

Über die Bedeutung der Dielektrizitätskonstante beim Mischungspunkt des ternären Systems Propanol-(2)-Wasser-Benzol

Von

C. V. Suryanarayana und K. M. Somasundaram

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Annamalai,
Annamalainagar, Süd-Indien

(Eingegangen am 24. Dezember 1958)

Um zu verstehen, warum ein heterogenes System, bestehend aus zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten ohne Vermischung existiert, haben wir die physikalischen Eigenschaften eines Systems studiert, dessen Phasengrenzfläche nach Zusatz einer optimalen Menge einer dritten, mit den beiden ursprünglichen, heterogenen Komponenten vollständig mischbaren Komponente gerade im Verschwinden war und fanden, daß in diesem Zustand $\sum L_k \cdot x_k = L_{1, 2, 3}$ gilt, worin L_k die Volumspolarisation, x_k den Molenbruch der Komponente k und $L_{1, 2, 3}$ die Volumspolarisation der Mischung bedeuten. Weiters wird gezeigt, daß sich die Gültigkeit der obigen Gleichung auf einen mit den Lücken innerhalb der Substanz in Zusammenhang stehenden Volumsfaktor Φ zurückführen läßt, der der Schlüssel für das Verständnis der gegenseitigen Mischbarkeit von Flüssigkeiten ist.

Einleitung

Bekanntlich sind zwei Flüssigkeiten in jedem Verhältnis miteinander mischbar, wenn beide dem *Raoult'schen* Gesetz genügen¹. Nur wenn die inneren Kräfte ziemlich ungleich sind, findet eine Auftrennung in zwei flüssige Phasen statt. Die Fundamentalfrage, der alle die Löslichkeit betreffenden Probleme unterliegen, ist die Natur und die Stärke der intermolekularen Kräfte. Die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für irgendein System fordert, daß seine totale Freie Energie ein Minimum ist. Minimisiert die Auftrennung in zwei Schichten die Freie Energie, so findet diese Auftrennung statt. Abweichungen vom idealen Verhalten

¹ E. Washburn, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **22**, 330 (1912).

treten durch Temperaturerniedrigung oder durch die Wahl von Komponenten mit sehr ungleichen Anziehungskräften auf. Jede dieser beiden Änderungen kann — wenn die Änderung nur weit genug getrieben wird — eine Auftrennung in zwei flüssige Phasen hervorrufen.

Ein neuer Gesichtspunkt wurde durch die folgenden Untersuchungen gegeben: Die Arbeiten von *Coomber*² und *McC. Lewis*³ zeigen, daß die Dielektrizitätskonstante (in der Folge als *DK* abgekürzt) eines flüssigen Systems in Beziehung zu dessen inneren Druck steht. Fügt man zu einer heterogenen Mischung zweier Flüssigkeiten eine dritte Flüssigkeit zu, die mit den beiden ursprünglichen in jedem Verhältnis mischbar ist, resultiert eine Verteilung der hinzugefügten Komponente zwischen den beiden ursprünglichen Phasen. Für ein sukzessives Zufügen der dritten Komponente muß man als Resultat dieser Verteilung zwischen den beiden Schichten eine fortschreitende Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der beiden Phasen erwarten. Beim Mischungspunkt sollten die Eigenschaften der beiden Phasen einen gemeinsamen Grenzwert erreichen, bei dem dann die Phasengrenzfläche verschwindet und das System homogen wird. Da der innere Druck mit der *DK* (*loco cit.*) in Zusammenhang steht, dürfen wir für den Zustand, in dem die Phasengrenzfläche gerade verschwindet, eine quantitative Beziehung zwischen den Werten der *DK* der Lösung und denen der drei reinen Komponenten erwarten. Wir haben das ternäre System Propanol-(2)-Wasser-Benzol von diesem Gesichtspunkt aus studiert.

Experimentelles

Bereitung der Lösungen: In reinen, trockenen 100 ml-Pyrex-Erlenmeyerkolben wurde Wasser und Benzol in verschiedenen Mengenverhältnissen eingewogen, so daß innerhalb einer Meßreihe die Zusammensetzung von 10% bis zu 90% Wasser bzw. Benzol variierte. Die dritte Komponente, Propanol-(2), wurde bei der konstanten Temperatur von 35° C aus einer Bürette in der üblichen Titrationstechnik zulaufen gelassen und die Mischung nach jeder Zugabe geschüttelt. Wir haben in dieser Weise so lange Propanol-(2) zugefügt, bis eine gerade wahrnehmbare Trübung auftrat und die beiden Schichten nicht mehr unterschieden werden konnten. Nun wurde gerade so viel Propanol-(2) vorsichtig zutropfen gelassen, daß die Trübung verschwand. Hierauf wurde durch Wägung die Menge des zugefügten Propanol-(2) bestimmt und aus den Gewichten der Einzelkomponenten deren Molenbrüche in der Lösung errechnet.

Messung der DK, der Dichte und der Viskosität: Zur Messung der *DK* der homogenen Lösung wurde ein Dekameter, Typ DK 03 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten, benützt, das bei der festen Frequenz von 1,8 MHz arbeitete. Die Temperatur der Zelle wurde durch einen Höppler-Ultrathermostaten auf 35° C gehalten. Die homogene Lösung wurde in die Zelle gebracht und nach Temperaturkonstanz vermessen. Die Meßgenauig-

² *D. I. Coomber*, Trans. Faraday Soc. **35**, 304—307 (1939).

³ *W. C. McC. Lewis*, Phil. Mag. **28**, 104—116 (1914).

keit im Dekameter betrug $\pm 0,3$ bis $0,5\%$ der absoluten Einheiten der *DK*. Die Viskosität wurde wie üblich mit einem Ostwald-Viskosimeter unter Benützung eines Gallenkampschens Gläthermostaten b-12210 gemessen. Die Dichte wurde mit Hilfe eines Pyknometers bestimmt, dessen Volumen durch Auswägen mit Wasser und Division des Wassergewichtes durch die (dem „Handbook of Chemistry“ von *Lange*⁴ entnommene) Wasserdichte bei 35°C festgestellt wurde.

Reinigung der Komponenten: Reinstes Propanol-(2) „E. Merck“ wurde mit einem Überschuß frisch gebrannten Kalkes unter Rückfluß gekocht und dann destilliert^{5, 6}. Das Destillat wurde über kleinen Stückchen von Magnesiumband getrocknet und fraktioniert. Die bei $82,4^\circ\text{C}$ siedende Fraktion wurde gesammelt und in einem Pyrex-Kolben aufbewahrt. Reinstes Benzol wurde über wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet, filtriert und destilliert. Das bei $80,1^\circ\text{C}$ übergehende Destillat wurde gesammelt

Tabelle 1. Propanol-(2)-Wasser-Benzol

Propanol-(2) x_1	Molenbruch		Dichte	Viskosität in cP	<i>DK</i>
	Wasser x_2	Benzol x_3			
0,1824	0,7932	0,0245	0,9036	1,559	40,50
0,2215	0,7350	0,0436	0,8865	1,539	33,72
0,2565	0,6800	0,0636	0,8736	1,464	28,43
0,2881	0,6240	0,0879	0,8632	1,349	24,00
0,3222	0,5614	0,1164	0,8535	1,211	19,57
0,3518	0,4944	0,1535	0,8455	1,074	16,43
0,4135	0,3991	0,1873	0,8341	0,942	13,68
0,3918	0,3757	0,2326	0,8356	0,907	12,00
0,3920	0,2741	0,3336	0,8324	0,755	8,70
0,3711	0,2240	0,4050	0,8330	0,700	7,54

Tabelle 2. Propanol-(2)-Wasser-Benzol

$\Sigma P_k x_k$	$P_{1, 2, 3}$	Abweichung vom Mittelwert in %	$\Sigma L_k x_k$	$L_{1, 2, 3}$	Abweichung vom Mittelwert in %
26,474	27,94	2,594	0,9242	0,9294	0,280
28,562	30,94	3,997	0,9070	0,9160	0,492
30,436	33,68	5,059	0,8898	0,9016	0,659
32,197	36,31	6,008	0,8700	0,8845	0,826
34,117	38,92	6,579	0,8471	0,8610	0,814
35,890	41,61	7,381	0,8188	0,8371	1,105
39,211	45,27	7,173	0,7896	0,8089	1,329
38,572	45,60	8,151	0,7620	0,7857	1,531
39,509	47,18	8,849	0,6944	0,7196	1,782
39,161	47,73	9,860	0,6495	0,6857	2,711

⁴ N. A. Lange, „Handbook of Chemistry“, Handbook Publishers, Inc., Sandusky, Ohio (1949).

⁵ A. I. Vogel, „Practical Organic Chemistry“, Longmans, London, 2nd ed., 1951, 168.

⁶ A. A. Maryott, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3079 (1941).

Tabelle 3. Propanol-(2)-Wasser

Molenbruch		Dichte	Viskosität in cP	DK
Propanol-(2) x_1	Wasser x_2			
—	1,0000	0,9941	0,723	74,94
0,0230	0,9770	0,9813	0,947	71,00
0,0514	0,9486	0,9692	1,248	66,25
0,0956	0,9044	0,9499	1,639	58,22
0,1578	0,8422	0,9226	1,954	49,72
0,1914	0,8086	0,9097	2,040	45,98
0,2619	0,7381	0,8857	2,116	38,62
0,3526	0,6474	0,8618	2,095	32,47
0,4829	0,5171	0,8354	1,938	26,51
0,6797	0,3203	0,8072	1,699	20,70
0,8819	0,1183	0,7866	1,529	18,35
1,0000	—	0,7736	1,550	17,80

Tabelle 4. Propanol-(2)-Wasser

$\Sigma P_k x_k$	$P_{1,2}$	Abweichung vom Mittelwert in %	$\Sigma L_k x_k$	$L_{1,2}$	Abweichung vom Mittelwert in %
—	17,42	—	—	0,9610	—
18,551	18,57	0,0512	0,9586	0,9590	0,0209
19,908	19,90	0,0201	0,9552	0,9559	0,0366
22,051	22,05	0,0023	0,9503	0,9504	0,0053
25,070	25,17	0,1991	0,9432	0,9419	0,0690
26,690	26,86	0,3174	0,9393	0,9376	0,0906
30,130	30,38	0,4130	0,9317	0,9262	0,2960
34,510	34,77	0,3753	0,9212	0,9128	0,4580
40,825	41,05	0,2748	0,9065	0,8948	0,6204
50,368	50,12	0,2468	0,8843	0,8680	0,9303
60,274	59,73	0,4533	0,8617	0,8523	0,5484
—	65,91	—	—	0,8484	—

Tabelle 5. Propanol-(2)-Benzol

Molenbruch		Dichte	Viskosität in cP	DK
Propanol-(2) x_1	Benzol x_2			
1,0000	—	0,7736	1,5500	17,80
0,9528	0,0472	0,7791	1,0690	15,74
0,8677	0,1323	0,7866	0,9033	14,50
0,7688	0,2317	0,7956	0,7793	11,65
0,6760	0,3240	0,8032	0,6974	10,06
0,5844	0,4156	0,8106	0,6442	8,20
0,5336	0,4664	0,8155	0,6244	7,22
0,4389	0,5611	0,8231	0,5898	5,71
0,3357	0,6643	0,8322	0,5746	4,43
0,2340	0,7660	0,8405	0,5632	3,50
0,1218	0,8782	0,8504	0,5542	2,82
—	1,0000	0,8631	0,5210	2,26

Tabelle 6. Propanol-(2)-Benzol

$\Sigma P_k^2 k$	$P_{1,2}$	Abweichung vom Mittelwert in %	$\Sigma L_k^2 k$	$L_{1,2}$	Abweichung vom Mittelwert in %
—	65,91	—	—	0,8484	—
64,05	64,95	0,698	0,8222	0,8308	0,520
60,71	64,97	3,389	0,7750	0,8181	2,705
56,80	63,01	5,184	0,7199	0,7803	4,025
53,19	61,66	7,374	0,6690	0,7513	5,793
49,60	58,84	8,519	0,6184	0,7058	6,600
47,64	56,71	8,692	0,5905	0,6547	5,146
43,90	52,10	8,543	0,5378	0,6108	6,356
39,86	46,20	7,367	0,4807	0,5334	5,216
35,88	39,96	5,380	0,4245	0,4544	3,402
31,48	33,73	3,449	0,3624	0,3777	2,067
—	26,69	—	—	0,2950	—

und in einem Pyrex-Kolben aufbewahrt. Leitfähigkeitswasser wurde in einer aus Pyrexglas gefertigten Destillationsanlage destilliert, frei von CO_2 gehalten und vor und nach der Destillation durch Messung der DK geprüft; dieses Wasser wurde während der ganzen Untersuchung verwendet.

Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 1—6 wiedergegeben.

Diskussion

Wir haben versucht, die bekannte Gleichung der Molpolarisation einer Mischung

$$P_{1,2,\dots,k} = \frac{\varepsilon_{1,2,\dots,k} - 1}{\varepsilon_{1,2,\dots,k} + 2} = \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2 + \dots + M_k x_k}{d_{1,2,\dots,k}} \quad (1)$$

mit den Daten, die wir für das ternäre System beim Verschwinden der Phasengrenzfläche erhielten, zu prüfen. Kolonne 3 der Tab. 2 zeigt eindeutig, daß Gl. (1) hier nicht angewandt werden kann.

Van Arkel und *Snoek*⁷ einerseits und *Sugden*^{8, 9} andererseits haben die grundlegende Bedeutung der Volumspolarisation gegenüber der Molpolarisation für die Erklärung der physikalisch-chemischen Eigenschaften in Ausdrücken ihrer Komponenten hervorgehoben.

*Böttcher*¹⁰ leitete die Gleichung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \Sigma \varphi_k \cdot \frac{\varepsilon_k - 1}{\varepsilon_k + 2} \quad (2)$$

ab, die vollkommen der Gleichung

⁷ *A. E. van Arkel* and *J. L. Snoek*, *Trans. Faraday. Soc.* **30**, 710 (1934).

⁸ *S. Sugden*, *Nature* **133**, 415 (1934).

⁹ *S. Sugden*, *Trans. Faraday Soc.* **30**, 720 (1934).

¹⁰ *C. J. F. Böttcher*, „*Theory of Electric Polarisation*“ Elsevier, Amsterdam, 1952, 203.

$$L_{1, 2, \dots k} = L_1 V_1 + L_2 V_2 + \dots + L_k V_k \quad (3)$$

entspricht, worin bedeuten:

$$L_{1, 2, \dots k} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \dots \text{Volumspolarisation der Mischung}$$

$$V_k = \varphi_k \dots \text{Volumsfraktion der Komponente } k \text{ und}$$

$$L_k = \frac{\varepsilon_k - 1}{\varepsilon_k + 2} \text{ Volumspolarisation der Komponente } k.$$

In Gl. (3) ist V_k das Verhältnis des Volumens v_k der Komponente k zu dem Gesamtvolumen ($v_1 + v_2 + \dots + v_k$) der Mischung. Bezeichnen $n_1, n_2, \dots n_k$ die Zahl der Moleküle, die in v_1 bzw. v_2 bzw. $\dots v_k$ enthalten sind, ist die Volumsfraktion $V_k = v_k / \sum v_k = (n_k \bar{v}_k) / (\sum n_k \bar{v}_k)$. Nehmen wir an, daß

$$\bar{v}_1 = \bar{v}_2 = \dots = \bar{v}_k, \quad (4)$$

wird die Volumsfraktion $V_k = n_k / \sum n_k = x_k$ dem Molenbruch gleich. Da die gemessene totale Volumspolarisation der Mischung $L_{1, 2, \dots k}$ der Summe der Beiträge der $\sum n_k$ Moleküle entspricht, können wir für sie schreiben

$$\sum L_k x_k = L_{1, 2, \dots k} \quad (5)$$

Die experimentellen Resultate (Kolonne 6 der Tab. 2) stehen mit Gl. (5) in ausgezeichneter Übereinstimmung, während die wohlbekannte Gl. (1) durchaus versagt.

Wie die Tab. 4 und 6 zeigen, stehen die Gln. (1) und (5) in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen des binären Systems Propanol-(2)-Wasser, sind aber beide nicht für das binäre System Propanol-(2)-Benzol anwendbar. (Åkerlöf¹¹ bestimmte die DK von Mischungen von Propanol-(2) mit Wasser bei 25° C, während unsere, in Tab. 3 gesammelten Daten bei 35° C erhalten wurden.)

In unserem Laboratorium¹² wurde an dreizehn bisher untersuchten ternären Systemen die allgemeine Beobachtung gemacht, daß Gl. (1) vollständig versagt, während Gl. (5) gerade beim Mischungspunkt mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang steht; ferner daß für polarpolare binäre Mischungen sowohl Gl. (1) als auch (5) anwendbar sind, während für polar-nicht polare binäre Kombinationen beide Gleichungen versagen. Aus diesen Beobachtungen kann man den Schluß ziehen, daß im allgemeinen Gl. (5) in keiner Weise besser ist als Gl. (1), die erstere aber besser die Verhältnisse beim Verschwinden der Phasengrenzfläche in ternären Systemen wiedergibt.

¹¹ G. Åkerlöf, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4125 (1932).

¹² K. M. Somasundaram, Ph. D. thesis, Annamalai University, 1958.

Bei der Ableitung der Gl. (5) wurde angenommen, daß das Volumen der einzelnen, in der Mischung enthaltenen Moleküle gleich sei, was tatsächlich kaum zutreffen wird. Es scheint daher — in umgekehrter Folge betrachtet — die Gl. (4) vielleicht eine Bedingung für das Verschwinden der Phasengrenzfläche zu sein. In anderen Worten: die Volumina der Moleküle der verschiedenen Molekülarten müssen beim Verschwinden der Phasengrenzfläche einander gleich werden; d. h. zwei Phasen werden dann homogen, wenn Gl. (4) erfüllt ist. Wir prüfen im folgenden, welche Folgerungen sich aus der Gültigkeit der Gl. (4) beim Mischungspunkt ergeben.

Für gewöhnlich ermittelt man das Molvolumen einer Substanz, indem man ihr Molekulargewicht durch ihre makroskopische Massendichte dividiert. Das so erhaltene Molvolumen entspricht der Summe der Volumina der Moleküle *und* der Lücken zwischen ihnen und gibt daher keine Auskunft über die tatsächliche Größe des Moleküls. Wir können für es $(V_{ma} + \Phi_L)$ schreiben, worin Φ_L das den Lücken und V_{ma} das den Molekülen tatsächlich entsprechende Volumen bedeuten. In diesem Zusammenhang muß — wenn die Gl. (5) den Zustand beim Mischungspunkt gut beschreibt — umgekehrt die Bedingung gelten:

$$(V_{ma} + \Phi_L)_1 = (V_{ma} + \Phi_L)_2 = (V_{ma} + \Phi_L)_3 \quad (6)$$

Natürlich ist Φ_L eine individuelle, charakteristische Konstante für eine gegebene Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur. Die Erfüllung der Gl. (6) scheint daher eine Vorbedingung für die gegenseitige Mischbarkeit von Flüssigkeiten zu sein. Die Gl. (6) scheint zu beinhalten, daß beim Mischungspunkt die Moleküle ohne Rücksicht auf ihre Größe und unter entsprechender Einstellung der individuellen Φ_L -Faktoren gleich große Räume beanspruchen. Für eine erfolgreiche Theorie der Mischbarkeit in flüssigen Systemen scheint ein vollständiges Verstehen dieser Φ_L -Faktoren der Gl. (6) in allen ihren qualitativen und quantitativen Aspekten in Zukunft notwendig zu sein.