

Zur Thermodynamik binärer Mischungen

2. Mitt.: Freie Zusatzenthalpie und Volumeffekt beim Mischen
von 1,2-Dibromäthan und Benzol

Von

A. Neckel und H. Volk

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 3. September 1958)

Die Mischungseigenschaften des Systems 1,2-Dibromäthan-Benzol werden durch das trans-gauche-Gleichgewicht von 1,2-Dibromäthan und durch eine spezifische Wechselwirkung zwischen Benzol und der gauche-Form des 1,2-Dibromäthan-Moleküls beeinflusst. Um Abschätzungen der bei diesem System auftretenden Wechselwirkungsenergien zu überprüfen, werden die thermodynamischen Zusatzfunktionen (ΔG_z , ΔH , $\Delta S_{p,z}$) auf Grund von Totaldruckmessungen an 1,2-Dibromäthan-Benzol-Mischungen bei 10°, 20° und 30° C bestimmt. Aus den nach einer statischen Methode gemessenen Totaldrücken gewinnt man mit Hilfe einer einfachen Näherung die Partialdrucke von Benzol und aus diesen die Aktivitätskoeffizienten von Benzol und 1,2-Dibromäthan. Die Aktivitätskoeffizienten und deren Temperaturabhängigkeit dienen zur Berechnung der thermodynamischen Zusatzeffekte ΔG_z , ΔH und $\Delta S_{p,z}$. Die Volumänderungen bei der Herstellung von 1 Mol Mischung werden auf Grund von Dichtemessungen berechnet.

Das System 1,2-Dibromäthan-Benzol zeigt — bedingt durch teilweise Kompensation verschiedener Effekte — nur geringe Abweichungen vom idealen Verhalten:

In Fortführung unserer Arbeiten über das thermodynamische Verhalten binärer Mischungen wurde das System 1,2-Dibromäthan-Benzol untersucht. Dieses System zeigt im untersuchten Temperaturgebiet (10° bis 30° C) nur geringe positive Abweichungen vom idealen Verhalten.

Ähnlich wie bei Mischungen von 1,2-Dichloräthan mit Benzol, die gelegentlich als „pseudoideal“¹ bezeichnet worden sind, tritt auch hier eine teilweise Kompensation der verschiedenen, die thermodynamischen Zustandfunktionen (ΔG_z , ΔS_z , ΔH und ΔV) bedingenden Effekte auf. Diese Erscheinung hängt mit der komplexen Struktur des 1,2-Dibromäthan-Moleküls zusammen. 1,2-Dibromäthan tritt in zwei stabilen Konformationen², einer energetisch begünstigten trans-Form (Azimutalwinkel zwischen den C—Br-Bindungen 180°) und einer gauche-Form (Azimutalwinkel zwischen den C—Br-Bindungen 60°) auf. Die Umwandlungsenergie in der Dampfphase beträgt 1450 cal/Mol ³. Während das gauche-Molekül ein endliches Dipolmoment $\mu = 2,00 \cdot 10^{-18} \text{ e. s. E.}$ ⁴ besitzt, ist das Gesamtmoment der trans-Form nahezu Null⁵.

In flüssiger Phase hängt die Umwandlungsenergie der beiden Formen ineinander von ihren Wechselwirkungen mit der Umgebung ab. Wegen seines endlichen Gesamtdipolmomentes ist die Induktions- bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie des gauche-Moleküls mit den umgebenden Molekülen größer als die der trans-Form⁶. Das gauche-Molekül wird also um so mehr stabilisiert (d. h. die Umwandlungsenergie der trans- in die gauche-Form um so mehr verringert), je größer jener Energiebeitrag ist. Im allgemeinen wird daher das Verhältnis der Zahl der gauche-Moleküle zu der Zahl der trans-Moleküle mit steigender Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase zunehmen.

In Mischungen mit Benzol tritt ein zusätzlicher Effekt auf. Die durch die Anwesenheit elektronegativer Substituenten (Bromatome) gelockerten Wasserstoffatome von 1,2-Dibromäthan treten anscheinend mit dem π -Elektronensystem des Benzolringes in Wechselwirkung. Vermutlich aus sterischen Gründen zeigt vorwiegend das gauche-Molekül diesen Effekt. Die Konzentration an gauche-Molekülen in Mischungen mit

¹ Vgl. R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, S. 344.

² Y. Morino, S. Mizushima, K. Kuratani und M. Katayama, J. Chem. Phys. **18**, 754 (1950); J. Powling und H. J. Bernstein, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1815 (1951).

³ T. Simanouti, H. Turuta und S. Mizushima, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research [Tokyo] **42**, 51 (1946).

⁴ I. Watanabe, I. Miyagawa und Y. Morino, Repts. Inst. Radiation Chem. [Tokyo Univ.] **3**, 25 (1948); J. A. A. Ketelaar und N. van Meurs, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **76**, 495 (1957).

⁵ Nach S. Mizushima (Structure of Molecules and Internal Rotation, Academic Press Inc., New York 1954) besitzt die trans-Form von 1,2-Dichloräthan infolge Oszillation der beiden Molekülhälften um das Potentialminimum ein Dipolmoment von $\mu_t = 0,17 \cdot 10^{-18} \text{ e. s. E.}$ Analog dürfte sich 1,2-Dibromäthan verhalten.

⁶ Die Partialmomente der trans-Form bedingen allerdings ebenfalls eine, wenn auch nur geringe Induktions- bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Benzol ist daher größer als man nach der Dielektrizitätskonstante der Mischung erwarten würde. Die hier nur kurz angedeuteten Erscheinungen sind auf Grund von Dipolmoment-Messungen eingehend studiert und an anderer Stelle⁷ ausführlich diskutiert worden. Sie beeinflussen das thermodynamische Verhalten dieses Systems aus zwei Gründen:

1. Erfolgt bei der Herstellung einer Mischung eine Verschiebung des trans-gauche-Gleichgewichtes,
2. tritt der oben besprochene zusätzliche Wechselwirkungseffekt mit Benzol auf.

Um den Zusammenhang mit den in genannter Arbeit⁷ angestellten Überlegungen herzustellen, wurden die thermodynamischen Eigenschaften des Systems 1,2-Dibromäthan-Benzol bestimmt. Hierzu wurden Totaldampfdruckmessungen nach einer schon früher benützten statischen Methode bei 10°, 20° und 30° C ausgeführt.

Der große Dichteunterschied der beiden Komponenten erleichtert eine genaue Konzentrationsbestimmung auf Grund von Dichtemessungen. Die zum Aufstellen einer Eichkurve benötigten Dichtewerte dienten gleichzeitig zur Berechnung der Volumänderung beim Herstellen von 1 Mol Mischung (ΔV).

1,2-Dibromäthan und Benzol besitzen nahezu gleiche Molvolumina ($V_{1,2\text{-Dibromäthan}}(20^\circ\text{C}) = 86,18\text{ ml/Mol}$; $V_{\text{Benzol}}(20^\circ\text{C}) = 88,87\text{ ml/Mol}$), was die Anwendbarkeit theoretischer Vorstellungen auf dieses System erleichtert.

Experimenteller Teil

Die Dampfdrucke wurden nach einer statischen Methode, die bereits beschrieben^{8,9} worden ist, gemessen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Messen der Dichte der Mischung nach beendeter Dampfdruckmessung.

Reinigung der Substanzen

1,2-Dibromäthan, „Merck mit bestimmtem Brechungsindex“, wurde einmal unter Atmosphärendruck und einmal im Vak. im N₂-Strom in einer Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert (Sdp.₆₅ 60° C) und über geglühtem Natriumsulfat p. A. aufbewahrt.

Siedepunkt (760 Torr): 131,7° C;	Lit.: 131,70° C ¹⁰
Dichte bei 20° C: $\rho_4^{20} = 2,18006 \pm 0,00006$;	Lit.: $\rho_4^{20} = 2,1804$ ¹¹
Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,53880 \pm 0,00009$;	Lit.: $n_D^{20} = 1,53877$ ¹⁰
Schmelzpunkt: 9,95° C \pm 0,05° C;	Lit.: 9,93° C — 9,95° C ¹²

⁷ Vortrag, gehalten am 17. 5. 1958 anlässlich der 57. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie in Würzburg; erscheint demnächst in der Z. Elektrochem.

⁸⁻¹² auf S. 757.

Benzol, „Merck p. A.“, wurde zweimal fraktioniert destilliert und über Natriumdraht aufbewahrt.

Siedepunkt (760 Torr): 80,1° C

Dichte: $\rho_4^{20} = 0,87889 \pm 0,00005$;

Lit.: $\rho_4^{20} = 0,87903^{13}$

$\rho_4^{20} = 0,87888^{14}$

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,50114 \pm 0,00008$;

Lit.: $n_D^{20} = 1,50110^{13}$

Schmelzpunkt: 5,53° C;

Lit.: 5,533° C¹³

Arbeitsmethode

Das Entgasen der Substanzen¹⁵, Dampfdruck- und Dichtemessung⁸ sind bereits beschrieben worden.

Meßgenauigkeit und Fehlerquellen

1. Fehler in der Dichte- und Konzentrationsbestimmung

Ursache	Maximaler Fehler	Maximaler Fehler in der Dichte in g/ml	Maximaler Fehler in der Dichte in %
a) 1,2-Dibromäthan			
Wägefehler	± 0,2 mg	± 0,000040	± 0,0020
Temperaturschwankungen des Thermostaten	± 0,003° C	± 0,000006	± 0,0003
Ablesefehler	± 0,05 mm	± 0,000014	± 0,0007
Maximaler Gesamtfehler		± 0,000060	± 0,0030
b) Benzol			
Wägefehler	± 0,2 mg	± 0,000040	± 0,0040
Temperaturschwankungen des Thermostaten	± 0,003° C	± 0,000003	± 0,0003
Ablesefehler	± 0,05 mm	± 0,000007	± 0,0007
Maximaler Gesamtfehler		± 0,000050	± 0,0050

⁸ A. Neckel und H. Volk, Mh. Chem. **88**, 925 (1957).

⁹ A. Neckel und F. Kohler, Mh. Chem. **87**, 176 (1956).

¹⁰ Trav. Bur. Internat. Étal. Phys. Chim. Bruxelles, J. Chim. Phys. **23**, 733 (1926).

¹¹ E. Biron, Z. physik. Chem. **81**, 590 (1913).

¹² W. E. Railing, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3349 (1939); L. Deffet, Bull. Soc. Chim. Belg. **44**, 97 (1935); V. Desreux, ibid. **44**, I, 249 (1935).

¹³ A. P. Forziati, F. D. Rossini und Mitarbeiter, J. Res. Natl. Bur. Standards **36**, 129 (1946).

¹⁴ M. A. Zmaczynsky, J. Chim. Phys. **27**, 503 (1930).

¹⁵ H. Volk, A. Neckel und F. Kohler, Mh. Chem. **87**, 246 (1956).

Ursache	Maximaler Fehler	Maximaler Fehler in der Dichte in g/ml in %	
c) <i>Mischungen</i> (Die Angaben beziehen sich auf eine Mischung der Konzentration $x = 0,5$)			
Wägefehler	$\pm 0,3$ mg	$\pm 0,000065$	$\pm 0,0045$
Temperaturschwankungen des Thermostaten	$\pm 0,003^\circ$ C	$\pm 0,000005$	$\pm 0,0003$
Ablesefehler	$\pm 0,05$ mm	$\pm 0,000010$	$\pm 0,0007$
20% Unsicherheit in der Verdampfungskorrektur		$\pm 0,000110$	$\pm 0,0075$
Maximaler Gesamtfehler		$\pm 0,000190$	$\pm 0,0130$

Einem Fehler von 0,0002 in der Dichte entspricht ein Fehler von 0,00015 im Molenbruch.

2. Fehler bei der Dampfdruckmessung

Ursache	Maximaler Fehler in Torr
Fehler in der Manometerablesung (einschließlich Bestimmung der Lage des Nullpunktes, des Quecksilbermeniskus, der Entfernung des Quecksilbermeniskus von der nächsten Marke, Absinken des Quecksilbers im weiten Schenkel und Eichung der Kalibrierung)	$\pm 0,05$
Fehler wegen mangelhafter Entgasung	$< 0,01$
Temperaturschwankungen des Thermostaten von $\pm 0,003^\circ$ C	$\pm 0,02$
Maximaler relativer Fehler	$\pm 0,08$ Torr

Da die vom Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien durchgeführte Eichung der benützten $0,1^\circ$ -Thermometers nur auf $\pm 0,05^\circ$ C genau ist, sind die Absolutwerte der Temperatur ebenfalls nur auf $\pm 0,05^\circ$ C genau. Im ungünstigsten Falle (reines Benzol, 30° C) kann daher der Absolutwert des Dampfdruckes um 0,30 Torr falsch sein.

Versuchsergebnisse

Tabelle 1. Dichten des Systems 1,2-Dibromäthan-Benzol bei 20° C

Molenbruch 1,2-Dibromäthan	ρ_4^{20}	Molenbruch 1,2-Dibromäthan	ρ_4^{20}
0,00000	0,87889	0,60783	1,65536
0,05319	0,94523	0,70048	1,77719
0,10262	1,00732	0,79843	1,90797
0,20575	1,13729	0,89840	2,04206
0,31752	1,27944	0,95098	2,11336
0,40739	1,39486	1,00000	2,18006
0,50681	1,52355		

Tabelle 2. Totaldrucke des Systems 1,2-Dibromäthan-Benzol bei 10°, 20° und 30° C. (Abb. 1)

Molenbruch 1,2-Dibrom- äthan	P_{10° Torr	Molenbruch 1,2-Dibrom- äthan	P_{20° Torr	Molenbruch 1,2-Dibrom- äthan	P_{30° Torr
0,00000	45,12	0,00000	74,33	0,00000	117,96
0,08568	41,80	0,08576	68,88	0,08600	109,40
0,15175	39,40	0,15189	64,89	0,15231	103,10
0,15970	39,10	0,15986	64,50	0,16030	102,50
0,23541	36,17	0,23563	59,89	0,23627	95,27
0,28322	34,57	0,28348	57,03	0,28418	90,97
0,37532	31,21	0,37562	51,65	0,37642	82,33
0,57162	24,00	0,57194	39,58	0,57274	63,40
0,64531	21,11	0,64561	34,92	0,64637	55,90
0,72969	17,67	0,72997	29,41	0,73061	47,23
0,82460	13,50	0,82480	22,70	0,82538	36,79
0,85451	12,16	0,85465	20,56	0,85513	33,45
0,87809	11,13	0,87823	18,71	0,87865	30,75
0,92385	8,72	0,92395	14,93	0,92425	25,30
0,94642	7,46	0,94650	13,00	0,94674	21,98
0,96450	6,45	0,96456	11,38	0,96474	19,40
0,97467	5,90	0,97471	10,43	0,97483	18,00
1,00000	4,35	1,00000	8,04	1,00000	14,49

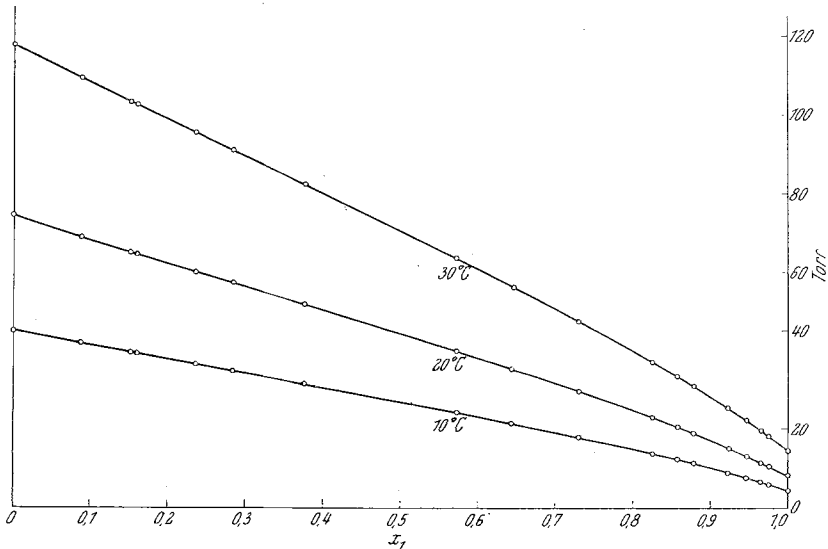


Abb. 1. Dampfdrucke des Systems 1,2-Dibromäthan-Benzol bei 10°, 20° und 30° C

Auswertung der Versuchsergebnisse

Die Partialdrucke von Benzol wurden nach einer einfachen Näherung aus den gemessenen Totaldrucke berechnet. Wenn man zunächst an-

nimmt, daß für die schwerer flüchtige Komponente (1,2-Dibromäthan) das Raoult'sche Gesetz über den ganzen Konzentrationsbereich gilt, kann man einen ersten Näherungswert für den Partialdruck p_2 und den Aktivi-

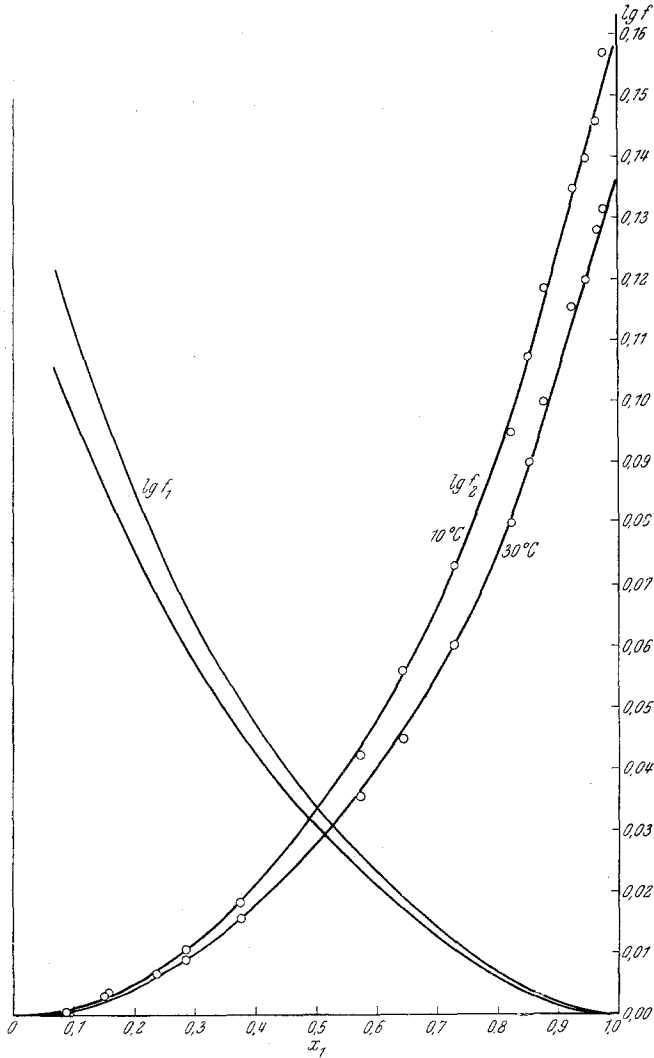


Abb. 2. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von 1,2-Dibromäthan f_1 und Benzol f_2 bei 10° und 30° C

tätskoeffizienten f_2 von Benzol errechnen. Unter der Annahme, daß der Aktivitätskoeffizient f_1 von 1,2-Dibromäthan in gleicher Weise von x_1 abhängt wie f_2 von x_2 , erhält man verbesserte Werte für die Partialdrücke von 1,2-Dibromäthan. Subtrahiert man diese Werte von den jeweiligen

Totaldrucken, so erhält man die Partialdrücke von Benzol p_2 . Dieses Verfahren kann nun nochmals angewendet werden. Die Fehler der Methode liegen auch bei diesem System innerhalb der experimentellen Meßfehler.

Aus den so erhaltenen Partialdrücken von Benzol p_2 wurden die auf verschwindenden Totaldruck reduzierten und wegen nicht idealen Verhaltens der Dämpfe in der Gasphase korrigierten Aktivitätskoeffizienten von Benzol f_2 nach der Beziehung:

$$\ln f_2 = \ln p_2 - \ln x_2 - \ln p_{o2} + \frac{1}{RT} \cdot (V_{o2} - B_{o2}) (p_{o2} - P)$$

berechnet.

x_2 : Molenbruch Benzol

p_{o2} : Dampfdruck von reinem Benzol

R : Gaskonstante

T : absolute Temperatur

V_{o2} : Molvolumen des (idealen) Benzoldampfes

B_{o2} : 2. Virialkoeffizient von reinem Benzol; berechnet aus den *van der Waals*-schen Konstanten¹⁶ nach

$$B = b - \frac{a}{RT}, \text{ mit } a = 1,8048 \cdot 10^7 \text{ atm. cm}^6/\text{Mol}^2 \text{ und} \\ b = 1,1536 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

P : Totaldruck

Tabelle 3. Aktivitätskoeffizienten von Benzol bei 10°, 20° und 30° C (Abb. 2)

10° C		20° C		30° C	
Molenbruch 1,2-Dibrom- äthan	lg f /Benzol	Molenbruch 1,2-Dibrom- äthan	lg f /Benzol	Molenbruch 1,2-Dibrom- äthan	lg f /Benzol.
0,08568	0,00048	0,08576	0,00030	0,08600	0,00020
0,15175	0,00331	0,15189	0,00274	0,15231	0,00200
0,15970	0,00349	0,15986	0,00338	0,16030	0,00310
0,23541	0,00657	0,23563	0,00635	0,23627	0,00602
0,28322	0,01053	0,28348	0,00986	0,28418	0,00903
0,37532	0,01841	0,37562	0,01789	0,37642	0,01569
0,57162	0,04256	0,57194	0,03777	0,57274	0,03546
0,64531	0,05595	0,64561	0,05012	0,64637	0,04506
0,72969	0,07302	0,72997	0,06704	0,73061	0,06001
0,82460	0,09506	0,82480	0,08950	0,82538	0,07983
0,85451	0,10719	0,85465	0,10185	0,85513	0,08980
0,87809	0,11865	0,87823	0,10908	0,87865	0,09993
0,92385	0,13488	0,92395	0,12324	0,92425	0,11548
0,94642	0,13965	0,94650	0,13199	0,94674	0,11986
0,96450	0,14625	0,96456	0,14032	0,96474	0,12802
0,97467	0,15750	0,97471	0,14193	0,97483	0,13161

¹⁶ *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch Chemiker Physiker, Springer, Berlin 1943.

Die Aktivitätskoeffizienten von 1,2-Dibromäthan wurden aus den korrigierten Werten der Aktivitätskoeffizienten von Benzol durch numerische Integration der *Duhem-Margules*schen Gleichung mit Hilfe der *Simpsonschen* Regel errechnet:

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

Tabelle 4. Aktivitätskoeffizienten von 1,2-Dibromäthan bei 10° und 30° C (Abb. 2)

10° C		30° C	
Molenbruch 1,2-Dibromäthan	lg $f_{1,2}$ -Dibromäthan	Molenbruch 1,2-Dibromäthan	lg $f_{1,2}$ -Dibromäthan
0,10	0,1116	0,10	0,0968
0,20	0,0852	0,20	0,0768
0,30	0,0642	0,30	0,0578
0,40	0,0476	0,40	0,0425
0,50	0,0340	0,50	0,0308
0,60	0,0232	0,60	0,0215
0,70	0,0142	0,70	0,0138
0,80	0,0070	0,80	0,0068
0,90	0,0017	0,90	0,0016
0,95	0,0005	0,95	0,0004

Aus den Aktivitätskoeffizienten und deren Temperaturabhängigkeit wurden nach folgenden Beziehungen die thermodynamischen Zusatzeffekte berechnet:

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

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

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

Wegen des relativ geringen Absolutwertes und des kleinen Temperaturintervalles (10° bis 30° C) beanspruchen unsere aus der Temperaturabhängigkeit der Dampfdrucke berechneten ΔH - und $\Delta S_{p,z}$ -Werte nur eine Genauigkeit von etwa $\pm 10\%$. Die ΔH -Werte stehen jedoch in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund von *Baud*¹⁷.

¹⁷ *E. Baud*, Bull. Soc. chim. France [4] **17**, 329 (1915).

Tabelle 5. Molare freie Zusatzenthalpie ΔG_z und die Funktion $\Delta G_z/x_1x_2$ des Systems 1,2-Dibromäthan-Benzol bei 10° und 30° C (Abb. 3 und Abb. 4)

10° C			30° C		
Molenbruch 1,2-Dibrom- äthan	ΔG_z cal/Mol	$\Delta G_z/x_1x_2$ cal/Mol	Molenbruch 1,2-Dibrom- äthan	ΔG_z cal/Mol	$\Delta G_z/x_1x_2$ cal/Mol
0,10	15,95	177,2	0,10	14,92	165,8
0,20	28,05	175,3	0,20	26,61	166,3
0,30	35,80	170,5	0,30	34,22	162,9
0,40	41,11	171,3	0,40	39,11	162,9
0,50	43,10	172,4	0,50	41,09	164,4
0,60	42,34	176,4	0,60	39,94	166,4
0,70	38,11	181,5	0,70	36,25	172,6
0,80	30,47	190,4	0,80	29,02	181,4
0,90	17,98	199,8	0,90	17,02	189,1
0,95	9,75	205,2	0,95	9,08	191,1

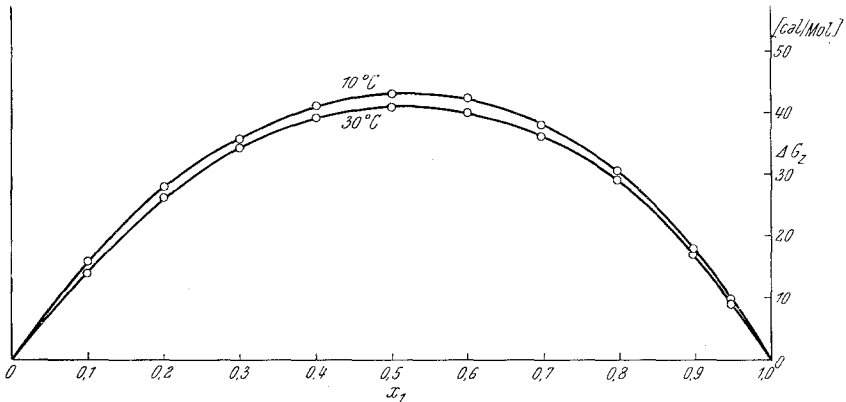


Abb. 3. Freie Zusatzenthalpie pro Mol Mischung ΔG_z für das System 1,2-Dibromäthan-Benzol bei 10° und 30° C.

Tabelle 6. Thermodynamische Funktionen ΔH und $T \cdot \Delta S_{p,z}$ des Systems 1,2-Dibromäthan-Benzol bei 20° C (Abb. 5)

Molenbruch 1,2-Dibrom- äthan	ΔH cal/Mol	$T \cdot \Delta S_{p,z}$ cal/Mol	Molenbruch 1,2-Dibrom- äthan	ΔH cal/Mol	$T \cdot \Delta S_{p,z}$ cal/Mol
0,10	30,6	14,6	0,60	76,8	34,5
0,20	48,5	20,5	0,70	64,5	26,4
0,30	58,2	23,4	0,80	50,2	19,7
0,40	69,5	28,4	0,90	31,6	13,6
0,50	71,6	28,5	0,95	19,2	9,4

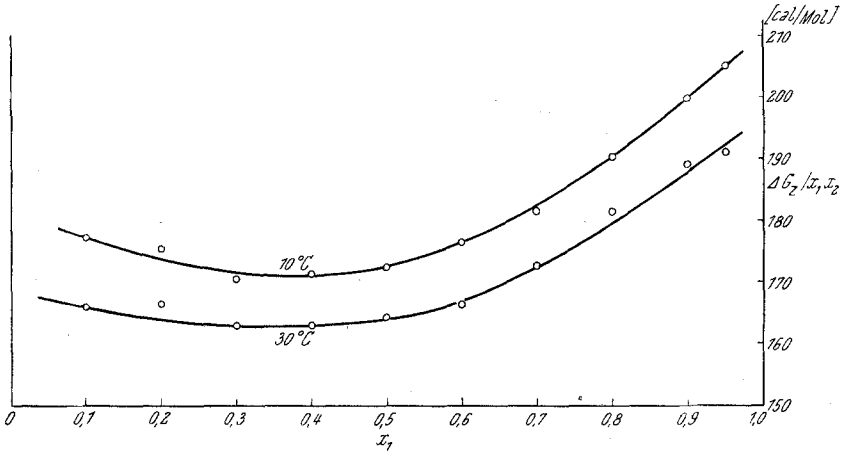


Abb. 4. Die Funktion $\Delta G_2/x_1 \cdot x_2$ des Systems 1,2-Dibromäthan-Benzol für 10° und 30° C

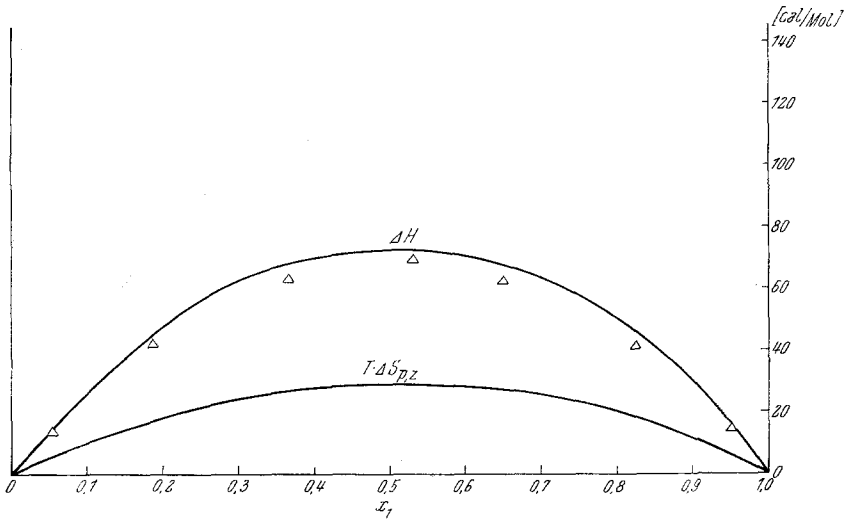


Abb. 5. Die Mischungswärme pro Mol Mischung ΔH und die Funktion $T \cdot \Delta S_{p,z}$ für das System 1,2-Dibromäthan-Benzol bei 20° C

Ausgezogene Kurve: ΔH -Werte, aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten berechnet.

Δ : experimentelle ΔH -Werte von Bayd¹⁷

Aus den gemessenen Dichten wurde mit den bekannten Molgewichten M_1 und M_2 die Volumänderung bei der Herstellung von 1 Mol Mischung berechnet.

$$\Delta V = \frac{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2}{\rho_{\text{Mischung}}} - x_1 \cdot \frac{M_1}{\rho_1} - x_2 \cdot \frac{M_2}{\rho_2}$$

Tabelle 7. Volumänderung bei der Herstellung von 1 Mol Mischung ΔV des Systems 1,2-Dibromäthan-Benzol bei 20° C (Abb. 6)

Molenbruch 1,2-Dibromäthan	ΔV ; ml/Mol	Molenbruch 1,2-Dibromäthan	ΔV ; ml/Mol
0,05319	+ 0,0836	0,60783	+ 0,2565
0,10262	+ 0,1284	0,70048	+ 0,2302
0,20575	+ 0,2216	0,79843	+ 0,1512
0,31752	+ 0,2741	0,89840	+ 0,0893
0,40739	+ 0,2826	0,95098	+ 0,0419
0,50681	+ 0,2748		

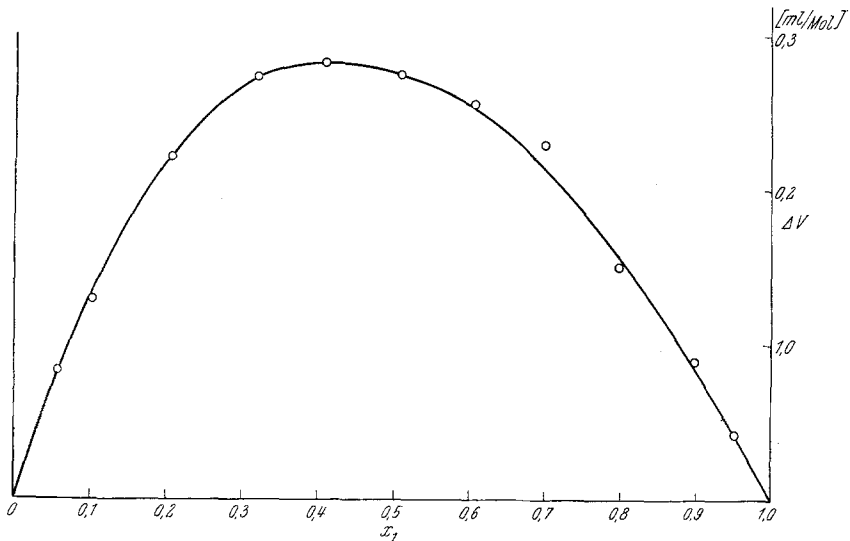


Abb. 6. Volumänderung ΔV bei der Herstellung von 1 Mol Mischung des Systems 1,2-Dibromäthan-Benzol bei 20° C

Wie eingangs ausgeführt, sind die bei diesem System auftretenden Abweichungen vom idealen Verhalten gering. $\Delta G_z/x_1 x_2$ ist schwach konkav durchgekrümmt und relativ stark unsymmetrisch. Der Grenzwert liegt auf der dibromäthanreichen Seite etwa 30 cal oder 15% höher als auf der Seite des Benzols. Würde man die Theorie des Zellmodells nach Prigogine und Bellemans¹⁸ auf dieses System anwenden, so wären für ΔG_z ($x=0,5$) etwa 105 cal/Mol zu erwarten. Eine eingehende Dis-

¹⁸ I. Prigogine und A. Bellemans, Disc. Faraday Soc. **15**, 80 (1953).

kussion der molekularen Wechselwirkungsenergien und des Einflusses des trans-gauche-Gleichgewichts auf die thermodynamischen Zusatzeffekte dieses Systems ist bereits an anderer Stelle gegeben worden⁷.

Der eine von uns (A. N.) möchte nicht versäumen, auch an dieser Stelle dem „Theodor-Körner-Stiftungsfond zur Förderung von Wissenschaft und Kunst“ für die Unterstützung seiner Arbeiten zu danken. Herrn Dr. *F. Kohler* danken wir für wertvolle Diskussionen.