

Zur Thermodynamik binärer Mischungen von Komponenten gleichen Molvolumens*.

I. Volumänderungen beim Mischen von 1,2,4-Trichlorbenzol—n-Hexan, Triäthylamin—Mesitylen, Brombenzol—Cyclohexan.

Von

F. Kohler und E. Rott.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. April 1954.)

Im Zuge eines umfassenden Arbeitsprogrammes über die thermodynamischen Funktionen solcher binärer Mischungen, die in genügender Näherung als streng regulär bezeichnet werden dürfen, werden für drei Systeme die Volumänderungen beim Mischen ΔV bei 15 und 25° C und die mittleren Ausdehnungskoeffizienten α zwischen 15 und 25° C mitgeteilt. Und zwar zeigt Brombenzol—Cyclohexan eine mit T abnehmende *Dilatation*, die beiden anderen Systeme zeigen mit T zunehmende *Kontraktion*.

Die Werte ΔV werden indirekt aus Dichtemessungen ermittelt. Besonderer Wert mußte auf die Herstellung genügend genau definierter Konzentrationen gelegt werden; ein hierfür geeignetes Spezial-Wägeglas wird beschrieben. Die Ergebnisse werden hinsichtlich ihres Absolutwertes im Sinne der *Prigogine*-schen Theorie besprochen; der Konzentrationsgang von ΔV wird an Hand von $\Delta V/x$ ($1 - x$)-Diagrammen diskutiert.

I. Einleitung.

Die Theorie für das thermodynamische Verhalten von Mischungen (worunter hier immer binäre flüssige Mischungen von Nichtelektrolyten

* Herrn Prof. Dr. *L. Ebert*, dessen Interesse und Förderung wir die Möglichkeit zur Durchführung unseres Arbeitsprogrammes allein verdanken und dessen Ratschläge uns entscheidend geholfen haben, sei diese erste Veröffentlichung zu seinem 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

verstanden werden sollen) wurde in jüngster Zeit wesentlich ausgebaut¹⁻³. Um so empfindlicher macht sich der Mangel an genügend genauem experimentellem Vergleichsmaterial⁴ geltend. Solches Material zu liefern, ist Ziel unseres Arbeitsprogrammes, wobei uns folgende Gesichtspunkte besonders wesentlich erscheinen:

1. Die Komponenten müssen so gewählt werden, daß die untersuchten Systeme wenigstens einigermaßen dem *streng regulären* Modell⁵ entsprechen.

Gewisse Kompromisse sind hier natürlich unvermeidlich. So wird die Voraussetzung der Gleichheit der molekularen Kraftfelder der beiden Komponenten für größere Entfernungen als bis zu den nächsten Nachbarn einerseits sicher um so besser erfüllt sein, je idealer die Mischung sich verhält. Andererseits ist aber eine gewisse Abweichung von der Idealität erforderlich, um genügend große und damit genügend genau meßbare Mischungseffekte zu bekommen. Wir wählten daher immer eine Komponente mit einem permanenten Dipol; die dadurch verursachte Abweichung des molekularen Kraftfeldes von der zentralen Symmetrie nahmen wir bewußt in Kauf.

Dagegen hielten wir die Bedingung *gleichen Molvolumens* der beiden Komponenten möglichst genau ein. Denn alle Theorien liefern zum Molenbruch $x = 0,5$ *symmetrische* thermodynamische Funktionen, während die experimentell ermittelten Funktionen oft bedeutende Abweichungen von dieser Symmetrie zeigen. Solche Unsymmetrien werden allgemein im wesentlichen auf die *verschiedene Raumbeanspruchung* der beiden Komponenten^{6, 7} zurückgeführt, dürften aber auch zum Teil in *Orientierungseffekten* ihre Ursache haben⁸. Um ein klares Bild zu bekommen, schien es daher unerlässlich, von vornherein den aus der Ungleichheit der Molvolumina zu erwartenden Effekt auf ein Mindestmaß zu reduzieren.

Weitere Gesichtspunkte der Auswahl waren *methodischer* Art: Jeweils *eine* der beiden Komponenten sollte *schwer* flüchtig sein; die Mischungen sollten gut refraktometrisch zu *analysieren* sein.

2. Es erscheint wichtiger, von wenigen Systemen möglichst viele

¹ Disc. Faraday Soc. **15** (1953).

² E. A. Guggenheim, *Mixtures*. Oxford. 1952.

³ H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **205**, 247 (1951).

⁴ Vgl. die Zusammenstellung bei I. Prigogine und A. Bellemans, Disc. Faraday Soc. **15**, 92 (1953).

⁵ E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **148**, 304 (1935).

⁶ J. H. Hildebrand und R. L. Scott, *Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd ed. bes. S. 212. New York. 1950.

⁷ Für extreme Fälle vgl. die Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten nach P. Flory, J. Chem. Physics **9**, 660 (1941); **10**, 51 (1942).

⁸ Für starke Anisotropie der Kraftfelder der beiden Molekülsorten vgl. J. A. Barker, I. Brown und F. Smith, Disc. Faraday Soc. **15**, 142 (1953).

thermodynamische Eigenschaften genau durchzumessen, als bei einer Vielzahl von Systemen nur eine. Insbesondere erscheint es für einen Vergleich mit der Theorie wichtig, auch die thermodynamischen Funktionen für konstantes Volumen angeben zu können. Unser Arbeitsprogramm umfaßt daher folgende Messungen: *Dampfdrucke* — und damit die freie Zusatzenthalpie ΔG ; *Mischungswärmen* ΔH und *Volumänderungen* bei der Mischung ΔV ; ferner *spezifische Wärmen* c_p , *Ausdehnungskoeffizienten* α und *Kompressibilitäten* χ der Mischungen.

3. Es soll weder Zeit noch Mühe gespart werden, um den *Konzentrationsgang* aller thermodynamischen Funktionen genau festzulegen, besonders auch in den Grenzgebieten großer Verdünnung jeweils einer der beiden Komponenten. Dies erscheint um so wichtiger, als in früheren Arbeiten hier ein von den bisher entwickelten Theorien abweichendes Verhalten gefunden wurde^{9, 10}.

Diese erste Veröffentlichung berichtet über die Messungen von ΔV und α der drei Systeme:

I: 1,2,4-Trichlorbenzol-(1)—n-Hexan;

II: Triäthylamin-(1)—Mesitylen;

III: Brombenzol-(1)—Cyclohexan.

Die ΔV -Werte wurden für 15 und 25° C bestimmt; die α -Werte bedeuten mittlere Ausdehnungskoeffizienten zwischen diesen beiden Temperaturen. In Tabelle 1 sind die für die sechs Reinstoffe benützten Molgewichte angegeben. Ihnen sind die Sättigungsdrucke für 20° C in Torr¹¹, sowie die Kompressibilitäten χ beigelegt; letztere sind der Zusammenstellung von *D'Ans-Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 767, Berlin 1949, entnommen; sie gelten für 18° C; die Werte für 1,2,4-Trichlorbenzol und für Mesitylen sind geschätzt nach der adiabatischen Kompressibilität und den c_p/c_v -Werten ähnlich gebauter Verbindungen.

Tabelle 1. Molgewichte, Sättigungsdrucke (in Torr) und Kompressibilitäten (in Atm.^{-1}) der verwendeten Komponenten.

Substanz	M_i	P_i^{20}	χ_i^{18}
1,2,4-Trichlorbenzol . . .	181,455	0,3	~ 80
n-Hexan	86,172	120,3	150
Triäthylamin	101,189	52,4	?
Mesitylen	120,186	2,2	~ 85
Brombenzol	157,016	3,1	95,4
Cyclohexan	84,156	73,8	118

⁹ L. Ebert, H. Tschamler und F. Kohler, Mh. Chem. 82, 63 (1951).

¹⁰ Auf das eigenartige Grenzverhalten der Aktivitätskoeffizienten von n-Hexan in 1,2,4-Trichlorbenzol sowie der $\Delta V/x_1 x_2$ -Kurven von Triäthyl-

II. Experimentelle Methodik.

Die Volumänderung beim Mischen wurde nach

$$\Delta V = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{\text{Mischung}}} - (x_1 V_1 + x_2 V_2); \quad V_i = M_i / \rho_i \quad (1)$$

(x_i = Molenbruch der Komponente i , V_i = Molvolumen der Komponente i , M_i = Molgewicht der Komponente i , ρ_i = Dichte der Komponente i) indirekt durch Bestimmen der Dichte ermittelt. Der Term ($x_1 V_1 + x_2 V_2$)

ist bei unseren Mischungen wegen $V_1 \approx V_2$ praktisch konzentrationsunabhängig; daher muß das mittlere Molgewicht der Mischung mit derselben prozentualen Genauigkeit angebar sein, wie die Dichte ρ . Da wir für ρ eine Genauigkeit von 0,00001 anstreben, müssen also auch die Molenbrüche x_i auf 0,00001 bestimmt sein; nur bei System II kann wegen der geringeren Verschiedenheit der Molgewichte der beiden reinen Komponenten eine 2- bis 3mal größere Ungenauigkeit hingenommen werden.

1. Herstellung der Mischungen.

Zur Herstellung von Mischungen genügend sicher definierten Molenbruches diente ein Spezial-Wägegglas (Abb. 1), das zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten ein Mischen im geschlossenen Gefäß gestattet. Nach Einwägung der schwerflüchtigen Komponente muß der Schliffdeckel D noch einmal geöffnet werden, um die flüchtige Komponente ein-

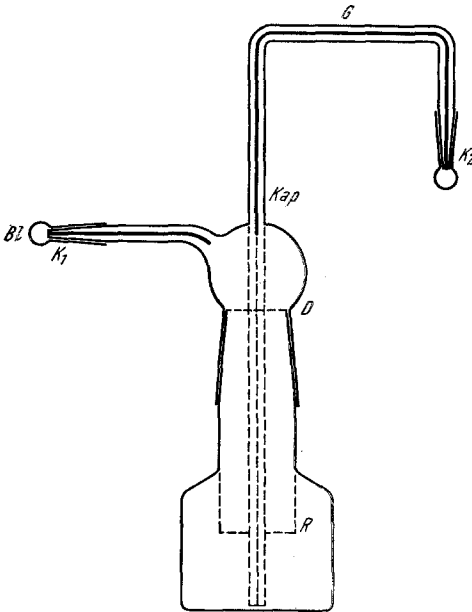


Abb. 1. Spezial-Wägegglas zur Herstellung der Mischungen.

pipettieren zu können. Danach wird diese ausgewogen, dann durch Umschwenken des gesamten Wägeglasses die Mischung vollzogen — hierbei verhindert der Rand R ein Eindringen der Mischung in den Schliffverschluß —; durch geeignete vorsichtige Manipulationen mit den Schliffkappen K_1 und K_2 wird nun der Rest Flüssigkeit aus der Kapillare Kap in das Wägegglas gedrückt¹² und durch weiteres Umschwenken die Mischung vervollständigt.

Durch das Öffnen des Schliffdeckels D beim Einpipettieren der flüchtigen Komponente entsteht ein geringfügiger Verdampfungsverlust der schwer-

amin—Mesitylen wies *F. Kohler* bereits in einem Vortrag hin, der am 10. Oktober 1952 vor dem VÖCh. in Graz gehalten wurde [Vorbericht in Österr. Chem.-Ztg. **53**, 263 (1952)].

¹¹ *A. Neckel* und *F. Kohler*, wird in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

¹² Wegen der bei der Mischung eintretenden Dampfdruckverminderung genügt meist eine kurze Öffnung der Schliffkappe K_2 , um den in der Kapillare verbliebenen Flüssigkeitsrest in die Mischung zu drücken.

flüchtigen Komponente, für den bei Mesitylen und Brombenzol 0,00015 g und bei 1,2,4-Trichlorbenzol 0,00005 g in Rechnung gestellt wurde. Diese Zahlen wurden empirisch ermittelt.

Außerdem müssen noch die im Dampfraum verbliebenen Substanzmengen berechnet und bei der Ausrechnung des Molenbruches berücksichtigt werden. Der Gesamtraum des Mischungsgefäßes beträgt etwa 48 ccm, wovon die eingewogenen Flüssigkeiten durchschnittlich 20 ccm wegnehmen. Die Berechnung erfolgt nach dem Gesetz für ideale Gase:

$$n_g = p_i \cdot v_g / R \cdot T. \quad (2)$$

n_g = Molzahl im Dampfraum, v_g = Dampfvolumen im Mischgefäß, T = Raumtemperatur in °K, p_i = Partialdruck der betreffenden Komponente in Torr, bei T° K und dem voraussichtlichen Molenbruch¹¹.

Einen Überblick über die Größe der Korrekturen vermittelt Tabelle 2.

Tabelle 2. Beispiel der Dampfraumkorrekturen für $T = 293^\circ$ K (zum Vergleich: Die Gesamtmolzahl betrug stets etwa 0,15).

Komponente	n_g bei	
	$x_i = 0,1$	$x_i = 0,9$
1,2,4-Trichlorbenzol	bleibt unberücksichtigt	
n-Hexan	0,000060	0,000206
Triäthylamin	0,000013	0,000085
Mesitylen	unberücksichtigt	0,000004
Brombenzol	unberücksichtigt	0,000005
Cyclohexan	0,000017	0,000112

Die Korrektur kann also im Molenbruch unter Umständen einige Einheiten der 4. Stelle ausmachen.

2. *Überführung der Mischungen in das Pyknometer.* Die fertige Mischung wird mit Hilfe eines bei *B1* angesetzten Blasebalges durch den Galgen *G* in das Pyknometer gedrückt. Der Galgen *G* ist am Ende mit einem Schliß versehen, der in den Schliß der Birne *B1* des Pyknometers (vgl. Abb. 2) paßt. Die Überführung erfolgt unmittelbar im Anschluß an die Herstellung der Mischung, also bei derjenigen Raumtemperatur, die in die Dampfraumkorrektur eingesetzt wird. Verdampfungsverluste bei der Überführung können sicher vernachlässigt werden.

3. *Dichtemessung im Pyknometer* (Abb. 2). Das aus Jenaer Glas (G 20) verfertigte Pyknometer faßt zirka 16 ccm. Die Kapillaren q_1 und q_2 mit gleichem Durchmesser von 0,67 mm sind mit je 2 Marken im Abstand von etwa 5 mm versehen. Innerhalb dieses Abstandes können die lichten Weiten der Kapillaren als konstant angesehen werden. Die Birnen B_1 und B_2 (Volumen einer Birne je 0,5 ccm) gestatten die Ausdehnung der Flüssigkeit (wenn etwa die Raumtemperatur im Waagzimmer über der Meßtemperatur liegt), ohne daß die Schlißverschlüsse benetzt werden und die Flüssigkeit durch diese hindurch verdampfen kann; außerdem läßt sich aus B_1 und B_2 etwa darin verbliebene Flüssigkeit durch vorsichtiges Austupfen vollständig entfernen. Mit dieser Pyknometerform wurden System I ganz, III zum größten Teil gemessen. System II und die restlichen Meßpunkte von System III wurden mit Pyknometern gemessen, deren Birnen anders gestaltet waren

(Abb. 3). Hier entstanden Meßfehler dadurch, daß etwas Flüssigkeit in der Birne hängen bleiben und nicht wie beim Typ Abb. 2 entfernt werden konnte.

Die Pyknometer wurden mit rauchender Salpetersäure gereinigt, mit Leitfähigkeitswasser und schließlich mit Aceton ausgespült. Die Mischung wird in ein trockenes gewogenes Pyknometer bis über die beiden oberen Marken eingefüllt; dann wird das Pyknometer in einen Wasserthermostat gehängt (Temperaturschwankungen, mit einem $0,01^\circ$ -geteilten *Beckmann*-Thermometer kontrolliert, geringer als $\pm 0,003^\circ$). Durch vorsichtiges Austupfen mit Krepp-Papier wird soviel Flüssigkeit entfernt, daß sich die Menisken in beiden Kapillaren zwischen den oberen und unteren Marken befinden. Außerdem werden die Innenwände der Birnen B_1 und B_2 durch Austupfen sorgfältig getrocknet. Dann wird das Pyknometer mit ungefetteten Schliffstopfen verschlossen.

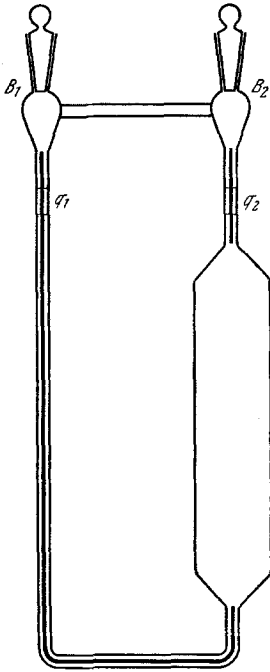


Abb. 2. Pyknometer mit verbesserter Birnenform.

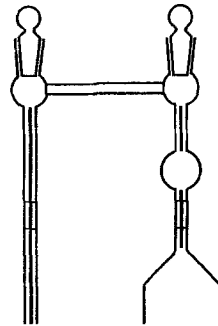


Abb. 3. Ursprüngliche, minder geeignete Birnenform.

Nach etwa $\frac{1}{2}$ Std. Wartezeit (zum vollständigen Temperatúrausgleich) werden mit einem Kathetometer die Abstände der Flüssigkeitsmenisken von den unteren Marken gemessen und diese Abstände addiert (Abstandssumme = Δa). Es wurde ein Kathetometer der Firma C. Baker, London, verwendet, dessen Ablesegenauigkeit $\pm 0,02$ mm betrug. Die Mittelwerte aus drei Messungen wurden verwendet. Nach Feststellung der Abstandssumme wird das volle Pyknometer gewogen.

Zur Eichung des Pyknometers wurden für 15 und 25°C ($\pm 0,05^\circ$) Eichkurven aufgenommen, und zwar wurde die Abhängigkeit des Volumens von der Abstandssumme Δa festgestellt. Von jeder Kurve wurden fünf Punkte bestimmt. Als Eichflüssigkeit diente entgastetes Leitfähigkeitswasser, dessen Dichte nach den Tabellen von *Landolt-Börnstein*¹³ eingesetzt wurde. Die Eichkurven ändern sich mit der Temperatur entsprechend der Ausdehnung des Glases.

¹³ 5. Aufl., S. 74. Berlin. 1923.

4. *Durchführung der Wägungen.* Das trockene Mischgefäß wird mit einem weichen Lederlappen gut abgerieben und 30 Min. vor der Wägung in die Waage gestellt. Während des Einwägens der Komponenten wird das Gefäß nur mit dem Lederlappen angefaßt.

Das Pyknometer wird mit Krepp-Papier abgetrocknet, ebenfalls mit dem Lederlappen abgerieben und 30 Min. in der Waage stehen gelassen. Bestimmungen mit benetzten Schliffverschlüssen wurden verworfen.

Die Wägungen wurden auf einer Halbmikrowaage von *Starke* und *Kammerer* (Genauigkeit $\pm 0,00003$ g) mit einem in sich geeichten Gewichtsatz ausgeführt. Jede Wägung muß auf den luftleeren Raum bezogen werden. Hierbei genügt es nicht, ein mittleres Luftgewicht einzusetzen; es müssen vielmehr die Schwankungen von Raumtemperatur und Barometerstand berücksichtigt werden¹⁴. Bei System I wurde dementsprechend das Luftgewicht aus der Raumtemperatur und aus den Angaben der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik, Wien, Hohe Warte, für Barometerstand und Wasserdampfpartialdruck berechnet. Bei den Systemen II und III — bei deren Messung uns die Bedeutung dieser Schwankungen des Luftgewichtes noch nicht bewußt war — konnten nur Näherungswerte nachträglich eingesetzt werden; die Fehler bei diesen Systemen sind demnach etwas größer (vgl. Fehlerdiskussion).

5. *Verwendete Substanzen.* 1,2,4-Trichlorbenzol von der BASF, Ludwigshafen¹⁵, wurde sehr langsam fraktioniert kristallisiert und über Natriumsulfat p. a. aufbewahrt; Schmp. = 17,0° C. — *n-Hexan* von der Shell-Austria A. G. in Wien¹⁶, wurde nochmals fraktioniert destilliert und über Na aufbewahrt; $n_D^{20} = 1,37485$. — *Triäthylamin* von der Österr. Stickstoffwerke A. G., Linz¹⁷, wurde ebenfalls fraktioniert destilliert und über fester Kalilauge aufbewahrt; $n_D^{20} = 1,40025$. — *Mesitylen*, *Brombenzol* und *Cyclohexan* stammen von der BASF, Ludwigshafen¹⁵. *Mesitylen* wurde bei vermindertem Druck fraktioniert destilliert und über Natriumsulfat aufbewahrt; $n_D^{20} = 1,49720$. *Brombenzol* wurde ebenfalls unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert und über fester Natronlauge aufbewahrt; $n_D^{20} = 1,55990$. *Cyclohexan* wurde mit rauchender Schwefelsäure ausgeschüttelt, fraktioniert destilliert und über Na aufbewahrt; $n_D^{20} = 1,42630$, Schmp. = 6,3° C.

III. Meßergebnisse.

Eine wiederholte Dichtebestimmung der Reinstoffe ist unerlässlich, vor allem weil eine merkbare Dichteänderung der Reinstoffe während einer Meßreihe — das ist während 3 bis 4 Wochen — trotz der verhältnismäßig großen Reinheit der verwendeten Substanzen und ihrer chemischen Stabilität nicht ausgeschlossen werden kann. Tabelle 3

¹⁴ G. Roeder, Chem. Ing. Techn. 25, 497 (1953).

¹⁵ Herrn Dir. Dr. W. Reppe möchten wir auch hier für die Überlassung der Substanzen unseren ergebensten Dank aussprechen.

¹⁶ Wir sind der Shell Austria A. G. in Wien für die Beschaffung des weitgehend gereinigten n-Hexans außerordentlich verpflichtet.

¹⁷ Für die Überlassung des Triäthylamins schulden wir der Österr. Stickstoffwerke A. G., Linz, sehr viel Dank.

bringt Mittelwerte der Dichten und der Molvolumina der verwendeten Komponenten (Fehlerdiskussion siehe IV).

Tabelle 3. Dichten und Molvolumina der verwendeten Komponenten bei 15 und 25° C.

Substanz	ρ_{15}	ρ_{25}	V_{15}	V_{25}
1,2,4-Trichlorbenzol ...	1,45997	1,44804	124,287 ₁	125,310 ₈
n-Hexan	0,66431	0,65530 ₇	129,716 ₆	131,498 ₆
Triäthylamin	0,73234	0,72290	138,172	139,976
Mesitylen	0,86885	0,86048	138,327	139,673
Brombenzol	1,50189	1,48841	104,545	105,493
Cyclohexan.....	0,78307 ₆	0,77369 ₆	107,469	108,771

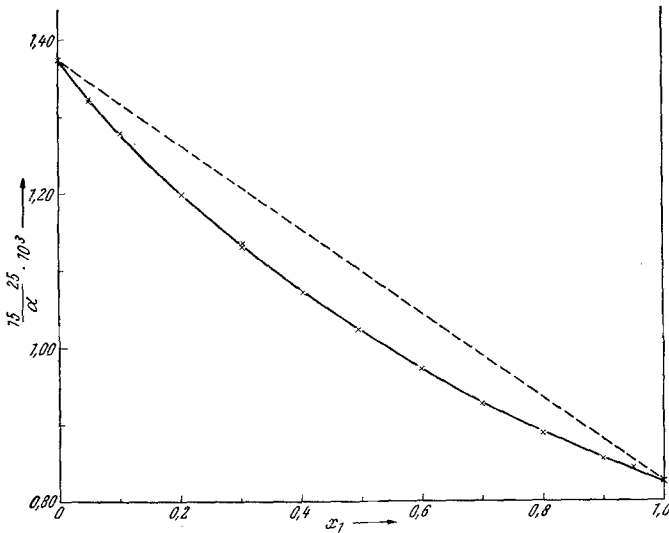


Abb. 4. Mittlere Ausdehnungskoeffizienten zwischen 15 und 25° C von System I.

Hierbei bezieht sich der 15°-Wert von 1,2,4-Trichlorbenzol auf die unterkühlte Flüssigkeit. Diese Bestimmung ist ohne Schwierigkeit ausführbar, da diese Substanz ohne Animpfen erst bei einer Unterkühlung von mehreren Graden kristallisiert.

In den nachfolgenden drei Tabellen 4, 5 und 6 sind wiedergegeben: die Volumänderungen beim Mischen (ΔV), die für die Diskussion wichtigen Werte $\Delta V/x(1-x)$ (vgl. auch Abb. 5, 6, 7) und die mittleren Ausdehnungskoeffizienten der Systeme I, II und III. Die Ausdehnungskoeffizienten von I zeigt Abb. 4; die α -Werte von II und III sind ebenfalls *unter-additiv*, doch ist die Unteradditivität immer schwächer ausgeprägt.

Tabelle 4. ΔV (ccm/Mol), $\Delta V/x(1-x)$ und α von System I
(Kontraktion).

x_1 (Molenbruch Trichlorbenzol)	$-\Delta V$		$-\Delta V/x_1 x_2$		α · 10 ³
	15° C	25° C	15° C	25° C	α · 10 ³
0,00000	—	—	—	—	1,374
0,04788	0,169	0,207	3,72	4,54	1,321
0,04834	0,176	0,210	3,81	4,56	1,323
0,10203	0,352	0,409	3,84	4,47	1,279
0,20316	0,595	0,690	3,68	4,26	1,197
0,30221	0,738	0,852	3,50	4,04	1,130
0,30349	0,754	0,862	3,57	4,08	1,134
0,40459	0,802	0,920	3,33	3,82	1,071
0,49485	0,808	0,923	3,23	3,69	1,023
0,59928	0,732	0,838	3,05	3,49	0,972
0,70096	0,616	0,705	2,94	3,36	0,927
0,80021	0,449	0,514	2,81	3,22	0,888
0,89953	0,240	0,275	2,66	3,04	0,855
0,94849	0,124	0,138	2,54	2,83	0,843
1	—	—	—	—	0,824

Tabelle 5. ΔV (ccm/Mol), $\Delta V/x(1-x)$ und α von System II
(Kontraktion).

x_1 (Molenbruch Triäthylamin)	$-\Delta V$		$-\Delta V/x_1 x_2$		α · 10 ³
	15° C	25° C	15° C	25° C	α · 10 ³
0,00000	—	—	—	—	0,973
0,05873	0,065	0,075	1,18	1,35	0,986
0,11882	0,125	0,133	1,19	1,27	1,007
0,19582	0,182	0,200	1,15	1,27	1,026
0,29626	0,232	0,255	1,12	1,22	1,057
0,40113	0,266	0,298	1,11	1,24	1,085
0,45838	0,271	0,302	1,09	1,22	1,105
0,57414	0,271	0,297	1,11	1,21	1,147
0,58328	0,270	0,306	1,11	1,26	1,143
0,67114	0,241	0,268	1,09	1,22	1,178
0,82067	0,176	0,194	1,20	1,32	1,234
0,88074	0,127	0,141	1,21	1,34	1,257
0,90951	0,087	0,104	1,06	1,28	1,264
0,94100	0,064	0,071	1,16	1,28	1,281
0,97065	0,033	0,033	1,15	1,15	1,296
1	—	—	—	—	1,305

IV. Fehlergrenzen und Meßgenauigkeit.

Da verschiedene Fehler in Meßmethodik und Berechnung erst während der Durchführung der Meßreihen erkannt und ausgeschaltet wurden, ist es notwendig, jedes System gesondert zu besprechen.

Tabelle 6. ΔV (ccm/Mol), $\Delta V/x_1 x_2$ und $\frac{15}{\alpha} \frac{25}{\alpha}$ von System III (Dilatation).

x_1 (Molenbruch Brombenzol)	+ ΔV		+ $\Delta V/x_1 x_2$		$\frac{15}{\alpha} \frac{25}{\alpha} \cdot 10^3$
	15° C	25° C	15° C	25° C	
0,00000	—	—	—	—	1,212
0,04390	0,075	0,072	1,78	1,72	1,197
0,04403	0,069	0,065	1,63	1,54	1,195
0,08992	0,140	0,138	1,71	1,69	1,184
0,13262	0,192	0,187	1,67	1,62	1,167
0,19485	0,243	0,236	1,55	1,50	1,146
0,29284	0,298	0,287	1,44	1,39	1,113
0,38017	0,308	0,297	1,31	1,26	1,085
0,47444	0,300	0,287	1,20	1,15	1,053
0,55628	0,280	0,267	1,13	1,08	1,030
0,65408	0,235	0,228	1,04	1,01	0,995
0,75485	0,175	0,164	0,95	0,89	0,971
0,84876	0,116	0,108	0,90	0,84	0,945
0,91931	0,062	0,058	0,87	0,82	0,928
0,91971	0,066	0,061	0,90	0,83	0,926
0,96377	0,032	0,029	0,92	0,84	0,916
0,96419	0,032	—	0,92	—	—
0,96467	0,031	0,027	0,91	0,79	0,915
1	—	—	—	—	0,906

System I. Die Werte für die Dichten der Reinstoffe in Tabelle 3 sind Mittelwerte aus je drei Bestimmungen, die untereinander keine größeren Differenzen als 0,000005 aufweisen (das ist also $\pm 0,000003$).

Der Fehler in der Bestimmung der Dichte setzt sich aus folgenden Einzelfehlern zusammen: Korrektur auf den luftleeren Raum (Genauigkeit des Luftgewichtes $\pm 0,000002$, entsprechend einer Unsicherheit im Druckwert von $\pm 0,3$ Torr und in der Raumtemperatur von $\pm 0,3^\circ$ C); Kathetometerablesung von $\pm 0,02$ mm; Temperaturschwankung im Thermostaten von $\pm 0,003^\circ$ C; Wägefehler von $\pm 0,00003$ g.

Der Fehler im Molenbruch setzt sich zusammen aus dem Wägefehler, der Ungenauigkeit der Verdampfungskorrektur, welche wir mit 3% einsetzen, und der Unsicherheit der Korrektur für die Verdampfung der schwerflüchtigen Komponente, welche wir mit 30% einsetzen. Der Fehler bei der Korrektur auf den luftleeren Raum ist hingegen im Molenbruch zu vernachlässigen.

Das maximale Ausmaß der genannten Fehler, in Dichte, Molenbruch und ΔV ausgedrückt, ist in Tabelle 7 zusammengestellt.

Der Fehler im Ausdehnungskoeffizienten enthält den doppelten Fehler der Dichtebestimmung; da sich die Dichte über 10° um etwa 1% ändert, muß man also den prozentuellen Fehler in der Dichte mit etwa 200 multiplizieren.

System II. Hier variierten die Dichten der Reinstoffe während der Dauer der Messungen (etwa 1 Monat), und zwar bei Triäthylamin um 0,003%, bei Mesitylen um 0,008%. Für die Berechnung wurden die Dichten linear interpoliert. Da die Interpolation mit 10% Fehler behaftet sein kann, muß

ein zusätzlicher Fehler in den Reinstoffdichten bei diesem System von $\pm 0,000006$ (im Mittel) angesetzt werden.

Die Schwankungen des Luftgewichtes wurden erst nachträglich berücksichtigt; da zum Zeitpunkt der Messungen die Wetterlage sehr stabil war, ist das Luftgewicht dennoch auf $\pm 0,000010$ genau. Es wurde ein ungenaueres Kathetometer verwendet ($\pm 0,1$ mm) und die Temperatur im Thermostaten konnte um $\pm 0,015^\circ$ schwanken. Im übrigen gelten dieselben Angaben wie für System I.

System III. Die Dichte beider Komponenten änderte sich im Laufe der Meßreihe um $0,005\%$. Wegen des möglichen Fehlers bei der linearen Interpolation sind die Reinstoffdichten mit einem zusätzlichen Fehler von $\pm 0,000005$ behaftet.

Die Nichtberücksichtigung der Schwankungen des Luftgewichtes verursacht eine Unsicherheit in dessen Angabe von $\pm 0,000022$.

Im übrigen gelten dieselben Angaben wie für System I.

Tabelle 7. Die maximalen Meßfehler bei den Systemen I, II und III und ihre Ursachen.

Ursachen	System I			System II			System III		
	$x_1 = 0,05$	0,50	0,95	0,05	0,50	0,95	0,05	0,50	0,95
A. Reinstoffdichten (ausgedrückt in $\rho \cdot 10^6$)	3			9			8		
B. Dichtefehler (ausgedrückt in $\rho \cdot 10^6$)									
a) Luftgewicht	2			10			22		
b) Kathetometerablesung	1			5			1		
c) Temperaturschwankungen	3			15			3		
d) Wägefehler	2			2			2		
	<u>8</u>			<u>32</u>			<u>28</u>		
C. Molenbruchfehler (ausgedrückt in $x \cdot 10^6$):									
a) Wägefehler	1	1	3	2	1	1	1	1	3
b) Verdampfungskorrektur	2	15	5	1	3	1	1	6	2
c) Verdampfung der schwerflüchtigen Komponente	1	0	0	1	1	3	3	1	1
	<u>4</u>	<u>16</u>	<u>8</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>8</u>	<u>6</u>
D. Summe der unter A, B, C angeführten Fehler, ausgedrückt in ΔV :									
1. In $\text{cm}^3/\text{Mol} \cdot 10^4$	15	27	19	45	46	46	41	44	42
2. In % von ΔV	1	0,3	1,5	8	2	8	6	1,5	10
E. Fehler in den Ausdehnungskoeffizienten in %	0,16			0,64			0,56		

Meßgenauigkeit. Die durchschnittlichen Fehler können zu $1/3$ bis $1/2$ der angegebenen maximalen Fehler angenommen werden. Allerdings können nicht faßbare Fehler dazukommen, so bei System II und zum Teil auch noch bei System III Fehler durch Hängenbleiben von Flüssigkeitsresten in den Birnen der alten Pyknometer (vgl. Abb. 3). Diese dürften für die stark herausfallenden Punkte verantwortlich sein. Sieht man davon ab, so beträgt die erzielte Meßgenauigkeit bei System I $\pm 0,001$ cm/Mol, bei System II und III $\pm 0,003$ cm/Mol in ΔV ; dieser Wert wird auch im mittleren Konzentrationsbereich durch den glatten Kurvenverlauf (vgl. besonders Abb. 5) bestätigt, doch vermindert sich die Reproduzierbarkeit unserer Messungen aus uns noch unbekanntem Gründen im Bereiche großer Verdünnung einer der beiden Komponenten.

V. Diskussion der Meßergebnisse.

Da eine vollständige Diskussion erst nach Vorliegen der übrigen thermodynamischen Größen möglich ist, beschränken wir uns hier auf einen Vergleich unserer Meßwerte zu den Vorhersagen von *Prigogines*^{18, 19} Zellmodell und auf einige qualitative Bemerkungen hinsichtlich des Konzentrationsanges der Volumänderung beim Mischen.

1. Vergleich mit der Theorie von Prigogine.

Die Erweiterung des Zellmodells auf Mischungen¹⁸ ermöglichte es erstmals, eine Volumänderung beim Mischen vorherzusagen. Die von *Prigogine* und *Mathot* angegebenen Endformeln sind Näherungen, die bei größeren Differenzen der Verdampfungswärmen der beiden Komponenten unbrauchbar werden. Wir benutzen deswegen folgende Gleichung:

$$\frac{\Delta V/V}{x_1 x_2} = 1,639 k T / \Lambda_{22} \cdot \frac{-2\theta(1+\delta) - \delta^2 + 2\theta\delta x_1}{(1+\delta)(1+\delta x_1 + 2\theta x_1 x_2)} \quad (3)$$

Aus (3) erhält man für *kleine* Werte von δ unter Anwendung der Beziehung $1/(1+\delta) \cong 1 - \delta$ die von *Prigogine* und *Mathot* angegebenen Formeln. Die Symbole haben dieselbe Bedeutung:

ΔV = Volumänderung beim Mischen,

V = kann angenähert dem Mittel aus den Molvolumina der beiden reinen Komponenten gleichgesetzt werden,

$N_L \cdot A_{ii} = 0,678 \cdot L_i'$ (L_i' = molare Verdampfungswärme der Komponente i),

$\delta = (A_{11} - A_{22}) / A_{22}$,

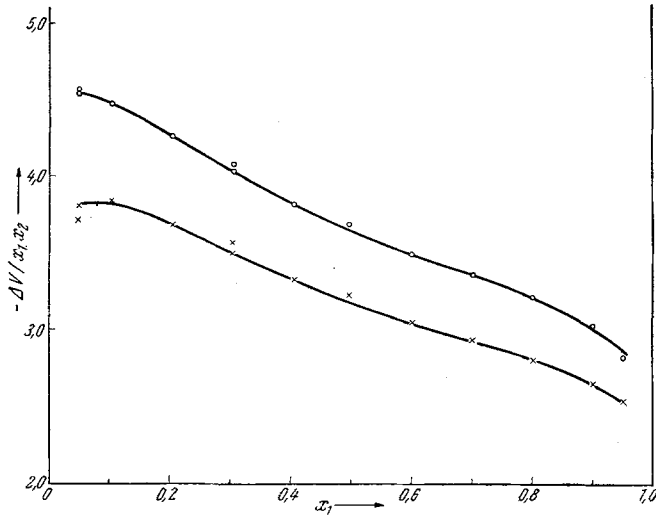
$\theta = 1/A_{22} \{A_{12} - (A_{11} + A_{22})/2\}$, wobei $A_{12} = \sqrt{(A_{11} \cdot A_{22})}$ gesetzt ist.

Die für L_i' eingesetzten Werte gibt Tabelle 8.

¹⁸ *I. Prigogine* und *V. Mathot*, J. Chem. Physics **20**, 49 (1952).

Tabelle 8. Verwendete Werte für die molaren Verdampfungsenthalpien (in kcal) (25° C).

Substanz	Trichlorbenzol	Hexan	Triäthylamin	Mesitylen	Brombenzol	Cyclohexan
L_i'	11,74	7,47	8,32	10,94	10,34	7,66

Abb. 5. $\Delta V/x_1 x_2$ für 15° (x) und 25° C (o) von System I.

Daraus ergeben sich folgende Formeln für $\Delta V/x_1 x_2$ (für 25° C):

$$\Delta V/x_1 x_2 =$$

$$\text{System I} = -1,72 (1 + 0,135 x_1)/(1 + 0,571 x_1 - 0,056 x_1 x_2),$$

$$\text{System II} = -0,50 (1 - 0,086 x_1)/(1 - 0,239 x_1 - 0,016 x_1 x_2),$$

$$\text{System III} = -0,59 (1 + 0,102 x_1)/(1 + 0,350 x_1 - 0,026 x_1 x_2).$$

Man erkennt daraus, daß die *Prigoginesche* Theorie das *Vorzeichen* und die *Größenordnung* von ΔV bei System I und II *richtig* wiedergibt, den *Absolutwert* allerdings um etwa den Faktor 2,5 zu *klein*. Berücksichtigung der schwach verschiedenen Größen der Moleküle der beiden Komponenten von System I im Sinne der Theorie von *Prigogine* und *Bellemans*¹⁹ würde den theoretischen ΔV -Wert um etwa 20% erhöhen. Bei System II dürfte $A_{12} > \sqrt{(A_{11} A_{22})}$ sein, entsprechend einer geringen Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem tertiären Stickstoff des Triäthylamins und den durch Hyperkonjugation gelockerten Wasser-

¹⁹ Disc. Faraday Soc. 15, 80 (1953).

stoffatomen der Methylgruppen des Mesitylens²⁰. Bei Zugrundelegung eines korrigierten Wertes für A_{12} dürfte sich der theoretische ΔV -Wert ebenfalls um etwa 20% erhöhen. Danach erscheinen die Werte der Prigogineschen Theorie um den Faktor 2 zu klein. Der Konzentrationsgang wird bei System I von der Theorie in großen Zügen richtig wiedergegeben. Dagegen ist die Temperaturabhängigkeit von ΔV sowohl bei System I als auch bei System II etwa dreimal so stark wie nach der Theorie zu erwarten wäre.

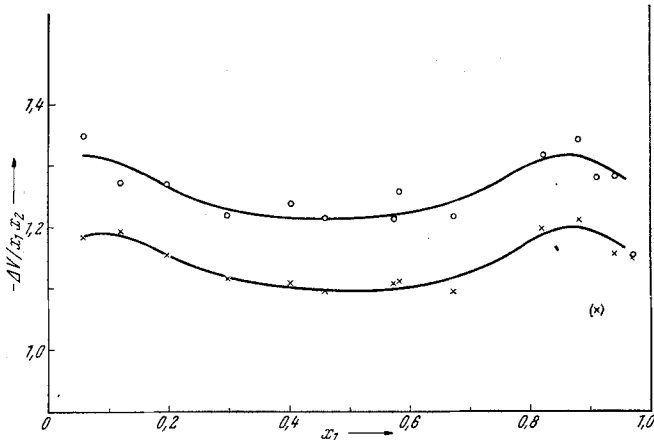


Abb. 6. $\Delta V/x_1 x_2$ für 15° (x) und 25° C (o) von System II.

Die Tatsache, daß die Theorie für System III ein falsches Vorzeichen in ΔV liefert, kann nicht als Argument gegen die Theorie verwendet werden, da auch andere Anzeichen²⁰ dafür sprechen, daß sich bei System III schon Orientierungseffekte bemerkbar machen. Im Gegensatz zu den übrigen Komponenten besitzt Brombenzol neben seinem Dipolmoment rein gestaltlich eine Vorzugsrichtung, nämlich die Valenzrichtung aromatischer Kern—Brom, während Cyclohexan die bekannten Isomeriemöglichkeiten aufweist.

2. Besprechung des Konzentrationsganges von $\Delta V/x_1 x_2$ (vgl. Abb. 5, 6, 7).

Wir halten die Darstellung der Quotienten, integrale Mischungsgrößen geteilt durch das Produkt der Molenbrüche, aufgetragen gegen einen Molenbruch, für die übersichtlichste Grundlage jeder Diskussion. Denn unter der Voraussetzung, daß der Mischungseffekt im wesentlichen die Vervielfachung einer Einheitsreaktion darstellt, nämlich der Bildung

²⁰ F. Kohler und A. Neckel, wird in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

zweier ungleichartiger Nachbarpaare aus je einem gleichartigen Nachbarpaar beider Komponenten, zeigt ein solches Diagramm entweder die Konzentrationsabhängigkeit der Einheitsreaktion oder die Abweichung des Bruchteiles der ungleichartigen Nachbarpaare vom Wert $2 x_1 x_2$.

Die starke Variation der $\Delta V/x_1 x_2$ -Werte bei System I und III kann nur als eine Konzentrationsabhängigkeit der Einheitsreaktion gedeutet werden. Es liegt nahe, zu vermuten, daß die Einheitsreaktion, also die Einheitsvolumenänderung bei der Bildung ungleichartiger Nachbarpaare

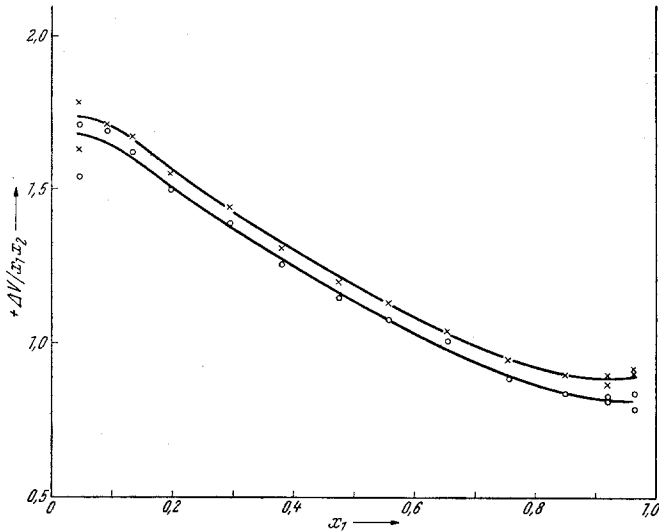


Abb. 7. $\Delta V/x_1 x_2$ für 15° (x) und 25° C (o) von System III.

aus gleichartigen, um so größer ist, je größer die Kompressibilität der entstehenden Mischung ist. Bei System I entspricht tatsächlich das Verhältnis der Kompressibilitäten der reinen Komponenten etwa dem Verhältnis der $\Delta V/x_1 x_2$ -Werte in den beiden Grenzgebieten. Bei System III variiert $\Delta V/x_1 x_2$ stärker als die Kompressibilitäten; hier machen sich offenbar die erwähnten Orientierungseffekte ebenfalls bemerkbar. Die Symmetrie des Systems II erscheint im Sinne dieser Diskussion als zufällig, man sollte nach den sicher geringeren Kompressibilitäten auf der mesitylenreichen Seite eine schwächere Kontraktion erwarten.

Alle drei Systeme zeigen eine leichte Durchkrümmung der $\Delta V/x_1 x_2$ -Kurven zu kleineren Absolutwerten bei mittleren Konzentrationen. Da alle Systeme endotherm sind, erklärt sich dies zunächst mit einer negativen Abweichung des Bruchteiles des ungleichartigen Nachbarpaares vom Werte $2 x_1 x_2$ im Sinne der streng regulären Mischung. Der Grad der

Durchkrümmung entspricht aber nur bei System I dieser Erklärung. Bei System II und III ist die Durchkrümmung so stark, daß zusätzliche Effekte verantwortlich sein müssen.

Zuletzt wollen wir das besondere Verhalten von System I und II bei kleinen Konzentrationen einer der beiden Komponenten vermerken. Die in den $\Delta V/x_1 x_2$ -Kurven angedeuteten Maxima stehen in Parallele zu den von L. E. und Mitarb.^{21, 22} gefundenen Maxima in den $\Delta H/x_1 x_2$ -Kurven und zu dem in einer früheren Arbeit⁹ geschilderten flachen Einlauf der Aktivitätskoeffizienten in den Henryschen Grenzwert. Arbeiten zur genaueren Festlegung der $\Delta V/x_1 x_2$ -Kurven in den Randkonzentrationen sind im Gange, wir werden später über diese Verhältnisse ausführlicher berichten.

²¹ L. Ebert, H. Tschamler, O. Fischer und F. Kohler, Mh. Chem. 81, 551 (1950).

²² L. Ebert, H. Tschamler und H. Wächter, Mh. Chem. 81, 562 (1950).