

Über die Energieänderung binärer Systeme

VIII. Mitteilung

Über den Zusammenhang der Mischungswärmen und Dampfdruckkurven binärer Systeme

Von

Robert Kremann

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1916)

Für den Verlauf der Total-, beziehungsweise Partialdampfdruckkurven binärer Systeme können wir, wenn wir von dem nicht gerade häufig vorkommenden Auftreten von Inflexionspunkten absehen, drei Hauptfälle unterscheiden:

- I. Streng additiven Verlauf,
- II. positiven Verlauf eventuell bei gleichzeitigem Auftreten eines Maximums,
- III. negativen Verlauf eventuell bei gleichzeitigem Auftreten eines Minimums.

Der weitaus am häufigsten auftretende ist der II. Fall.

In bezug auf die chemische Deutung dieser Kurven haben die meisten Autoren¹ angenommen, daß im Falle I normales Verhalten normaler Komponenten vorliegt, der Fall II durch Zerfall assoziierter Komplexe der Komponenten in den binären Mischungen, der Fall III durch Komplexbildung bedingt ist.

¹ Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chemie, 35, 129 (1900); Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chemie, 64, 735 ff. (1908).

Diese Deutung fußt aber auf der stillschweigend gemachten Annahme, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten die Mischungswärme gleich Null ist oder so klein, daß sie vernachlässigt werden darf, daß also in dem in der VII. Mitteilung¹ mitgeteilten Ausdruck (5) für die totale Mischungswärme W

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

α von Null strengte oder wenigstens praktisch nicht verschieden ist.

Es wurde bereits in der VII. Mitteilung darauf verwiesen, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten im allgemeinen α einen endlichen positiven Wert hat, so daß ΔE positiv wird, also Wärmeabsorption erfolgt.

Nur im besonderen Falle wird bei normalem Verhalten normaler Komponenten α und damit ΔE Null, wenn $b_2\sqrt{a_1} = b_1\sqrt{a_2}$ wird, was, wie wir gesehen haben, meist bei naheliegenden gleichen kritischen Drucken der Komponenten erfüllt ist.

Für den Verlauf der Partialdruckkurven binärer Systeme hat bereits vor längerer Zeit van Laar² die Formeln:

$$p_1 = P_1(1-x)e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x^2}{(1+rx)^2}} \quad 2)$$

$$p_2 = P_2 \cdot x \cdot e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}} \quad 3)$$

abgeleitet, woraus für Totaldruckkurve für P folgt:

$$P = P_1(1-x)e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x^2}{(1+rx)^2}} + P_2 x e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}} \quad 4)$$

Aus diesen Formeln geht nun ohne weiteres hervor, daß der Verlauf der Dampfdruckkurven bedingt wird durch die Größe und das Vorzeichen von α .

Bei normalem Verhalten normaler Komponenten, wo im allgemeinen α einen endlich positiven Wert besitzt, muß also

¹ Monatsh. f. Chemie, 37, 11 (1916).

im gesamten Konzentrationsgebiet $P >$ als $P_1(1-x) + P_2 x$ sein, d. h. die Dampfdruckkurve muß positiv verlaufen.

Additiver Verlauf (Fall I), der seinen algebraischen Ausdruck durch die Beziehung:

$$P = P_1(1-x) + P_2 x$$

erhält, wird also streng genommen nur dann vorliegen, wenn der Beeinflussungsfaktor $\alpha = 0$, beziehungsweise so klein ist, daß die durch ihn bedingte positive Abweichung innerhalb die Fehlergrenze des Experimentes fällt.

Es fragt sich nun, wie groß der Einfluß von α bei normalem Verhalten normaler Komponenten auf die positive Abweichung vom additiven Verlauf der Dampfdruckkurven ist.

Wir brauchen zu diesem Zweck ja nur einen Blick zu tun auf die Tabelle 2 der VII. Mitteilung. Die Werte von α schwanken in solchen Fällen zwischen $\alpha = 0$ bis höchstens $\alpha = 2$. In folgender Tabelle 1 sind für eine äquimolare Mischung für je zwei Paare von willkürlich angenommenen Partial- und Totaldrucken unter der vereinfachenden Annahme, daß $b_1 = b_2$, also $r = 0$ ist, für eine Reihe von Werten für α bis zum extremen Fall $\alpha = 10$ die Werte p_1 , p_2 und P für eine absolute Temperatur von 310° nach den Formeln

$$\log p_1 = \log P_1 + \log 0.5 + 0.434 \cdot \frac{\alpha}{0.082 \cdot 310} \cdot \frac{(0.5)^2}{(1+0.5)^2}$$

$$\log p_2 = \log P_2 + \log 0.5 + 0.434 \cdot \frac{\alpha}{0.082 \cdot 310} \cdot \frac{(0.5)^2}{(1+0.5)^2}$$

und $p_1 + p_2 = P$ berechnet.

Tabelle 1.

α	P_1	P_2	P	p_1	p_2	P
0	175	150	325	300	300	600
0.1	175.1	150.1	325.2	300.1	300.1	600.2
0.5	175.4	150.3	325.7	300.7	300.7	601.4
1	175.8	150.7	326.5	301.3	301.3	602.6
2	176.5	151.3	327.8	302.6	302.6	605.2
5	178.9	153.3	332.2	306.6	306.6	613.2
10	182.8	156.7	339.5	313.4	313.4	626.8

Die für $\alpha = 0$ berechneten Werte von p_1 , p_2 und P entsprechen streng additivem Verhalten. Bei kleinen Werten von α weisen die positiven Abweichungen vom additiven Verhalten Beträge auf, die noch innerhalb der Fehlergrenze des Experimentes liegen. Erst bei größeren Beträgen von α fallen diese Abweichungen ins Gewicht.

Bei normalem Verhalten normaler Komponenten wird also der Fehler, den wir machen, wenn wir α vernachlässigen, kein erheblicher sein.

Wir können für irgendein beliebiges System α statt aus den van der Waals'schen Konstanten nach der in der VII. Mitteilung gegebenen Formel (3)

$$\alpha = \frac{(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{b_1^3} \quad 5)$$

auch berechnen aus der oben gegebenen Formel 1) für Mischungswärme W . Eine Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Fehlergrenze der nach den beiden Formeln 1) und 5) berechneten Werte von α wird nur im Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten zu beobachten sein. Sind die aus der Formel für die Mischungswärme beobachteten Werte von α größer, so deutet dies auf Reaktionen, die im binären System unter Wärmeabsorption verlaufen (also meist Zerfall assoziierter exothermer Komplexe); sind sie kleiner, beziehungsweise werden sie negativ, so deutet dies auf Reaktionen, die unter Wärmeentwicklung verlaufen, also auf die Bildung von exothermen Komplexen.

In den obigen Formeln 2) und 3) haben die Ausdrücke

$$\alpha \frac{x^2}{(1+rx)^2}, \text{ beziehungsweise } \frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}$$

die Bedeutung der differentiellen Mischungswärme w_1 und w_2 der Komponenten

$$\left. \begin{aligned} w_1 &= \frac{\partial W}{\partial(1-x)} = W - x \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2} \\ \text{und} \\ w_2 &= \frac{\partial W}{\partial x} = W + (1+x) \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}, \end{aligned} \right\} 6)$$

so daß wir die obige Formel 4) für die Totaldruckkurve auch schreiben können

$$P = P_1(1-x)e^{\frac{w_1}{RT}} + P_2xe^{\frac{w_2}{RT}} \quad 7)$$

Berechnen wir also α aus der Mischungswärme, so stellt α im allgemeinen eine Summe aus zwei Gliedern α_1 und α_2 dar, von denen α_1 , das auf reine Beeinflussung der van der Waalschen Konstanten sich beziehende, also das normale Verhalten der Komponenten entsprechende Glied ist, stets positiv sein wird und α_2 gewissermaßen den chemischen Reaktionen im binären System Rechnung tragend, im Falle Zerfalles assoziierter exothermer Komplexe positiv, im Falle der Bildung exothermer Komplexe und Mischungen negativ sein wird.

Wird $\alpha_2 \rightarrow 0$, d. h. vollziehen sich in den binären Mischungen keinerlei chemische Reaktionen, so wird $\alpha = \alpha_1$. Verlaufen dagegen die chemischen Reaktionen unter erheblichen Wärmeerscheinungen, so daß α_1 gegen α_2 klein ist, so bestimmt also vornehmlich α_2 nicht nur das Vorzeichen, sondern auch die Größe der Mischungswärme.

In solchen Fällen, wo wir infolge Vernachlässigung von α_1 $\alpha = \alpha_2$ setzen dürfen, wird also im Sinne genannter Autoren ohne erheblichen Fehler die gesamte positive Abweichung der Dampfdruckkurven vom additiven Verlauf auf Zerfall der assoziierten Komplexe in der binären Mischung, beziehungsweise die gesamten negativen Abweichungen vom additiven Verlauf auf Bildung exothermer Komplexe zurückzuführen sein. Wir dürfen hier also gewissermaßen annehmen, daß, wenn besagte chemische Reaktionen im binären System nicht von statten gehen würden, die Dampfdruckkurven additiv wären.

Unter dieser Voraussetzung hat nun Dolezalek¹ aus den negativen Abweichungen der Dampfdruckkurven vom additiven Verlauf die wahren Molbrüche der betreffenden exothermen Verbindungen und aus den positiven Abweichungen vom additiven Verlauf die wahren Molbrüche der einen assoziiert angenommenen Komponente berechnet.

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 64, 727 (1908).

Das System Aceton-Chloroform zeigt nach den Angaben von den verschiedensten Autoren eine negative Totaldruckkurve mit einem Minimum.¹ Unter der Annahme, daß bei normalem Verhalten der Komponenten die Totaldampfdruckkurve und die Partialdruckkurve Gerade wären, nimmt nun Dolezalek an, daß die gesamte negative Abweichung auf die Bildung einer Verbindung, also Verminderung der Gesamtanzahl zurückzuführen ist.

Es läuft dies also darauf hinaus, daß im totalen Beeinflussungsfaktor α das Teilmglied α_1 gegen das Teilmglied α_2 vernachlässigt werden darf.

Nach den Angaben der VII. Mitteilung beträgt die molekulare Mischungswärme in diesem System für eine äquimolare Mischung -360 cal. Der Beeinflussungsfaktor α_1 beträgt bloß $0\cdot015$, so daß also der Betrag der Wärmeabsorption bei normalem Verhalten der Komponenten bloß $+0\cdot11$ cal betragen würde.

Es ist also ganz klar, daß α_1 gegen α_2 vernachlässigt werden darf, d. h. daß nach oben Gesagtem die Total- und Partialdruckkurven in der Tat praktisch vollständige Gerade sein müßten, falls die Stoffe keine Verbindung liefern und die gesamte negative Abweichung der Bildung der Verbindung zugrunde gelegt werden darf.

Etwas größer ist der Wert von α_1 bei dem System Äther-Chloroform, das gleichfalls eine negative Totaldruckkurve zeigt,² und zwar $1\cdot76$, was einer molekularen Mischungswärme von $14\cdot1$ cal für die äquimolare Mischung im Falle normalen Verhaltens entspräche. Im Hinblick auf die gesamte Mischungswärme von -685 cal wird die Vernachlässigung von α_1 aber gleichfalls erlaubt sein. In beiden Fällen wird also die Annahme Dolezalek's vom geradlinigen Verlauf der Totaldruckkurven im Falle normalen Verhaltens der Komponenten

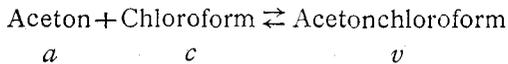
¹ Gardner, Ber., 23, 1587 (1890); Haywood, Journ. Phys. Chem., 3, 317 (1899); Thayer, Journ. Phys. Chem., 3, 36 (1889); Zawidzki, Zeitschr. Phys. Chem., 35, 29 (1900); A. Ryland, Amer. Chem. Soc., 22, 384 (1899).

² Nach Haywood, Amer. Chem. Soc., 21, 994 (1899); Linnebarger, Amer. Chem. Soc., 17, 615 u. 619 (1895) und Dolezalek u. Schultze, Zeitschr. f. phys. Chemie, 83, 45 (1913).

und die Berechnung der wahren Molbrüche der einzelnen Komponenten aus den gesamten negativen Abweichungen der Totaldruckkurven vom additiven Verhalten der Wirklichkeit ohne erhebliche Fehler entsprechen.

Gleichwohl liegt es in der Natur der Sache, daß die wahren Molbrüche der Verbindung und ihrer Komponenten in den binären Systemen nur mit einer gewissen Annäherung ermittelt werden können. Wir wollen dies beispielsweise beim System Chloroform-Aceton erörtern.

Dolezalek nimmt in diesem System die Existenz einer äquimolaren Verbindung an, deren Dissoziationsschema durch



gegeben ist, an. Bezeichnen wir mit C_a , C_c und C_v die Molekülzahlen von Aceton, Chloroform und der Verbindung, so sind die aktiven Massen der einzelnen Molgattungen gegeben durch

$$\left. \begin{array}{l} \text{für Aceton} \quad \frac{C_a}{C_a + C_c + C_v} \\ \text{» Chloroform} \quad \frac{C_c}{C_a + C_c + C_v} \\ \text{» Verbindung} \quad \frac{C_v}{C_a + C_c + C_v} \end{array} \right\} \quad 8)$$

Für die Gleichgewichtskonstante der Verbindung gilt also

$$K = \frac{C_v(C_a + C_c + C_v)}{C_a C_c} \quad 9)$$

Da die Summe von freiem und verbundenem Aceton sowie von freiem und verbundenem Chloroform gleich der angewandten Menge sein muß, so ist nach Dolezalek

$$C_a + C_v = 1 \quad \text{und} \quad C_c + C_v = \nu.$$

Nach Dolezalek gilt für die Partialdrucke von Aceton

$$p_1 = P_1 \frac{C_a}{C_a + C_c + C_v} \quad 10)$$

und von Chloroform

$$p_2 = P_2 \frac{C_c}{C_a + C_c + C_v} \quad (11)$$

Streng genommen wird noch als dritte Partialdruckgleichung die der Verbindung

$$p_v = P_v \frac{C_v}{C_a + C_c + C_v} \quad (12)$$

zu setzen sein. Da aber die Konzentration der undissoziierten Verbindung in der Gasphase minimal sein dürfte. (im Fall Äther-Chloroform haben Dolezalek und Schulze dies nachgewiesen), darf diese Gleichung mit Recht vernachlässigt werden. Durch Kombination der Gleichungen 9) und 10) leitet nun Dolezalek für die Gleichgewichtskonstante folgende Beziehung 13) ab, die gestattet, die Gleichgewichtskonstante aus dem Partialdruck und dem Totaldruck der einen Komponente zu ermitteln:

$$K = \frac{\frac{P_1}{p_1} - \nu - 1}{\frac{p_1}{P_1} + \nu - 1} \quad (13)$$

Es ergibt sich dann für den Partialdruck von Aceton

$$p_1 = P_1 \left[\sqrt{\frac{1}{K} + \frac{\alpha^2}{4} - \frac{\alpha}{2}} \right], \quad (14)$$

wo $\alpha = \nu - 1 + \frac{1}{K}(\nu + 1)$ ist und analog für den Partialdruck von Chloroform

$$p_2 = P_2 \left[\sqrt{\frac{1}{K} + \frac{\alpha'^2}{4} - \frac{\alpha'}{2}} \right], \quad (15)$$

wo $\alpha' = \frac{1}{\nu} \left[1 - \nu + \frac{1}{K}(\nu + 1) \right]$ ist.

Berechnet man nun die Gleichgewichtskonstante K nach der obigen Gleichung 13) aus der Partialdruckkurve für die

¹ Im Original steht » $\nu\alpha$ «, soll wohl ν heißen.

eine Komponente, so zeigt sich, daß die Konstante einen »Gang« zeigt in der Richtung, daß mit steigendem Wert von v (steigender Chloroformgehalt) K zunimmt. Siehe die letzten zwei Spalten der folgenden Tabelle-2. Absehen müssen wir hierbei überhaupt vom Wert »13«, dessen starke Abweichung von den übrigen Werten wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß bei Verwendung nur einer Partialdruckkurve zur Berechnung von K der experimentelle Fehler bei kleiner Konzentration der zweiten Komponente besonders stark ins Gewicht fällt. Es schien mir daher zweckmäßiger, die Gleichgewichtskonstante vielmehr aus der Totaldruckkurve zu berechnen. Beziehen wir uns auf je 1 Mol der binären Mischung, so sind in einer Mischung von $(1-x)$ Mol Aceton und x Mol Chloroform

$(1-x-y)$ Mole Aceton

und

$(x-y)$ Mole Chloroform

enthalten, wo y den jeweiligen Konzentrationsbetrag der Verbindung von 1 Mol Mischung — das wir ja stets betrachteten — darstellt. Infolge der Bildung von y Mol Verbindung nimmt jedoch die Gesamtanzahl ab um den Betrag y , so daß derselbe nicht mehr 1, sondern $1-y$ beträgt. Es gilt also für die Partialdrucke des Acetons, beziehungsweise des Chloroforms

$$p_1 = P_1 \cdot \frac{C_a}{C_a + C_c + C_v} = P_1 \frac{(1-x-y)}{(1-y)} \quad 16)$$

$$p_2 = P_2 \cdot \frac{C_c}{C_a + C_c + C_v} = P_2 \frac{(x-y)}{(1-y)} \quad 17)$$

Die dritte Gleichung für die Partialdrucke der Verbindung dürfen wir nach dem oben Gesagten vernachlässigen.

Die Gleichgewichtskonstante K ist dann gegeben durch:

$$K = \frac{y(1-y)(1-y)}{(1-y)(1-x-y)(x-y)} \quad 18)$$

Aus den Beziehungen 16) und 17) folgt, daß

$$\frac{p_1 p_2}{P_1 P_2} = \frac{(1-x-y)(x-y)}{(1-y)(1-y)} = \pi \quad 19)$$

ist, woraus für K folgt:

$$\frac{y}{1-y} = K\pi \quad (20)$$

und

$$y = \frac{K\pi}{1+K\pi} \quad (21)$$

Setzen wir diese Werte für y in die obige Gleichung 17) für K ein, so resultiert schließlich

$$K^2 + K \frac{2x(1-x)-1}{\pi x(1-x)} + \frac{x(1-x)-\pi}{\pi^2 x(1-x)} = 0 \quad (22)$$

und für K :

$$K = -\frac{1}{2} \frac{2x(1-x)-1}{\pi x(1-x)} \pm \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \frac{2x(1-x)-1}{\pi x(1-x)} - \frac{x(1-x)-\pi}{\pi^2 x(1-x)}} \quad (23)$$

Berechnet man nun für einzelne Werte von x aus den Zawidzki'schen Daten K nach Formel 23) (siehe drittletzte Spalte der Tabelle):

Tabelle 2.

Nr.	$x(\text{CHCl}_3)$	$(1-x)$	p_1	p_2	$p_1 p_2$	π	$x(1-x)$	K	Nach Dolezalek	
									$v(\text{CHCl}_3)$	K
1	0·0595	0·9405	345	9	2907	0·0288	0·056	1·08	0·064	13
2	0·1835	0·8165	323	32	8838	0·0874	0·150	1·04	0·225	1·00
3	0·5083	0·4917	276	115	15870	0·157	0·250	1·32	1·035	1·08
4	0·6622	0·3378	138	224	13430	0·133	0·224	1·34	1·962	1·20
5	0·8022	0·1978	38	266	8722	0·0864	0·159	1·26	4·060	1·27
6	0·9177	0·0823	13	293	3458	0·0342	0·0755	1·40	11·15	1·29

so sieht man, daß die nach beiden Formeln erhaltenen Werte von K gut übereinstimmen, der erste extreme Wert 13) herausfällt bei Berechnung von K aus der Totaldruckkurve, aber auch dann noch der »Gang« in ziemlich gleicher Weise vorherrscht. Jedenfalls ist dies auf die experimentellen Fehler der

nicht gerade leicht durchzuführenden Bestimmung von p_1 und p_2 der Partialdrucke der Komponenten in den Mischungen zurückzuführen.

Die wahren Molbrüche der Verbindung, beziehungsweise der Komponenten kann man nun aus der Gleichgewichtskonstante obigen Dissoziationsschemas der Verbindung erfahren und fragt es sich nun, welche Konstante wir zu wählen haben.

Aus Tabelle 2 sehen wir, daß für die Konstante ein Spielraum zwischen den Werten 1.00 und 1.4 gegeben ist.

Es ist nun naheliegend, diejenige Konstante zu wählen, mit der sich Partialdruckkurven berechnen lassen, die am besten mit den experimentell festgelegten übereinstimmen.

Dolezalek hat unter Zugrundelegung einer mittleren Konstante von 1.25 die Partialdrucke berechnet und befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Werten der Partialdrucke über das gesamte Konzentrationsgebiet beobachtet. Aus dem Bau der diesbezüglichen Formeln 14) und 15) ergibt sich aber, daß der Wert von K relativ wenig ins Gewicht fällt.

Einige Proben mögen dies zeigen.

Rechnet man beispielsweise einzelne Werte der Partialdrucke p_1 des Acetons für einige extreme Werte von x und legt willkürlich die Konstanten $K = 1.0$, $K = 1.25$ und $K = 1.3$ zugrunde, erhält man die in folgender Tabelle wiedergegebenen berechneten Werte der Partialdrucke des Acetons. In der Tabelle sind auch die Differenzen d der berechneten Werte von p_1 und der von Zawidzki beobachteten Werte angegeben.

Tabelle 3.

v	x	p_1 gefunden von Zawidzki	Für $K = 1.25$		Für $K = 1.00$			Für $K = 1.3$			
			p_1 berechnet	$d_{1.25}$	$\frac{0}{10}$	$d_{1.0}$	$\frac{0}{10}$	p_1 berechnet	$d_{1.3}$	$\frac{0}{10}$	
0.064	0.0595	323	323	0	0.0	323.6	+0.6	+0.2	324	+1.0	+0.3
1.035	0.5083	138	134	±4	-2.9	139.4	+1.4	+1.0	133	-5.0	-3.6
11.75	0.9177	13	14	+1	+7.7	15.2	+2.2	+1.7	128	-1.2	-9.2

An der graphischen Darstellung in Fig. 1 sieht man, daß in chloroformärmeren Mischungen ein Wechsel in der Größe der Konstanten wenig ins Gewicht fällt, in äquimolaren

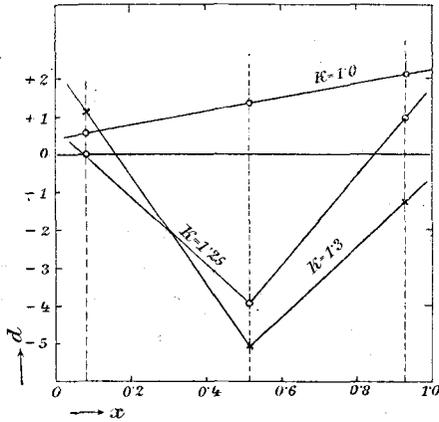


Fig. 1.

Mischungen sogar eine Konstante 1.00 besser die Versuchsergebnisse darstellen würde. Prozentuell fällt naturgemäß in den chloroformreichsten Mischungen der Wechsel der Konstanten am meisten ins Gewicht und würde, wie Fig. 2 zeigt,

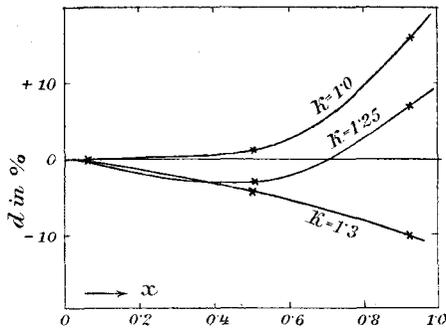


Fig. 2.

hier eine Konstante von etwa 1.27 am besten die Versuchsergebnisse darstellen. Wir kommen also zum Schluß, daß im Hinblick auf die Fehlergrenze der Messung der Dampfdrucke obige Schwankung der Gleichgewichtskonstante, wie Dolezalek es getan hat, durch einen Mittelwert ausgeglichen

werden darf, da also Schwankungen der Konstante selbst um 30 bis 40 % noch immer gestatten, die Partialdruckkurven innerhalb der Fehlergrenze darzustellen. Einen größeren Einfluß übt naturgemäß eine Schwankung von K bei Berechnung von y , dem Molbruch der Verbindung. y berechnet sich aus Gleichung:

$$y = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{Kx(1-x)}{K+1}}. \quad (24)$$

Nehmen wir der Reihe nach die Konstante zu 0·8, 1·0 und 1·3 an, so berechnen sich folgende Werte für y in Abhängigkeit von x :

Tabelle 4.

x	$K = 0.8$ $y_{0.8}$	$K = 1$ y_1	$K = 1.3$ $y_{1.3}$
0.10	0.042	0.045	0.054
0.25	0.098	0.103	0.120
0.40	0.120	0.140	0.163
0.50	0.127	0.146	0.170
0.60	0.120	0.140	0.163
0.75	0.098	0.103	0.120
0.90	0.042	0.045	0.054

Bei der graphischen Darstellung in Fig. 3 sieht man, daß eine Schwankung von K innerhalb der oben gewählten Grenzen

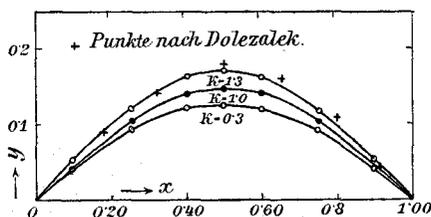


Fig. 3.

die Molbrüche nicht unerheblich variiert. Da wir aber bislang kein besseres Mittel haben, um uns über die Molbrüche binärer

Flüssigkeitsgemische ohne weitere hypothetische Annahmen zu orientieren, als die von Dolezalek vorgeschlagene Berechnungsweise, so müssen wir uns mit der durch die Unsicherheit der aus dem Dampfdruck gemessenen Gleichgewichtskonstante hypothetischer Verbindungen bedingten Unsicherheit in den Molbrüchen solcher Verbindungen zufrieden geben, zumal die prinzipiellen Bedenken, die z. B. van Laar gegen die Dolezalek'sche Berechnungsweise eingewendet hat, in den von Dolezalek gewählten Fällen, wie oben ausgeführt, nicht ins Gewicht fallen.

Würden wir nun in ganz analoger Weise die gesamten positiven Abweichungen der Dampfdrucke vom additiven Verhalten auf Rechnung des Zerfalles assoziierter Komplexe der einen, beziehungsweise der anderen Komponente setzen, so ist es klar, daß die auf dieser Grundlage berechneten Werte der Assoziationsfaktoren theoretisch betrachtet im allgemeinen zu hoch ausfallen müssen. Der Fehler, den wir hierbei machen, wird dann zu vernachlässigen sein, wenn wir in dem totalen Beeinflussungsfaktor α den Teilbetrag α_1 , der sich auf normales Verhalten der Komponenten bezieht, vernachlässigen können gegen α_2 , das Teilglied, das der chemischen Reaktion des Zerfalles der assoziierten Komplexe Rechnung trägt.

Unter der Annahme streng additiven Verhaltens der Komponenten bei normalem Verhalten derselben, also Vernachlässigung des Teilgliedes α_1 , hat nun Dolezalek¹ die Systeme Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, beziehungsweise Sauerstoff-Stickstoff, die nach Zawidzki (loc. cit.), beziehungsweise nach Inglis² positive Total- und Partialdruckkurven aufweisen, die Assoziationsgrade je der einen assoziiert angenommenen Komponente: Tetrachlorkohlenstoff, beziehungsweise Sauerstoff, berechnet, u. zw. aus der Partialdruckkurve je der anderen normal sich verhaltenden Komponente. Ist der Partialdruck p_1 , beziehungsweise P_1 der Dampfdruck des reinen Stoffes bei der betrachteten Temperatur, so ergibt sich nach Dolezalek für die Konstante K des Assoziationsgleichgewichtes

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 64, 735 ff.

² Proc. Phys. Soc., 20, 640.

$$K = \frac{\left(\nu - \frac{P_1 - p_1}{P_1}\right) \left(\frac{P_1 - p_1}{P_1} + 1\right)}{\left(2 \frac{P_1 - p_1}{P_1} - \nu\right)^2}, \quad 25)$$

wenn in der Mischung auf 1 Mol Benzol, beziehungsweise Stickstoff ν Mol Tetrachlorkohlenstoff, beziehungsweise Sauerstoff enthalten sind.

Für eine Temperatur von 49.99° ergibt sich K aus den Zawidzki'schen Messungen zu 0.207 , d. h. auf 1 Mol einmolekularen Tetrachlorkohlenstoffes kommen bei dieser Temperatur 0.176 Teile Doppelmoleküle, d. h. Tetrachlorkohlenstoff ist zu zirka 15% assoziiert.

Mit Hilfe dieser Annahme gelang es Dolezalek in der Tat, beide Partialdruckkurven mit Hilfe der obigen Konstante in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu berechnen. Man darf jedoch diese Übereinstimmung nicht allzu sehr überschätzen, indem die von Dolezalek angewendete Formel für die Berechnung der Partialdrucke von Benzol

$$p_1 = P_1 \cdot \frac{4K(\nu+2) + \nu + 1 - \sqrt{\nu\{4K(\nu-2) + (\nu+1) + 1\} + 1}}{2K(\nu+2)^2}, \quad 27)$$

beziehungsweise von Tetrachlorkohlenstoff

$$p_2 = P_2 \cdot \frac{1.176}{2K(\nu+2)} \cdot \left[\sqrt{4K\nu(\nu+2) + (\nu+1)^2} - (\nu+1) \right]$$

ja nichts anderes als Näherungsausdrücke an die Margules'schen Lösungsfunktionen darstellen, in denen man mit genügender Annäherung an die experimentellen Daten eben mit einer Konstante auskommt.

Diese Formeln können also die Dampfdruckkurven gut wiedergeben unabhängig davon, ob der ermittelte Assoziationsgrad der einen Komponente in der Tat der Wirklichkeit entspricht. Und in der Tat zeigen die aus dem Verlauf der Dampfdruckkurven berechneten Assoziationsgrade sowohl von Tetrachlorkohlenstoff 1.15 als auch von Sauerstoff 1.25 keine befriedigende Übereinstimmung mit den auf Grund anderer Methoden ermittelten Assoziationsgraden.

So ergeben sich z. B. aus dem Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie die Assoziationsgrade in beiden Fällen niedriger, ja Tetrachlorkohlenstoff erscheint nahezu normal.

Nach Ramsay und Shields¹ ist der Assoziationsgrad von Tetrachlorkohlenstoff 1·01 (also fast normal), nach Baly und Donan² der des Sauerstoffes 1·17.

Wenngleich es in der Natur der Methode der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie liegt, daß die aus demselben berechneten Assoziationsgrade mit einem oft nicht unbedeutenden Fehler behaftet sind, so kann doch nicht behauptet werden, daß diese Fehler nach einer Seite liegen, d. h. die nach dieser Methode erschlossenen Assoziationsgrade fast immer größere Werte zeigen, als der Wirklichkeit entspricht. Es kann auch gerade das Gegenteil eintreten.

Gerade bei Sauerstoff ergibt sich bei Berechnung des Assoziationsgrades nach Tsakalotos³ aus der Siedepunkt-konstante E ⁴ der Assoziationsgrad des Sauerstoffes zu 1·00, aus der Walden'schen Formel⁵ für das Molekulargewicht $M = \frac{0\cdot435 T}{a^2} \log T$ zu 1·02, d. h. der flüssige Sauerstoff verhält sich normal, während der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie auf Assoziation deutet, die aber immerhin kleiner ist, als sich aus den Dampfdruckkurven berechnet. Aus diesen Darlegungen geht ohne weiteres schon

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 12, 464 (1893).

² Phil. Mag., 69, 517 (1900).

³ C. r. 114, 1104, 1907.

⁴ Aus der Siedepunkt-konstante E berechnet sich das Molgewicht M nach der Formel

$$M = \frac{\varepsilon}{\frac{1}{475 \frac{\log T}{\tau} - 0\cdot35}}$$

E ergibt sich experimentell zu 2·9. Aus der van't Hoff'schen Formel berechnet sich für $E = \frac{0\cdot02 T}{2} = 2\cdot8$.

⁵ Zeitschr. f. phys. Chemie, 65, 257 (1909).

hervor, daß auch bei Stoffen, die sich normal verhalten und keine Verbindungen liefern, positiver Verlauf der Dampfdruckkurven vorliegen kann, wie es ja auch eine Forderung der van Laar'schen Formeln ist.

Wenn aber Tetrachlorkohlenstoff und Sauerstoff zu so kleinen Beträgen assoziiert sind, daß bei den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Assoziationsgrade der betreffenden reinen Stoffe die auf Assoziation deutenden Abweichungen von den betreffenden für normale Stoffe geltenden Regeln von der Fehlergrenze der betreffenden Messungen nicht viel abweichen, so ist es im Sinne unserer obigen Darlegung klar, daß wir nicht die gesamte positive Abweichung von der Dampfdruckkurve vom additiven Verhalten auf Kosten der Assoziation der einen Komponente setzen dürfen, sondern nur einen Teilbetrag derselben. Das heißt, wir dürfen im totalen Beeinflussungsfaktor α das Summenglied α_1 gegen α_2 nicht vernachlässigen. Am Beispiel des Systems:

Benzol-Tetrachlorkohlenstoff

sei dies erörtert.

Nach Tabelle 2 der VII. Mitteilung beträgt die Mischungswärme 21·6 cal pro Mol äquimolarer Mischung.¹

Aus der Formel 1) dieser Mitteilung ergibt sich α zu

$$\alpha = \frac{21 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 077 \cdot 1 \cdot 0385}{0 \cdot 25} = 96 \cdot 6 \text{ cal,}$$

da $r = +0 \cdot 077$ beträgt, = 4·0 Lt. Atm.

Würden sich die beiden Stoffe normal verhalten, so läßt sich der hypothetische Beeinflussungsfaktor zu $\alpha_1 = 1 \cdot 15$ Lt. Atm. (cf. Tabelle 2 der VII. Mitteilung) berechnen. Das sich auf chemische Reaktionen beziehende Teilglied α_2 des gesamten Beeinflussungsfaktors hätte den Wert von ungefähr 2·85. Aus dem Vergleich beider Werte von α_1 und α_2 können wir schon sehen, daß von der gesamten positiven Abweichung der

¹ Berechnet aus der von S. Young (Proc. Destill. Macmillan and Co, p. 39 bis 59 [1903]) angegebenen Temperatursteigerung bei Mischung äquimolarer Mengen unter Zugrundelegung des additiven Verhaltens der spezifischen Wärmen.

Dampfdruckkurve etwa der vierte Teil auch bei normalem Verhalten der normal sich verhaltenden Komponenten vorliegen dürfte und etwa drei Viertel der Abweichungen etwa auf Kosten einer chemischen Reaktion dem isothermen Zerfall assoziierter Komplexe der einen Komponente, i. e. Tetrachlorkohlenstoff zurückgeführt werden darf.

Der Schluß Dolezalek's auf Assoziation des Tetrachlorkohlenstoffes aus dem positiven Verlauf der Dampfdruckkurve erscheint also im besonderen Falle vollkommen gerechtfertigt, doch ist jedenfalls für den Assoziationsgrad des Tetrachlorkohlenstoffes und für dessen wahre Molbrüche in den Mischungen, wie sie von Dolezalek in dankenswerter Weise berechnet wurden, im Sinne obiger Darlegungen eine Korrektur anzubringen, durch die die Dolezalek'schen Werte auf etwa den $\frac{3}{4}$ -sten Teil vermindert würden. Denn es sind die positiven Abweichungen, die auf Assoziation der einen Komponente zurückzuführen sind, nicht vom additiven Verlauf der Dampfdruckkurven zu zählen, sondern von einer positiven Dampfdruckkurve, die das System etwa zeigen würde, falls die Komponenten sich normal verhielten. Infolge des relativ hohen Wertes des Beeinflussungsfaktors $\alpha = 1.15$ weicht diese hypothetische Kurve bereits merklich vom additiven Verhalten ab.

Berechnet man den hypothetischen Verlauf der Dampfdruckkurven für $\alpha_1 = 1.15$ nach den Formeln 2), 3) und 4), so erhält man die in Tabelle 5 mitgeteilten Werte für die Partial-, beziehungsweise Totaldrucke.

Tabelle 5.

x Tetrachlor- kohlenstoff	p_1 Benzol	p_2 Tetrachlor- kohlenstoff	P additiv	P berechnet für $\alpha = 1.15$	P beobachtet
	berechnet für $\alpha = 1.15$				
0.25	201.5	78.5	277.8	280.0	285
0.50	135.4	154.9	287.4	290.3	299.0
0.75	68.5	230.8	297.3	299.3	306.5

In Fig. 4, in der Kurve I die experimentell von Zawidzki ermittelte Totaldruckkurve des Systems darstellt, stellt Kurve II den hypothetischen Verlauf der Totaldampfdruckkurve vor im Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten für einen Beeinflussungsfaktor 1·15, entsprechend den Werten obiger Tabelle. II *a* würde streng additivem Verlauf der Dampfdruckkurve entsprechen.

Es wird also hier nicht der Druckunterschied der Kurven I und II *a*, sondern nur der der Kurven I und II auf die Assoziation der einen Komponente CCl_4 zurückzuführen sein. Natürlich ist auch die Kurve II mit einem Fehler behaftet, der darin

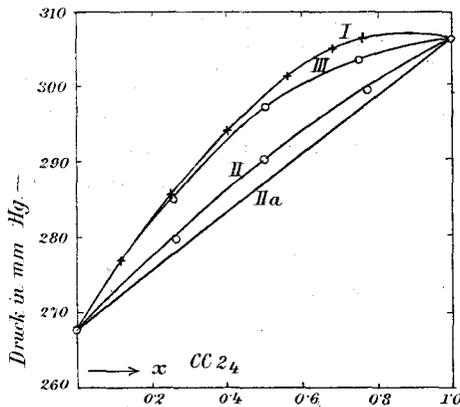


Fig. 4.

liegt, daß der der Kurve zugrunde gelegte Beeinflussungsfaktor 1·15 unter Annahme normalen Verhaltens normaler Komponenten berechnet ist, was aber nicht zutrifft, indem ja Tetrachlorkohlenstoff als assoziiert angesprochen werden muß. Dies macht sich auch darin bemerkbar, daß, wenn man die Totaldruckkurve nach den van Laar'schen Formeln 2) bis 4) berechnet, unter Einsetzung des gesamten Beeinflussungsfaktors 4·0, entsprechend der totalen Mischungswärme. Wie aus Tabelle 6 und der entsprechenden Kurve III in Fig. 4 ersichtlich, ist die Übereinstimmung der berechneten und der beobachteten Werte von P auf der tetrachlorkohlenstoffarmen Seite ganz vorzüglich, während auf der tetrachlorkohlenstoffreichen Seite die beobachteten Partialdrücke größer sind als die berechneten.

Tabelle 6.

α	p_1	p_2	P	P beobachtet
	berechnet für $\alpha = 4 \cdot 0$			
0·25	202·8	82·8	285·6	285·0
0·5	138·8	158·5	297·3	299·0
0·75	70·7	232·1	302·8	306·5

Es deutet dies eben darauf hin, daß Tetrachlorkohlenstoff gleichwohl assoziiert ist und in den binären Mischungen isotherm zerfällt.

Die van Laar'sche Formel rechnet nur mit dem analytischen Molbruch, während infolge Zerfalles der assoziierten Mole der einen Komponente die wahre Molekülzahl in den Mischungen größer ist, als dem analytischen Molbruch entspricht. Dies fällt natürlich auf der Seite der assoziierten Komponente, Tetrachlorkohlenstoff, mehr ins Gewicht als auf der tetrachlorkohlenstoffarmen Seite.

Der Zweck vorliegender rechnerischen Diskussionen im Anschluß an die Berechnung der Mischungswärme in der VII. Mitteilung kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Bei der Berechnung der wahren Molbrüche nach der eleganten Dolezalek'schen Methode können wir in vielen Fällen, und zwar wenn die Mischungswärmen erhebliche Werte annehmen, den Beeinflussungsfaktor, der normalem Verhalten der Komponenten entspricht, vernachlässigen. Doch ist es zweckmäßig, sich über dessen Größe von vornherein Rechenschaft zu geben; denn in den Fällen, wo der Beeinflussungsfaktor, der normalem Verhalten normaler Komponenten entspricht, der gleichen Größenordnung wird, wie der totale, der gesamten Mischungswärme entsprechende Beeinflussungsfaktor, würde Vernachlässigung der ersteren nicht unerhebliche Fehler bei Berechnung der wahren Molbrüche aus den Dampfdruckkurven bedingen.

In solchen Fällen werden also zur Berechnung der wahren Molbrüche nach Dolezalek nicht die gesamten

Abweichungen vom additiven Verhalten heranzuziehen sein, sondern nur der Bruchteil derselben, der dem Unterschied der gemessenen und der unter Annahme normalen Verhaltens der Komponenten berechneten Dampfdrucke — die ihrerseits naturgemäß größer sein werden, als sich aus der einfachen Mischungsregel berechnen läßt — entspricht.
