

# Über die Energieänderungen binärer Systeme

VII. Mitteilung

## Über die Mischungswärmen binärer Gemische

Von

Robert Kremann

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

In der zweiten Mitteilung<sup>1</sup> wurde darauf verwiesen, daß sich die Mischungswärme bei normalem Verhalten normaler Komponenten in binären Gemischen mit den Molzahlen  $n_1$  und  $n_2$  aus den van der Waals'schen Konstanten  $a_1$ ,  $b_1$  und  $a_2$ ,  $b_2$  der Komponenten, beziehungsweise  $b$  des Gemisches, nach der dort gegebenen Formel (2)

$$\Delta E = \frac{n_1 \cdot n_2}{b} \cdot \frac{(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{b_1 b_2} \quad (1)$$

berechnen läßt.

Beziehen wir uns auf ein Mol des Gemisches, führen wir also statt der Molzahlen die Molbrüche  $(1-x)$  und  $x$  der beiden

<sup>1</sup> Diese Sitzungsberichte, 123. Bd., Abt. II b, p. 731 und Monatshefte für Chemie, 35, p. 1235.

Komponenten ein, sowie die Beziehung  $b = b_1(1-x) + b_2x$  und multiplizieren mit  $\frac{b_1^2}{b_2^2}$ , so erhalten wir

$$\Delta E = \frac{x(1-x)(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2}{\frac{[(1-x)b_1 + xb_2]b_2b_1^3}{b_1b_1}} \quad (2)$$

Setzen wir für den Beeinflussungsfaktor

$$\frac{(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2}{b_1^3} = \alpha \quad (3)$$

und für

$$\frac{b_2 - b_1}{b_1} = r, \quad (4)$$

so daß  $\frac{b_2}{b_1} = 1 + r$  wird, so erhalten wir für

$$\Delta E = \frac{x(1-x)}{(1+r)(1+rx)} \cdot \alpha. \quad (5)$$

Wie bereits in früheren Mitteilungen auseinandergesetzt, wird die Mischungswärme Null, wenn  $b_2\sqrt{a_1} = b_1\sqrt{a_2}$  oder  $\alpha = \text{Null}$  wird. Dies ist mit einiger Annäherung der Fall bei Gleichheit der kritischen Drucke der Komponenten, da

$$P_{1k} = \frac{1}{27} \frac{a_1}{b_1^2} \quad \text{und} \quad P_{2k} = \frac{1}{27} \frac{a_2}{b_2^2}$$

ist. Strenge wäre dies erfüllt, wenn  $a$  und  $b$  wahre Konstante wären, also bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Volumen den gleichen Wert hätten als bei den jeweilig betrachteten Mischungstemperaturen. Nun ändern  $a$  und  $b$  ihren Wert oft in verschiedenem, selbst in entgegengesetzt gerichtetem Sinne,<sup>1</sup> so daß, wenn  $b_2\sqrt{a_1}$  bei der kritischen

<sup>1</sup> Nach Versuchen von Hirsch, Wied. Ann., 69, 850 (1890), z. B. an Toluol, den drei isomeren Xylole, Propion-, Butter- und Isobuttersäure ergab sich, daß im allgemeinen  $b$  mit der Temperatur langsam wächst, während  $a$  im allgemeinen mit der Temperatur abnimmt. Nur bei *p*-Xylol wird  $a$  mit der Temperatur größer. Es scheint aber auch  $b$  gegebenenfalls negative Temperaturkoeffizienten aufweisen zu können, wie es neuerdings von Theod. W. Richards (Journ. amer. Chem. Soc., 36, 617 bis 634) für Helium nachgewiesen wurde.

Temperatur gleich  $b_1\sqrt{a_2}$  ist, dies nicht bei der betrachteten Versuchstemperatur zu sein braucht und umgekehrt, bei der Mischungstemperatur die Mischungswärme auch bei nicht strenger Gleichheit der kritischen Drucke Null werden kann. Immerhin sind im Hinblick auf ihre relativ kleinen Werte diese Unterschiede beim Übergang von der kritischen Temperatur zur gewöhnlichen Mischungstemperatur auf den Wert von  $\alpha$  von nicht erheblichem Einfluß, im besonderen im Hinblick auf die Fehlergrenze des Experimentes, so daß man wohl mit van Laar sagen kann, daß bei Gleichheit der kritischen Drucke und normalen Komponenten die Mischungswärme von Null nur wenig verschieden sein wird. Wenn wir daher nach Formel (5) die Mischungswärme berechnen wollen, wie sie normalem Verhalten normaler Komponenten entspricht, erscheint es zweckmäßig nicht die aus den kritischen Daten, sondern die für die betreffenden Mischungstemperaturen berechneten Werte von  $a$  und  $b$  in Rechnung zu setzen. Zur Berechnung von  $a$  und  $b$  für eine Flüssigkeit gehen wir nach Lewis<sup>1</sup> aus von der Zustandsgleichung

$$\frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}, \quad (6)$$

aus der sich für zwei Werte des Molekularvolumens bei zwei nicht zu weit abliegenden Temperaturen, die Werte also von  $a$  und  $b$ , berechnen lassen. Für eine Reihe von Flüssigkeiten hat J. Traube<sup>2</sup> die Werte von  $a$  und  $b$  für 0°, die Siedetemperatur und die kritische Temperatur berechnet. Behufs Berechnung der Mischungswärme habe ich mich im folgenden der Traube'schen Daten bedient und sofern sie für in Betracht kommende Flüssigkeiten nicht vorlagen, nach obiger Formel die Werte von  $a$  und  $b$  etwa für Zimmertemperatur aus den Dichtebestimmungen von Meingast<sup>3</sup> berechnet. Folgende Tabelle gibt die von mir im folgenden zur Berechnung der

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 32, 382 (1900).

<sup>2</sup> Ebenda, 68, 281 (1910).

<sup>3</sup> II. Mitteilung.

theoretischen Mischungswärmen verwendeten Werte von  $a$  und  $b$  wieder.

Ich möchte nicht verabsäumen darauf aufmerksam zu machen, daß die so berechneten Werte von  $a$  und  $b$  so weit unsicher sind, daß es erlaubt scheint, etwa die für Zimmertemperatur und  $0^\circ$  berechneten Werte von  $a$  und  $b$  zu identifizieren. So stimmen die von Traube und mir für Zimmertemperatur und  $0^\circ$  berechneten Werte von  $a$  und  $b$  für Äthylacetat beispielsweise innerhalb der Fehlergrenze überein. Ich habe nun im weiteren unter Zugrundelegung der in Tabelle 1 verzeichneten Werte von  $a$  und  $b$  die Mischungswärmen für Konzentrationen von  $x = 0.5$  zunächst für eine Reihe von Systemen berechnet, in denen die Komponenten nach der Eötvös'schen Regel als normal angesprochen werden dürfen und mit den experimentell beobachteten Werten der Mischungswärme für  $x = 0.5$  verglichen. Die experimentell beobachteten Werte der Mischungswärmen sind teils der II. Mitteilung, teils den Angaben anderer Autoren entnommen. Im folgenden habe ich aber auch auf Grund der van Laar'schen Formel die Werte der theoretischen Mischungswärmen für  $x = 0.5$  für Systeme berechnet, in denen eine oder beide Komponenten assoziiert sind. Dies ist natürlich streng genommen nicht richtig, weil die van Laar'sche Theorie nur für nicht assoziierte Komponenten gilt. Es hatte dies nur den Zweck, in solchen Fällen, wo wir also auf isothermen Zerfall der assoziierten Komponenten in den Mischungen schließen dürfen, die Richtung der Abweichung der beobachteten und berechneten Werte der Mischungswärmen festzustellen, was in qualitativer Richtung erlaubt scheint.

In der letzten Vertikalreihe der folgenden Tabelle ist das Vorzeichen der Abweichung  $dW$  der beobachteten und berechneten Mischungswärmen stets so gewählt, daß in allen Fällen, in denen die positive Mischungswärme pro Mol Mischung größer ist als berechnet, es positiv, in allen Fällen, in denen die positiven Mischungswärmen kleiner sind als der berechnete Wert, negativ ist, unabhängig davon, ob die beobachtete Mischungswärme selbst noch positiv oder bereits negativ ist.

Tabelle 1.

Berechnung der Werte von  $a$  und  $b$ .<sup>1</sup>

Stoffgruppe		Stoff	$v$ in Kubikzentimeter	$b$ in Kubikzentimeter	$a$ in Liter-Atm.
Ester	1	Methylacetat	77·4	61·3	8·6
	2	Äthylacetat	98·6	76·3	10·67
	1	Äthylacetat	96·4	78·8	10·6
	2	Trichloracetat	135·5	110·0	15·8
	2	Propylacetat	112·8	91·2	13·2
	1	Methylformiat	60·5	47·4	6·3
	1	Äthylformiat	78·4	61·9	8·2
	2	Amylformiat	121·4	106·0	16·05
	2	Amylacetat	146·8	120·0	18·0
2	Äthylbenzoat	141	119·0	20·2	
Kohlenwasserstoffe	1	Hexan	127·1	101·1	13·9
	1	Octan	158·3	128·1	18·5
	1	Benzol	86·5	70·3	10·3
	1	Toluol	104·0	85·8	13·0
	2	<i>o</i> -Xylol	118·1	98·4	15·85
	2	<i>m</i> -Xylol	120·1	99·8	15·9
2	<i>p</i> -Xylol	120·7	99·8	15·6	
Halogenkohlen-säurestoffe	1	Chloroform	80·5	64·6	9·1
	1	Tetrachlorkohlenstoff	94·0	75·7	10·1
	1	Äthylchlorid	69·9	53·6	6·8
	1	Äthylenchlorid	78·5	63·3	9·1
	1	Äthylbromid	84·9	70·6	11·3
	1	Chlorbenzol	105·2	82·8	13·3
	1	Brombenzol	102·9	87·1	15·0
Verschiedene aliphatische Stoffe	1	Schwefelkohlenstoff	58·8	47·5	6·8
	1	Methylalkohol	39·5	33·0	5·4
	1	Äthylalkohol	57·1	46·7	7·0
	1	Propylalkohol	73·3	60·8	9·7
	1	Aceton	72·4	56·3	7·3
	1	Äthyläther	100·6	78·1	10·0
	1	Ameisensäure	37·7	31·0	4·75
	1	Essigsäure	56·1	46·4	6·95
Verschiedene aromat. Stoffe	2	<i>m</i> -Kresol	103·1	89·2	17·1
	2	Nitrobenzol	100·7	86·4	15·9
	2	Anilin	89·4	72·4	11·8
	2	<i>o</i> -Toluidin	100·6	85·4	14·9
	2	Dimethylanilin	124·3	104·4	17·4
	2	Monoäthylanilin	123·7	103·5	16·9
	2	Diäthylanilin	156·9	132·9	23·0

<sup>1</sup> Die mit 1 bezeichneten Zahlen in Tabelle 1 beziehen sich auf Berechnungen Traube's. (Zeitschr. für phys. Chem., 68, 289) für 0° C.; die mit (2) bezeichneten sind nach den Daten des Verfassers, Meingast's und Gugl's (Monatshefte für Chemie, 35, 1235 [19]) aus den Molekularvolumen bei 0° und 24 bis 30° berechnet.

	Stoff 1	Stoff 2	$a_1$ in Liter- Atm.	$b_1$ in Liter	$a_2$ in Liter- Atm.
41	Hexan	Octan	13·9	0·1011	18·5
1	Toluol	Benzol	13·0	0·0858	10·3
2	Benzol	<i>m</i> -Xylol			
3	<i>o</i> -Xylol	<i>m</i> -Xylol	15·85	0·0984	15·9
4	<i>o</i> -Xylol	<i>p</i> -Xylol	15·85	0·0984	15·6
5	<i>m</i> -Xylol	<i>p</i> -Xylol	15·9	0·0998	15·6
19	Dimethylanilin	<i>m</i> -Xylol	17·4	0·1044	15·9
16	Brombenzol	Chlorbenzol	15·0	0·0871	13·3
10	Äthylacetat	Methylacetat	10·6	0·0768	8·6
11	Äthylacetat	Trichloracetat	10·67	0·0763	15·8
12	Äthylacetat	Amylformiat	10·67	0·0763	16·05
13	Äthylacetat	Amylacetat	10·67	0·0763	18·0
14	Äthylacetat	Äthylbenzoat	10·67	0·0763	20·2
15	Amylformiat	Propylacetat	16·05	0·106	13·2
6	Benzol	Äthylenchlorid	10·3	0·0793	9·1
7	Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	10·3	0·0703	10·1

<sup>1</sup> Bei Angabe der kritischen Drucke der Komponenten nach Landoldt-Börnstein wurden dort, wo mehrere stark wechselnde Werte angegeben sind, Mittelwerte solcher Bestimmung als wahrscheinlich angenommen, die in großer Zahl vom Mittelwert wenig abweicht und extrem abweichende Zahlen nicht berücksichtigt. So ist z. B. für den kritischen Druck von Benzol, wo  $p_k$  49·5 nach Sajatschewsky, 50·1 nach Altschul, 49·6 nach Schamhard, 47·9 nach Young ist, der Wert von Ramsay (!?) von 60·5 als unwahrscheinlich weggelassen und der Wert rund 49 als kritischer Druck von Benzol angenommen werden. Desgleichen ist z. B. für Äther der unwahrscheinliche Wert Kane's 40·0 gegenüber, 37·5 nach Cagniard de la Tour, 36·9 nach Sajatschewsky, 35·8 nach Batelli, 36·3 nach Galitrim und Welip, 36·9 nach Schamhard, 35·6 nach Young fortgelassen und als Mittelwert 36·5 angenommen worden.

belle 2.

$b_2$ in Liter	$r$	$\alpha$ in Liter- Atm.	Mischungs- wärme $W$ in Cal.	Kritische Drucke der Komp.		Diff. der kriti- schen Drucke <sup>1</sup>	$W$ beob- achtet	$dW$
				$P_{1k}$	$P_{2k}$			
0·1281	+0·267	1·77	7·5	—	—	—	— 3·0 <sup>6</sup>	— 10·5
0·0703	— 0·181	0·698	5·6	41·6	49·0	7·4	+ 18·9 <sup>3</sup>	+ 13·3
							+ 15·3 <sup>6</sup>	+ 10·3
							+ 14·0 <sup>7</sup>	+ 8·4
0·0998	+0·420	4·72	16·6	49·0	35·8	13·2	+ 57·0 <sup>3</sup>	+ 40·4
0·0998	+0·014	0·032	0·18	36·9	35·8	1·1	+ 2·0 <sup>3</sup>	+ 1·8
0·0998	+0·012	0·085	0·51	36·9	35·0	1·9	+ 2·3 <sup>3</sup>	+ 1·8
0·0998	+0·000	0·016	0·10	35·8	35·0	0·8	— 2·0 <sup>3</sup>	— 2·1
0·0998	—	0·00	0·00	35·8	35·8	0·0	+ 2·8 <sup>3</sup>	+ 2·8
0·0828	— 0·049	0·11	0·07	44·6	44·6	0·0	+ 0·0 <sup>6</sup>	+ 0·1
							+ 3·3 <sup>3</sup>	+ 3·2
0·0613	— 0·210	1·47	12·5	40·0	57·2	17·0	12·5 <sup>3</sup>	0
0·110	+0·441	7·06	24·0	—	—	—	— 42·0 <sup>3</sup>	— 66·0
0·106	+0·390	3·88	14·0	40	34·1	5·9	+ 8·7 <sup>3</sup>	— 5·3
0·120	+0·575	10·40	31·0	—	—	—	+ 51·7 <sup>3</sup>	+ 20·7
0·119	+0·566	4·56	14·8	—	—	—	— 54·2 <sup>3</sup>	— 69·0
0·0912	— 0·142	0·335	2·7	34·1	34·8	0·7	— 2·0 <sup>3</sup>	— 4·7
0·0633	— 0·100	0·178	12·5	49·0	53·0	4·0	+ 10·6 <sup>3</sup>	— 1·9
0·0757	+0·077	1·15	6·2	49·0	58·0	9·0	+ 21·4 <sup>6</sup>	+ 15·2

<sup>2</sup> Hier ist der Wert von Sajatschewsky als eines neueren und zuverlässigen Autors bevorzugt worden.

<sup>3</sup> Nach R. Kremann, Meingast und Gugl, Monatshefte für Chemie, 35.

<sup>4</sup> Nach Bose, Zeitschr. für phys. Chem., 58, 585 (1906).

<sup>5</sup> Nach Dolezalek und Schulze, Zeitschr. für phys. Chem., 33, 45.

<sup>6</sup> Mischungswärmen, berechnet aus der von S. Young (Proc. Destill. Marmillan and Co., p. 39 bis 59 [1903]) angegebenen Temperatursteigerung bei Mischung äquimolarer Mengen unter Zugrundelegung des additiven Verhaltens der spezifischen Wärmen.

<sup>7</sup> Alexejew, Wied. Ann., 28, 305.

<sup>8</sup> Schulze und Hoch (Zeitschr. für phys. Chem., 86, 446) geben an, daß die Mischungswärme Null ist. Dies würde zu größeren Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten führen.

	Stoff 1	Stoff 2	$a_1$ in Liter-Atm.	$b_1$ in Liter	$a_2$ in Liter-Atm.
39	Tetrachlorkohlenstoff	Toluol	10·1	0·0757	13·0
40	Tetrachlorkohlenstoff	Chlorbenzol	10·1	0·0757	13·3
9	Äthylacetat	Tetrachlorkohlenstoff	10·6	0·0768	10·1
8	Aceton	Schwefelkohlenstoff	7·3	0·0563	6·8
33	Hexan	Äthylalkohol	13·9	0·1011	7·0
34	Hexan	Propylalkohol	13·9	0·1011	9·7
35	Benzol	Methylalkohol	10·3	0·0703	5·4
36	Benzol	Äthylalkohol	10·3	0·0703	7·0
37	Benzol	Propylalkohol	10·3	0·0703	9·7
20	Toluol	<i>m</i> -Kresol	13·0	0·0858	17·1
21	Benzol	<i>m</i> -Kresol	10·3	0·0703	17·1
22	Anilin	Propylalkohol	11·8	0·0724	9·7
23	Anilin	Nitrobenzol	11·8	0·0724	15·9
24	Nitrobenzol	Monoäthylanilin	15·9	0·0864	16·1
25	Nitrobenzol	Dimethylanilin	15·9	0·0864	17·4
26	Nitrobenzol	Diäthylanilin	15·9	0·0864	23·0
27	Nitrobenzol	<i>o</i> -Toluidin	15·9	0·0864	14·9
30	Methylalkohol	Propylalkohol	5·4	0·033	9·7
31	Methylalkohol	Äthylalkohol	5·4	0·033	7·0
32	Ameisensäure	Essigsäure	4·75	0·031	6·95
28	<i>m</i> -Kresol	<i>o</i> -Toluidin	17·1	0·0892	14·9
29	Dimethylanilin	<i>m</i> -Kresol	17·4	0·1044	17·1
17	Chloroform	Aceton	9·1	0·0646	7·1
18	Äther	Chloroform	10·0	0·0781	9·1

Berechnung von  $W$  bei

Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	11·1	0·0721	12·0
Äthylacetat		11·18	0·0787	12·0

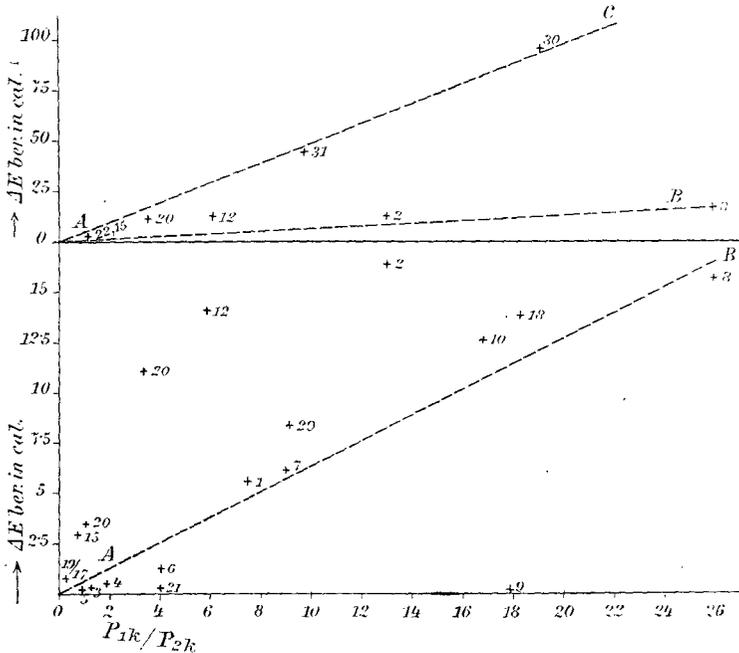
Siehe die Fußnoten 1 bis 8 auf p. 16 und 17.

$b_2$ in Liter	$r$	$a$ in Liter-Atm.	Mischwärme $W$ in Cal.	Kritischer Druck $k_c$ der Komp.		Diff. der kritischen Drucke <sup>1</sup>	$W$ beobachtet	$dW$
				$P_{1k}$	$P_{2k}$			
0·0858	-0·134	—	—	—	—	—	8·5 <sup>6</sup>	- 8·5
0·0828	-0·094	0·38	2·7	—	—	—	+ 13·5 <sup>6</sup>	+ 10·8
0·0757	-0·014	0·012	0·07	40·0	58·0	18·0	- 20·1 <sup>6</sup>	- 20·2
0·0475	-0·156	1·97	15·4	52·2	78·0	25·8	+ 242· <sup>6</sup>	+ 227
0·0467	-0·538	8·44	+ 151·	—	—	—	+ 89· <sup>6</sup>	- 62
0·0608	-0·400	7·53	+ 95·	—	—	—	+ 99· <sup>6</sup>	+ 4
0·0330	-0·530	9·52	+ 166·	—	—	—	+ 96· <sup>6</sup>	- 70
0·0467	-0·336	6·14	67·3	—	—	—	+ 120· <sup>6</sup>	+ 53
0·0608	-0·135	1·64	12·3	—	—	—	+ 160· <sup>6</sup>	+ 148
0·0892	+0·0396	1·99	11·4	41·6	45·0	3·4	+ 164· <sup>3</sup>	+ 153
0·0892	+0·26	0·104	0·44	49·0	45·0	4·0	+ 207· <sup>3</sup>	+ 207
0·0608	-0·16	0·445	3·5	52·4	53·3	0·9	+ 118· <sup>3</sup>	+ 114
0·0864	+0·193	0·0797	0·37	—	—	—	+ 132· <sup>3</sup>	+ 132
0·1035	+0·315	5·22	23·4	—	—	—	+ 26·8 <sup>3</sup>	+ 3·4
0·1044	+0·208	5·91	26·7	—	—	—	- 7·3 <sup>3</sup>	- 34
0·1329	+0·538	6·96	21·6	—	—	—	- 14·7 <sup>3</sup>	- 36
0·0854	-0·0116	0·087	0·53	—	—	—	+ 58·0 <sup>3</sup>	+ 58·5
0·0608	+0·842	41·50	96·0	72·8	53·3	19·5	+ 19·1 <sup>3</sup>	- 77
0·0467	+0·415	12·60	44·6	72·8	63·0	9·8	+ 0·0 <sup>4</sup>	- 44·6
0·0464	+0·497	12·20	39·2	—	—	—	+ 72·5 <sup>3</sup>	+ 33·3
0·0854	-0·044	0·114	0·74	—	—	—	- 590· <sup>3</sup>	- 590·7
0·0892	-0·145	1·11	8·5	35·8	45·0	9·2	- 32· <sup>3</sup>	- 40·5
0·0563	-0·130	0·015	0·11	54·9	52·2	0·7	- 360· <sup>6</sup>	- 360
0·0646	-0·173	1·78	14·1	36·5	54·9	18·4	- 685· <sup>5</sup>	- 699

der Siedetemperatur.

0·0787	+0·0833	0·318	1·70					
0·0781	-0·008	0·039	0·24					

Betrachten wir zunächst unter Annahme normalen Verhaltens der Komponenten die Abhängigkeit der berechneten positiven Wärmetönungen vom Unterschied der kritischen Drucke der Komponenten, so sehen wir, daß im großen ganzen die berechneten positiven Mischungswärmen, wie die graphische Darstellung in Fig. 1 es zeigt, mit steigendem Unterschied der kritischen Drucke der Komponenten zunehmen und andererseits sich dem Nullwert nähern, wenn der



Unterschied der kritischen Drucke der Komponenten sich dem Nullwert nähert.

Die Proportionalität beider Größen würde etwa annähernd durch die Gerade AB in Fig. 1 dargestellt. Wie wir aber sehen, fallen zahlreiche Punkte außerhalb der Linie. Vornehmlich sind es solche, die sich auf Systeme mit einer oder zwei assoziierten Komponenten beziehen. Es sind jedoch auch einige darunter, die sich auf Systeme mit normalen Komponenten beziehen. Sie ordnen sich zum Teil um eine zweite Gerade, etwa AC. Nach dem früher Gesagten ist der

Mangel an strenger Proportionalität zwischen  $dP_k$  und dem berechneten  $\Delta E$  auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten nicht verwunderlich, abgesehen von dem Einfluß des Fehlers in der Bestimmung der kritischen Drucke und der Werte von  $a$  und  $b$  der Komponenten im flüssigen Zustande, infolge der Tatsache, daß die Werte von  $a$  und  $b$  temperatur- und volumvariabel sind. Denn nur, wenn  $a$  und  $b$  wahre Konstante wären oder im Verhältnis  $a : b^2$  mit der steigenden Temperatur anstiegen, wäre eine strenge Proportionalität zu erwarten. Immerhin können wir die van Laarsche Ansicht dahin als Grenzesetz ansprechen, daß bei geringem Unterschied der kritischen Drucke normaler Komponenten bei normalem Verhalten derselben in dem Gemisch die Mischungswärmen nur wenig von Null verschieden sein werden.

Vergleichen wir nun die experimentell gefundenen Werte der Mischungswärmen mit den berechneten, so sehen wir folgendes: Von den Gemischen je zweier Kohlenwasserstoffe verhalten sich, wenn wir einen Fehler von  $\pm 5.0$  Calorien pro Mol in die Fehlergrenze fallend annehmen und dies weniger auf Grund der experimentellen Bestimmung als vielmehr infolge der Fehler in der Berechnung der Werte  $a$  und  $b$ , so sehen wir, daß sich innerhalb der Grenze normal verhalten die Systeme der drei isomeren Xylole, sowie die Systeme Chlorbenzol—Brombenzol, Benzol—Äthylchlorid und Dimethylanilin—*m*-Xylol. In den Systemen Benzol mit Toluol, beziehungsweise Xylol ist die positive Mischungswärme größer als sich berechnet; im System Hexan—Octan ist der Unterschied zwischen der experimentell bestimmten negativen und der berechneten positiven Mischungswärme nicht unerheblich. Hier dürfte vielleicht eine fehlerhafte Bestimmung der Mischungswärme vorliegen, da ein anomales Verhalten der Komponenten unwahrscheinlich ist. Normales Verhalten zeigen von den Systemen zweier Ester auch die Systeme: Äthylacetat—Methylacetat, Äthylacetat—Amylformiat, Amylformiat—Propylacetat, sowie schließlich das System Nitrobenzol—Monoäthylanilin.

In Fällen, in denen die Existenz einer Verbindung zwischen den Komponenten in flüssigem Zustand wahrscheinlich ist, wie z. B. bei den Systemen *m*-Kresol—*o*-Toluidin, *m*-Kresol—Anilin und *m*-Kresol—Dimethylanilin, beobachteten wir eine unverhältnismäßig große negative Mischungswärme. Ein Gleiches ist der Fall bei den Systemen Äther—Chloroform und Aceton—Chloroform, wie im besonderen hier auch auf die Existenz einer Verbindung geschlossen werden muß.<sup>1</sup> Aber auch in allen übrigen Fällen, wo die negativen Mischungswärmen erheblich kleiner sind, dürfen wir die Bildung von endothermen Verbindungen annehmen. Es ist dann eben entweder die Bildungswärme der Verbindung als solche kleiner als in den früher erwähnten Fällen, oder ist der Konzentrationsbetrag, mit dem die Verbindung in den Mischungen vorliegt, kleiner, oder trifft beides zu. So scheinen von Estern Äthylacetat mit Trichloracetat und Äthylbenzoat exotherme Komplexe zu liefern. Im System Äthylacetat—Amylacetat, wo der Mischungsvorgang mit einer erheblich großen Wärmeabsorption verbunden ist, wäre die Annahme endothermer Komplexe naheliegend, da hier isothermer Zerfall assoziierter Komplexe nicht anzunehmen ist.

Die Systeme Nitrobenzol—Dialkylamine zeigen negative Mischungswärmen, also Neigung zur Bildung von Verbindungen. Hingegen zeigen Nitrobenzol mit Anilin und *o*-Toluidin erheblich größere positive Wärmetönungen, als sich berechnet. Es tritt hier eben der isotherme Zerfall der assoziierten Mole der einen Komponenten (Anilin) als bestimmend für die Mischungswärme in den Vordergrund, ebenso wie in den Systemen *m*-Kresol—Benzol, beziehungsweise Toluol. Hier ist der isotherme Zerfall der einen Komponente *m*-Kresol mit der Verdünnung des Systems bei Zugabe des betreffenden

---

<sup>1</sup> Es ist beachtenswert, daß in dem System Aceton—Chloroform die kritischen Drucke der Komponenten gleich sind und trotzdem die positive Mischungswärme erheblich groß ist. Es ist dies aber durchaus nicht, wie Dolezalek (Zeitschr. für phys. Chem., 83, 40) meinte, ein Widerspruch mit der van Laar'schen Theorie, weil eben hier nicht normales Verhalten der Komponenten vorliegt.

Kohlenwasserstoffes von vornherein anzunehmen und die positive Abweichung ist in den beiden, wie in den beiden obigen Fällen auf isothermen Zerfall der Komplexe zurückzuführen.

Eine stark positive Abweichung zeigt auch das System Anilin—Propylalkohol; obwohl Gleichheit der kritischen Drucke vorliegt, liegt hier wieder kein Widerspruch mit der van Laarschen Theorie vor, weil wir eben auf Zerfall der assoziierten Komplexe beider Komponenten in der Mischung schließen dürfen.

Im System Benzol—Tetrachlorkohlenstoff ist die positive Mischungswärme um  $15 \cdot 2$  Calorien größer, als sich berechnet. In Analogie müssen wir annehmen, daß die eine Komponente, und zwar Tetrachlorkohlenstoff, assoziiert ist und in der Mischung die assoziierten Moleküle isotherm zerfallen.<sup>1</sup>

Einen gleichen Schluß bei den Systemen Benzol—Toluol und Benzol—*m*-Xylol zu ziehen, fühle ich mich zurzeit außerstande, da die Möglichkeit, die positive Abweichung auf endotherme Komplexbildung zurückzuführen, a priori nicht von der Hand zu weisen ist. Im System Hexan—Octan würde die negative Mischungswärme auf Bildung exothermer Komplexe deuten. Möglicherweise ist hier, wie erwähnt, die experimentelle Bestimmung fehlerhaft.

Eine besondere Stellung nehmen die Systeme Methylalkohol—Propylalkohol, Äthylalkohol—Propylalkohol ein. In diesen zwei Fällen sind beide Komponenten assoziiert und müßte nach obigem auf erhebliche positive Abweichung geschlossen werden. Man beobachtet aber eine erheblich negative Abweichung, was also auf Bildung von Verbindung hindeutet. Es muß also in diesen Fällen neben Zerfall assoziierter Komplexe in der Mischung Bildung von exothermen Verbindungen eintreten. Die dieser entsprechende Wärmeentwicklung wirkt überkompensierend über die Summe der auf Beeinflussung der van der Waal'schen Konstanten und den

---

<sup>1</sup> Dolezalek (Zeitschr. für phys. Chem., 64, 735) schließt aus dem positiven Verlauf der Dampfdruckkurve auf teilweise Assoziation der Moleküle des Tetrachlorkohlenstoffes. Ich komme auf diesen Fall in der folgenden Mitteilung noch zurück.

Zerfall assoziierter Komplexe zurückzuführenden positiven Wärmetönung, so daß in beiden Fällen negative Abweichungen resultieren. Im ersten Falle: Methylalkohol—Propylalkohol ist die Mischungswärme noch positiv, aber erheblich kleiner als berechnet; im Fall: Äthylalkohol—Propylalkohol führt die gegenseitige Kompensation gerade zum Nullwert der Mischungswärme. Ganz Ähnliches beobachtet man in den Systemen von Hexan beziehungsweise Benzol einerseits und Alkoholen andererseits. Während bei niedrigen Gliedern der Alkoholreihe die Abweichungen der beobachteten und berechneten Mischungswärmen negativ sind, sind sie bei den höheren Gliedern der Alkoholreihe positiv. Im System Essigsäure—Ameisensäure, einem System mit zwei assoziierten Komponenten, ist die Abweichung naturgemäß positiv.

Ich will nicht schließen, ohne nochmals darauf verwiesen zu haben, daß im Falle Vorliegens assoziierter Komponenten diese auf die berechneten Werte der Mischungswärmen gestützten Diskussionen nur mit allem Vorbehalt zu Schlüssen in qualitativer Richtung zu verwenden sind, weil ja für Systeme solcher Komponenten die Berthelot'sche Gleichung gewiß nicht und damit auch die van Laar'sche Formel für die Mischungswärmen nicht zutrifft, wie van Laar ja betont hat. Als positives Resultat unserer Diskussionen besteht aber der Schluß, bei negativer Mischungswärme mit dem Auftreten von exothermen Verbindungen mit großer Sicherheit zu rechnen, erhebliche positive Abweichungen der berechneten und beobachteten Mischungswärmen auf isothermen Zerfall assoziierter exothermer, beziehungsweise Bildung endothermer Komplexe zurückzuführen, sowie die Erkenntnis, daß wir die folgenden Systeme: *m*-Xylol—*o*-Xylol, *o*-Xylol—*p*-Xylol, *p*-Xylol—*m*-Xylol, Benzol—Äthylchlorid, Chlorbenzol—Brombenzol, Dimethylanilin—*m*-Xylol, Äthylacetat—Methylacetat, Propylacetat—Amylformiat, sowie Nitrobenzol—Monoäthylanilin mit ziemlicher Sicherheit als Systeme normaler Komponenten normalen Verhaltens in den Mischungen auf Grund des Studiums der Mischungswärmen bezeichnen, also als Standardsysteme für das Studium der verschiedenen Eigenschaftskurven ansprechen dürfen.

---