

Zur Thermodynamik des Systems n-Hexan—Nitrobenzol

Von

A. Neckel und H. Volk

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1964)

Die Dampfdrucke von n-Hexan—Nitrobenzol-Gemischen wurden bei 21°C, 25°C und 35°C nach einer statischen Methode gemessen. Auf Grund der erhaltenen Totaldrucke sind mit Hilfe eines Iterationsverfahrens die Partialdrucke berechnet worden. Aus diesen wurden Werte für die Aktivitätskoeffizienten und die freie Zusatzenthalpie ΔG^E gewonnen. Wie vielfach bei Mischungen aus Komponenten, deren Verdampfungswärmen sehr verschieden sind, beobachtet man auch bei diesem System, daß der Grenzwert der Aktivitätskoeffizienten jener Komponente, die die größere Verdampfungsenergie besitzt, höher liegt. Dementsprechend zeigt auch die Funktion $\Delta G^E/x(1-x)$ eine deutliche Unsymmetrie. Dichtemessungen wurden herangezogen, um die Volumänderung ΔV beim Herstellen von 1 Mol Mischung zu bestimmen.

Ferner wurden Viskositätsmessungen bei 21°C und 25°C ausgeführt. Bemerkenswert ist hierbei vor allem die anomale Viskositätssteigerung oberhalb der kritischen Lösungstemperatur, die sich besonders deutlich in der freien Zusatzenthalpie des viskosen Fließens $\Delta G_{\pm}^{\ddagger E}$ äußert. Zum Vergleich wurden auch die Viskositäten des Systems β, β' -Dichlordiäthyläther (Chlorex)—n-Hexan bei 11,7°C und 20°C gemessen, die ein analoges Verhalten zeigen.

Einleitung

Für den vorliegenden Beitrag zur Thermodynamik flüssiger Nicht-elektrolyt-Mischungen wurde ein endothermes System ausgewählt, dessen Komponenten ähnliche Molvolumina besitzen und das eine bei Zimmer-

temperatur liegende obere kritische Entmischungstemperatur aufweist. Im Zusammenhang mit dem Studium kritischer Erscheinungen war eine möglichst genaue Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften knapp oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur erwünscht. Mit besonderer Sorgfalt sollte ferner der Verlauf der Totaldruckkurve im Bereich geringer Konzentrationen der flüchtigen Komponente gemessen werden.

Da orientierende Versuche mit den von uns verwendeten Substanzen eine kritische Lösungstemperatur von 20,85°C ergeben hatten, wurde als niedrigste Temperatur für die Totaldruckmessungen 21°C gewählt. Weitere Messungen wurden bei 25°C und 35°C ausgeführt. Die Konzentrationsbestimmungen erfolgten auf Grund von Dichtemessungen bei 25°C. Die zum Aufstellen einer Eichkurve benötigten Dichtewerte wurden gleichzeitig zur Berechnung der Volumänderung ΔV beim Herstellen von 1 Mol Mischung herangezogen.

Ferner wurden die Viskositäten des Systems bei 21°C und 25°C gemessen, um zu überprüfen, ob oberhalb der kritischen Lösungstemperatur eine anomale Erhöhung der Viskosität beobachtbar ist.

Experimenteller Teil

Die Dampfdrucke wurden nach einer statischen Methode, die bereits beschrieben worden ist^{1, 2}, gemessen. Ebenso ist über die Konzentrationsbestimmung, die durch Messen der Dichte der Mischung nach beendeter Dampfdruckmessung erfolgte, bereits berichtet worden². Die Viskositäten wurden mit Hilfe eines *Ubbelohde*-Viskosimeters mit hängendem Niveau bestimmt. Die dynamische Viskosität η wurde aus der gemessenen Ausflußzeit t nach dem *Hagen—Poiseuilleschen* Gesetz unter Berücksichtigung der *Hagenbach*-Korrektur³ berechnet.

$$\eta = C \rho t - \frac{\Lambda \rho V}{8 \pi l t}; C = \frac{\pi r^4 \Delta h g}{8 V l}$$

Es bedeuten: η dynamische Viskosität
 ρ Dichte der Flüssigkeit
 V Flüssigkeitsvolumen
 l Länge der Kapillare
 r Radius der Kapillare
 Δh hydrostatische Niveaudifferenz
 g Erdbeschleunigung

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

² A. Neckel und H. Volk, Mh. Chem. **88**, 925 (1957).

³ Vgl. H. Umstätter, Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.

Die Konstante Λ hängt von der Ausbildung der Ausflußöffnung ab. Ihr Wert wurde von *J. Boussinesq* theoretisch zu 1,12 berechnet, und in Übereinstimmung damit von *W. Riemann* experimentell zu $1,124 \pm 0,006$ bestimmt³. Die Apparatekonstante C wurde nicht direkt berechnet, sondern durch Messen der Durchlaufzeiten von Leitfähigkeitswasser bei verschiedenen Temperaturen ermittelt.

Reinigung der Substanzen

Das verwendete n-Hexan (Shell A.G., research grade) wurde nochmals fraktioniert destilliert (Sdp. 68,7°C/760 mm) und über Natriumdraht aufbewahrt.

$$\rho_4^{20} = 0,65937 \pm 0,00005; \text{ Lit: } \rho_4^{20} = 0,65937^4, 0,65945^5, 0,65943^6$$

$$n_D^{20} = 1,37498 \pm 0,00005; \text{ Lit: } n_D^{20} = 1,37486^4, 1,37506^5, 1,37499^6$$

Das von der „Österreichischen Stickstoffwerke A. G.“ gelieferte Nitrobenzol wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation (Sdp.: 65°C/3 Torr) gereinigt. Das so erhaltene Produkt war in dünner Schicht farblos, in dicken Schichten gelbgrün gefärbt.

$$\rho_4^{25} = 1,19832 \pm 0,00006; \text{ Lit.: } \rho_4^{25} = 1,19849^7, 1,1983^8.$$

Arbeitsmethode

Die Entgasung der Substanzen⁹, Dampfdruck- und Dichtemessungen^{1, 2} sind bereits beschrieben worden.

Die Viskositäten wurden in einem Thermostaten gemessen, dessen Temperaturkonstanz $\pm 0,003^\circ\text{C}$ betrug. Die für die Eichung des *Ubbelohde*-Viskosimeters benützten Dichte- und Viskositätswerte von Leitfähigkeitswasser sind dem Tabellenwerk von *Landolt-Börnstein*¹⁰ entnommen worden. Der auf Grund dieser Eichmessungen bestimmte Zahlenwert der Apparatekonstante C betrug 0,008462, wenn η in cP ausgedrückt wird. Die verwendete Stoppuhr, Marke Hanhart, 1/100 sec., wurde mit Hilfe eines Chronometers geeicht. Das Einwiegen der einzelnen Mischungskomponenten und die Bestimmung der Dichte der zur Viskositätsmessung gelangenden Mischung erfolgte, wie bei den Dichtemessungen² bereits beschrieben.

⁴ *A. F. Forziati, A. R. Glasgow, jr., C. B. Willingham und F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Standards* **36**, 129 (1946).

⁵ *A. F. Shepard, A. L. Henne und T. Midgley, jr., J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 1948 (1931).

⁶ *J. P. Wibaut, H. Hoog, S. L. Langedijk, J. Overhoff und J. Smittenberg, Rec. trav. chim. Pays-bas* **58**, 329 (1939).

⁷ *A. R. Martin und C. M. George, J. Chem. Soc. [London]* **1933**, 1413.

⁸ *G. E. Coates und J. E. Coates, J. Chem. Soc. [London]* **1944**, 77.

⁹ *H. Volk, A. Neckel und F. Kohler, Mh. Chem.* **87**, 246 (1956).

¹⁰ *Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1. Ergänzungsband, 1927.* — Der Wert für die Viskosität von H₂O bei 20°C wurde mit 1,0050 cP angenommen. Vgl. dagegen *J. F. Swindells, J. R. Coe, jr. und T. B. Godfrey, J. Res. Natl. Bur. Stand.* **48**, 1 (1952).

Meßgenauigkeit und Fehlerquellen

Fehler in der Dichte- und Konzentrationsbestimmung:

Ursache	Maximaler Fehler	Maximaler Fehler in der Dichte in g/ml in %	
a) n-Hexan			
Wägefehler	$\pm 0,2$ mg	$\pm 0,000040$	$\pm 0,0062$
Temperatur- schwankungen des Thermostaten	$\pm 0,003^\circ\text{C}$	$\pm 0,000002$	$\pm 0,0003$
Ablesefehler	$\pm 0,05$ mm	$\pm 0,000006$	$\pm 0,0009$
Maximaler Gesamtfehler		$\pm 0,000048$	$\pm 0,0074$
b) Nitrobenzol			
Wägefehler	$\pm 0,2$ mg	$\pm 0,000040$	$\pm 0,0033$
Temperatur- schwankungen des Thermostaten	$\pm 0,003^\circ\text{C}$	$\pm 0,000004$	$\pm 0,0003$
Ablesefehler	$\pm 0,05$ mm	$\pm 0,000012$	$\pm 0,0010$
Maximaler Gesamtfehler		$\pm 0,000056$	$\pm 0,0046$
c) Mischungen (die Angaben beziehen sich auf eine Mischung der Kon- zentration $x = 0,5$)			
Wägefehler	$\pm 0,3$ mg	$\pm 0,000060$	$\pm 0,0060$
Temperatur- schwankungen des Thermostaten	$\pm 0,003^\circ\text{C}$	$\pm 0,000003$	$\pm 0,0003$
Ablesefehler	$\pm 0,05$ mm	$\pm 0,000009$	$\pm 0,0009$
20 % Unsicherheit in der Verdampfungs- korrektur		$\pm 0,000075$	$\pm 0,0075$
Maximaler Gesamtfehler		$\pm 0,000147$	$\pm 0,0147$

Einem Fehler von 0,00015 in der Dichte entspricht ein Fehler von 0,0003 im Molenbruch.

Fehler bei der Dampfdruckmessung

Ursache	Maximaler Fehler in Torr
Fehler in der Manometerablesung (einschließlich Bestimmung der Lage des Nullpunktes, des Quecksilbermeniskus von der nächsten Marke, Absinken des Quecksilbers im weiten Schenkel und Eichung der Manometerskala)	$\pm 0,05$
Fehler wegen mangelhafter Entgasung.	$+ 0,01$
Temperaturschwankungen des Thermostaten von $\pm 0,003^\circ\text{C}$	$\pm 0,04$
Maximaler relativer Fehler	$\pm 0,10$ Torr

Da das von uns verwendete 0,1°-Thermometer auf Grund der vom Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen durchgeführten Eichung nur eine Genauigkeit von $\pm 0,05^\circ\text{C}$ aufweist, sind die Absolutwerte der Temperatur ebenfalls nur auf $\pm 0,05^\circ\text{C}$ genau. Diese Ungenauigkeit kann im ungünstigsten Falle (n-Hexan, 35°C) einen Fehler von 0,40 Torr im Absolutwert des Dampfdruckes bewirken.

Fehler bei der Viskositätsmessung

Es wurde stets der Mittelwert von 8—10 Durchlaufzeiten bestimmt. Die einzelnen Zeiten wichen dabei vom Mittelwert höchstens um $\pm 0,05$ Sekunden ab. Der aus der Ungenauigkeit der Zeitmessung resultierende Fehler wird im ungünstigsten Falle (reines Hexan mit einer Durchlaufzeit von etwa 55 bis 60 Sek.) 0,0003 cP, das sind 0,1% der Viskosität, nicht überschreiten; bei Nitrobenzol bewirkt die Ungenauigkeit der Zeitmessung höchstens einen Fehler von 0,03%. Die relative Temperaturkonstanz betrug wieder $\pm 0,003^\circ\text{C}$, was einem maximalen Fehler von 0,007% in der Viskosität entspricht.

Bei Mischungen lassen sich die während der Messung eintretenden Verdampfungsverluste schwer abschätzen. Um ihre Größe einigermaßen bestimmen zu können, wurde die Messung der Durchlaufzeit während 1 bis 2 Stunden regelmäßig in bestimmten Zeitabständen wiederholt. Dabei ergab sich, besonders im Gebiet geringer Konzentrationen der flüchtigen Komponente, wo auch die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität am größten ist, eine geringe Erhöhung der Durchlaufzeit, die im ungünstigsten Falle 0,3 Sek. pro Stunde betrug. In solchen Fällen wurden die Durchlaufzeiten auf die Zeit Null extrapoliert. Der durch Verdampfungsverluste verursachte maximale Fehler wird demnach $+0,01\%$ nicht übersteigen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der maximale Fehler in der Viskositätsmessung $\pm 0,13\%$ nicht überschreiten wird.

Versuchsergebnisse

Tabelle 1. Dichten und Volumänderungen ΔV beim Mischen des Systems n-Hexan—Nitrobenzol bei 21°C (vgl. Abb. 5)

Molenbruch Nitrobenzol	ρ_4^{21}	ΔV ml/Mol
0,00000	0,65849	0
0,11299	0,70966	— 0,334
0,18751	0,74480	— 0,531
0,24300	0,77156	— 0,631
0,29977	0,79965	— 0,725
0,35437	0,82723	— 0,789
0,40703	0,85445	— 0,836

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Molenbruch Nitrobenzol	ρ_1^{21}	ΔV ml/Mol
0,45546	0,88008	— 0,875
0,56069	0,93760	— 0,916
0,66467	0,98682	— 0,877
0,74559	1,04440	— 0,772
0,83680	1,09956	— 0,576
0,91610	1,14890	— 0,343
1,00000	1,20210	0

Tabelle 2. Dichten und Volumänderungen ΔV beim Mischen des Systems n-Hexan—Nitrobenzol bei 25° C (vgl. Abb. 5)

Molenbruch Nitrobenzol	ρ_1^{25}	ΔV ml/Mol
0,00000	0,65504	0
0,11896	0,70895	— 0,377
0,24243	0,76793	— 0,692
0,35055	0,82179	— 0,835
0,45531	0,87665	— 0,950
0,56603	0,93718	— 0,984
0,66311	0,99253	— 0,945
0,80641	1,07738	— 0,684
0,83594	1,09544	— 0,612
0,91989	1,14738	— 0,327
0,96242	1,17426	— 0,160
1,00000	1,19832	0

Tabelle 3. Totaldrucke des Systems n-Hexan—Nitrobenzol bei 21° C (Abb. 1)

Molenbruch Nitrobenzol	Dampfdruck Torr	Molenbruch Nitrobenzol	Dampfdruck Torr
0,00000	126,19	0,81679	98,76
0,08465	119,57	0,88301	80,44
0,18114	116,07	0,91112	67,75
0,30518	115,31	0,94746	45,65
0,44502	115,09	0,97331	25,54
0,53412	114,96	0,98152	18,32
0,63915	114,16	0,98882	11,41
0,65974	113,49	1,00000	0,29
0,75596	107,85		

Tabelle 4. Totaldrucke des Systems n-Hexan—Nitrobenzol bei 25° C (Abb. 1)

Molenbruch Nitrobenzol	Dampfdruck Torr	Molenbruch Nitrobenzol	Dampfdruck Torr
0,00000	150,97	0,81705	115,59
0,08468	142,88	0,88321	93,67
0,18126	138,46	0,91129	78,77

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Molenbruch Nitrobenzol	Dampfdruck Torr	Molenbruch Nitrobenzol	Dampfdruck Torr
0,30530	137,17	0,94758	52,95
0,44520	136,78	0,97337	29,12
0,53433	136,40	0,98157	21,54
0,63939	134,82	0,98885	13,36
0,65998	134,02	1,00000	0,35
0,75621	126,72		

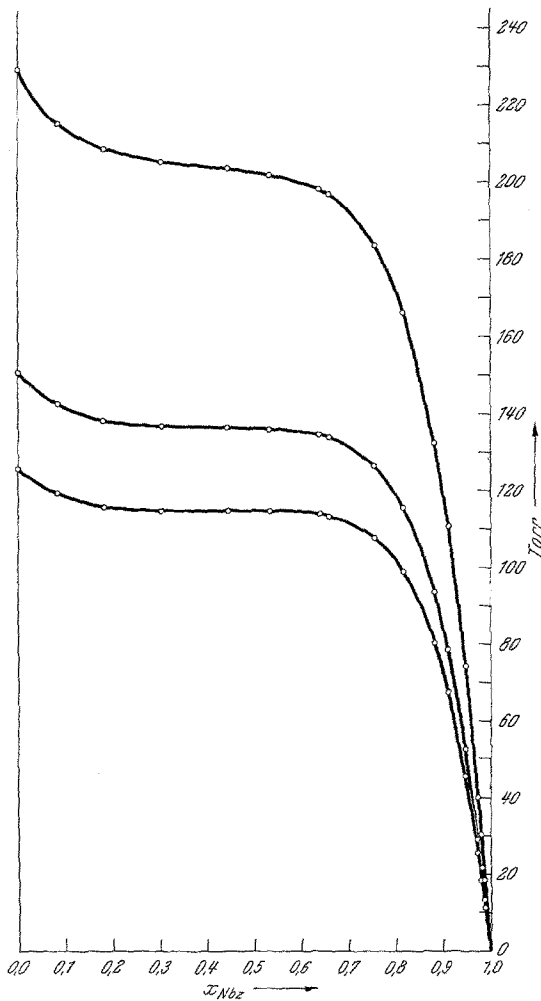


Abb. 1. Dampfdrucke des Systems n-Hexan—Nitrobenzol bei 21°C, 25°C und 35°C

Tabelle 5. Totaldrucke des Systems n-Hexan—Nitrobenzol bei 35° C (Abb. 1)

Molenbruch Nitrobenzol	Dampfdruck Torr	Molenbruch Nitrobenzol	Dampfdruck Torr
0,00000	229,54	0,81782	166,10
0,08478	215,41	0,88386	132,54
0,18149	208,85	0,91183	110,95
0,30568	205,53	0,94799	74,39
0,44574	203,73	0,97364	39,99
0,53497	201,96	0,98176	30,23
0,64013	198,13	0,98895	18,54
0,66073	196,80	1,00000	0,52
0,75700	183,64		

Auswertung der Versuchsergebnisse

Da der Dampfdruck von Nitrobenzol, verglichen mit jenem von n-Hexan, sehr klein ist, konnte zur Bestimmung der Partialdrucke von n-Hexan folgendes Iterationsverfahren angewendet werden:

1. *Schritt*: Man nimmt zunächst näherungsweise an, daß die Partialdrucke von Nitrobenzol dem *Raoult*'schen Gesetz gehorchen. Durch Subtraktion der Partialdrucke von Nitrobenzol von den Totaldrucken erhält man erste Näherungswerte für die Partialdrucke von n-Hexan und daraus Aktivitätskoeffizienten für n-Hexan.

2. *Schritt*: Man nimmt nun an, daß der Verlauf der Aktivitätskoeffizienten von Nitrobenzol und n-Hexan symmetrisch ist, d. h. daß die Aktivitätskoeffizienten von Nitrobenzol f_{NBz} in gleicher Weise von x_{NBz} abhängen wie $f_{\text{n-Hex}}$ von $x_{\text{n-Hex}}$. Mit diesen Werten von f_{NBz} gewinnt man verbesserte Näherungswerte für die Partialdrucke und Aktivitätskoeffizienten für n-Hexan.

3. *Schritt*: Durch numerische Integration der *Duhem—Margules*-schen Beziehung

$$\log f_{\text{NBz}} = - \int_{x_{\text{NBz}} = 1}^{x_{\text{NBz}}} \frac{x_{\text{n-Hex}}}{x_{\text{NBz}}} d(\log f_{\text{n-Hex}}) \quad (1)$$

mit Hilfe der *Simpsons*-schen Regel wurden aus den graphisch ausgeglichenen Aktivitätskoeffizienten von n-Hexan Aktivitätskoeffizienten von Nitrobenzol gewonnen und diese wieder zur Berechnung verbesserter Partialdrucke von n-Hexan herangezogen.

Unter Berücksichtigung der Korrektur wegen nicht idealen Verhaltens der Dämpfe in der Gasphase und der Druckabhängigkeit des chemi-

schen Potentials (siehe weiter unten) erhält man verbesserte Werte für die Aktivitätskoeffizienten von n-Hexan.

4. *Schritt*: Schritt 3 wurde wiederholt. Es ergaben sich jedoch praktisch keine Änderungen gegenüber dem Endergebnis nach Schritt 3.

Die Fehler dieser Berechnungsmethode liegen weit innerhalb der Meßfehler. Es wäre auch möglich gewesen, die Partialdrucke durch numerische Integration der *Duhem—Margules*-Gleichung aus den Totaldrucken zu gewinnen. Bei dieser Berechnungsart beeinflußt jedoch der 2. Virialkoeffizient von Nitrobenzol das Ergebnis in gleicher Weise wie der 2. Virialkoeffizient von n-Hexan, während bei der hier vorgezogenen Methode der 2. Virialkoeffizient von Nitrobenzol, für den keine Zahlenwerte bekannt sind, nur in einen kleinen, zu vernachlässigenden Korrekturterm eingeht. Da die Aktivitätskoeffizienten von Nitrobenzol durch numerische Integration aus den korrigierten Aktivitätskoeffizienten von n-Hexan erhalten werden, sind sie automatisch wegen Nichtidealität der Dämpfe in der Gasphase und auf verschwindenden Totaldruck korrigiert.

Berücksichtigt man die Korrektur wegen nicht idealen Verhaltens der Dämpfe in der Gasphase und der Reduktion des chemischen Potentials auf den Druck Null, so erhält man für den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten von n-Hexan folgenden Ausdruck

$$\ln f_1 = \ln \frac{p_1}{x_1 p_{01}} + \frac{(B_{11} - V_{01})(P - p_{01})}{RT} - \frac{(B_{11} - 2B_{12} + B_{22})y_2^2 P}{RT} \quad (2)$$

p_1 Partialdruck von n-Hexan

p_{01} Dampfdruck von reinem n-Hexan

P Totaldruck

B_{ij} Virialkoeffizienten

x_1 Molenbruch von n-Hexan in der flüssigen Phase

y_2 Molenbruch von Nitrobenzol in der Dampfphase

V_{01} Partielles molares Volumen \simeq Molvolumen von reinem n-Hexan in der Flüssigkeit.

Der letzte Term auf der rechten Seite von Gl. (2) wurde, da $y_2^2 P$ überall verschwindend klein ist, vernachlässigt.

Die Werte für die 2. Virialkoeffizienten von n-Hexan B_{11} wurden auf Grund der Messungen von *G. A. Bottomley* und *C. G. Reeves*¹¹ interpoliert.

Verwendete Werte für B_{11} :

$$21^\circ \text{ C: } B_{11} = -2035 \text{ ml/Mol}$$

$$25^\circ \text{ C: } B_{11} = -1955 \text{ ml/Mol}$$

$$35^\circ \text{ C: } B_{11} = -1750 \text{ ml/Mol}$$

¹¹ *G. A. Bottomley* und *C. G. Reeves*, *J. Chem. Soc. [London]* **1958**, 3794.

Tabelle 6. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von n-Hexan bei 21° C (Abb. 2)

$x_{\text{Nitrobenzol}}$	$\log f_{\text{n-Hexan}}$
0,00000	0,00000
0,08465	0,01465
0,18114	0,05013
0,30518	0,11862
0,44502	0,21539
0,53412	0,29094
0,63915	0,39885
0,65974	0,42185
0,75596	0,54426
0,81679	0,63091
0,88301	0,73723
0,91112	0,78233
0,94746	0,83938
0,97331	0,88022
0,98152	0,89404
0,98882	0,90246

Tabelle 7. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von n-Hexan bei 25° C

$x_{\text{Nitrobenzol}}$	$\log f_{\text{n-Hexan}}$	$x_{\text{Nitrobenzol}}$	$\log f_{\text{n-Hexan}}$
0,00000	0,00000	0,75621	0,53708
0,08468	0,01420	0,81705	0,62225
0,18126	0,04901	0,88321	0,72665
0,30530	0,11632	0,91129	0,77126
0,44520	0,21275	0,94758	0,82753
0,53433	0,28762	0,97337	0,86080
0,63939	0,39368	0,98157	0,88828
0,65998	0,41665	0,98885	0,89489

Tabelle 8. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von n-Hexan bei 35° C (Abb. 2)

$x_{\text{Nitrobenzol}}$	$\log f_{\text{n-Hexan}}$	$x_{\text{Nitrobenzol}}$	$\log f_{\text{n-Hexan}}$
0,00000	0,00000	0,75700	0,51841
0,08478	0,01086	0,81782	0,60053
0,18149	0,04601	0,88386	0,69908
0,30568	0,11060	0,91183	0,74212
0,44574	0,20468	0,94799	0,79831
0,53497	0,27718	0,97364	0,82261
0,64013	0,38033	0,98176	0,85962
0,66073	0,40305	0,98895	0,86082

Tabelle 9. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Nitrobenzol bei 21° C (Abb. 2)

$x_{n\text{-Hexan}}$	$\log f_{\text{Nitrobenzol}}$
0,02750	0,000510
0,05250	0,001993
0,07325	0,004385
0,09575	0,007724
0,11750	0,01205
0,13875	0,01732
0,16075	0,02366
0,18425	0,03116
0,20925	0,03999
0,23575	0,05030
0,26125	0,06217
0,29000	0,07587
0,31875	0,09161
0,34900	0,10965
0,38125	0,13036
0,41500	0,15415
0,45175	0,18166
0,49050	0,21366
0,53250	0,25138
0,57950	0,29641
0,60375	0,32247
0,63000	0,35149
0,65750	0,38394
0,68500	0,42067
0,71500	0,46272
0,74500	0,51146
0,77825	0,56922
0,81375	0,63976
0,85625	0,73146
0,90875	0,86933

Tabelle 10. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Nitrobenzol bei 25° C

$x_{n\text{-Hexan}}$	$\log f_{\text{Nitrobenzol}}$
0,02425	0,000453
0,04650	0,001771
0,06850	0,003969
0,09050	0,007087
0,11250	0,01117
0,13550	0,01629
0,15925	0,02252
0,18350	0,02996
0,21000	0,03878
0,23725	0,04916

Tabelle 10 (Fortsetzung)

$x_{\text{n-Hexan}}$	$\log f_{\text{Nitrobenzol}}$
0,26500	0,06122
0,29325	0,07519
0,32225	0,09118
0,35225	0,10950
0,38500	0,13048
0,41950	0,15469
0,45700	0,18274
0,49675	0,21553
0,54000	0,25424
0,58725	0,30071
0,63850	0,35778
0,69500	0,42974
0,75750	0,52543
0,79200	0,58750
0,83000	0,66489
0,87625	0,77014
0,94125	0,95376

Tabelle 11. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Nitrobenzol bei 35° C (Abb. 2)

$x_{\text{n-Hexan}}$	$\log f_{\text{Nitrobenzol}}$
0,02250	0,000411
0,04500	0,001664
0,06800	0,003821
0,09175	0,006952
0,11500	0,01109
0,13925	0,01635
0,16375	0,02279
0,18875	0,03049
0,21500	0,03960
0,24125	0,05022
0,27100	0,06310
0,30000	0,07747
0,33125	0,09408
0,36475	0,11327
0,39875	0,13550
0,43550	0,16131
0,47500	0,19140
0,51750	0,22689
0,56450	0,26933
0,61500	0,32105
0,67000	0,38590
0,73100	0,47039
0,76450	0,52381
0,80125	0,58875
0,84300	0,67246
0,89500	0,79288

Aus den Aktivitätskoeffizienten wurde nach

$$\Delta G^E = x_1 RT \ln f_1 + x_2 RT \ln f_2$$

die freie Zusatzenthalpie ΔG^E berechnet.

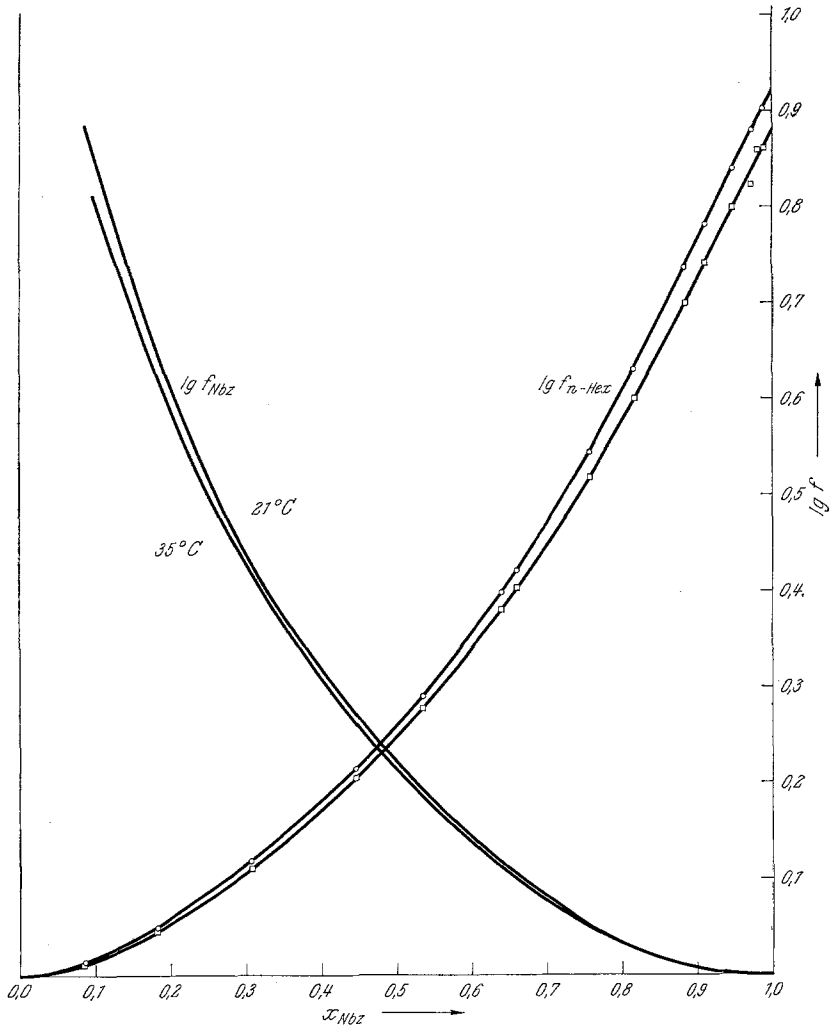


Abb. 2. Dekadische Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von n-Hexan und Nitrobenzol bei 21°C und 35°C

Auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten berechnet man für die molare Mischungswärme ΔH für den Molenbruch $x = 0,5$ einen Wert von 350 cal/Mol (28°C). Wegen des kleinen Tempera-

Tabelle 12. Molare freie Zusatzenthalpie ΔG^E und die Funktion $\frac{\Delta G^E}{x(1-x)}$ des Systems n-Hexan—Nitrobenzol bei 21° C, 25° C und 35° C (Abb. 3 und 4)

Molenbruch Nitrobenzol	21° C		25° C		35° C	
	ΔG^E cal/Mol	$\Delta G^E/x_1 \cdot x_2$ cal/Mol	ΔG^E cal/Mol	$\Delta G^E/x_1 \cdot x_2$ cal/Mol	ΔG^E cal/Mol	$\Delta G^E/x_1 \cdot x_2$ cal/Mol
0,10	138,2	1536	137,6	1529	134,1	1490
0,20	228,2	1426	227,5	1422	225,0	1406
0,30	286,7	1365	286,3	1363	283,9	1352
0,40	317,3	1322	317,2	1322	314,2	1309
0,50	323,6	1294	322,5	1290	322,1	1288
0,60	306,8	1278	306,4	1277	305,5	1273
0,70	265,9	1266	265,5	1264	264,8	1261
0,80	201,6	1260	201,3	1258	200,7	1254
0,90	112,6	1251	111,8	1242	111,0	1233
0,92	92,0	1250	91,4	1242	91,0	1236
0,95	59,3	1248	59,2	1246	58,6	1234

turintervalles von nur 14° C haftet diesem Wert jedoch ein Fehler von etwa $\pm 10\%$ an.

Die freie Zusatzenthalpie ΔG^E zeigt eine leichte Unsymmetrie, die besonders in dem Auftrag der Funktion $\Delta G^E/x_1 x_2$ (Abb. 4) deutlich wird. Diese Art der Unsymmetrie trifft man stets bei Systemen an, deren Komponenten sehr verschiedene Kohäsionsenergien (Verdampfungswärmen) besitzen, worauf bereits früher² hingewiesen wurde. Und zwar liegt stets der Grenzwert des Aktivitätskoeffizienten jener Komponente, die die höhere Verdampfungswärme besitzt, höher als der Grenzwert der Komponente mit geringerer Verdampfungswärme.

Die Viskositäten von Nitrobenzol—n-Hexan-Gemischen zeigen in mittleren Konzentrationsbereichen bei 21° C, also knapp oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur, eine Abweichung nach höheren Werten (Tab. 13, Abb. 6). Noch deutlicher wird der Effekt, wenn man nach *H. Eyring*¹³ die freie Zusatzenthalpie des viskosen Fließens $\Delta G^{\ddagger E}$

$$\Delta G^{\ddagger E} = RT \ln \frac{\eta_{M1} V_{M1}}{h N_L} - x_{Nbz} RT \ln \frac{\eta_{Nbz} V_{Nbz}}{h N_L} - x_{n-Hex} RT \ln \frac{\eta_{n-Hex} V_{n-Hex}}{h N_L} \quad (3)$$

h Plancksche Konstante

N_L Loschmidtsche Zahl

¹³ *S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, Theory of Rate Processes, New York and London, 1941.*

gegen den Molenbruch aufträgt (Abb. 7). In dieser Darstellung tritt noch bei 25° C ein Maximum auf (Abb. 7). Die anomale Viskositäts-erhöhung von Nitrobenzol—n-Hexan-Gemischen oberhalb der kritischen

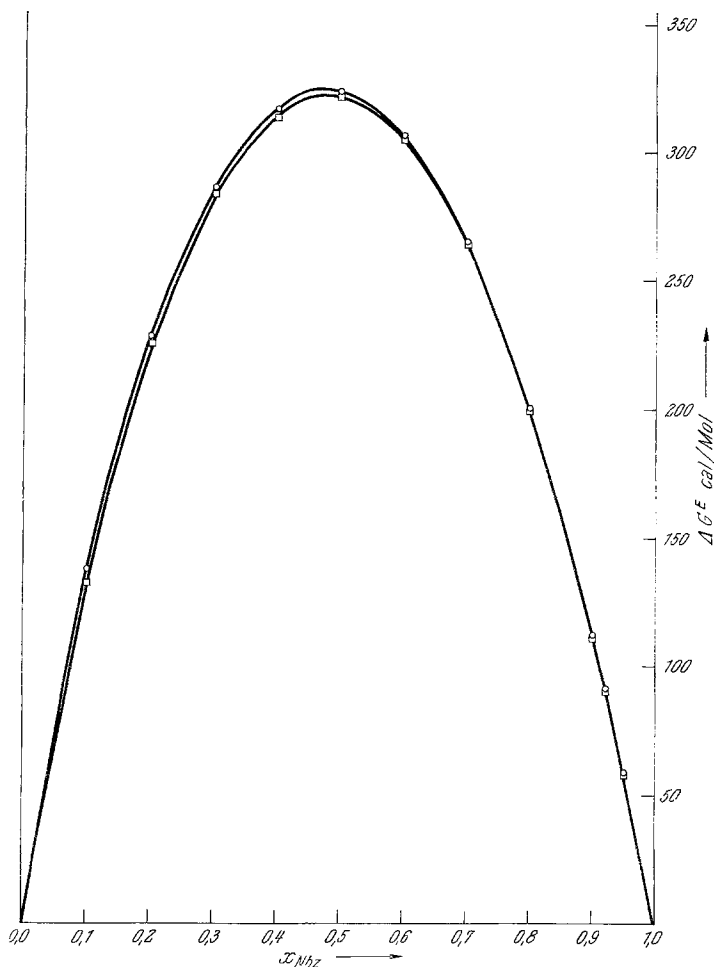


Abb. 3. Molare freie Zusatzenthalpie ΔG^E für das System n-Hexan—Nitrobenzol bei 21° C: —○—
und 35° C: —□—

Lösungstemperatur wurde bereits von *P. Drapier*¹³ beobachtet. *Z. Szafranska*¹⁴, die die Messungen von *Drapier* überprüfte, glaubte, nur in Gebieten, in denen auch Opaleszenzerscheinungen wahrnehmbar sind,

¹³ *P. Drapier*, Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. **1911**, 621.

¹⁴ *Z. Szafranska*, Bull. Acad. polon. Sci. Lettres, Sér. A **1935**, 110; ref.: Chem. Zbl. **1935** II, 2940.

Abweichungen aufgefunden zu haben. Kürzlich haben *T. M. Reed* und *T. E. Taylor*¹⁵ bei einer Reihe von Systemen, so insbesondere bei Iso-

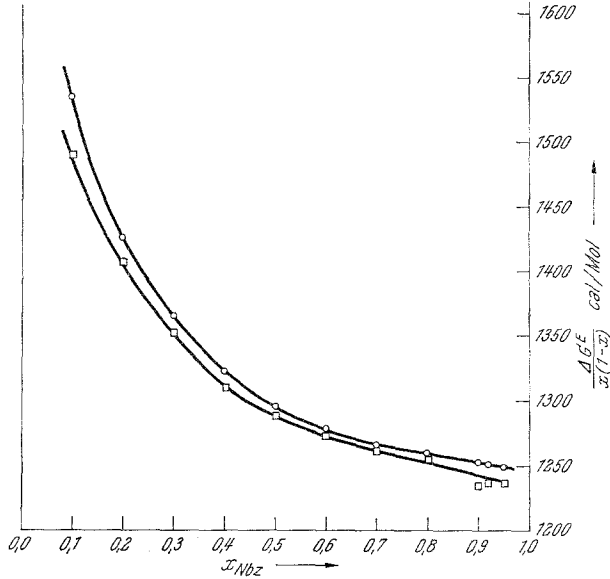


Abb. 4. Die Funktion $\frac{\Delta G^E}{x(1-x)}$ für das System
n-Hexan—Nitrobenzol bei 21° C: —○—
und 35° C: —□—

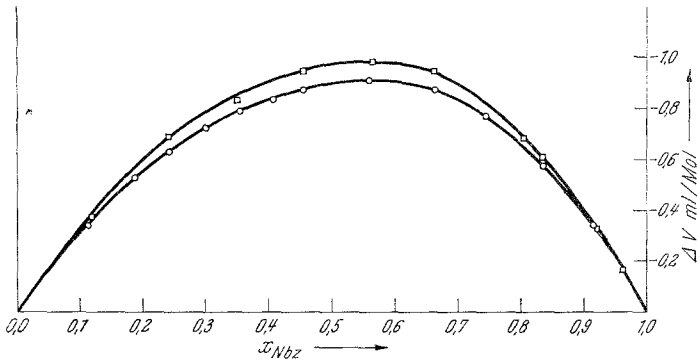


Abb. 5. Volumänderung ΔV beim Herstellen von 1 Mol Mischung des Systems
n-Hexan—Nitrobenzol bei 21° C: —○—
und 25° C: —□—

octan—Perfluor-n-heptan, anomale Viskositäts erhöhungen oberhalb des Entmischungsgebietes festgestellt.

¹⁵ *T. M. Reed* und *T. E. Taylor*, *J. physic. Chem.* **63**, 58 (1959).

Tabelle 13. Viskositäten von n-Hexan—Nitrobenzol-Mischungen bei 21° C

Molenbruch Nitrobenzol	ρ_4^{21}	Viskosität cP
0,00000	0,65849	0,3023
0,16665	0,73400	0,3688
0,24968	0,77424	0,4437
0,35798	0,82817	0,5667
0,45519	0,87863	0,7009
0,55398	0,93229	0,7896
0,66277	0,99398	0,9394
0,75230	1,04641	1,1172
0,83821	1,09846	1,3432
0,92005	1,14973	1,6246
1,00000	1,20210	1,9729

Tabelle 14. Viskositäten von n-Hexan—Nitrobenzol-Mischungen bei 25° C

Molenbruch Nitrobenzol	ρ_4^{25}	Viskosität cP
0,00000	0,65504	0,2903
0,16665	0,73191	0,3543
0,24968	0,77155	0,4272
0,35798	0,82499	0,5237
0,45519	0,87657	0,6299
0,55398	0,93153	0,7404
0,66277	0,99238	0,8879
0,75230	1,04503	1,0548
0,83821	1,09670	1,2621
0,92005	1,14749	1,5162
1,00000	1,19832	1,8282

Tabelle 15. Viskositäten von n-Hexan—Chlorex-Mischungen bei 11,7° C (Abb. 8)

Molenbruch Chlorex	$\rho_4^{11,7}$	Viskosität cP
0,00000	0,66664	0,3350
0,10955	0,72188	0,3859
0,21518	0,77690	0,4648
0,32093	0,83357	0,5914
0,37895	0,86541	0,6945
0,44792	0,90354	0,8585
0,49256	0,92867	0,9313
0,51831	0,94423	0,9634
0,55810	0,98324	1,0539
0,73230	1,06725	1,4023
0,87031	1,14984	1,9872
0,92966	1,18590	2,3456
1,00000	1,22917	2,9032

Tabelle 16. Viskositäten von n-Hexan—Chlorex-Mischungen bei 20° C (Abb. 8)

Molenbruch Chlorex	ρ_4^{20}	Viskosität cP
0,00000	0,65937	0,3092
0,11237	0,71550	0,3575
0,21993	0,77125	0,4264
0,32400	0,82438	0,5201
0,42230	0,88049	0,6470
0,42701	0,88301	0,6490
0,52338	0,93708	0,7972
0,62865	0,99764	0,9976
0,72205	1,05222	1,1801
0,81860	1,10951	1,4691
0,91033	1,16465	1,8590
1,00000	1,21928	2,3668

In diesem Zusammenhang wurden von uns auch die Viskositäten von β, β' -Dichlordiäthyläther (Chlorex)—n-Hexan-Mischungen, deren thermodynamische Eigenschaften bereits früher mitgeteilt² worden sind, bei

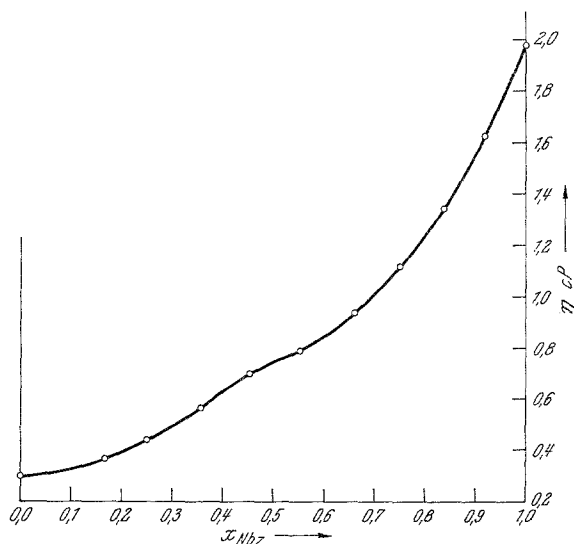


Abb. 6. Viskositäten des Systems n-Hexan—Nitrobenzol bei 21° C

11,7° C und 20° C gemessen (krit. Lösungstemp. 11,5° C; krit. Konzentration $x_{Chl} = 0,420$) (Tab. 15,16; Abb. 8). Auch hier beobachtet man eine Erhöhung der Viskosität in mittleren Konzentrationsbereichen; ein

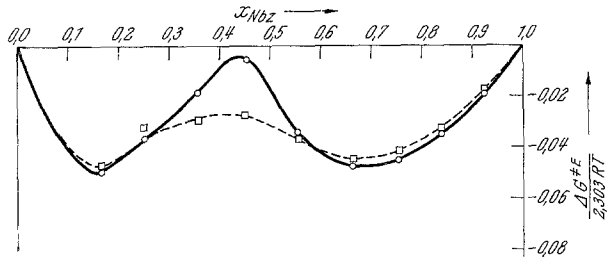


Abb. 7. Die Funktion $\frac{\Delta G^\ddagger + E}{2,303 RT}$ des Systems

n-Hexan—Nitrobenzol bei 21°C: —○—
und 25°C: —□—

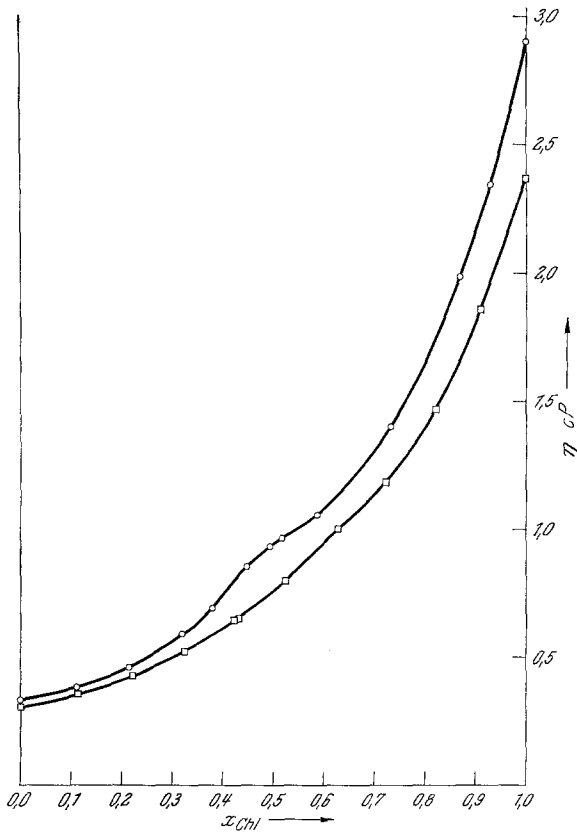


Abb. 8. Viskositäten des Systems n-Hexan—Chlorex bei 11,7°C: —○—
und 20°C: —□—

Effekt, der sich wiederum besonders deutlich in der Funktion $\frac{\Delta G^\ddagger E}{2,303 RT}$ äußert (Abb. 9).

Die anomale Viskositäts­erhöhung oberhalb der kritischen Lösungs­temperatur wird vermutlich durch Entmischungsvorgänge in Mikro-

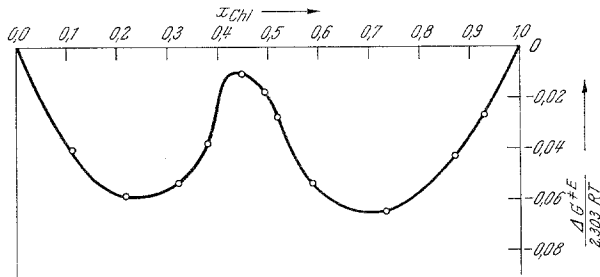


Abb. 9. Die Funktion $\frac{\Delta G^\ddagger E}{2,303 RT}$ des Systems
n-Hexan—Chlorex bei 11,7°C

bereichen hervorgerufen. Anscheinend kommt es hierbei zu „Cluster“-Bildung und die Scherkraft wirkt an einer größeren Fläche als im Falle eines einzelnen Moleküls.

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie, Herrn Prof. Dr. H. Nowotny, danken wir für die Förderung, die er uns stets angeeignet ließ.