

Zur Thermodynamik binärer Mischungen von Komponenten annähernd gleichen Molvolumens

III. Die *Gibbs*schen freien Zusatzenergien der Systeme:
1,2,4-Trichlorbenzol—n-Hexan, Triäthylamin—Mesitylen,
Brombenzol—Cyclohexan

Von

F. Kohler* und A. Neckel

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingelangt am 23. November 1955)

Aus den experimentellen Meßdaten der vorangehenden Arbeit¹ wurden die integralen freien *Gibbs*schen Zusatzenergien pro Mol Mischung berechnet, auf Grund von $\Delta G_z/x \cdot (1-x)$ -Diagrammen diskutiert und mit der Theorie der streng regulären Mischung sowie mit dem Zellmodell nach *I. Prigogine* und *V. Mathot* verglichen. Die $\Delta G_z/x \cdot (1-x)$ -Kurven zeigen bei mittleren Konzentrationen eine Durchkrümmung, die nach Größe und Richtung im Sinne der Theorie der streng regulären Mischung einer Verminderung der Zahl der *A-B*-Kontakte entspricht. Bei geringen Konzentrationen der flüchtigen Komponente scheinen die $\Delta G_z \cdot x(1-x)$ -Kurven jedoch geringe Maxima bzw. einen raschen Abfall zu zeigen; also einen Verlauf, der durch die bisher bekannt gewordenen Theorien nicht gedeutet werden kann.

I. Einleitung

In der vorangegangenen Arbeit¹ berichteten wir über Totaldruckmessungen an den Systemen 1,2,4-Trichlorbenzol—n-Hexan, Triäthylamin—Mesitylen und Brombenzol—Cyclohexan; aus den gemessenen Totaldrücken ergaben sich nach 2 verschiedenen Methoden die Aktivitäts-

* Gegenwärtige Adresse: University of North-Carolina, Chapel Hill, U. S. A.

¹ *A. Neckel* und *F. Kohler*, *Mh. Chem.* **87**, 176 (1956).

koeffizienten der beiden Komponenten, deren dekadische Logarithmen in den Abb. 1, 2 und 3 dargestellt sind. Aus diesen Aktivitätskoeffizienten wurden nun nach der Beziehung:

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

die *Gibbs*schen freien Zusatzenergien pro Mol Mischung ΔG_z berechnet.

Die Diskussion dieser Größen und der Vergleich mit theoretischen Vorhersagen erfolgt an Hand von $\Delta G_z/x \cdot (1-x)$ -Diagrammen. Zu diesem Vergleich sollen einerseits die Theorie der streng regulären Mischung², andererseits das Zellmodell nach *I. Prigogine* und *V. Mathot*³ herangezogen werden.

Die Theorie der *streng regulären Mischung* berücksichtigt den Einfluß der Wechselwirkungsenergien auf die Verteilungsmöglichkeiten der Moleküle über die einzelnen Plätze der als quasikristallin angesehenen Flüssigkeit. Vorausgesetzt wird, daß die Moleküle der beiden Komponenten gleiches Volumen und annähernd gleiche Gestalt besitzen, ferner soll die als radialsymmetrisch betrachtete Potentialfunktion in ihrer Form nicht von der Art der Umgebung abhängen. Der Einfluß der Umgebung wird lediglich durch Hinzufügen einer Konstanten berücksichtigt. Überdies soll das einem jeden Molekül zur Verfügung stehende Volumen konstant und konzentrationsunabhängig sein; dies bedeutet, daß definitionsgemäß kein Volumeneffekt ΔV auftritt und daher die *Gibbs*sche freie Energie gleich der *Helmholtz*schen freien Energie wird.

Nach *Guggenheim*² ergibt sich für das theoretische Modell einer streng regulären Mischung:

$$\Delta F_z = \Delta G_z = \frac{z \cdot RT}{2} \left\{ (1-x) \cdot \ln \frac{(\beta + 1 - 2x)}{(1-x)(\beta + 1)} + x \cdot \ln \frac{(\beta - 1 + 2x)}{x \cdot (\beta + 1)} \right\}, \quad (1)$$

wobei $\beta = \{1 + 4x(1-x) \cdot (e^{2w/kT} - 1)\}^{1/2}$ zu setzen ist und w den bei der Bildung eines *A-B*-Paares umgesetzten Energiebetrag bedeutet.

Bei Mischungen, bei denen — wie bei unseren Beispielen — Volumeneffekte beim Mischen auftreten, können die experimentell ermittelten Zusatzeffekte allerdings nicht unmittelbar mit den Ergebnissen der auf dem Quasigittermodell beruhenden Theorien, bei denen ΔV definitionsgemäß Null ist, verglichen werden. Zur Größe der zu erwartenden Differenzen kann folgendes gesagt werden: *G. Scatchard*⁴ hat die Differenz der thermodynamischen Mischungseffekte für zwei Mischungsvorgänge, bei denen, ausgehend vom gleichen Anfangszustand, einmal der Druck

² *E. A. Guggenheim*, *Mixtures*. Oxford: Clarendon Press. 1952.

³ *I. Prigogine* und *V. Mathot*, *J. Chem. Physics* **20**, 49 (1952).

⁴ *G. Scatchard*, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 160 (1937).

und einmal das Volumen konstant gehalten wird, berechnet und gefunden, daß diese Differenz zwar für die Einzelwerte der Energie und Entropie wesentlich ist, für die freie Energie aber vernachlässigt werden kann. Explizit erhält man, unter Annahme eines druckunabhängigen Kompressibilitätskoeffizienten k , für die Differenz:

$$\Delta G_z - \Delta F_z = \frac{V_0}{k} \cdot \left\{ \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0} \right) - \frac{\Delta V}{V_0} \right\} \cong - \frac{V_0}{2k} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)^2,$$

hier bedeuten: $V_0 = V_{10} \cdot (1 - x) + V_{20} \cdot x$; das heißt, das additive Molvolumen der Mischung; ΔV : der bei der Herstellung von 1 Mol Mischung auftretende Volumeneffekt.

Da unsere Messungen in erster Näherung als bei konstantem Druck durchgeführt betrachtet werden können, ergibt eine Abschätzung dieser Differenz für das System 1,2,4-Trichlorbenzol—*n*-Hexan für den Molenbruch $x = 0,5$:

$$\Delta G_z - \Delta F_z = -0,7 \text{ cal.}$$

Dies ist also nur etwa 0,5% von ΔG_z . Da bei den anderen untersuchten Systemen die Volumeneffekte noch kleiner als hier sind, erscheint ein direkter Vergleich mit den Versuchsergebnissen statthaft.

Ferner sollen unsere Meßergebnisse mit den Vorhersagen des von *I. Prigogine* und Mitarbeitern³ auf Mischungen erweiterten *Zellmodell*s verglichen werden.

Diese Theorie erlaubt nicht nur Aussagen über die Konzentrationsabhängigkeit der thermodynamischen Mischungseigenschaften, sondern gestattet auch die Berechnung ihrer Absolutwerte aus geeigneten physikalischen Größen der Reinstoffe, unter Annahme einer bestimmten Wechselwirkungsenergie zwischen ungleichartigen Molekülen. Die in der Theorie aufscheinenden Energieparameter A_{11} und A_{22} sind nach *Lennard-Jones* und *Devonshire*⁵ mit der molaren Verdampfungswärme verknüpft durch die Beziehung:

$$L'_i = 0,678 \cdot A_{ii}.$$

Obwohl *Fowler* und *Guggenheim* im Anhang ihres Lehrbuches⁶ darauf hinweisen, daß diese Beziehung richtiger

$$L'_i = 0,544 \cdot A_{ii}$$

lauten sollte, scheint auch *I. Prigogine* erstgenannte Beziehung benützt zu haben und sie soll auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden.

Der Wert von A_{12} ergibt sich aus der jeweiligen Annahme über die Art der Kraftwirkung zwischen ungleichartigen Molekülen. Nach *London*

⁵ *R. Fowler* und *E. A. Guggenheim*, *Statistical Thermodynamics*, S. 349. Cambridge: University Press, 1949.

⁶ *R. Fowler* und *E. A. Guggenheim*, loc. cit., S. 689.

ist bei ausschließlichem Vorhandensein von Dispersionskräften die obere Grenze von A_{12} gegeben durch:

$$A_{12} \leq \sqrt{A_{11} \cdot A_{22}}$$

Mit Benützung des sogenannten „smoothed potential model“, das heißt unter der Annahme, daß die Zelle ein Potentialtopf mit senkrechten Wänden und flachem Boden ist, erhält man für:

$$\frac{\Delta G_z}{RT} = x_1 \cdot x_2 \left\{ -1,439 \cdot \frac{A_{22}}{RT} \cdot \theta - 12,156 \cdot \frac{RT}{A_{22}} \cdot \frac{-2\theta(1+\delta) - \delta^2 - 2\theta\delta x_1}{(1+\delta)(1+\delta x_1 + 2\theta x_1 x_2)} \right\} \quad (2)$$

worin

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

$$\theta = 1/A_{22} \cdot \{A_{12} - (A_{11} + A_{22})/2\}$$

bedeuten.

Aus (2) erhält man für kleine Werte von δ mit der Näherung

$\frac{1}{1+\delta} \cong 1 - \delta$ die von *Prigogine* und *Mathot* angegebenen Endformeln, die jedoch bei größeren Unterschieden in den Verdampfungswärmen der beiden Komponenten unzureichend werden.

Die nach dem Zellmodell berechneten Werte für ΔG_z sind äußerst empfindlich gegenüber kleinen Änderungen in A_{12} (siehe die Berechnung zu System II und III), das heißt gegenüber der Annahme über die Art

1. System I

1,2,4-Trichlorbenzol—n-Hexan bei
10° C (Abb. 4; —×—)

1,2,4-Trichlorbenzol—n-Hexan bei
30° C (Abb. 4; —o—)

Molenbruch n-Hexan	ΔG_z [cal/Mol]	$\Delta G_z/x \cdot (1-x)$ [cal/Mol]	Molenbruch n-Hexan	ΔG_z [cal/Mol]	$\Delta G_z/x \cdot (1-x)$ [cal/Mol]
0,025	15,67	643,0	0,025	15,60	640,0
0,05	31,89	672,5	0,05	31,15	655,7
0,10	60,54	672,6	0,10	59,09	656,5
0,15	86,16	675,7	0,15	83,01	651,1
0,20	107,87	674,2	0,20	103,54	647,1
0,25	125,37	668,6	0,25	120,39	642,1
0,30	140,27	668,0	0,30	133,73	636,8
0,40	159,26	662,2	0,40	151,90	632,9
0,50	164,54	658,1	0,50	158,13	632,5
0,60	158,32	659,7	0,60	152,60	635,8
0,70	139,54	664,5	0,70	134,83	642,0
0,80	107,83	674,0	0,80	104,13	650,8
0,90	61,79	686,6	0,90	59,80	664,5

der Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen. Ferner können sich Fehler in den Verdampfungswärmen in den Werten von ΔG_z stärker bemerkbar machen. Und zwar um so mehr, je stärker die Differenz zwischen dem Wert von Δ_{12} und dem arithmetischen Mittelwert der Δ -Werte der Reinstoffe durch die Fehler in den Verdampfungswärmen beeinflusst wird.

II. Die Gibbs'schen freien Energien der untersuchten Systeme

1. System I (s. S. 202)

2. System II

Triäthylamin—Mesitylen bei 20° C
(Abb. 5; —×—)

Triäthylamin—Mesitylen bei 40° C
(Abb. 5; —o—)

Molenbruch Triäthylamin	ΔG_z [cal/Mol]	$\Delta G_z/x \cdot (1-x)$ [cal/Mol]
0,10	8,32	92,4
0,15	11,99	94,0
0,20	15,33	95,8
0,30	20,33	96,8
0,40	23,25	96,9
0,50	24,09	96,4
0,60	22,97	95,7
0,70	20,03	95,4
0,80	15,14	94,6
0,90	8,67	96,3

Molenbruch Triäthylamin	ΔG_z [cal/Mol]	$\Delta G_z/[x \cdot (1-x)]$ [cal/Mol]
0,10	6,94	77,1
0,15	10,33	81,0
0,20	13,19	82,5
0,30	17,71	84,3
0,40	20,31	84,6
0,50	21,07	84,3
0,60	20,04	83,5
0,70	17,46	83,1
0,80	13,29	83,1
0,90	7,51	83,4

3. System III

Brombenzol—Cyclohexan bei 15° C
(Abb. 6; —×—)

Brombenzol—Cyclohexan bei 25° C
(Abb. 6; —o—, obere Kurve)

Molenbruch Cyclohexan	ΔG_z [cal/Mol]	$\Delta G_z/x \cdot (1-x)$ [cal/Mol]
0,02	8,00	408,4
0,05	19,62	413,0
0,075	28,82	415,4
0,10	37,41	415,7
0,15	53,19	417,1
0,20	67,16	419,8
0,25	78,99	421,3
0,30	89,17	424,6
0,40	103,55	431,5
0,50	110,54	442,1
0,60	109,67	457,0
0,70	99,41	473,4
0,80	78,69	491,8
0,90	46,04	511,6

Molenbruch Cyclohexan	ΔG_z [cal/Mol]	$\Delta G_z/[x \cdot (1-x)]$ [cal/Mol]
0,02	7,86	401,2
0,05	9,04	400,8
0,075	27,98	403,3
0,10	36,20	403,4
0,15	51,71	405,5
0,20	65,36	408,4
0,25	76,93	410,3
0,30	86,99	414,2
0,40	101,04	421,0
0,50	108,19	432,7
0,60	106,91	445,4
0,70	96,46	459,3
0,80	75,84	474,0
0,90	43,90	487,8

Brombenzol—Cyclohexan bei 35° C
(Abb. 6; —○—, untere Kurve)

Molenbruch Cyclohexan	ΔG_z [cal/Mol]	$\Delta G_z/x \cdot (1-x)$ [cal/Mol]
0,02	7,59	387,1
0,05	18,72	394,0
0,075	27,51	396,5
0,10	35,79	397,6
0,15	50,91	399,3
0,20	64,22	401,4
0,25	75,52	402,7
0,30	85,10	405,2
0,40	98,99	412,5
0,50	105,56	422,2
0,60	104,28	434,5
0,70	94,01	447,6
0,80	73,46	459,1
0,90	42,56	472,8

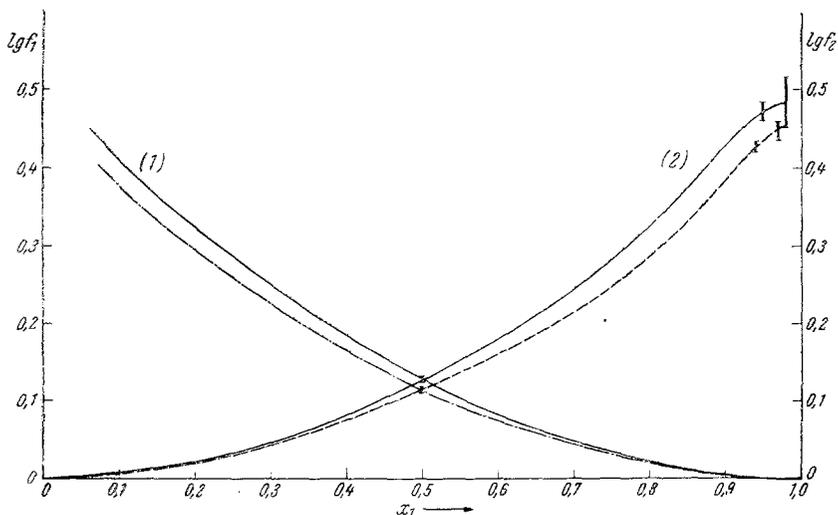


Abb. 1. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten des Systems 1,2,4-Trichlorbenzol(1)—n-Hexan bei 10° C ——— und 30° C — — — —. Die eingezeichneten Fehlergrenzen entsprechen einer Unsicherheit im Dampfdruck von $\pm 0,2$ Torr und einer Unsicherheit im Molenbruch von $\pm 0,0005$

III. Diskussion der Meßergebnisse

1. Das System 1,2,4-Trichlorbenzol—n-Hexan

Dieses System ist weitgehend symmetrisch. Die Aktivitätskoeffizienten des n-Hexans (2) scheinen im Bereich verdünnter Lösungen einen

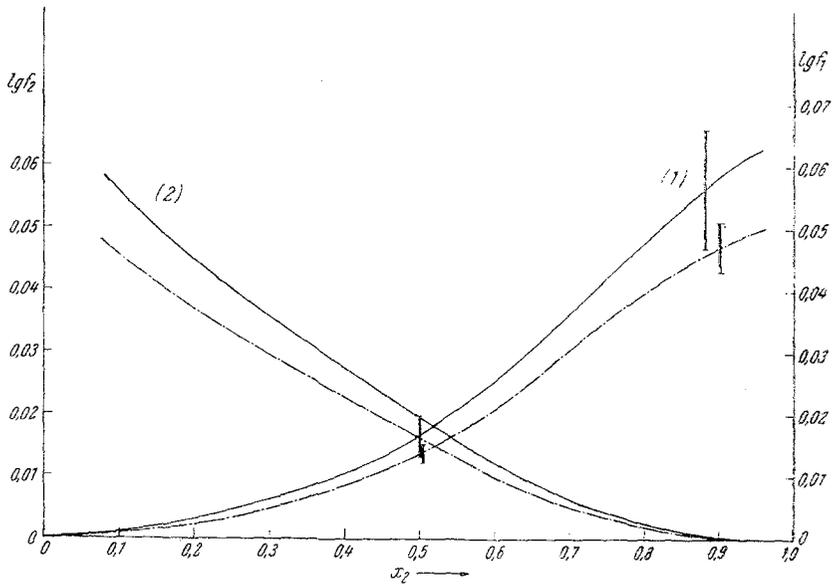


Abb. 2. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten des Systems Triäthylamin-(1)-Mesitylen bei 20° C ——— und bei 40° C ————. Die eingezeichneten Fehlergrenzen entsprechen einer Unsicherheit im Dampfdruck von $\pm 0,2$ Torr

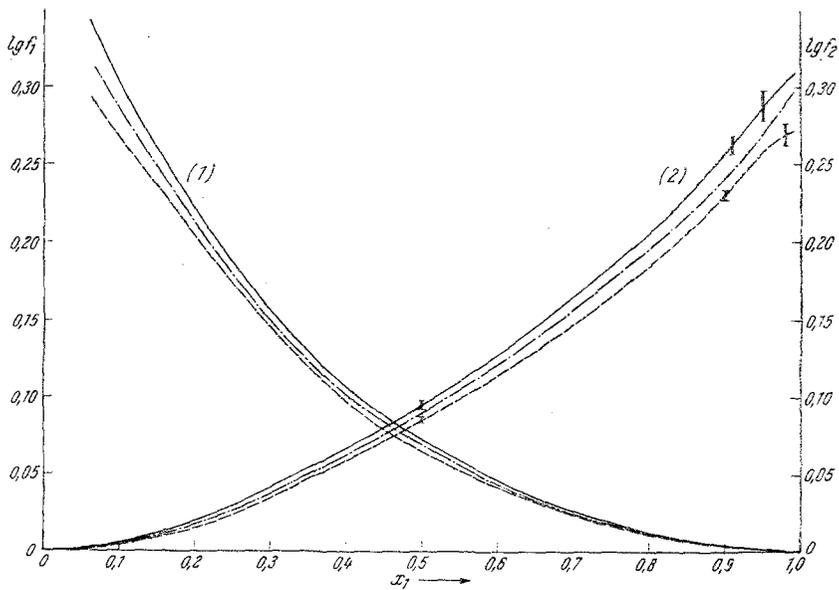


Abb. 3. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten des Systems Brombenzol-(1)-Cyclohexan bei 25° C ———, bei 35° C ———— und bei 45° C ————. Die eingezeichneten Fehlergrenzen entsprechen einer Unsicherheit im Dampfdruck von $\pm 0,2$ Torr

Wendepunkt und eine Abnahme des Anstieges zu zeigen. Obwohl dieser Effekt noch innerhalb der in vorangegangener Arbeit diskutierten Fehlergrenzen liegt, spricht die geringe Streuung der Meßpunkte doch für die Realität dieses Verhaltens. Damit hängt das Auftreten eines schwachen Maximums der Funktion $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ (Abb. 4) ungefähr bei einem Molenbruch $x_2 \cong 0,1$ zusammen. Auf ein Auftreten ähnlicher Maxima in $\Delta H/x_1 \cdot x_2$ -Kurven machten *L. Ebert* und Mitarbeiter⁷ aufmerksam. Unter der Annahme eines konzentrationsunabhängigen Wärmebedarfs der Einheitsreaktion $AA + BB = 2 AB$, ist $\Delta H/x_1 \cdot x_2$ und näherungsweise auch $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ proportional dem Verhältnis der Zahl der AB -Paare der realen Mischung zu der Zahl der AB -Paare einer idealen Mischung. Das Auftreten eines Maximums würde nun bedeuten, daß mit zunehmender *n*-Hexankonzentration dieses Verhältnis zunächst zunimmt, um nach Durchlaufen eines Maximums wieder abzunehmen. Mit Hilfe der Theorie der streng regulären Lösung ist diese Abnahme durch die Bevorzugung gleichartiger Moleküle als nächste Nachbarn in einer endothermen Mischung zu erklären. Dagegen ist eine Abnahme des Anstieges bzw. der Abfall der Funktion $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ bei geringen *n*-Hexankonzentrationen auf Grund der bisherigen theoretischen Vorstellungen nicht zu deuten. In Abb. 4 sind die sich nach der Theorie der streng regulären Lösungen für verschiedene Parameterwerte ergebenden Kurven eingezeichnet. Daraus ist zu ersehen, daß die Theorie die Konzentrationsabhängigkeit in dem Bereich $0,1 < x < 0,9$, insbesondere bei Wahl der Parameterwerte $z = 8$ und $N_L \cdot w = 686$ cal, gut wiederzugeben vermag. Dabei können die Werte bei großen *n*-Hexankonzentrationen einerseits wegen der geringeren Meßgenauigkeit in diesem Gebiete, andererseits wegen der Summation der Fehler bei den Integrationen nur eine geringere Genauigkeit beanspruchen.

Für den Vergleich mit dem Zellmodell benützen wir folgende Daten:

$L_{i\ 1,2,4}$ -Trichlorbenzol (berechnet nach den Dampfdruckwerten von *D. Stull*⁸) = 11,74 kcal/Mol (20° C),

$L_{i\ n}$ -Hexan (berechnet aus den eigenen Dampfdruckwerten) = 7,47 kcal/Mol (20° C).

Mit diesen Werten erhält man für $A_{11} = 17,32$ kcal und $A_{22} = 11,02$ kcal. Rechnet man mit dem geometrischen Mittelwert für $A_{12} = 13,816$ kcal, so erhält man für 30° C folgende Beziehung:

$$\Delta G_z/x_1 \cdot x_2 = 510,1 + 57,46 \cdot \frac{1 + 0,1630 \cdot x_1}{1 + 0,5717 \cdot x_1 - 0,0643 \cdot x_1 \cdot x_2} \text{ [cal]}.$$

Die Übereinstimmung dieser Werte mit der Beobachtung kann als befriedigend bezeichnet werden; insbesondere, wenn man die Fehlerempfind-

⁷ *L. Ebert, H. Tschamler und H. Wächter*, Mh. Chem. **81**, 562 (1950).

⁸ *D. Stull*, Ind. Eng. Chem. **39**, 517 (1947).

lichkeit der ΔG_z -Werte berücksichtigt. Dies läßt vermuten, daß bei diesem System im wesentlichen Dispersionskräfte vorliegen. Aus dem Zellmodell folgt für dieses System eine geringe Unsymmetrie; $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ als Funktion des Molenbruches ist nahezu eine Gerade.

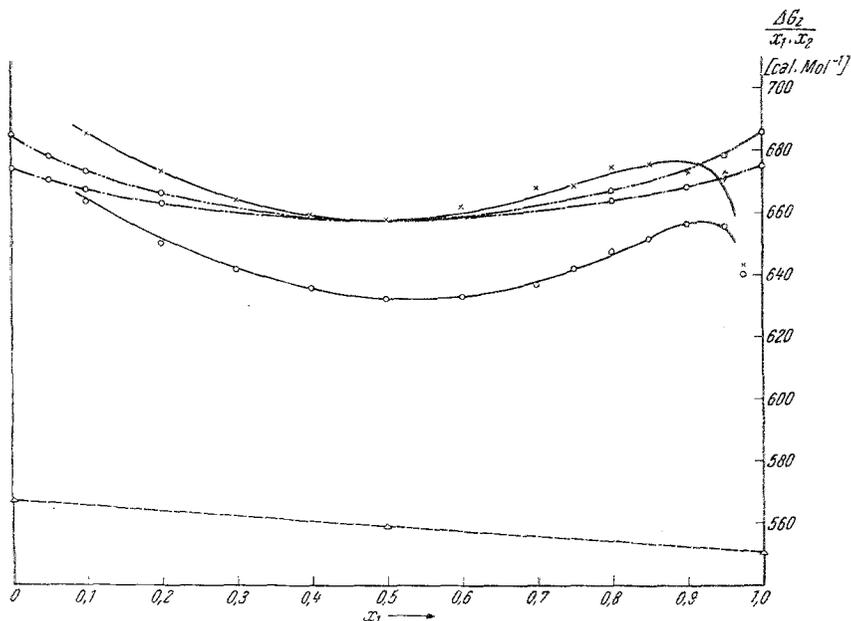


Abb. 4. $\frac{\Delta G_z}{x_1 \cdot x_2}$ des Systems 1,2,4-Trichlorbenzol-(1)—n-Hexan

- 10° C: —x— experimentelle Werte;
 - - - o - - - berechnet nach der Theorie der streng regulären Lösungen mit $z = 8$ und $N_L \cdot w = 686$ cal;
 - - - o - - - berechnet nach der Theorie der streng regulären Lösungen mit $z = 12$ und $N_L \cdot w = 675$ cal.
 30° C: —o— experimentelle Werte;
 - - Δ - - berechnet nach *Prigogine* und *Mathot* mit dem geometrischen Mittelwert für $A_{12} = 13,816$ kcal.

2. Das System Triäthylamin-(1)—Mesitylen

Da dieses System nur geringe Abweichungen vom idealen Verhalten zeigt, bewirken hier die Fehlergrenzen unserer Messungen eine relativ größere Unsicherheit in den Aktivitätskoeffizienten. Es können daher keine sicheren Aussagen über deren Grenzverhalten und über den genauen Verlauf der Funktion $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ gemacht werden. $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ als Funktion des Molenbruches ist innerhalb der Fehlergrenzen nahezu eine Gerade, wie ja auch die Theorie der streng regulären Mischung nur eine sehr geringe Durchkrümmung nach unten fordert. Bei diesem System haben wegen der geringen Abweichung vom idealen Verhalten

die Korrekturen wegen Nichtidealität der Dämpfe in der Gasphase einen wesentlich größeren Einfluß als bei den anderen Systemen.

Die Verschiedenheit der Form der $\lg f_i$ -Kurven bei 20° C und 40° C (Abb. 2) dürfte durch die nicht ganz auszuschließende Willkür beim Ausgleich der Totaldruckkurven bedingt sein, die sich aus den oben erwähnten Gründen hier besonders stark geltend macht.

Für den Vergleich mit dem Zellmodell benutzen wir folgende Daten:

$L'_{\text{Triäthylamin}}$ (berechnet aus den eigenen Dampfdruckwerten) = 8,34 kcal/Mol (30° C),

$L'_{\text{Mesitylen}}$ (berechnet aus den eigenen Dampfdruckwerten) = 10,94 kcal/Mol (30° C).

Mit diesen Werten erhält man für $A_{11} = 12,30$ kcal und für $A_{22} = 16,13$ kcal. Rechnet man mit dem geometrischen Mittelwert für $A_{12} = 14,085$ kcal, so erhält man für 40° C:

$$\Delta G_z/x_1 \cdot x_2 = 187,1 + 16,97 \cdot \frac{1 - 0,0868 \cdot x_1}{1 - 0,2374 \cdot x_1 - 0,0161 \cdot x_1 \cdot x_2} \text{ [cal]}.$$

Diese Werte sind etwa um den Faktor 2 zu hoch. Rechnet man dagegen mit einem Wert von $A_{12} = 14,168$ kcal, so erhält man die in Abb. 5 eingezeichnete Kurve; das heißt, der die Größenordnung von ΔG_z richtig wiedergebende Wert von A_{12} ist höher als der geometrische Mittelwert und liegt nahe dem arithmetischen Mittel 14,215 kcal. Die Abweichungen vom idealen Verhalten sind also wesentlich geringer, als man bei ausschließlichem Vorhandensein von Dispersionskräften erwarten würde. Es scheinen neben den allgemeinen endothermen gewisse bevorzugte exotherme Wechselwirkungen aufzutreten. Möglicherweise kann als Ursache hierfür eine geringe Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken angesehen werden, wobei das elektronegative N-Atom des Triäthylamins als Elektronendonator fungieren und in eine gewisse Wechselwirkung mit einem durch Hyperkonjugation gelockerten Wasserstoffatom einer Methylgruppe des Mesitylens treten könnte.

Das Zellmodell liefert für $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ als Funktion des Molenbruches, unter Zugrundelegung des Wertes $A_{12} = 14,168$ kcal, praktisch eine Gerade mit geringer Unsymmetrie (Abb. 5).

3. Das System Brombenzol-(1)—Cyclohexan

Die $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ -Kurven dieses Systems (Abb. 6) zeigen eine Unsymmetrie von etwa 20%. Die leichte Durchkrümmung der Kurven dürfte durch die Tendenz, gleichartige Moleküle als nächste Nachbarn zu bevorzugen, bedingt sein. Die Größe der Durchkrümmung entspricht auch der von der Theorie der streng regulären Mischung geforderten. Die Andeutungen einer Abnahme des Anstieges der Aktivitätskoeffizienten des Cyclohexans im *Henryschen* Grenzbereich bei 35° C und eventuell

auch bei 15° C (Abb. 3) liegen innerhalb der Fehlergrenzen und es kann daher nicht eindeutig entschieden werden, ob dieser Effekt reell ist.

Für den Vergleich mit dem Zellmodell benützen wir folgende Daten:

$L'_{\text{Brombenzol}}$ (berechnet aus den eigenen Dampfdruckwerten) =
= 10,34 kcal/Mol (25° C),

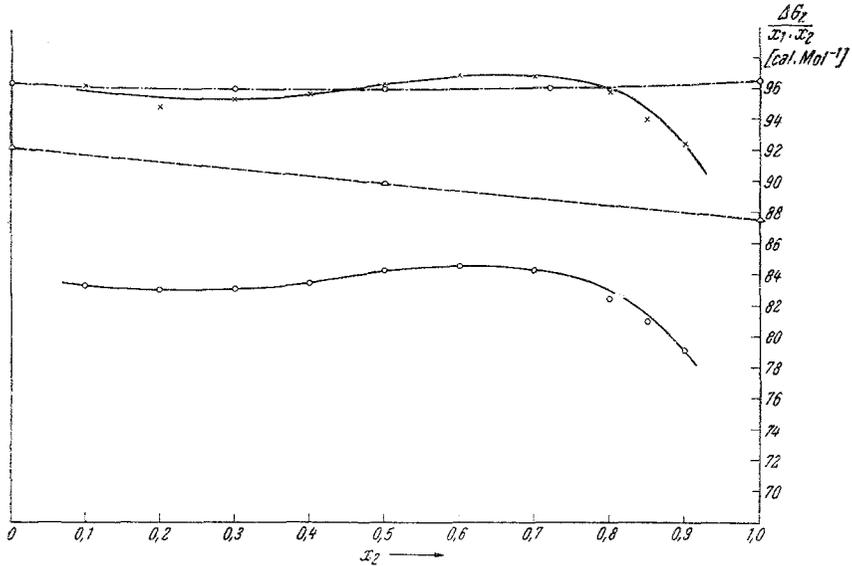


Abb. 5. $\frac{\Delta G_z}{x_1 \cdot x_2}$ des Systems Triäthylamin(1)–Mesitylen

- 20° C: —x— experimentelle Werte;
 ---o--- berechnet nach der Theorie der streng regulären Lösungen mit $z = 10$ und $N_L \cdot w = 96,47$ cal.
 40° C: o experimentelle Werte;
 ---Δ--- berechnet nach Prigogine und Mathot mit $A_{12} = 14,168$ kcal.

$L'_{\text{Cyclohexan}}$ (berechnet aus den eigenen Dampfdruckwerten) =
= 7,66 kcal/Mol (25° C).

Mit diesen Werten erhält man für $A_{11} = 15,25$ kcal und für $A_{22} = 11,30$ kcal. Rechnet man mit dem geometrischen Mittelwert für $A_{12} = 13,127$ kcal, so erhält man für 40° C:

$$\Delta G_{z1} x_1 \cdot x_2 = 213,0 + 24,30 \cdot \frac{1 + 0,1054 \cdot x_1}{1 + 0,3496 \cdot x_1 - 0,0262 \cdot x_1 \cdot x_2} \text{ [cal]}.$$

Diese Werte sind, verglichen mit den experimentellen, um etwa den Faktor 2 zu klein. Wählt man dagegen $A_{12} = 12,997$ kcal unter Konstanthaltung der A -Werte der Reinstoffe, so gelangt man für 25° C zu der Beziehung:

$$\Delta G_z/x_1 \cdot x_2 = 400,0 + 15,61 \cdot \frac{1 + 0,3083 \cdot x_1}{1 + 0,3496 \cdot x_1 - 0,0492 \cdot x_1 \cdot x_2} [\text{cal}].$$

Der die Größenordnung von ΔG_z richtig wiedergebende Wert von A_{12} liegt also unterhalb des geometrischen Mittelwertes. Bei diesem System dürfte die Voraussetzung, daß ein zentralsymmetrisches Potentialfeld vorliegt, nicht mehr zutreffen. Das Dipolmoment des Brombenzols sowie

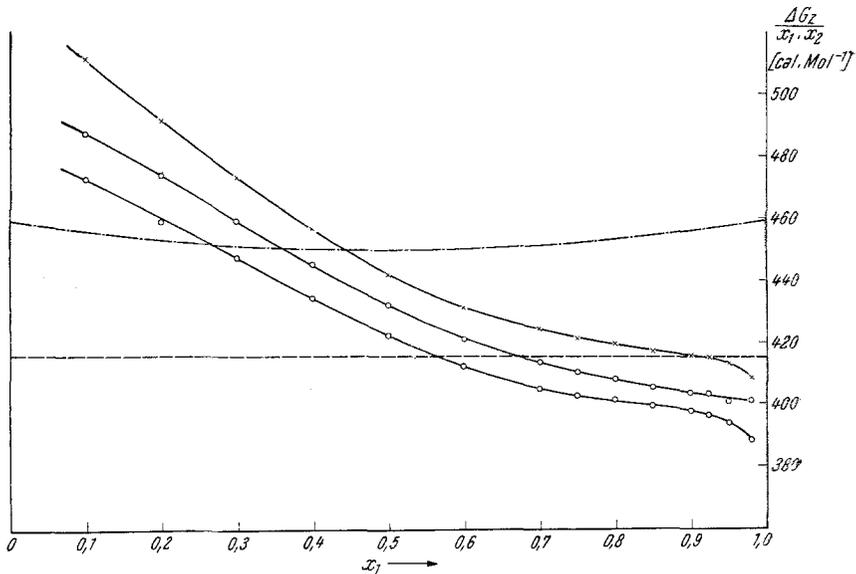


Abb. 6. $\frac{\Delta G_z}{x_1 \cdot x_2}$ des Systems Brombenzol-(1)—Cyclohexan

- × — experimentelle Werte bei 15° C;
- o — (obere Kurve) experimentelle Werte bei 25° C;
- o — (untere Kurve) experimentelle Werte bei 35° C;
- · · · — berechnet nach der Theorie der streng regulären Lösungen mit $z = 10$ und $N_L \cdot w = 459$ cal bei 25° C;
- · · · — berechnet nach *Prigogine* und *Mathot* mit $A_{12} = 12,997$ kcal bei 25° C.

die gestaltliche Vorzugsrichtung innerhalb dieses Moleküls führen anscheinend zu Orientierungseffekten und bedingen dadurch die stärkeren Abweichungen vom idealen Verhalten.

Das Zellmodell liefert für $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ praktisch eine nahezu horizontale Gerade (Abb. 6).

4. Zusammenfassende Bemerkung

Die Funktionen $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ der untersuchten Systeme zeigen in mittleren Konzentrationsbereichen eine Durchkrümmung, die nach Größe und Richtung im Sinne der Theorie der streng regulären Mischung durch eine Verminderung der Zahl der *A-B*-Kontakte gedeutet werden

kann. Bei den Systemen I und III beobachtet man in den besonders sorgfältig untersuchten Bereichen geringer Konzentration der leichtflüchtigen Komponente eine mehr oder minder stark ausgeprägte Abnahme des Anstieges der Aktivitätskoeffizienten der flüchtigen Komponente. Im engen Zusammenhang mit diesem Verhalten steht das Auftreten geringer Maxima in den $\Delta G_z/x_1 \cdot x_2$ -Diagrammen bzw. der Abfall dieser Funktion im gleichen Konzentrationsgebiet. Obwohl diese Effekte innerhalb der in Arbeit II¹ diskutierten Meßgenauigkeit liegen und die relativ große Unsicherheit der Messungen bei sehr kleinen Konzentrationen eindeutige Aussagen nicht erlaubt, sprechen doch die Konsistenz der Meßpunkte und ihre geringe Streuung von den ausgeglichenen Totaldruckkurven (siehe Abb. 2, 4 und 6 der Arbeit II¹) für die Realität dieses Verhaltens, das auf Grund der bisherigen statistisch-mechanischen Modellvorstellungen nicht gedeutet werden kann.

Die geringen Abweichungen vom idealen Verhalten, die das System II zeigt, erlauben hier keine Aussagen.

Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* danken wir ergebenst für seine weitreichende Unterstützung.