^*, \text{ Disp.} - \frac{1}{3} \cdot \frac{\mu_a^2}{R_{aa}^{*6} \cdot k T} - \frac{\mu_a^2 \cdot \alpha_a}{R_{aa}^{*6}}, \quad w_{ab}^* = w_{ab}^*, \text{ Disp.} - \frac{\mu_a^2 \cdot \alpha_b}{2 \cdot R_{ab}^{*6}},$$

²¹ F. London, Trans. Faraday Soc. 33, 8 (1937).

In diesen Beziehungen bedeuten:

α_a und α_b die Polarisierbarkeiten des Chlorex- bzw. n-Hexanmoleküls; $\mu_a = 2,60 \cdot 10^{-18}$ e.-s. E.²²; $\alpha_a = 1,233 \cdot 10^{-23}$ ccm (berechnet aus der auf unendlich lange Wellen extrapolierten Elektronenpolarisation $P_E = 31,1$ ccm/Mol²³); $\alpha_b = 1,157 \cdot 10^{-23}$ ccm (berechnet aus der auf unendlich lange Wellen extrapolierten Elektronenpolarisation $P_E = 29,2$ ccm/Mol²⁴).

Bei den obigen Ausdrücken für die Wechselwirkungsenergie eines Molekülpaares ist zu beachten, daß außer den bisher gemachten Voraussetzungen noch Additivität der durch Orientierungs- und Induktionseffekt verursachten Wechselwirkung angenommen wird. Diese Annahme ist sicher unzutreffend und wird bei F. Kohler¹⁹ diskutiert. Ferner ist zu beachten, daß der oben angeführte Ausdruck für w_{aa}^* , Orientierung nur für $\mu^2/R^{*3} \ll kT$ Gültigkeit besitzt. In unserem Falle ist jedoch μ^2/R^{*3} von gleicher Größenordnung wie kT . Obwohl also die verschiedenen Voraussetzungen sicher nicht streng erfüllt sind, sollte die Abschätzung doch wenigstens größenordnungsmäßig richtige Resultate liefern.

Um die Dispersionswechselwirkungsenergie der Reinstoffe zu gewinnen, gehen wir wie folgt vor:

Die potentielle Energie eines Moleküls in der Ruhelage im Mittelpunkt seiner Zelle ist gegeben durch¹⁹:

$$\psi(0) = -1,4248 \cdot A + 0,1276 \cdot kT + 17,6908 \cdot (kT)^2/A.$$

— $\psi(0)/2$ ist nun, unter Zugrundelegung des Kastenmodells, für jede Temperatur gleich der Verdampfungsenergie pro Molekül $(L' - RT)/N_L$. Aus der bekannten Verdampfungswärme L' kann man daher ein $A_{ii, \text{gesamt}} = A_{ii}$ berechnen. Dieses wird je nach Energieart aufgespalten in

$$A_{aa} = A_{aa, \text{Disp.}} + A_{aa, \text{Orient.}} + A_{aa, \text{Indukt.}}$$

Aus A_{aa} und den nach $A_{ii} = -z \cdot w_{ii}^*$ bekannten Werten für $A_{aa, \text{Orient.}}$ und $A_{aa, \text{Indukt.}}$ kann $A_{aa, \text{Disp.}}$ berechnet werden. Nun bedarf es noch der Bestimmung von $A_{ab, \text{Disp.}}$. Für die $A_{ii, \text{Disp.}}$ der Reinstoffe gilt²⁰:

$$A_{aa, \text{Disp.}} = \frac{\alpha_a^2}{R_{aa}^{*6}} \cdot u_a, \quad A_{bb, \text{Disp.}} = \frac{\alpha_b^2}{R_{bb}^{*6}} \cdot u_b,$$

wobei in den Energieparametern u_a und u_b sämtliche Konstanten zusammengefaßt sind. Da die übrigen Größen bekannt sind, sind u_a

²² H. Tschanler und R. Reiberger, Mh. Chem. 79, 400 (1948).

²³ H. Tschanler und Mitarb., Mh. Chem. 80, 573 (1949).

²⁴ O. Fuchs und K. L. Wolf, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Dielektrische Polarisation. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1935.

und u_b aus obigen Beziehungen berechenbar. Mit den so gewonnenen Werten für u_a und u_b ergibt sich A_{ab} , Disp. zu:

$$A_{ab, \text{ Disp.}} = \frac{\alpha_a \cdot \alpha_b}{R_{ab}^{*6}} \cdot \frac{2 u_a \cdot u_b}{u_a + u_b}.$$

Ferner ist:

$$A_{ab} = A_{ab, \text{ Disp.}} + A_{ab, \text{ Indukt.}} \text{ und } A_{bb} = A_{bb, \text{ Disp.}}$$

Bei der Bildung von $\Delta S_{p,z}$ durch Differentiation von $-\Delta G_z$ nach der Temperatur ist zu beachten, daß A_{aa} wegen der Temperaturabhängigkeit von $A_{aa, \text{ orient.}} = \frac{\text{const.}}{T}$ eine Temperaturfunktion ist.

In der Tabelle 14 sind sämtliche zur Berechnung benützten Konstanten zusammengefaßt.

Tabelle 14. Die zur Abschätzung benützten Konstanten

$N_L \cdot A_{aa}$	= 16090 cal
$N_L \cdot A_{bb}$	= 10379 „
$N_L \cdot A_{aa, \text{ Orient.}}$	= 841 „
$N_L \cdot A_{aa, \text{ Indukt.}}$	= 186 „
$N_L \cdot A_{aa, \text{ Disp.}}$	= 15063 „
$N_L \cdot A_{ab, \text{ Indukt.}}$	= 81 „
$N_L \cdot A_{ab, \text{ Disp.}}$	= 12470 „
$N_L \cdot A_{ab}$	= 12551 „

Diese Konstanten sind aus der Verdampfungswärme des n-Hexans, $L'_{\text{n-Hexan}} (20^\circ \text{ C}) = 7700 \text{ cal/Mol}$, der Verdampfungswärme des Chlorex, $L'_{\text{Chlorex}} (20^\circ \text{ C}) = 11900 \text{ cal/Mol}$, dem Molvolumen des n-Hexans, $V (20^\circ \text{ C}) = 130,7 \text{ ccm/Mol}$, dem Molvolumen des Chlorex, $V (20^\circ \text{ C}) = 117,3 \text{ ccm/Mol}$, und mit den oben angeführten Werten für die Polarisierbarkeiten und für das Dipolmoment des Chlorex berechnet worden. Für 20° C ergeben sich mit obigen Konstanten folgende Werte für die thermodynamischen Funktionen bei einem Molenbruch $x = 0,5$:

Berechnet:

$$\begin{aligned} \Delta G_z &= 262 \text{ cal/Mol} \\ T \cdot \Delta S_{p,z} &= 149 \text{ „} \\ \Delta H &= 411 \text{ „} \end{aligned}$$

Beobachtet:

$$\begin{aligned} \Delta G_z &= 310 \text{ cal/Mol} \\ T \cdot \Delta S_{p,z} &= 153 \text{ „} \\ \Delta H &= 463 \text{ „} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{ll|ll} \Delta V (x_{\text{Chlorex}} = 0,2) & = -0,10 \text{ ccm/Mol} & \Delta V (x_{\text{Chlorex}} = 0,2) & = +0,181 \text{ ccm/Mol} \\ \Delta V (x_{\text{Chlorex}} = 0,5) & = -0,20 \text{ „} & \Delta V (x_{\text{Chlorex}} = 0,5) & = +0,052 \text{ „} \\ \Delta V (x_{\text{Chlorex}} = 0,8) & = -0,15 \text{ „} & \Delta V (x_{\text{Chlorex}} = 0,8) & = -0,10 \text{ „} \end{array}$$

In Anbetracht der weitgehenden Näherungen und Vereinfachungen liefert diese Abschätzung recht gute Resultate. Die Abschätzung vermag

den Vorzeichenwechsel der ΔV -Werte nicht wiederzugeben. Die stärkere Kontraktion im chlorexreichen Gebiet wird jedoch angedeutet. Verzichtet man auf die oben dargestellte Aufspaltung in Dispersions-, Orientierungs- und Induktionskräfte und berechnet ΔG_z und $T \cdot \Delta S_{p,z}$ unter der Annahme, daß nur Dispersionskräfte wirksam sind, so erhält man für den Molenbruch 0,5 einen Wert für ΔG_z von 184 cal/Mol, und für $T \cdot \Delta S_{p,z} = 10,6$ cal/Mol; also einen sowohl im Vorzeichen als auch in der Größenordnung falschen Wert.

Die Art der von uns ausgeführten Abschätzung dürfte über den speziellen Fall hinausgehend allgemeiner anwendbar sein.

VIII. Zusammenfassung

Die bisher von uns angewandte Methode der statischen Dampfdruckmessung wurde, insbesondere in Hinblick auf eine sichere Konzentrationsbestimmung, wesentlich verbessert. Mit Hilfe dieser Methode wurden die Totaldampfdrucke des Systems Chlorex—n-Hexan bei 11,58, 20 und 30° C gemessen. Ferner wurden die Dichten dieses Systems bei 12 und 20° C bestimmt. Aus den Totaldrucken wurden mit Hilfe einer Näherungsmethode die Partialdrucke der flüchtigen Komponente und aus diesen die Aktivitätskoeffizienten des n-Hexans berechnet. Durch numerische Integration der *Duhem-Margules*-Gleichung wurden die Aktivitätskoeffizienten des Chlorex gewonnen. Die Aktivitätskoeffizienten bzw. deren Temperaturabhängigkeit dienten zur Berechnung der thermodynamischen Funktionen ΔG_z , $T \cdot \Delta S_{p,z}$ und ΔH . Aus den Dichten wurde die Volumänderung bei der Herstellung von 1 Mol Mischung ΔV berechnet.

Die thermodynamischen Funktionen des Systems wurden diskutiert. Die Durchkrümmung der Funktion $\Delta G_z/x_1 x_2$ kann durch eine Veränderung der Zahl der A-B-Nachbarpaare im Sinne der Theorie der streng regulären Lösung gedeutet werden. Eine Abnahme des Anstieges der Aktivitätskoeffizienten der flüchtigen Komponente im Bereich geringer Konzentrationen konnte bis zu einem Molenbruch von 0,02 nicht festgestellt werden. Dagegen scheinen die Aktivitätskoeffizienten der flüchtigen Komponente im Grenzbereich linear zu verlaufen. Dieser Effekt führt auch zu dem theoretisch bisher nicht erklärten Abfall der Funktion $\Delta G_z/x_1 x_2$ im Grenzbereich der flüchtigen Komponente. Chlorexreiche Mischungen führen zu einer Kontraktion, während hexanreiche Mischungen Dilatation zeigen.

Ferner wurden die Ergebnisse mit der Theorie des freien Volumens verglichen. Um die Theorie auch auf Systeme anwenden zu können, die Komponenten mit einem schwachen Dipolmoment besitzen, wurden die gesamten Wechselwirkungskräfte eines Molekülpaares in drei Anteile

(Dispersions-, Orientierungs- und Induktionskräfte) aufgespalten, wobei die Orientierungskräfte im Gegensatz zu Dispersions- und Induktionskräften temperaturabhängig sind. Auf diese Weise konnte gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht werden.

Unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* †, sind wir für das rege Interesse und die Unterstützung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ, zu größtem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. *F. Kohler* danken wir für wertvolle Diskussionen.