

Pseudoternäre Mischungen*

Von

Friedrich Kohler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Februar 1969)

Es werden binäre Mischungen behandelt, deren eine Komponente in Form von zwei oder mehreren Species vorkommen kann, welche miteinander in einem Gleichgewicht stehen¹. Es wird gezeigt, daß im allgemeinen die Konstante dieses Gleichgewichtes, wenn sie in Molenbrüchen formuliert wird, von der Konzentration der anderen Komponente abhängig ist. Besonders stark ist diese Abhängigkeit, wenn die einzelnen Species untereinander starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen besitzen. Um Abschätzungen über die Aktivitätskoeffizienten der Species treffen zu können, dürfen nur Species mit definierten Atom- anordnungen eingeführt werden. Es werden allgemeine Gesichtspunkte angegeben, wie die Aktivitätskoeffizienten der Species und daraus deren relative Anteile in Mischungen berechnet werden können. An Beispielen wird untersucht, wie die thermodynamischen Eigenschaften von Mischungen durch das Gleichgewicht zwischen den Species und seine Veränderung mit der Konzentration beeinflußt werden. Die Beispiele betreffen das Konformationsgleichgewicht der Dihalogenäthane, das Dimerisationsgleichgewicht der Essigsäure und das Assoziationsverhalten von Phenol in Mischungen mit nichtpolaren Lösungsmitteln.

Die Behandlung der Dihalogenäthan-Mischungen knüpft an Neckel und Volk² an und erfolgt auf der Basis des Zellmodells für

* Herrn Professor Dr. J. W. Breitenbach zu seinem 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

¹ Wegen einer Zusammenstellung allgemeiner thermodynamischer Beziehungen für solche Mischungen vgl. H. Kehiaian, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chem. **16**, 165 (1968).

² A. Neckel und H. Volk, Z. Elektrochem. **62**, 1104 (1958).

ternäre Mischungen³. Hier sind die entropischen Effekte durch Änderungen des Konformationsgleichgewichts gering. Ein Vergleich mit verschiedenen Mischungseigenschaften läßt qualitative Rückschlüsse auf die Dipol—Dipol-Orientierungsenergie und die Wechselwirkungsenergie zwischen nichtidealen Dipolen und unpolaren Molekülen zu.

Das Dimerisationsgleichgewicht der Essigsäure ändert sich sehr stark mit der Konzentration der Mischungskomponente. Die thermodynamischen Eigenschaften der Mischungen mit CCl_4 , Benzol und Wasser lassen sich mit Hilfe weniger Parameter gut wiedergeben, welche eine stark attraktive Wechselwirkung zwischen Monomerem und Dimerem der Essigsäure sowie plausible Wechselwirkungen zwischen den Species und dem Lösungsmittel zum Ausdruck bringen.

Schließlich wird die Mischung Phenol— CCl_4 unter der Annahme einer kontinuierlichen Assoziation des Phenols sowie einer cyclischen Trimerisation behandelt. Die prinzipielle Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften auf Grund dieses Modells wird angegeben; die besten Werte der Parameter werden erst in späteren Arbeiten diskutiert werden, in denen die thermodynamischen, dielektrischen und kernmagnetischen Eigenschaften von mehreren Phenolsystemen verglichen werden.

Pseudoternary Mixtures

The present paper deals with binary mixtures, in which one component exists in two or more different species, which are in equilibrium with each other¹. It is shown that this equilibrium constant, if expressed in mole fractions, depends generally on the concentration of the other component. This dependence is especially great if there are strong intermolecular effects between the species. For estimations of the activity coefficients of the species, it is necessary to introduce only species with a defined arrangement of atoms. General points of view are discussed for a calculation of the activity coefficients of the species and their relative proportion in mixtures. Examples of binary systems are investigated in order to show the influence of the equilibrium between the species and its change with concentration on the thermodynamic properties of the mixtures. The examples deal with the conformational equilibrium of the dihalogenoethanes, the dimerisation equilibrium of acetic acid, and the associative behaviour of phenol in mixtures with nonpolar solvents.

The treatment of the dihalogenoethane mixtures is an extension of the ideas of *Neckel* and *Volk*²; it is based on the cell model of ternary mixtures³. Here the entropic effects due to the change of the conformational equilibrium are small. A comparison with different properties of mixtures allows qualitative conclusions with respect to dipole—dipole orientation energies and interaction energies between nonideal dipoles and nonpolar molecules.

The dimerisation equilibrium of acetic acid changes very markedly with the concentration of the other component. The

³ *F. Kohler* und *G. H. Findenegg*, Mh. Chem. **96**, 1228 (1965).

thermodynamic properties of the mixtures with carbon tetrachloride, benzene, and water can be explained by means of few parameters, which allow for a strong attractive interaction between monomer and dimer and for plausible interactions between the species and the solvent.

Finally the mixture phenol + carbon tetrachloride is treated on the assumption of a continuous association of the phenol as well as a cyclic trimerisation. The calculation of the thermodynamic properties is given on basis of this model; the best values of the parameters will be discussed in future papers, where the thermodynamic, dielectric and n.m.r.-properties of various phenol systems shall be compared.

I. Einleitung

Binäre Mischungen, deren eine Komponente (im folgenden A genannt) in Form von zwei Species vorkommen kann, werden im allgemeinen pseudoternäre Mischungen genannt. Hier soll zusätzlich vorausgesetzt werden, daß zwischen den zwei Species ein Gleichgewicht eingestellt ist, welches ein Konformations- oder Assoziationsgleichgewicht sein kann.

Pseudoternäre Mischungen, deren Komponente A sowohl als Monomeres als auch als Assoziat vorliegt, sind wiederholt in der Literatur behandelt worden^{4, 5}. Dabei wurde zumeist angenommen, daß die Gleichgewichtskonstante der Assoziation, ausgedrückt durch ein algebraisches Produkt von Molenbrüchen, unabhängig ist von der Konzentration der anderen, am Gleichgewicht nicht teilnehmenden Komponente B. Für den Fall eines Dimerisationsgleichgewichts, dessen thermodynamische Konstante

$$K = \frac{x_2}{x_1^2} \frac{f_2}{f_1^2} = K' \frac{f_2}{f_1^2} \quad (1)$$

ist (x Molenbruch, f Aktivitätskoeffizient, 1 Monomeres, 2 Dimeres), wurde also auch K' als Konstante angenommen, was natürlich auch die Konstanz des Verhältnisses des Aktivitätskoeffizienten f_2/f_1^2 voraussetzt. Dies ist jedoch nur berechtigt in dem trivialen, aber unwichtigen Fall, daß Monomeres, Dimeres und Lösungsmittel eine ideale Mischung bilden. Da eine Assoziation meist durch Wasserstoffbrücken bedingt ist, wird das Monomere im allgemeinen ein stark polares Molekül sein, so daß Monomeres und Lösungsmittel kaum eine ideale Mischung bilden werden.

⁴ F. Dolezalek, Z. physik. Chem. **64**, 727 (1908).

⁵ H. Kehiaian und K. Sosnkowska-Kehiaian, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. **11**, 583 (1963).

Um den nicht idealen Fall zu untersuchen, sei eine ternäre reguläre Mischung betrachtet⁶:

$$\ln f_1 = \alpha_{1B} x_B^2 + \alpha_{12} x_2^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{1B} - \alpha_{2B}) x_2 x_B$$

$$\ln f_2 = \alpha_{2B} x_B^2 + \alpha_{12} x_1^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{1B} - \alpha_{1B}) x_1 x_B.$$

Hier bedeuten die α_{ij} Wechselwirkungsparameter, welche nicht konzentrationsabhängig sind. Es soll nun K' bzw. $f_2/f_1^2 = \text{const.}$ vorausgesetzt werden, und nachgeprüft werden, ob diese Voraussetzung auf einen Widerspruch führt:

$$\begin{aligned} \ln f_2 - 2 \ln f_1 = \text{const.} &= \alpha_{12} [x_1^2 - 2x_2^2 + x_B(x_1 - 2x_2)] + \\ &+ \alpha_{2B} x_B(x_B + x_1 + 2x_2) - \alpha_{1B} x_B(2x_B + 2x_2 + x_1). \end{aligned}$$

Im Falle $\alpha_{12} \neq 0$ folgt $\text{const.} \neq 0$, wie man sofort für $x_B = 0$ einsieht. Dann hängt die rechte Seite stark von x_B ab, die Annahme $f_2/f_1^2 = \text{const.}$ führt also auf einen Widerspruch. Im Falle $\alpha_{12} = 0$ folgt $\text{const.} = 0$ und es müßte gelten

$$\frac{\alpha_{2B}}{\alpha_{1B}} = \frac{2x_B + 2x_2 + x_1}{x_B + x_1 + 2x_2} = \frac{2 - x_1}{1 + x_2} = \frac{2 - x_1}{1 + K' x_1^2}.$$

Jedoch ist die rechte Seite nicht konstant wie α_{2B}/α_{1B} , sondern variiert vom Wert 2 für unendliche Verdünnung der dimerisierenden Komponente bis zum Wert 1 für die reine dimerisierende Komponente, für welche $x_B = 0$ und $x_2 = 1 - x_1$ ist. Damit ist für die reguläre Mischung gezeigt, daß $K' \neq \text{const.}$ ist, und daß K' besonders stark variiert, wenn zwischen Monomerem und Dimerem eine starke Abweichung vom idealen Verhalten besteht. Dieselbe Argumentation läßt sich auch auf der Basis allgemeinerer Ansätze für die ternäre Mischung geben (wegen eines allgemeineren Ansatzes vgl.³), doch ist das Formelbild weniger übersichtlich als im regulären Fall, weshalb auf eine ausführliche Diskussion verzichtet werden soll.

Die bisherige Erörterung erfolgte ohne eine genaue Festlegung des Begriffs „Assoziat“ bzw. „Dimeres“. Man könnte zunächst daran denken, diesen Begriff sehr weit zu fassen und auf alle Molekülpaare mit stärkerer Wechselwirkung (z. B. mit stärkerer Dipol—Dipol-Orientierungsenergie)

⁶ Unter „regulär“ sei hier und im folgenden verstanden, daß das Mehrkomponentensystem ohne Hinzunahme zusätzlicher Konstanten aus den binären Randsystemen aufgebaut (vgl.³) und daß jedes Randsystem durch einen Parameter charakterisiert werden kann. Eine Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften einer solchen Mischung mit $\alpha_{12} = \alpha_{2B} = 0$ wurde bereits von *H. Kehiaian* und *K. Fajans*, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 12, 255 (1964) durchgeführt.

anzuwenden⁷. Da es jedoch bei der Beschreibung des Mischungsverhaltens mit der Einführung eines Parameters K' nicht getan ist, vielmehr Aktivitätskoeffizienten aus einer geschätzten Wechselwirkung zwischen Monomerem und Lösungsmittel, Dimerem und Lösungsmittel, Monomerem und Dimerem berechnet werden müssen, ist es zweckmäßig, den Begriff „Assoziat“ bzw. „Dimeres“ nur auf definierte Molekülgruppierungen anzuwenden. Deswegen soll nach einem Vorschlag von *Eucken*⁸ unter einem Assoziat eine Molekülgruppierung verstanden werden, bei der die Einzelmoleküle einen definierten Abstand und eine definierte Orientierung zueinander aufweisen. Wir wollen daher im folgenden nur Assoziationsgleichgewichte mit wohldefinierten Species behandeln. Kann man die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Species abschätzen, dann berechnet man den Gang von K' für wachsende Zugaben von Lösungsmitteln und damit die Gleichgewichtskurve im pseudoternären System wie folgt (vgl. Abb. 1):

1. Zuerst benötigt man die thermodynamische Konstante K , welche am ehesten für die reine Komponente **A** erhalten werden kann (in der Abb. 1 für den Punkt **A**). In manchen Fällen ist K'_0 , die Molenbruchkonstante für die reine Komponente **A**, aus experimentellen Bestimmungen bekannt (z. B. im später behandelten Fall der Essigsäure); dann braucht man nur Abschätzungen für die Wechselwirkung zwischen den Species 1 und 2. In anderen Fällen kann man sogar die zwischenmolekulare Wechselwirkung in den hypothetischen, reinen Species 1 und 2 genügend genau abschätzen; dann benötigt man für K zusätzlich nur die Kenntnis des Gleichgewichts zwischen 1 und 2 im gasförmigen Zustand. Ein Beispiel für dieses Vorgehen bieten die Konformationsgleichgewichte der Dihalogenäthane.

2. Der nächste Schritt ist zweckmäßigerweise die Berechnung von K'_∞ , der Molenbruchkonstante für unendliche Verdünnung in der Komponente **B**. Dazu ist bei Kenntnis von K nur eine Abschätzung der Wechselwirkung 1—**B** und 2—**B** erforderlich. In manchen Fällen ist K'_∞ aus experimentellen Bestimmungen (z. B. infrarotspektroskopischen Messungen) bekannt; dann kann diese Information zur besseren Festlegung der Wechselwirkungsparameter zwischen 1 und **B** bzw. 2 und **B** ausgenützt werden.

3. Schließlich gibt man für einen gegebenen Molenbruch $\gamma_{\mathbf{B}}$ an Komponente **B** des binären Systems **A**—**B** (welches den Unterschied der Species 1 und 2 nicht berücksichtigt) einen Wert von K' vor, z. B. nach der Näherung

⁷ Vgl. *R. P. Rastogi, J. Nash und J. Misra, J. Physic. Chem.* **71**, 2524 (1967) sowie *D. V. Fenby und R. L. Scott, ibid.* **71**, 4103 (1967).

⁸ *A. Eucken, Z. Elektrochem.* **52**, 255 (1948).

$$\ln K' \cong \gamma_B \ln K'_\infty + (1 - \gamma_B) \ln K'_0. \quad (2)$$

Daraus berechnet man die Molenbrüche x_1 , x_2 und x_B des ternären Systems, dann die Aktivitätskoeffizienten, und prüft nun die Übereinstimmung mit der thermodynamischen Konstanten K . Ist die Übereinstimmung unbefriedigend, so verbessert man die Vorgabe von K' .

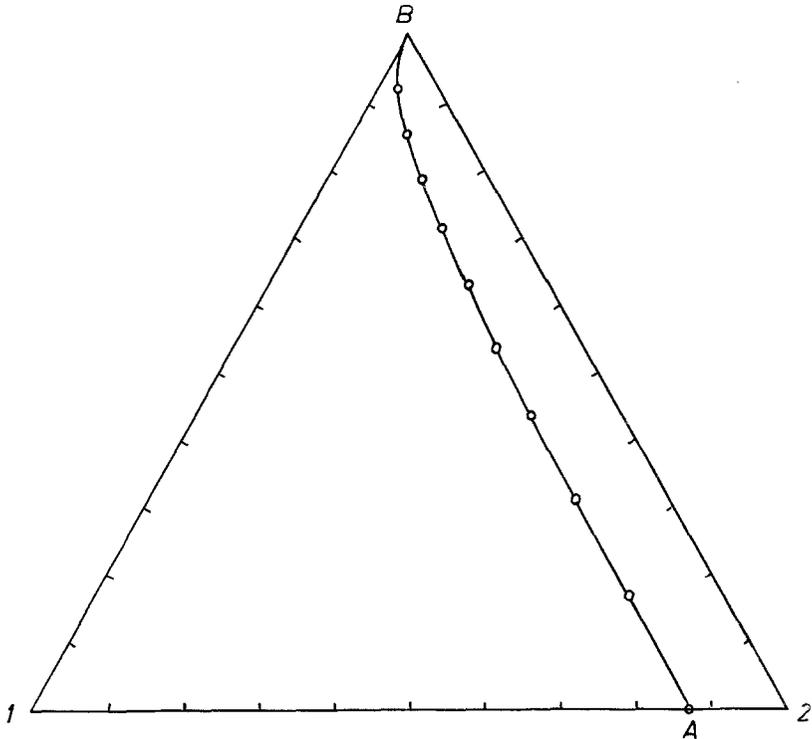


Abb. 1. Die Aufeinanderfolge von Gleichgewichtseinstellungen in einem pseudoternären System. Die eingezeichnete Kurve entspricht dem System Essigsäure (A)—Wasser (B) bei 25° C, wobei 1 für das Essigsäuremonomere und 2 für das Dimere steht (vgl. Tab. 6 und Abb. 5). Die Kreise markieren Intervalle von 0,1 im Molenbruch γ_A bzw. γ_B des binären Systems

Im folgenden soll gezeigt werden, daß bei einiger Kenntnis der verschiedenen Species eine vernünftige Abschätzung ihrer gegenseitigen Wechselwirkung und eine befriedigende Wiedergabe des Mischungsverhaltens möglich ist. Als erstes Beispiel werden Systeme der 1,2-Dihalogenäthane mit Benzol und Cyclohexan gebracht. Hier kommen die 1,2-Dihalogenäthane in einer *trans*- und einer *gauche*-Species vor, zwischen denen ein Konformationsgleichgewicht existiert. Die Struktur der Species

ist gut bekannt, deswegen kann die Rechnung fast ohne empirische Parameter geführt werden. Als zweites Beispiel dient Essigsäure als dimerisierende Komponente in Mischung mit Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Wasser. Schließlich werden in Verallgemeinerung der Behandlung pseudoternärer Systeme die Assoziationserscheinungen von Phenol in nichtpolaren Lösungsmitteln behandelt, wobei mehr als drei verschiedene Species auftreten.

II. Der Einfluß des Konformationsgleichgewichtes der 1,2-Dihalogenäthane auf das Mischungsverhalten mit nichtpolaren Lösungsmitteln

Da hier die Struktur aller beteiligten Species bekannt ist, können die Wechselwirkungsparameter abgeschätzt werden und die Mischungseigenschaften nach dem Zellmodell für ternäre Mischungen berechnet werden.

A. Bestimmung der Parameter der Species⁹

Zunächst müssen für jede Species die beiden Konstanten des Paarpotentials, R^* und $\Lambda = z \epsilon^*$ bekannt sein (R^* , ϵ^* . . . Koordinaten des Paarpotentials am Orte des Minimums, z . . . Koordinationszahl); auch muß abgeschätzt werden, wie sich Λ in die Anteile der Dispersionsenergie, der Induktionsenergie, und der Dipol—Dipol-Orientierungsenergie aufteilt. Existieren nur ebensoviele Species wie Komponenten, so genügt dafür die Kenntnis der Dichte, der Verdampfungswärme, der Polarisierbarkeit α und des Dipolmoments μ der reinen Komponenten. Im Falle der Existenz von mehr Species als Komponenten sollte man R^* , α , μ , Λ für jede Species angeben können. Im Falle der Dihalogenäthane kann man einige vereinfachende Annahmen treffen:

$$\begin{aligned} R_{trans}^* &= R_{gauche}^* \\ \alpha_{trans} &= \alpha_{gauche} \\ \mu_{trans} &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Wenn nun μ_{gauche} sowie das Konzentrationsverhältnis und die Energiedifferenz der beiden Species in der Gasphase bekannt ist, kann R^* und Λ aus Verdampfungswärme und Dichte der reinen Dihalogenäthane bestimmt werden. Dazu liefert das Zellmodell folgenden Formalismus:

⁹ Vgl. *F. Kohler*, *Mh. Chem.* **88**, 388 (1957) und *Chem. Technik* **18**, 272 (1966).

$$F_{Mi}^{conf} = -RT(x_1 \ln \Psi_1 + x_2 \ln \Psi') + (N_L/2)[x_1 \psi_1(0) + x_2 \psi_2(0)] + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (4)$$

$$U = \frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} = \frac{N_L}{2} \left[x_1 \psi_1(0) - x_2 \psi_2(0) - T \left(x_1 \frac{\partial \Lambda_1}{\partial T} \varphi_1(0) + x_2 \frac{\partial \Lambda_2}{\partial T} \varphi_2(0) \right) \right] \quad (5)$$

In Gl. (4) und (5) bedeutet F_{Mi}^{conf} die freie Konfigurationsenergie eines Moles Mischung, U dessen innere Energie, R die Gaskonstante, T die absol. Temperatur, N_L die Loschmidtsche Zahl, x_i den Molenbruch der Komponente i , Ψ_i das freie Volumen eines i -Moleküls in seiner Zelle und $\psi_i(0)$ dessen potentielle Energie im Zellmittelpunkt. Wegen $\varphi_i(0)$ siehe Gl. (8). Λ_i ist die Summe der e für alle Kontakte, welche von einem Molekül i ausgehen:

$$\Lambda_1 = x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} \quad (6)$$

$$\Lambda_2 = x_1 \Lambda_{12} + x_2 \Lambda_{22}.$$

Ψ_i und $\psi_i(0)$ werden mit Hilfe des Lennard—Jonesansatzes für das Paarpotential und in der Näherung des Kastenpotentials berechnet:

$$\Psi_1 = \frac{4\pi}{3} \frac{R_{11}^3}{\sqrt{\beta_1}} \left[1 - \left(\frac{\beta_1}{2} \right)^{1/6} \left(x_1 + x_2 \frac{R_{12}^*}{R_{11}^*} \right) \right] \quad (7)$$

$$\psi_i(0) = \Lambda_i (-2,409 \beta_i + 1,011 \beta_i^2) = \Lambda_i \varphi_i(0) \quad (8)$$

$$\beta_i = (R_{ii}^*/a_i)^6. \quad (9)$$

In der Gl. (9) ist a_i der durchschnittliche Abstand vom Molekül der Sorte i zu seinen nächsten Nachbarn. Bei der Differentiation nach der Temperatur in Gl. (5) braucht die Temperaturabhängigkeit der β_i nicht berücksichtigt zu werden, da für den Druck Null $\frac{\partial F}{\partial \beta_1} = \frac{\partial F}{\partial \beta_2} = 0$ ist. Diese Bedingungen lassen auch aus den Λ_i [vgl. Gl. (6)] die β_i berechnen:

$$RT/N_L \Lambda_i = [1 - (\beta_1/2)^{1/6}] \beta_i (2,409 - 2,022 \beta_i). \quad (10)$$

Im folgenden identifizieren wir in den Gl. (4) und (5) die Species 1 mit *gauche*-Dihalogenäthan und 2 mit *trans*-Dihalogenäthan, so daß zwischen 1 und 2 ein Gleichgewicht eingestellt ist. Da die Gleichgewichtskonzentration x_1 von derjenigen im Gas verschieden sein kann, muß in der flüssigen Mischung zusätzlich zur freien Konfigurationsenergie [vgl. Gl. (4)] ein Term $(x_1 - x_1^{gas}) \cdot (\mu_{10}^{gas} - \mu_{20}^{gas})$ berücksichtigt werden:

$$F = F_{Mi}^{conf} (4) - (x_1 - x_1^{gas}) RT \ln K^{gas}. \quad (11)$$

Hier ist μ_{i0} das chemische Potential einer Species im (hypothetischen) reinen Zustand und K die Gleichgewichtskonstante des Konformationsgleichgewichts. Für die innere Energie folgt

$$U = U^{conf} (5) + (x_1 - x_1^{gas}) RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K^{gas}. \quad (12)$$

Setzt man¹⁰

$$K^{gas} = \frac{2 Z_g}{Z_t} e^{-\Delta E^{gas}/RT} \quad (13)$$

wobei der Quotient der Zustandssummen Z_g/Z_t und die Energiedifferenz der beiden Konformeren ΔE^{gas} temperaturunabhängig angenommen werden, so folgt weiter:

$$U = U^{coni} (5) + (x_1 - x_1^{gas}) \Delta E^{gas}. \quad (12')$$

Bei der Herleitung von Gl. (12) muß die Temperaturabhängigkeit von x_1 nicht berücksichtigt werden, weil im Gleichgewicht die Änderung der freien Energie bei einem Übergang zwischen Konformeren (d. i. die Affinität der Umwandlungsreaktion) Null ist:

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} = 0. \quad (14)$$

Gl. (14) liefert gleichzeitig eine Bestimmungsgleichung für x_1 :

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} = 0 = -RT \ln K^{gas} + RT \ln \frac{x_1}{1-x_1} + RT \ln \frac{\Psi_2}{\Psi_1} + \frac{N_L}{2} \{ [\Lambda_{12} + 2x_1(\Lambda_{11} - \Lambda_{12})] \cdot \varphi_1(0) - [\Lambda_{12} + 2(1-x_1)(\Lambda_{22} - \Lambda_{12})] \varphi_2(0) \}$$

Andrerseits kann x_1 bei Kenntnis der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsindex auch nach *Böttcher* und *Scholte*¹¹ berechnet werden. Diese Übereinstimmung liefert die Möglichkeit, eine der vorgegebenen Größen zu korrigieren. Da μ_{gauche} recht unsicher ist, nutzten wir die Überbestimmung zur Korrektur dieser Größe aus.

Die Wechselwirkungsparameter Λ_{ij} setzen sich im allgemeinen aus Anteilen zusammen, welche von der Dispersionsenergie, von der Induktionsenergie und von der Dipol—Dipol-Orientierungsenergie herrühren:

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ij}^{disp} + \Lambda_{ij}^{ind} + \Lambda_{ij}^{or}. \quad (15)$$

Dabei gilt näherungsweise

$$\Lambda_{ij}^{ind} = - \frac{z}{2 R_{ij}^{*6}} (\mu_i^2 \alpha_j + \mu_j^2 \alpha_i) \quad (15a)$$

$$\Lambda_{ij}^{or} = - \frac{z}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{R_{ij}^{*6} k T}. \quad (15b)$$

¹⁰ E. Wilhelm, R. Schano, G. Becker, G. H. Findenegg und F. Kohler, Trans. Faraday Soc. **65**, 1443 (1969).

¹¹ T. G. Scholte, Proefschrift Leiden 1950. Vgl. auch Neckel und Volk², sowie H. E. Affsprung, G. H. Findenegg und F. Kohler, J. Chem. Soc. [London] **A** **1968**, 1364.

Nur der Anteil Λ_{ij}^{or} hängt von T ab; u. zw. ist

$$T \frac{\partial \Lambda_{ij}^{or}}{\partial T} = -\Lambda_{ji}^{or}. \quad (16)$$

Für die Dihalogenäthan-Moleküle kann man den Dispersionsanteil der Wechselwirkung für *gauche* und *trans* mit guter Näherung als gleich ansetzen:

$$\Lambda_{11}^{disp} = \Lambda_{12}^{disp} = \Lambda_{22}^{disp} \quad (17)$$

Da das *trans*-Konformere kein Dipolmoment besitzt, sollte nur für die *gauche*—*gauche*-Wechselwirkung ein Orientierungsanteil bestehen. Es hat sich aber als notwendig erwiesen, den starken Partialmomenten der *trans*-Dichloräthane dadurch empirisch Rechnung zu tragen, daß man auch der *trans*—*gauche* und *trans*—*trans*-Wechselwirkung einen Orientierungsanteil zuschreibt¹². Es wurde daher angesetzt:

$$\Lambda_{11}^{or} = n \Lambda_{12}^{or} = n^2 \Lambda_{22}^{or} \quad (18a)$$

und ähnlich für den Induktionseffekt

$$\Lambda_{11}^{ind} = \frac{2n^2}{n^2 + 1} \Lambda_{12}^{ind} = n^2 \Lambda_{22}^{ind}, \quad (18b)$$

wobei n ein empirischer Faktor ist. Bei vorgegebenem n kann Λ^{disp} aus der Bedingung bestimmt werden, daß die innere Energie [Gl. (12')] gleich der negativen Verdampfungsenergie sein muß:

$$\frac{N_L}{2} \cdot [x_1 (\Lambda_1 + \Lambda_1^{or}) \varphi_1(0) + x_2 (\Lambda_2 + \Lambda_2^{or}) \varphi_2(0)] + (x_1 - x_1^{gas}) \Delta E^{gas} = RT - L', \quad (19)$$

wo L' die Verdampfungswärme ist.

Schließlich muß noch der genaue Wert von R^* bestimmt werden; in Gln. (14a) und (14b) wurde zunächst ein ungefährender Wert vorgegeben. Als Quelle für R^* dient das Molvolumen der Dihalogenäthane

$$V = N_L R^* 3 \cdot 2^{-1/2} (x_1 \beta_1^{-1/2} + x_2 \beta_2^{-1/2}). \quad (20)$$

Um alle angeführten Bedingungsgleichungen zu befriedigen, wurde folgendes Computer-Programm ausgearbeitet.

1. Vorgabe von R^* , Λ^{disp} , μ_{gauche}
2. Berechnung von x_1 aus der Dielektrizitätskonstante.
3. Berechnung der zu den Λ zugehörigen β [Gl. (16)].
4. Prüfung der Bedingungsgleichung von Λ^{disp} [Gl. (19)], gegf. Verbesserung der Vorgabe und Zurückgehen auf Punkt 2.

¹² Neckel und Volk³ haben diese zusätzliche Wechselwirkungsenergie in die Dispersionsenergie hineingezogen, indem sie Λ^{or} empirisch festsetzten.

5. Prüfung der Bedingungs-gleichung für R^* [Gl. (20)], gegf. Verbesserung der Vorgabe und Zurückgehen auf Punkt 2.

6. Prüfung darauf, ob x_1 wirklich der Gleichgewichtswert unter Zugrundelegung der Vorgaben ist [Gl. (13)], gegf. Verbesserung des Wertes von μ_{gauche} und Zurückgehen auf Punkt 2.

Dieses Verfahren führt rasch zu einem Satz von konsistenten Parametern. Tab. 1 bringt die eingesetzten experimentellen Größen, den verwendeten empirischen Parameter n [Gl. (18)] sowie die Ergebnisse für Λ^{disp} , Λ^{or} , Λ^{ind} , x_1 , μ_{gauche} und R^* für Dichloräthan und Dibromäthan bei 20° C. Für die nachfolgenden Rechnungen sind auch die Daten für Benzol und Cyclohexan vermerkt.

Tabelle 1. Die Eigenschaften und Parameter der reinen Komponenten bei 20° C

	Dichlor- äthan	Dibrom- äthan	Benzol	Cyclohexan
Dielektrizitäts- konstante	10,460	4,8325		
Brechungsindex (D-Linie)	1,4449	1,5389	1,5011	1,4262
L' (cal/mol)	3500	9712	8090*	7660*
V (cm ³ /mol)	78,989	86,186	89,406*	108,096
n	2	3		
$N_L \Lambda^{disp}$ (cal/mol)	9188	12 854	10 901	10 323
$N_L \Lambda_{11}^{ind}$ (cal/mol)	289	214		
$N_L \Lambda_{11}^{or}$ (cal/mol)	2043	856		
x_1	0,7115	0,3035		
μ_{gauche} (D)	2,619	2,223		
R^* (Å)	5,656	5,862	5,892	6,275
ΔE^{gas} (cal/mol)	1210	1450		
x_1^{gas}	0,1923	0,1423		

* Bei 25° C.

B. Freie Mischungsenergien und Volumänderungen beim Mischen in den Systemen der Dihalogenäthane mit Benzol und Cyclohexan

Für die Berechnung der Mischungseigenschaften nach dem Zellmodell für ternäre Systeme sind zunächst die Parameter für die **B**-Komponente erforderlich, welche in einfacher Weise aus Dichte, Verdampfungswärme und Brechungsindex erhalten werden (vgl. Tab. 1). Dann sind die Dispersionsenergien für die Wechselwirkungen zwischen ungleichen Mole-

külen **A** und **B** zu berechnen (wenn es auf den Unterschied zwischen den Species 1 und 2 nicht ankommt, wird als Sammelindex derjenige der Komponente **A** verwendet). Dies geschieht nach

$$\Lambda_{\mathbf{AB}}^{disp} = 2 \frac{\alpha_{\mathbf{B}} \alpha_{\mathbf{B}}}{R_{\mathbf{AB}}^{*6}} \frac{u_{\mathbf{A}} u_{\mathbf{B}}}{u_{\mathbf{A}} + u_{\mathbf{B}}}, \quad (21)$$

wobei

$$R_{\mathbf{AB}}^* = (R_{\mathbf{AA}}^* + R_{\mathbf{BB}}^*)/2 \quad (21a)$$

und

$$u_i = \frac{\Lambda_{ij}^{disp} R_{ij}^{*6}}{\alpha_i^2}. \quad (21b)$$

Die Festsetzung von $\Lambda_{\mathbf{AB}}^{ind}$ ist schwieriger. Zunächst ist nach Gl. (15a) bzw. (18b)

$$\Lambda_{\mathbf{1B}}^{ind} = \frac{z}{2 R_{\mathbf{AB}}^6} \mu_1^2 \alpha_{\mathbf{B}}, \quad \Lambda_{\mathbf{2B}}^{ind} = \Lambda_{\mathbf{1B}}^{ind}/n^2. \quad (22)$$

Zusätzlich ist aber zu berücksichtigen, daß die Partialmomente besonders von Dichloräthan weitgehend an der Peripherie des Moleküls lokalisiert sind, so daß $R_{\mathbf{AB}}$ in Wirklichkeit kleiner ist als der Abstand der Molekülschwerpunkte. Schließlich muß noch eine spezielle Wechselwirkung mit Benzol in Rechnung gesetzt werden, welche vermutlich auf der leichten Verschiebbarkeit der π -Elektronen in starken inhomogenen elektrischen Feldern beruht (Aromateneffekt)¹³. Diesen zwei Effekten kann nur empirisch Rechnung getragen werden. Es wurde angesetzt:

$$\Lambda_{\mathbf{1B}}^{ind} = \Lambda_{\mathbf{1B}}^{ind} (22) (1 + m). \quad (23)$$

Der empirische Faktor m , welcher die Verstärkung des Induktionseffekts über den durch Gl. (22) bestimmten Wert kennzeichnet, ist zusammen mit $\Lambda_{\mathbf{AB}}^{disp}$, $\Lambda_{\mathbf{1B}}^{ind}$ und $\Lambda_{\mathbf{2B}}^{ind}$ für alle vier Systeme in Tab. 2 vermerkt.

Tabelle 2. Die Parameter für die Wechselwirkungen in Dihalogenäthanmischungen

	Dichloräthan + Benzol	Dichloräthan + Cyclohexan	Dibromäthan + Benzol	Dibromäthan + Cyclohexan
m	5,8	2,5	3,8	0,5
$N_L \Lambda_{\mathbf{AB}}^{disp}$ (cal/mol)	9995	9617	11828	11458
$N_L \Lambda_{\mathbf{1B}}^{ind}$ (cal/mol)	1074	483	504	135
$N_L \Lambda_{\mathbf{2B}}^{ind}$ (cal/mol)	269	121	56	15

¹³ Vgl. *F. Kohler*, Mh. Chem. **91**, 1113 (1960).

Mit den Wechselwirkungsparametern Λ_{11} , Λ_{12} , Λ_{22} , Λ_{1B} , Λ_{2B} , Λ_{BB} , welche aus Tab. 1 und 2 zusammengesetzt werden können, und den Gleichgewichtsabständen R_{AA}^* und R_{BB}^* lassen sich Aktivitätskoeffizienten und zusätzlich freie Mischungsenthalpie ΔG^E für die (hypothetischen) binären Systeme 1—2, 1—B, und 2—B und damit auch für das ternäre System 1—2—B berechnen.

Vom ternären System interessiert aber nur jene Aufeinanderfolge von Konzentrationen (Abb. 1), für welche Gleichgewicht hinsichtlich der Reaktion zwischen 1 und 2 besteht. Diese Aufeinanderfolge von A (Zustand der reinen Komponente A) nach B nennen wir kurz das „binäre System A—B“, wohl zu unterscheiden von den (hypothetischen) binären Randsystemen des ternären Systems 1—2—B.

Zunächst wird mit Hilfe des Wertes von x_1 von Tab. 1 und mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten im System 1—2 die thermodynamische Konstante K für das Gleichgewicht *trans—gauche* berechnet. Gleichzeitig können die hypothetischen Sättigungsdrucke von reinem *trans-* bzw. *gauche-*Dihalogenäthan angegeben werden. Nun wird gemäß Kapitel I vorgegangen: Aus den Wechselwirkungsparametern der Systeme 1—B und 2—B werden $\ln f_1^\infty$ und $\ln f_2^\infty$ für unendliche Verdünnung in B berechnet, woraus K_∞ abzuleiten ist. Mit Hilfe von K_∞ und K_0 wird nun für beliebige x_B ein Wert von K' vorgegeben und daraus x_1 , x_2 , $\ln f_1$ und $\ln f_2$ berechnet. Die Vorgabe von K' wird solange variiert, bis mit Hilfe der berechneten Aktivitätskoeffizienten die thermodynamische Konstante reproduziert wird. Damit ist die Gleichgewichtskurve im ternären System gefunden, und es können nun die thermodynamischen Eigenschaften berechnet werden.

Es erscheint zweckmäßig zusammenzustellen, wie sich die Eigenschaften des ternären Systems zu dem des binären Systems A—B verhalten, bei dem das Gleichgewicht zwischen den Species keine explizite Berücksichtigung findet. Die Molenbrüche im binären System sollen mit γ_i bezeichnet werden, die thermodynamischen Eigenschaften werden je nachdem mit binär oder ternär indiziert. Es gilt in unserem Beispiel der Dihalogenäthansysteme

$$\gamma_B = x_B \quad \gamma_A = x_1 + x_2 \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{binär}}^E &= \Delta G_{\text{ternär}}^E - (\Delta G_{12}^E)_{x_B \rightarrow 0} (1 - x_B) & (25) \\ &+ (1 - x_B) [x_1^\circ - x_1 / (x_1 + x_2)] RT \ln K \\ &- (1 - x_B) RT [x_1^\circ \ln x_1^\circ + (1 - x_1^\circ) \ln (1 - x_1^\circ)] \\ &+ RT [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 - (x_1 + x_2) \ln (x_1 + x_2)]. \end{aligned}$$

In Gl. (25) bedeutet x_1° den Molenbruch der *gauche-*Form in reinem Dihalogenäthan, $RT [x_1^\circ \ln x_1^\circ + (1 - x_1^\circ) \ln (1 - x_1^\circ)] + (\Delta G_{12}^E)_{x_B \rightarrow 0}$ ist

also die Freie Mischungsenthalpie von *gauche* + *trans* in reinem Dihalogenäthan bezogen auf die (hypothetischen) reinen Species. Der dritte Term auf der rechten Seite von Gl. (25) gibt den Beitrag des chemischen Gleichgewichtes zu $\Delta G_{\text{binär}}^E$ bei Veränderungen der relativen Konzentration an *gauche*, die beiden nachfolgenden Terme können als „entropische Terme“ zusammengefaßt werden. Tab. 3 gibt einen Überblick über die Bedeutung der einzelnen Beiträge¹⁴ sowie einen Vergleich von $\Delta G_{\text{binär}}^E$ zu den experimentellen Daten¹⁵. Man sieht, daß nur die ersten beiden Terme der rechten Seite von Gl. (25) entscheidend sind.

Die Berechnung von ΔV folgt demselben Formalismus. Da in der früheren Arbeit³ die Beziehungen dafür nicht explizit angegeben wurden, sei dies hier nachgetragen. Für β_1 erhält man in Termen der Parameter ρ , δ und ϑ folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \beta_1 = & 1,17634 - 3,43399 \rho_{12} x_2 - 13,3553 \rho_{12}^2 x_2 & (26) \\ & - 3,14243 x_2 (x_1 + x_B) \rho_{12} (\vartheta_{12} + \delta_{12}/2) \\ & + 3,14243 x_2 x_B \rho_{12} (\vartheta_{1B} + \delta_{1B}/2) + 23,3210 \rho_{12}^2 x_2^2 \\ & - 3,43399 \rho_{1B} x_B - 13,3553 \rho_{1B}^2 x_B \\ & - 3,14243 x_B (x_1 + x_2) \rho_{1B} (\vartheta_{1B} + \rho_{1B}/2) \\ & + 3,14243 x_2 x_B \rho_{1B} (\vartheta_{12} + \delta_{12}/2) \\ & + 23,3210 \rho_{1B}^2 x_B^2 + 46,6420 \rho_{12} \rho_{1B} x_B x_2 \\ & - 4,18335 RT/(N_L \Lambda_1) \{ 1 - 2, 57985 \rho_{12} x_2 - \\ & - 12,5767 \rho_{12}^2 x_2 - 5,07679 x_2 (x_1 + x_B) \rho_{12} \cdot (\vartheta_{12} + \delta_{12}/2) \\ & + 5,07679 x_2 x_B \rho_{12} (\vartheta_{1B} + \delta_{1B}/2) + 37,2155 \rho_{12}^2 x_2^2 - \\ & - 2,57985 \rho_{1B} x_B - 12,5767 \rho_{1B}^2 x_B \\ & - 5,07679 x_B (x_1 + x_2) \rho_{1B} (\vartheta_{1B} + \delta_{1B}/2) \\ & + 5,07679 x_2 x_B \rho_{1B} (\vartheta_{12} + \delta_{12}/2) \\ & + 37,2155 \rho_{1B}^2 x_B^2 + 74,4310 \rho_{12} \rho_{1B} x_2 x_B \}, \end{aligned}$$

wobei

$$\rho_{12} = \frac{R_{22}^* - R_{11}^*}{R_{11}^*} \quad \rho_{1B} = \frac{R_{BB}^* - R_{11}^*}{R_{11}^*} \quad (26a)$$

$$\delta_{12} = \frac{\Lambda_{22} - \Lambda_{11}}{\Lambda_{11}} \quad \delta_{1B} = \frac{\Lambda_{BB} - \Lambda_{11}}{\Lambda_{11}} \quad (26b)$$

¹⁴ Grundsätzlich lassen sich die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten aus den Aktivitätskoeffizienten der Species 1 und 2 errechnen (vgl. *Kehiaian*¹), so daß $\Delta G_{\text{binär}}^E$ dann leicht nach $RT(x_A \ln f_A + x_B \ln f_B)$ gebildet werden kann. Eine solche Rechnung wurde immer zur Kontrolle durchgeführt. Gl. (25) hat den Vorteil einer Aufschlüsselung, welche Einblick in das molekulare Geschehen gibt.

¹⁵ Die experimentellen Werte von ΔG^E sind den folgenden Arbeiten entnommen: Dibromäthan + Benzol und Dibromäthan + Cyclohexan: *E. Liebermann* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **99**, 2514 (1968), Dichloräthan + Benzol: *R. H. W. Sieh*, Proefschrift, Delft 1964, Dichloräthan + Cyclohexan: *G. Miksch*, *E. Liebermann* und *F. Kohler*, unveröffentlicht.

$$\vartheta_{12} = \frac{2\Lambda_{12} - \Lambda_{11} - \Lambda_{22}}{2\Lambda_{11}} \quad \vartheta_{1\mathbf{B}} = \frac{2\Lambda_{1\mathbf{B}} - \Lambda_{11} - \Lambda_{\mathbf{B}\mathbf{B}}}{2\Lambda_{11}} \quad (26c)$$

$$\Lambda_1 = x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_{\mathbf{B}} \Lambda_{1\mathbf{B}}. \quad (26d)$$

Das Volumen eines Moleküls der Sorte 1 in seiner Zelle ist dann gegeben durch

$$V_{(1)} = R_{11}^* N_L (2\beta_1)^{-1/2}. \quad (27)$$

Da dieses Zellvolumen nicht mit dem partiellen Molvolumen der Species 1 verwechselt werden darf, wurde der Index in Klammern gesetzt. Das Molvolumen einer Mischung ist dann gegeben durch

$$V_{Mi} = x_1 V_{(1)} + x_2 V_{(2)} + x_{\mathbf{B}} V_{(\mathbf{B})}, \quad (28)$$

das der reinen Dihalogenäthane durch

$$V_{\mathbf{A}}^{\circ} = x_1^{\circ} V_{(1)} + x_2^{\circ} V_{(2)},$$

wobei $V_{(1)}$ und $V_{(2)}$ für das binäre System 1—2 zu berechnen sind. Dann ist

$$\Delta V = V_{Mi} - (1 - x_{\mathbf{B}}) V_{\mathbf{A}}^{\circ} - x_{\mathbf{B}} V_{\mathbf{B}}^{\circ}. \quad (29)$$

Die Werte von $V_{(1)}$, $V_{(2)}$, $V_{(\mathbf{B})}$ und ΔV sind ebenfalls in Tab. 3 vermerkt¹⁶.

Schließlich ist noch ein Versuch unternommen worden, die Mischungswärme ΔH zu berechnen¹⁷. Die Schwierigkeit dabei ist, daß weder theoretisch noch experimentell die Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften der reinen Komponenten genügend genau abgeschätzt werden kann. Der Temperaturverlauf der Verdampfungswärme L' ist (zumindest für die Dihalogenäthane) nicht genau bekannt; andererseits gibt die verwendete primitive Näherung des Zellmodells eine schlechte Zustandsgleichung, welche vor allem der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme und des Molvolums nur ungenügend Rechnung trägt. Deswegen wurden die Parameter der reinen Komponenten folgendermaßen angesetzt: Λ^{disp} und Λ^{ind} , R^* und μ wurden als temperaturunabhängig angenommen, x_1 wurde von 20° C aus mittels der Beziehung für $\frac{\partial x_1}{\partial T}$ (s. Tab. 4) extrapoliert, Λ^{or} wurde entsprechend der Proportionalität mit $1/T$ verkleinert. Der empirische Faktor n blieb ungeändert. Die thermodynamische Konsistenz $\left(\frac{\partial E}{\partial x_1} = 0\right)$ ging zwar verloren, doch zeigte eine Kontroll-

¹⁶ Die experimentellen Werte von ΔV stammen von den Arbeiten *G. Findenegg* und *F. Kohler*, *Trans. Farad. Soc.* **63**, 870 (1967) bzw. *E. Wilhelm*, *R. Schano*, *G. Becker*, *G. H. Findenegg* und *F. Kohler*¹⁰.

¹⁷ Die Herkunft der experimentellen Werte von ΔH (z. T. verschiedener Herkunft) ist bei *Liebermann* und *Kohler*¹⁵ detailliert angegeben.

Tabelle 3. Die einzelnen Beiträge zu ΔG^E (in cal/mol) und zu ΔV (in cm³/mol) für die Dichloräthansysteme

	Dichloräthan + Benzol		Dichloräthan + Cyclohexan	
	$x_A =$		$x_A =$	
$\Delta G_{\text{fernär}}^E$ (20° C)	0,2	0,5	0,2	0,5
$\Delta G_{\text{fernär}}^E$ (40° C)	29,2	61,1	159,3	289,6
$-(\Delta G_{12}^E) x_B \rightarrow 0 \cdot x_A$	27,3	57,6	147,8	266,4
(40° C)	— 14,6	— 36,5	— 14,6	— 36,5
$x_A(x_1 - z) RT \ln K$	— 14,8	— 36,9	— 14,8	— 36,9
(40° C)	5,9	9,9	24,2	42,4
entrop. Terme	3,9	6,6	17,6	30,9
(40°)	— 6,6	— 11,9	— 7,9	— 26,8
ΔG_{ber}^E (20° C)	— 4,3	— 7,7	— 4,0	— 17,1
(40° C)	13,9	22,5	161	269
ΔG_{exp}^E	12,2	19,7	147	243
	— 2,1	1,1	119	185
	40° C		20° C	
$V_{(1)}$	79,22	79,05	91,77	87,56
$V_{(2)}$	79,69	79,67	92,54	88,42
$V_{(B)}$	89,12	88,95	106,42	102,37
ΔV_{ber} (20° C)	— 0,002	0,005	0,96	1,43
40° C	— 0,003	0,006	1,01	1,50
ΔV_{exp} (20° C)	0,186	0,270	0,755	1,03
40° C	0,166	0,250	0,795	1,10
ΔH_{ber} (30° C)	64,3		640,2	
ΔH_{exp}	11		380	
			(25° C)	

Fortsetzung zu Tab. 3

	Dibromäthan + Benzol		Dibromäthan + Cyclohexan	
	$x_A =$	10°C	$x_A =$	10°C
$\Delta G_{\text{fernär}}^E (20^\circ\text{C})$	0,2	0,5	0,2	0,5
$\Delta G_{\text{fernär}}^E (40^\circ\text{C})$	17,8	38,6	94,7	162,4
$-(\Delta G_{12}^E) x_1^0 \rightarrow 0 \cdot x_A$	17,7	37,9	93,0	159,1
(40°C)	— 11,3	— 28,2	— 11,3	— 28,2
	— 10,8	— 26,9	— 10,8	— 26,9
$x_A (x_1^0 - z_1) RT \ln K$	1,4	2,3	— 7,9	— 13,9
(40°C)	1,1	1,8	— 7,6	— 13,1
entrop. Terme	— 1,7	— 2,8	13,4	21,6
(40°C)	— 1,3	— 2,2	12,3	19,6
$\Delta G_{\text{ber}}^E (20^\circ\text{C})$	6,3	9,9	89	142
(40°C)	6,7	10,6	87	139
ΔG_{exp}^E	19,7	34,5	130	201
		10°C		10°C
$V_{(1)}$	87,09	86,67	94,83	91,68
$V_{(2)}$	87,40	86,95	95,00	91,89
$V_{(\text{II})}$	88,88	88,38	106,38	102,99
$\Delta V_{\text{ber}} (20^\circ\text{C})$	— 0,05	— 0,08	0,03	0,06
40°C	— 0,06	— 0,08	0,04	0,07
$\Delta V_{\text{exp}} (20^\circ\text{C})$	0,200	0,260	0,585	0,720
40°C	0,154	0,200	0,580	0,715
$\Delta H_{\text{ber}} (30^\circ\text{C})$		— 1,1		188,5
ΔH_{exp}		72,0		320
		(20°C)		(30°C)

rechnung, daß $\partial F/\partial x_1 = 0$ nicht zu wesentlich verschiedenen Werten von x_1 , Λ^{disp} und R^* führen würde. Bei den Mischungsparametern wurde der empirische Faktor m ebenfalls entsprechend einer Proportionalität mit $1/T$ verkleinert. Das Resultat (ΔG_{40}^E bzw. ΔH) zeigt Tab. 3.

Zu dem Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Größen in Tab. 3 ist zunächst zu bemerken, daß die einzigen willkürlichen Parameter n und m sind. Diese können nur in beschränktem Maß an die experimentellen Gegebenheiten angepaßt werden, und müssen überdies eine bestimmte Ordnung innerhalb der vier Mischsysteme einhalten. So ist z. B. plausiblerweise n kleiner für Dibromäthan, und auch m muß für Dibromäthan + Cyclohexan wesentlich kleiner sein als für Dichloräthan + Cyclohexan. Andererseits soll die Differenz in m zwischen Benzol- und Cyclohexansystemen unabhängig von der Dihalogenkomponente sein. Innerhalb dieser Beschränkungen soll nicht nur ΔG^E , sondern auch ΔH und x_1 (vgl. Abb. 2) größenordnungsmäßig richtig wiedergegeben werden. Tab. 3 und Abb. 2 zeigen, daß dies in gewissen Grenzen gelingt. Allgemein sind die errechneten Werte von ΔG^E und ΔH für die Dichloräthansysteme zu positiv, für die Dibromäthansysteme zu negativ. Es hat den Anschein, als ob der Beitrag von Λ^{or} bei Dichloräthan zu groß angesetzt wäre, bei Dibromäthan vielleicht zu gering.

Die schlechte Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentell bestimmten ΔV kann in Anbetracht der Ungewißheit, ob wirklich $R_{trans}^* = R_{gauche}^*$ ist, kaum diskutiert werden. Bei den Cyclohexansystemen zeigt sich die oben geschilderte Tendenz noch verstärkt, daß nämlich die Kohäsionsenergie (und damit die Dichte) für Dichloräthan zu groß und für Dibromäthan zu gering errechnet wird. Bei den Benzol-Systemen ist der „Aromateneffekt“ (ausgedrückt im Faktor m) anscheinend für ΔV zu stark berücksichtigt.

C. Die Wärmekapazität der Dihalogenäthane und ihrer Mischungen

Da die Wärmekapazitäten durch die zweite Ableitung der Freien Energie nach der Temperatur gegeben sind, machen sich Fehler in den Ansätzen für Λ hier besonders bemerkbar. Wie sich zeigen wird, erscheint vor allem Λ^{or} von Dichloräthan zu hoch.

Differentiation von Gl. (12') [gleichbedeutend mit der linken Seite der Gl. (19)] nach der Temperatur ergibt:

$$C_v = - (N_L/T) [x_1 \Lambda_1^{or} \varphi_1(0) + x_2 \Lambda_2^{or} \varphi_2(0)] + \\ + \{ (N_L/2) [(\Lambda_{12} + \Lambda_{12}^{or}) (\varphi_1(0) - \varphi_2(0)) + 2x_1 (\Lambda_{11} + \Lambda_{11}^{or} - \Lambda_{12} - \Lambda_{12}^{or}) \varphi_2(0) + \\ + 2x_2 (\Lambda_{12} + \Lambda_{12}^{or} - \Lambda_{22} - \Lambda_{22}^{or}) \varphi_2(0)] + \Delta E^{gas} \} \frac{\partial x_1}{\partial T}. \quad (30)$$

Der erste Term entspricht dem Orientierungsbeitrag zu C_v , der zweite stammt von der Konformationsumwandlung *trans*—*gauche*. Der Ausdruck in der geschwungenen Klammer ist die Differenz der partiellen molaren Energien von *gauche* und *trans*, $U_1 - U_2$. Dementsprechend kann Gl. (30) kurz geschrieben werden

$$C_v = C_v^{or} + C_K \quad C_K = (U_1 - U_2) \frac{\partial x_1}{\partial T} \quad (30')$$

Die Variation der Gleichgewichtskonzentration mit der Temperatur $\frac{\partial x_1}{\partial T}$ ist am leichtesten aus der Affinität $A = \mu_1 - \mu_2 = \frac{\partial F}{\partial x_1}$ (Gl. 14') zugänglich. Es muß gelten:

$$\frac{\partial x_1}{\partial T} = - \frac{\partial A}{\partial T} / \frac{\partial A}{\partial x_1} \quad (31)$$

Wegen $A = 0$ für Gleichgewichtseinstellung ist

$$- \frac{\partial A}{\partial T} = \frac{U_1 - U_2}{T} \quad (32)$$

Andrerseits ergibt sich aus Gl. (14')

$$\frac{\partial A}{\partial x} = \frac{RT}{x_1(1-x_1)} + N_L(\Lambda_{11} - \Lambda_{12})\varphi_1(0) - N_L(\Lambda_{12} - \Lambda_{22})\varphi_2(0) \quad (33)$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial x_1}{\partial T} = \frac{U_1 - U_2}{RT^2} \frac{x_1(1-x_1)}{1 + x_1(1-x_1)(N_L/RT)[(\Lambda_{11} - \Lambda_{12})\varphi_1(0) - (\Lambda_{12} - \Lambda_{22})\varphi_2(0)]} \quad (31')$$

Tabelle 4. Die berechneten Größen $U_1 - U_2$ (in cal/mol), $(\partial x_1/\partial T)_v$, sowie C_{or} , C_K und C_K^{gas} im Vergleich zu den experimentellen Werten¹⁰ von $C_v - C_v^{gas}$ (alle Wärmekapazitäten im J/mol grad) bei 20° C für die reinen Dihalogenäthane

	$U_1 - U_2$	$(\partial x_1/\partial T) \cdot 10^3$	C_{or}	C_K	C_K^{gas}	$C_v - C_v^{gas}$
DCE	-1408	-2,26	29,43	13,28	5,57	17,7
DBE	449	+0,69	4,89	1,30	6,29	20,7

Für die Mischung der Dihalogenäthane mit nichtpolaren Lösungsmitteln bleibt die Beziehung (30') erhalten, wenn an Stelle von $\partial x_1/\partial T$ die Temperaturabhängigkeit des relativen Bruchteils $z_1 = x_1/(x_1 + x_2)$ an *gauche*-Konformeren eingeführt wird. Wie hier nicht im Detail gezeigt werden soll, ist

$$\begin{aligned}
 U_1 - U_2 = \Delta E^{gas} + \\
 \frac{N_L}{2} \{ [2x_1(\Lambda_{11} + \Lambda_{11}^{or}) + (x_2 - x_1)(\Lambda_{12} - \Lambda_{12}^{or}) + \\
 + x_B(\Lambda_{1B} + \Lambda_{1B}^{or})(R_{AB}^*/R_{AA}^*)^6] (-2,409\beta_1) + \\
 + [2x_1(\Lambda_{11} + \Lambda_{11}^{or}) + (x_2 - x_1)(\Lambda_{12} + \Lambda_{12}^{or}) + \\
 + x_B(\Lambda_{1B} + \Lambda_{1B}^{or})(R_{AB}^*/R_{AA}^*)^{12}] 1,011\beta_1^2 + \\
 + [(x_2 - x_1)(\Lambda_{12} + \Lambda_{12}^{or}) - 2x_2(\Lambda_{22} + \Lambda_{22}^{or}) - \\
 - x_B(\Lambda_{2B} - \Lambda_{2B}^{or})(R_{AB}^*/R_{AA}^*)^6] (-2,409\beta_2) + \\
 + [(x_2 - x_1)(\Lambda_{12} + \Lambda_{12}^{or}) - 2x_2(\Lambda_{22} - \Lambda_{22}^{or}) - \\
 - x_B(\Lambda_{2B} - \Lambda_{2B}^{or})(R_{AB}^*/R_{AA}^*)^{12}] 1,011\beta_2^2 + \\
 + (\Lambda_{1B} + \Lambda_{1B}^{or} - \Lambda_{2B} - \Lambda_{2B}^{or}) x_B (R_{AB}^*/R_{BB}^*)^6 (-2,409\beta_3) + \\
 + (\Lambda_{1B} + \Lambda_{1B}^{or} - \Lambda_{2B} - \Lambda_{2B}^{or}) x_B (R_{AB}^*/R_{BB}^*)^{12} 1,011\beta_3^2 \} \quad (34)
 \end{aligned}$$

und

$$\frac{z_1}{T} = \frac{U_1 - U_2}{RT^2} \frac{z_1(1 - z_1)}{1 + z_1(1 - z_1)(1 - x_B) \frac{N_L}{RT} [(\Lambda_{11} - \Lambda_{12})\varphi_1(0) - (\Lambda_{12} - \Lambda_{22})\varphi_2(0)]}. \quad (35)$$

Tabelle 5. Die ber. Größen $U_1 - U_2$ (in cal/mol), $(\partial z_1/\partial T)_v$, sowie C_K , C_{or} , ΔC_K und ΔC_{or} (in J/mol Grad) für die Dihalogenäthanmischungen bei 20°C

System	x_A	$U_1 - U_2$	$(\partial z_1/\partial T) 10^3$	C_K	ΔC_K	C_{or}	ΔC_{or}
DBE-CH	0,8	644	0,86	2,33	0,82	2,92	-1,57
	0,6	816	0,97	3,31	1,21	1,59	-1,98
	0,4	969	1,03	4,18	1,16	0,72	-1,68
	0,2	1108	1,06	4,92	0,72	0,22	-0,93
DBE-B	0,8	419	0,62	1,09	-0,08	4,14	-0,60
	0,6	392	0,56	0,92	-0,23	3,28	-0,97
	0,4	367	0,51	0,76	-0,21	2,30	-1,04
	0,2	344	0,46	0,66	-0,13	1,21	-0,74
DCE-CH	0,8	-889	-1,59	5,91	-5,90	17,74	-7,75
	0,6	-459	-0,81	1,55	-7,04	9,89	-11,72
	0,4	-114	-0,19	0,09	-5,28	4,89	-9,82
	0,2	+165	+0,24	0,17	-2,62	1,79	-5,53
DCE-B	0,8	-1262	-2,00	10,55	-2,19	22,62	-5,45
	0,6	-1135	-1,75	8,32	-2,98	16,37	-7,84
	0,4	-1024	-1,53	6,55	-2,69	10,57	-7,54
	0,2	-928	-1,33	5,18	-1,62	5,14	-4,86

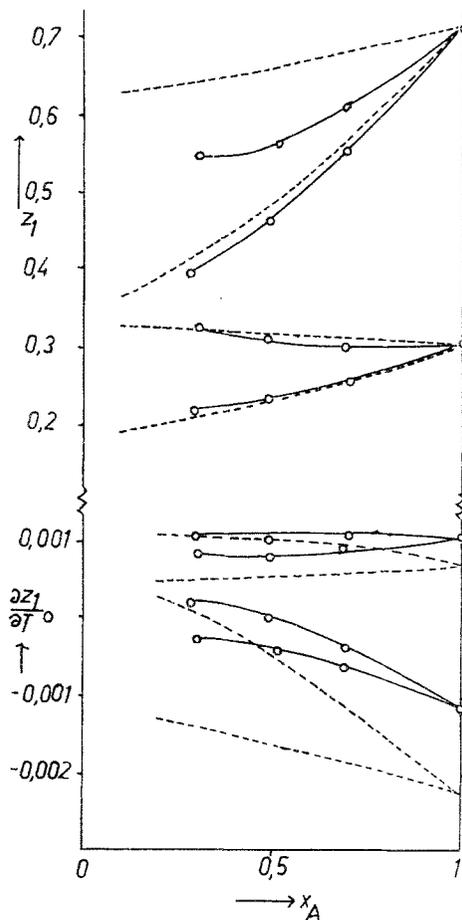


Abb. 2. Die Variation des relativen Anteils an *gauche*-Dihalogenäthan in den Mischungen. Ausgezogen: exper. Resultate; strichliert: ber. Werte. Die Reihenfolge der Kurven von oben nach unten: Für z_1 : DCE + B, DCE + CH, DBE + B, DBE + CH (alle Werte bei 20° C); für $\partial z_1/\partial T$: DBE + CH, DBE + B, DCE + CH, DCE + B (gemessene Werte zwischen 20 und 40° C, ber. Werte für 20° C)

Die Berechnung für C_K, U_1-U_2 und $\left(\frac{\partial z_1}{\partial T}\right)_v$ bringt Tab. 4 und 5*, den Ver-

* Um besser zu den Arbeiten^{2, 10, 16} vergleichen zu können, sind die Energien in cal/mol, die Wärmekapazitäten aber in J/mol grad angegeben.

gleich zu experimentellen Werten von $\left(\frac{\partial z_1}{\partial T}\right)_P$ Abb. 2¹⁸. Wie weit $\left(\frac{\partial z_1}{\partial T}\right)_v$

und $\left(\frac{\partial z_1}{\partial T}\right)_P$ miteinander verglichen werden können, hängt von der unbekanntem Differenz der Molvolumen von hypothetisch reiner *gauche*- bzw. *trans*-Form $V_1^\circ - V_2^\circ$ ab. Jedenfalls darf ein paralleler Konzentrationsgang erwartet werden, was ja auch gut erfüllt ist.

Ebenfalls in Tab. 4 vermerkt sind die Werte von C_v^{or} , sowie von C_K^{gas} , letztere berechnet nach

$$C_K^{gas} = R x_1 (1 - x_1) \left(\frac{\Delta E^{gas}}{R T} \right)^2. \quad (36)$$

Ferner sind die experimentellen Werte von $C_v - C_v^{gas}$ angegeben. Da diese Differenz

$$C_v - C_v^{gas} = C_{or} + C_K - C_K^{gas} + C_R - C_R^{gas} + R \quad (37)$$

außer den Differenzen zwischen C_{or} , C_K und den Rotationsbeiträgen C_R noch einen Konfigurationsbeitrag von der Größenordnung R (dies ist der experimentelle Wert von $C_v - C_v^{gas}$ für Argon) umfassen sollte, so ist leicht zu sehen, daß C_{or} für Dichloräthan wesentlich zu groß ausfällt. In den Mischungen sollte ΔC_v auch entsprechende Beiträge ΔC_K und ΔC_{or} enthalten. Dabei beruht ΔC_K hauptsächlich auf der Variation von $U_1 - U_2$ mit dem Medium, ΔC_{or} auf der Änderung von x_1 . Beide Beiträge sind in Tab. 5 zusammengestellt. Besonders für Dichloräthan-Mischungen ist ΔC_{or} nach dem vorhin Gesagten mit großer Reserve zu betrachten. Die Relation zu experimentellen Werten von ΔC_v wurde an anderer Stelle¹⁰

Tabelle 6. Die berechneten Größen $\partial C_{or}/\partial T$, $\partial C_K/\partial T$ und $\partial C_K^{gas}/\partial T$ bei 20° C, im Vergleich zu den exper. Werten¹⁰ von $\partial (C_v - C_v^{gas})/\partial T$ (bei 25° C, aber dem Molvolumen von 20° C) für die reinen Dihalogenäthane (J/mol grad²)

	$\partial C_{or}/\partial T$	$\partial C_K/\partial T$	$\partial C_K^{gas}/\partial T$	$\partial (C_v - C_v^{gas})/\partial T$
DCE	— 0,18	— 0,20	— 0,01 ₄	— 0,12
DBE	— 0,03	+ 0,01	— 0,00 ₅	— 0,15

¹⁸ Die experimentellen Werte sind aus Messungen der Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex bei 20° C und 40° C nach *Böttcher* und *Schotte*¹¹ berechnet. Die Messungen wurden von Herrn *Schano* ausgeführt (vgl. *R. Schano*, Dissertation Univ. Wien 1969), wofür ich ihm bestens danken möchte.

diskutiert, wo auch Rotationsbeiträge und deren Änderung mit dem Charakter der Umgebung in Betracht gezogen werden*.

Schließlich soll kurz die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Beiträge zu C_v in den reinen Dihalogennäthanen betrachtet werden. Es gelten dafür folgende Beziehungen:

$$\frac{\partial C_{or}}{\partial T} = -\frac{2C_{or}}{T} - \frac{N_L}{T} [\Lambda_{12}^{or} [\varphi_1(0) - \varphi_2(0)] + 2x_1 (\Lambda_{11}^{or} - \Lambda_{12}^{or}) \varphi_1(0) + 2x_2 (\Lambda_{12}^{or} - \Lambda_{22}^{or}) \varphi_2(0)] \frac{\partial x_1}{\partial T} \quad (38)$$

$$\frac{\partial C_K^{gas}}{\partial T} = C_K^{gas} \left[+ (1 - 2x_1) \frac{\Delta E^{gas}}{RT^2} - \frac{2}{T} \right]. \quad (39)$$

Für die Temperaturabhängigkeit von C_K der Flüssigkeit sei nur die Näherungsform

$$C_K \approx x_1 (1 - x_1) (U_1 - U_2)^2 / (RT^2) \quad (40)$$

nach T differenziert:

$$\frac{\partial C_K}{\partial T} \approx C_K \left[(1 - 2x_1) \frac{\Delta U}{RT^2} - \frac{2}{T} \left\{ \frac{N_L}{\Delta U} [\Lambda_{12}^{or} [\varphi_1(0) - \varphi_2(0)] + 2x_1 (\Lambda_{11}^{or} - \Lambda_{12}^{or}) \varphi_1(0) + 2x_2 (\Lambda_{12}^{or} - \Lambda_{22}^{or}) \varphi_2(0)] + 1 \right\} \right]. \quad (41)$$

* Gegenüber der Arbeit¹⁰ sind hier in den ΔC_K auch die Temperaturabhängigkeit des Faktors m in Λ_{1B}^{ind} bzw. Λ_{2B}^{ind} berücksichtigt; ferner wurde hier ΔC_{or} berechnet. Damit verschärft sich das in Arbeit¹⁰ gegebene Bild: $C_R - C_R^{gas}$, welches etwa gleich $C_v - C_v^{gas} - C_{or} - C_K + C_K^{gas} - R$ sein sollte, beträgt für *DBE* 12,49 und für *DCE* - 27,75 J/mol grad, also für *DBE* ca. 3 $R/2$ und für *DCE* weniger als - 3 R , was unter dem Minimalwert von - 3 $R/2$ liegt und auf Fehler in C_{or} bzw. der zusätzlichen Konfigurationswärme R beruhen muß. Nichtsdestoweniger scheint das qualitative Bild richtig zu sein, daß *DBE* in der Flüssigkeit gehemmt rotiert und daher C_R bei Zimmertemp. weit über C_R^{gas} liegt, während *DCE* wegen der starken Dipol-Dipol-Orientierungsenergie in der Flüssigkeit praktisch nicht rotiert und nicht einmal wesentliche Torsionsoszillationen ausführt. Dies kommt auch schön in den Mischungen zum Ausdruck, wenn man für $\gamma_B = 0,5 \Delta C_v - \Delta C_K - \Delta C_{or}$ bildet: Es ergibt sich für *DBE* + B + 0,15, für *DBE* + CH - 0,77, für *DCE* + B + 10,26, für *DCE* + CH + 15,13 J/mol grad. Es entspricht der Diskussion in der Arbeit¹⁰, daß in *DBE* + CH die Rotation von CH freier wird und daher C_R abnimmt, daß in *DBE* + B der Effekt fast Null ist, während in *DCE*-Mischungen der Effekt stark positiv ist, da sowohl der Verlust an Rotationsfreiheit des Kohlenwasserstoffs als auch der Gewinn an Rotations-(oder Vibrations-)freiheit von *DCE* zu einer Erhöhung von C_R führt. Freilich ist der errechnete Effekt in den *DCE*-Mischungen viel zu groß, aber dem Vorzeichen und der Abstufung zwischen B und CH nach scheint das Resultat vernünftig.

Die Ausdrücke gemäß Gl. (38), (39) und (41) sind für Dibromäthan und Dichloräthan in Tab. 6 zusammengestellt. Obwohl die Werte für Dichloräthan wegen des zu groß errechneten Wertes von C_{or} als übertrieben hoch anzusehen sind, müssen solche Abschätzungen gemacht werden, wenn man sich Vorstellungen über die Temperaturabhängigkeit des Rotationsbeitrags bilden will.

III. Mischungen mit Essigsäure

Essigsäuremoleküle besitzen eine große Tendenz, cyclische nichtpolare Dimere zu bilden; diese Tendenz ist in nichtpolaren Medien (Gasphase, nichtpolare Lösungsmittel) besonders ausgeprägt. Konzentrierte Lösungen von Essigsäure sind durch eine stark attraktive Monomer—Dimer-Wechselwirkung ausgezeichnet.

Die Berechnung der thermodynamischen Mischungseigenschaften in Systemen mit Essigsäure trägt notwendigerweise mehr empirischen Charakter als in den Dihalogenäthan-Systemen. Denn für Λ^{disp} und R^* der Essigsäure können nicht so einfache Annahmen getroffen werden wie in Gl. (3) für die Dihalogenäthane. Die Monomer—Dimer-Wechselwirkung kann mit dem „Aromateneffekt“ bei den Dihalogenäthan + Benzol-Mischungen in Parallele gesetzt werden; in beiden Fällen handelt es sich offenbar um einen speziellen Induktionseffekt zwischen einem Dipol mit oberflächlich lokalisierten Teilladungen und einem peripher stark polarisierbaren Molekül. Was beim „Aromateneffekt“ die leicht verschiebbaren π -Elektronen, das bewirken bei dem Dimeren der Essigsäure die leicht deformierbaren Wasserstoffbrückenbindungen. Bei den Dihalogenäthanmischungen stellt der „Aromateneffekt“ einen wichtigen Korrekturterm dar; das Mischungsverhalten der Essigsäure wird jedoch von der Monomer—Dimer-Wechselwirkung völlig beherrscht.

Tabelle 7. Die Parameter für die Mischungen mit Essigsäure sowie die Dimerisationskonstanten K'_0 und K'_∞ (in reziproken Molenbrüchen) in der Flüssigkeit bzw. K_{gas} (in mmHg^{-1}) und die hypothetischen Sättigungsdrucke von reinem Monomeren bzw. Dimeren der Essigsäure (in mmHg)

		α_{12}	α_{1B}	α_{2B}	$\alpha_{2B}^\circ - \alpha_{2B}^\infty$	K'_0	K'_∞	K_{gas}	P_{Mo}	P_{Di}
HOAc—CCl ₄	20° C	—3,0	1,6	1,222	—0,8	62,0	45120	3,1128	153,8	11,8
HOAc—CCl ₄	40° C	—3,0	1,39	0,802	—0,38	31,38	13960	0,5967	344,3	36,5
HOAc—C ₆ H ₆	50° C	—3,0	0,15	—0,068	0	23,04	1568	0,2820	474,8	58,4
HOAc—H ₂ O	25° C	—3,0	—3,3	0,368	—0,2	52,3	4,44	2,0597	188,7	15,5

Zur Berechnung des Mischungsverhaltens wurde zunächst das pseudoternäre System Essigsäuremonomeres—Essigsäuredimeres—Lösungsmittel

als reguläre Mischung mit empirischen Parametern α_{12} , $\alpha_{1\mathbf{B}}$ und $\alpha_{2\mathbf{B}}$ angesetzt. Bei CCl_4 als Lösungsmittel zeigte sich jedoch, daß die Übereinstimmung zwischen berechneter und experimenteller Totaldruckkurve wesentlich verbessert werden kann, wenn für die Wechselwirkung von Dimerem mit dem Lösungsmittel (2— \mathbf{B}) ein Asymmetrieglied eingeführt wird. Es wurde also angesetzt:

$$\ln f_1 = \alpha_{12} x_2^2 + \alpha_{1\mathbf{B}} x_{\mathbf{B}}^2 + x_2 x_{\mathbf{B}} (\alpha_{12} + \alpha_{1\mathbf{B}} - \alpha_{2\mathbf{B}}^\infty) - \frac{x_2^2 x_{\mathbf{B}}}{x_2 + x_{\mathbf{B}}} (\alpha_{2\mathbf{B}}^\circ - \alpha_{2\mathbf{B}}^\infty)$$

$$\ln f_2 = \alpha_{2\mathbf{B}}^\infty x_{\mathbf{B}}^2 + \alpha_{12} x_1^2 + x_1 x_{\mathbf{B}} (\alpha_{2\mathbf{B}} + \alpha_{12} - \alpha_{1\mathbf{B}}) - \frac{x_2^2 x_{\mathbf{B}}}{x_2 + x_{\mathbf{B}}} + \\ + \frac{(2x_{\mathbf{B}} + x_2) x_2 x_{\mathbf{B}}}{(x_2 + x_{\mathbf{B}})^2} (\alpha_{2\mathbf{B}}^\circ - \alpha_{2\mathbf{B}}^\infty)$$

$$\ln f_{\mathbf{B}} = \alpha_{1\mathbf{B}} x_1^2 + \alpha_{2\mathbf{B}}^\infty x_2^2 + x_1 x_2 (\alpha_{1\mathbf{B}} + \alpha_{2\mathbf{B}}^\infty - \alpha_{12}) - \\ - \frac{x_2 x_{\mathbf{B}}}{x_2 + x_{\mathbf{B}}} (\alpha_{2\mathbf{B}}^\circ - \alpha_{2\mathbf{B}}^\infty) + \frac{x_2^3}{(x_2 + x_{\mathbf{B}})^2} (\alpha_{2\mathbf{B}}^\circ - \alpha_{2\mathbf{B}}^\infty).$$

Es wurden daher vier empirische Parameter verwendet, nämlich α_{12} , $\alpha_{1\mathbf{B}}$, $\alpha_{2\mathbf{B}}$, sowie das Asymmetrieglied $\alpha_{2\mathbf{B}}^\circ - \alpha_{2\mathbf{B}}^\infty$; dabei bezieht sich der Index ∞ auf unendliche Verdünnung der Essigsäure im Lösungsmittel, der Index 0 auf unendliche Verdünnung des Lösungsmittels in dem Essigsäuredimeren. Für $x_1 = 0$ erhält man für $\ln f_2$ und $\ln f_{\mathbf{B}}$ einen zweikonstantigen *Margules*-Ansatz.

Von den vier Konstanten wurde zunächst α_{12} vorgegeben, und mit Hilfe des experimentellen Wertes von K'_0 (aus Absorptionsmessungen des Ultraschalls) die thermodynamische Konstante der Dimerisation berechnet. Die Größenordnung von α_{12} ist dadurch bestimmt, daß der Dampfdruck des (hypothetischen) reinen Monomeren in derselben Größenordnung liegen muß wie der Dampfdruck von Aceton.

Der nächste Schritt war die Ausnützung experimenteller Werte von K'_∞ ; bei Vorgabe von $\alpha_{1\mathbf{B}}$ und $\alpha_{2\mathbf{B}}^\circ - \alpha_{2\mathbf{B}}^\infty$ konnte daraus $\alpha_{2\mathbf{B}}^\infty$ berechnet werden. Insgesamt wurden also drei Parameter willkürlich gewählt, wovon α_{12} größenordnungsmäßig gebunden und für alle Essigsäuresysteme identisch ist, während das Asymmetrieglied $\alpha_{2\mathbf{B}}^\circ - \alpha_{2\mathbf{B}}^\infty$ auf kleinere Werte beschränkt ist.

Nun konnten für beliebige Konzentrationen $\gamma_{\mathbf{B}}$ K' -Werte vorgegeben und die zugehörigen Molenbrüche x_1 , x_2 und $x_{\mathbf{B}}$ errechnet werden, dann die zugehörigen Aktivitätskoeffizienten bestimmt und das erhaltene Produkt $K' f_2/f_1^2$ mit der thermodynamischen Konstante verglichen werden. Bei schlechter Übereinstimmung wurde die Vorgabe von K'

systematisch abgeändert. Die zu Gln. (24) und (25) analogen Beziehungen lauten:

$$x_1 = \frac{\sqrt{1 + 4(1 - \gamma_B)(1 + \gamma_B)K' - 1}}{2K'(1 + \gamma_B)} \quad x_2 = x_1^2 K' \quad (43)$$

$$x_B = \gamma_B(1 + x_2)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{binär}}^E &= \frac{\Delta G_{\text{ternär}}^K}{1 + x_2} - (\Delta G_{12}^E)_{x_B \rightarrow 0} \frac{1 - \gamma_B}{1 + x_2} - \\ &- \frac{(1 - \gamma_B)RT \ln K}{2} \left(\frac{x_1^\circ}{1 + x_2^\circ} - \frac{x_1}{x_1 + 2x_2} \right) - \\ &- \frac{1 - \gamma_B}{1 + x_2^\circ} RT (x_1^\circ \ln x_1^\circ + x_2^\circ \ln x_2^\circ) \\ &- RT (\gamma_A \ln \gamma_A + \gamma_B \ln \gamma_B) + \frac{RT}{1 + x_2} (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_B \ln x_B). \end{aligned} \quad (44)$$

Der Nenner $1 + x_2$ in einigen Termen der Gl. (44) rührt daher, daß im pseudoternären System ein Essigsäuredimeres als 1 Molekül aufgefaßt wird, im binären System A—B jedoch auf 1 Mol von Essigsäureeinfachmolekülen + Komponente B bezogen wird.

Tab. 7 gibt die verwendeten Parameter für die Mischungen von Essigsäure mit CCl_4 ¹⁹ (bei 20° und 40° C), mit Benzol²⁰ (bei 50° C) und mit Wasser²¹ wieder (bei 25° C). Als Kriterium für die nur näherungsweise angestrebte Übereinstimmung dienen bei den ersten zwei Systemen die Totaldruckkurven (Abb. 3 und Abb. 4), bei der Mischung mit Wasser die Aktivitätskoeffizienten (Abb. 5). In Tab. 7 sind auch die Werte von K'_0 , K'_∞ und den (hypothetischen) Sättigungsdrucken von reinem Monomeren bzw. von reinem Dimeren vermerkt.

Bei der Berechnung der Totaldruckkurven wurde für eine Abweichung der aus Essigsäuremonomeren, Essigsäuredimeren und Lösungsmittelmoleküle bestehenden Gasphase vom idealen Verhalten korrigiert, ähnlich wie das in einer anderen Arbeit¹⁹ beschrieben wurde.

Tab. 8 bringt eine Zusammenstellung der einzelnen Terme von Gl. (44). Man sieht die große Bedeutung der „entropischen Terme“, besonders im Vergleich zu den Dihalogenäthanmischungen (s. Tab. 3), bei denen die Umwandlung keine Veränderung der Molenzahl beinhaltet. Abb. 6 gibt den relativen Molenbruch des Monomeren $z_1 = x_1/(x_1 + x_2)$ für die be-

¹⁹ G. Miksch, F. Ratkovics und F. Kohler, J. Chem. Thermodyn. **1**, 257 (1969).

²⁰ J. v. Zawidzki, Z. physik. Chem. **35**, 129 (1900).

²¹ R. S. Hansen, F. A. Miller und S. D. Christian, J. Physic. Chem. **59**, 391 (1955).

trachteten Mischungen wieder. Vor allem bei der Mischung mit CCl_4 wiegt die Veränderung von K' schwerer als der Verdünnungseffekt.

Dies steht mit dem Ergebnis früherer Untersuchungen in guter Übereinstimmung^{19, 22, 23}.

IV. Mischungen mit Phenol

Für Phenol wurde vielfach ein Assoziationsmechanismus nach dem Modell von *Mecke* und *Kempton*²⁴ (auch Modell der kontinuierlichen

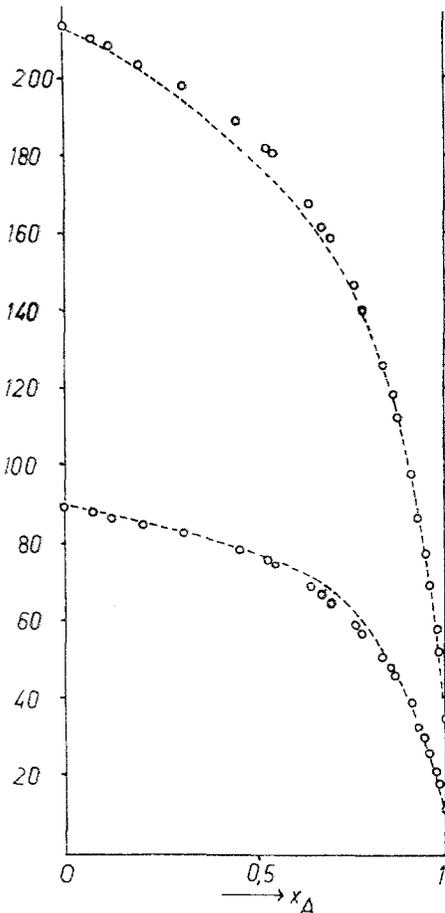


Abb. 3

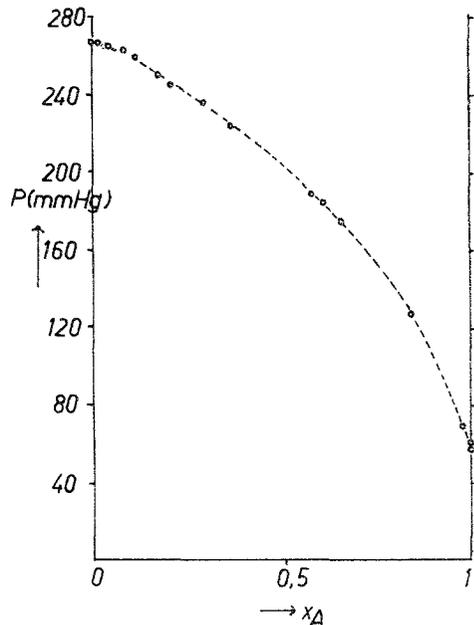


Abb. 4

Abb. 3. Die Totaldruckkurven von Essigsäure + Tetrachlorkohlenstoff bei 20 und 40° C. Berechnete Kurven strichliert; experimentelle Punkte als Kreise

Abb. 4. Die Totaldruckkurve von Essigsäure + Benzol²⁰ bei 49,99° C. Ber. Kurve strichliert; exper. Punkte als Kreise

²² Vgl. *Affsprung, Findenegg* und *Köhler*¹¹ sowie *H. Posch* und *F. Köhler*, Mh. Chem. **98**, 1451 (1967).

²³ Der geschilderte Gang der Dimerisationskonstante und damit von z_1 erklärt auch ohne zusätzliche Annahme in befriedigender Weise die Variation der chemischen Verschiebung der kernmagnetischen Resonanz in Essigsäuresystemen. Vgl. dazu *E. Lippert*, Ber. dtsh. Bunsenges. **67**, 267 (1963).

²⁴ *H. Kempton* und *R. Mecke*, Z. physik. Chem. **B 46**, 229 (1940).

Assoziation²⁵ genannt) angenommen²⁶, wobei das Gleichgewicht für die Erhöhung der Zahl n der in einem Assoziat vereinigten Moleküle auf $n + 1$ nicht von n abhängen soll:

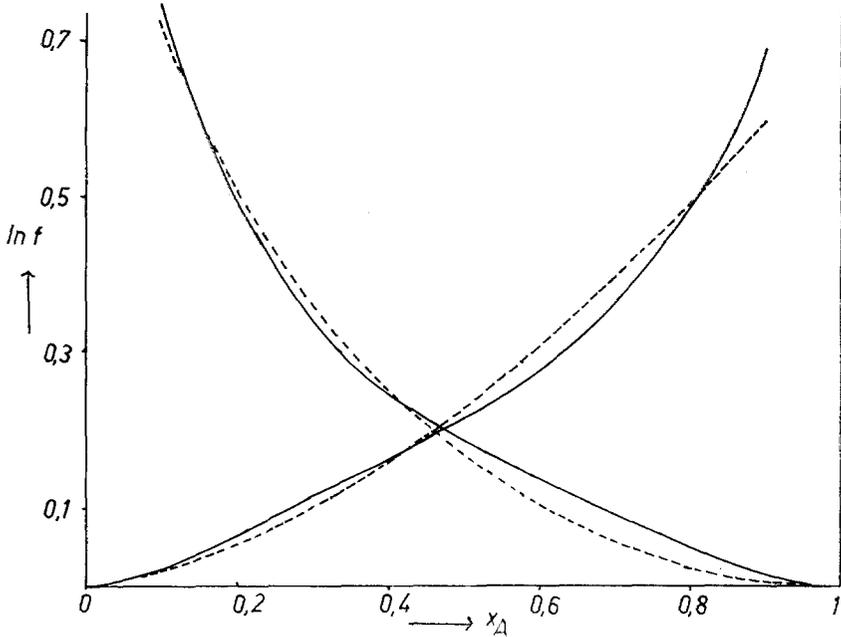
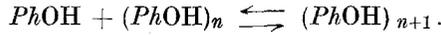


Abb. 5. Die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Essigsäure + Wasser bei 25°C. Ausgezogene Kurve auf Grund der Messungen²¹; ber. Kurve strichliert

Tabelle 8. Die einzelnen Beiträge zu ΔG^E (in cal/mol) für die Essigsäuresysteme bei $x_A = 0,5$ (vgl. Gl. 44)

	HOAc-CCl ₄ , 20°C	HOAc-CCl ₄ , 40°C	HOAc-C ₆ H ₆ , 50°C	HOAc-H ₂ O 25°C
Term mit $\Delta G_{\text{ternär}}^E$	91,58	67,51	-21,09	-119,95
Term mit $(\Delta G_{12}^E)_{x_B \rightarrow 0}$	48,77	69,44	81,05	53,39
Term mit $RT \ln K$	-62,50	-73,96	-55,90	125,80
entropische Terme	161,04	173,16	159,01	58,22
$\Delta G_{\text{ber.}}^E$	238,9	236,2	163,1	117,5
$\Delta G_{\text{exp.}}^E$	232,9	243,9		118,6

²⁵ O. Redlich und A. T. Kister, J. Chem. Physics **15**, 849 (1947).

²⁶ R. Mecke, A. Reuter und R. L. Schupp, Z. Naturforsch. **4a**, 182 (1949).

Dieses Gleichgewicht werde durch die thermodynamische Konstante K bzw. die Molenbruchkonstante K' ausgedrückt. K und K' sind nur dann von n unabhängig, wenn sich die Mischung der verschiedenen Species ideal verhält, die Aktivitätskoeffizienten also eins sind. Dies läßt sich zeigen,

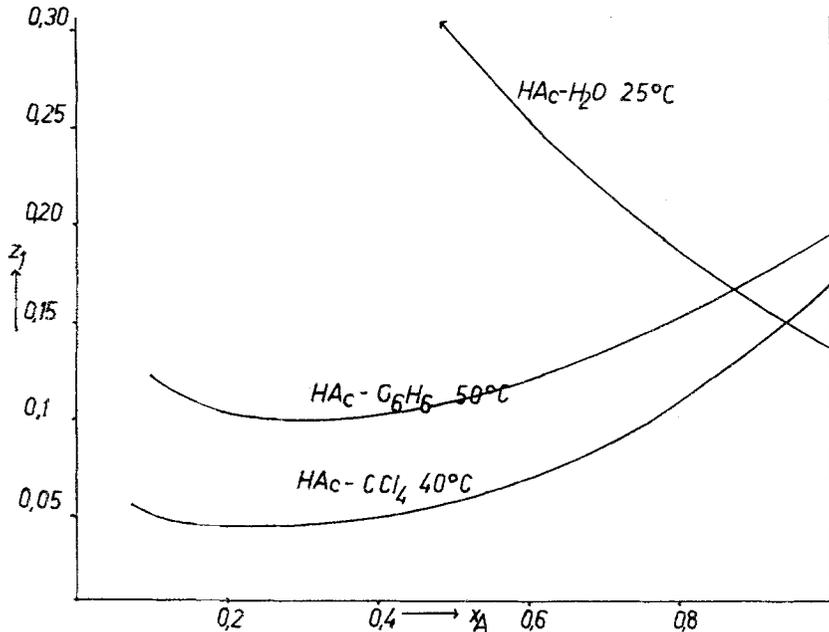


Abb. 6. Die Variation des relativen Anteils des Essigsäuremonomeren in den Essigsäuremischungen

indem man für die Mischung der verschiedenen Species einen regulären Ansatz macht, also

$$\Delta G^E/RT = \alpha_{12} x_1 x_2 + \alpha_{13} x_1 x_3 + \alpha_{23} x_2 x_3 + \alpha_{24} x_2 x_4 + \dots \dots \dots \alpha_{34} x_3 x_4 + \dots \dots \dots \quad (45)$$

und nachprüft, ob die Bedingungen erfüllt sind, welche aus $K = K'$ resultieren, nämlich

$$\ln f_1 + \ln f_3 = 2 \ln f_2 \quad \ln f_4 + \ln f_2 = 2 \ln f_3 \text{ usw.} \quad (46)$$

Man findet, daß diese Bedingungen nur für $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{14} = \alpha_{23} = \alpha_{34} \dots = 0$ erfüllt sind. (Dabei steht der Index 1 für das Monomere, der Index 2 für das Dimere usw.) Die Bedingungen der Gl. (46) wollen wir die Bedingungen der kontinuierlichen Assoziation nennen. Mischt man Phenol mit einem oder mehreren Lösungsmitteln, so werden zwischen den Phenolspecies und den Lösungsmittelspecies zwischenmolekulare Wechselwirkungen auftreten. Auf

der Basis eines regulären Ansatzes [analog zu Gl. (45)] bleiben die Bedingungen der kontinuierlichen Assoziation erfüllt, wenn

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{14} = \dots = \alpha_{23} = \alpha_{24} = \dots = \alpha_{34} = \dots = 0 \quad (47)$$

$$\alpha_{2\mathbf{B}} = \alpha_{1\mathbf{B}} + \delta \qquad \alpha_{2\mathbf{C}} = \alpha_{1\mathbf{C}} + \Delta$$

$$\alpha_{3\mathbf{B}} = \alpha_{1\mathbf{B}} + 2\delta \qquad \alpha_{3\mathbf{C}} = \alpha_{1\mathbf{C}} + 2\Delta$$

$$\alpha_{4\mathbf{B}} = \alpha_{1\mathbf{B}} + 3\delta \qquad \alpha_{4\mathbf{C}} = \alpha_{1\mathbf{C}} + 3\Delta,$$

wobei **B** die eine und **C** die zweite Lösungsmittelkomponente darstellen soll²⁷.

C kann hierbei aber auch ein Phenolassoziat sein, welches unabhängig von dem Mechanismus der kontinuierlichen Assoziation entsteht, z. B. ein cyclisches Trimeres. Die Existenz eines solchen unpolaren Assoziates in nichtpolaren Lösungsmitteln wird durch verschiedene Arbeiten wahrscheinlich gemacht^{28, 29}.

Als Illustration zu dem Ansatz (47) wird eine Modellrechnung zum System Phenol—Tetrachlorkohlenstoff gebracht, wobei **C** ein cyclisches Trimeres sein soll. Insgesamt gibt es daher sieben Parameter; und zwar die Konstante der kontinuierlichen Assoziation *K*, die Konstante der cyclischen Trimerisation *K*₃, ferner $\alpha_{1\mathbf{B}}$, $\alpha_{1\mathbf{C}}$, δ , Δ und $\alpha_{\mathbf{BC}}$. Um zu zeigen, daß eine solche Modellrechnung sinnvoll ist, genügt nicht nur gute Über-

Tabelle 9. Berechnung von ΔG^E des Systems Phenol + Tetrachlorkohlenstoff für eine äquimol. Mischung bei 20° C. Energien in cal/mol, Drucke in mm Hg, Konstanten in Potenzen von Molbruchbrüchen bzw. Aktivitäten

$\alpha_{1\mathbf{B}}$	$\alpha_{\mathbf{BC}}$	$\alpha_{1\mathbf{C}}$	<i>K</i>	$(K'_3)_\infty$	δ	Δ
0,1	0	-2,0	10	400	0,1	0
<i>K</i> ₃	$(K'_3)_{0,5}$	$(K'_3)_0$	<i>K'</i> _∞	<i>K'</i> _{0,5}	<i>K'</i> ₀	<i>P</i> ₁ ^o
296,3	282,7	287,3	10	8,18	7,60	3,64

Terme von ΔG^E [Gl. (51)]

mit ΔG_{mult}^E mit $(\Delta G_{\text{mult}}^E)_{x_{\mathbf{B}} \rightarrow 0}$ mit $RT \ln K$ entropische $\Delta G_{\text{ber.}}^E$ ΔG_{exp}^E (24° C)

-2,2	+28,6	93,4	123,9	243,7	240
------	-------	------	-------	-------	-----

²⁷ Für eine Lösungsmittelkomponente wurde Gl. (47) schon von *A. Treszczanowicz* und *H. Kehiaian*, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. **14**, 413 (1966) näher besprochen.

²⁸ *J. R. Johnson*, *S. D. Christian* und *H. E. Afssprung*, J. Chem. Soc. [London] **1965**, 1.

²⁹ *M. Saunders* und *J. B. Hyne*, J. Chem. Physics **29**, 1319 (1958).

einstimmung zwischen einer berechneten und experimentell bestimmten Mischungsgröße; es sollten vielmehr bei plausiblen Werten aller Konstanten verschiedene experimentelle Ergebnisse richtig wiedergegeben werden, und es sollte ähnlich wie bei den Essigsäuresystemen der Übergang zu anderen Lösungsmitteln durch plausible Änderungen der Parameter möglich sein. Diese Untersuchung soll jedoch einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Hier wird die Modellrechnung so geführt, daß ΔG^E von Phenol—Tetrachlorkohlenstoff befriedigend wiedergegeben wird, und $(K'_3)_\infty$ in Übereinstimmung mit experimentellen Arbeiten ist. Tatsächlich werden also 6 Parameter willkürlich festgelegt.

Für die Aktivitätskoeffizienten im Multikomponentensystem wurde nach einem regulären Ansatz auf Grund der Bedingungen (47) erhalten:

$$\begin{aligned} \ln f_1 &= \alpha_{1B} x_B^2 + \alpha_{1C} x_C^2 - (x_B \delta + x_C \Delta) K' x_1^2 + x_B x_C (\alpha_{1B} + \alpha_{1C} - \alpha_{BC}) \\ \ln f_2 &= \ln f_1 + x_B \delta + x_C \Delta \\ \ln f_3 &= \ln f_1 + 2 x_B \delta + 2 x_C \Delta \\ \ln f_B &= [\alpha_{1B} + \delta K' x_1 / (1 - K' x_1)] x_1^2 / (1 - K' x_1)^2 + \alpha_{BC} x_C^2 + \\ &\quad + [\alpha_{1B} + \alpha_{BC} - \alpha_{1C} + (\delta - \Delta) K' x_1 / (1 - K' x_1)] x_C x_1 / (1 - K' x_1) \\ \ln f_C &= [\alpha_{1C} + \Delta K' x_1 / (1 - K' x_1)] x_1^2 / (1 - K' x_1)^2 + \alpha_{BC} x_B^2 \\ &\quad + [\alpha_{1C} + \alpha_{BC} - \alpha_{1B} + (\Delta - \delta) K' x_1 / (1 - K' x_1)] x_B x_1 / (1 - K' x_1). \end{aligned} \quad (48)$$

Die Vorgangsweise bei der Berechnung ist ähnlich wie früher. Aus dem experimentellen Wert von $(K'_3)_\infty$ wurde nach

$$\ln K_3 = \ln (K'_3)_\infty + \alpha_{BC} - 3 \alpha_{1B} \quad (49)$$

die thermodynamische Konstante K_3 der cyclischen Trimerisation berechnet. Als nächster Schritt wurden für reines Phenol ($x_B = 0$) aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} \ln (K'_3)_0 &= \ln K_3 - \ln f_C^\circ + 3 \ln f_1^{\circ 2} \\ \ln K'_0 &= \ln K + \alpha_{1C} x_C^3 - x_C \Delta [1 + K'_0 x_1^2 / (1 - K_0 x^\circ)^2] \\ x_1^2 / (1 - K x_1^\circ) &= 1 - (K'_3)_0 (x_1^\circ)^3 \end{aligned}$$

$x_1^\circ (K'_3)_0$ und K'_0 bestimmt. Dabei wird erst $K_0 = K$ vorgegeben, x_1° und (K'_3) eingespielt, dann ein verbesserter Wert von K'_0 gebildet usw. Nun kann für einen beliebigen Molenbruch an Lösungsmittel γ_B die Konstante K'_3 vorgegeben werden [etwa nach Gl. (2)], worauf mit dieser

Vorgabe die Größen x_1 , x_B , x_C , $\ln f_1$ und $\ln f_C$ ausgerechnet werden. Dabei hat man analog zu Gl. (24) und (25) bzw. (43) und (44):

$$\begin{aligned}
 1 - \gamma_B + x_1 (K'x_1 - K'x_1\gamma_B - 1)/(1 - K'x_1)^2 - K'_3 x_1^3 (1 + 2\gamma_B) &= 0 \\
 x_2 &= K'x_1^2 \\
 x_3 &= K'x_1 x_2 = K'^2 x_1^3 \\
 x_C &= K'_3 x_1^3 \\
 x_B &= \gamma_B (1 + K'x_1^2/(1 - K'x_1)^2 + 2K'_3 x_1^3) \quad (50)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta G^E_{\text{binär}} &= \frac{\Delta G^E_{\text{mult}}}{1 + K'x_1^2/(1 - K'x_1)^2 + 2K'_3 x_1^3} - \frac{(\Delta G^E_{\text{mult}})_{x_B \rightarrow 0} (1 - \gamma_B)}{1 + K'_0 x_1^2/(1 - K'_0 x_1^0)^2 + 2K'_3 x_1^3} \\
 &+ RT(1 - \gamma_B) \frac{K'_0 x_1^0/(1 - K'_0 x_1^0)^2 \ln K + x_C^0 \ln K_3}{x_1^0/(1 - K'_0 x_1^0)^2 + 3x_C^0} - \\
 &- \frac{K'x_1^2/(1 - K'x_1)^2 \ln K + x_C \ln K_3}{x_1/(1 - K'x_1)^3 + 3x_C} + \quad (51) \\
 &+ RT \frac{(K'x_1 \ln K' + \ln x_1) x_1/(1 - K'x_1)^2 + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C}{1 + K'x_1^2/(1 - K'x_1)^2 + 2K'_3 x_1^3} - \\
 &- RT \frac{(K'_0 x_1^0 \ln K'_0 + \ln x_1^0) x_1^0/(1 - K'_0 x_1^0)^2 + x_C \ln x_C}{1 + K'_0 x_1^0/(1 - K'_0 x_1^0)^2 + 2K'_3 x_1^3} (1 - \gamma_B) - \\
 &- RT [\gamma_B \ln \gamma_B + (1 - \gamma_B) \ln (1 - \gamma_B)].
 \end{aligned}$$

Mit der Vorgabe von K' und K'_3 wird aus der ersten Gleichung von (50) x_1 mittels einer Iterationsprozedur bestimmt. Daraus folgt x_B und x_C sowie $\ln f_1$ und $\ln f_C$, so daß mittels

$$\ln K'_3 = \ln K_3 - \ln f_C + 3 \ln f_1$$

ein besserer Wert von K'_3 bestimmt werden kann. Hat man schließlich den besten Wert von K'_3 für vorgegebenes K' , so wird nach $\ln K' = \ln K + \ln f_1 - x_B \delta - x_C \Delta$ ein verbesserter Wert K' gefunden. K' spielt sich leicht ein. Schließlich wird nach Gl. (51) ΔG^E berechnet.

Tab. 9 bringt die verwendeten Parameter sowie eine Übersicht über die einzelnen Terme von Gl. (51) für $\gamma_B = 0,5$. $(K'_3)_\infty$ ist experimentell^{28, 29} festgelegt. Ähnlich wie bei den Essigsäuresystemen soll α_{1C} stark negativ und α_{1B} positiv sein. Über Δ ist von vornherein nicht viel zu sagen, δ wird von α_{1B} nicht sehr verschieden sein. Die Größenordnung von K ist dadurch festgelegt, daß der Dampfdruck des (hypothetischen) reinen Monomeren P_1^0 in der Größenordnung des Dampfdruckes von Chlorobenzol liegen soll. P_1^0 kann aus dem Dampfdruck von reinem Phenol P_A^0 aus-

gerechnet werden, wenn der Anteil der höheren Assoziat in der Dampfphase vernachlässigt wird:

$$P_1^{\circ} = P_{\mathbf{A}}^{\circ} / x_1 f_1^{\circ}.$$

Diese Werte von P_1° sind ebenfalls in Tab. 9 vermerkt.

Die Rechnung mit verschiedenen Parametern zeigt, daß der Einfluß von $\alpha_{\mathbf{BC}}$ und Δ auf ΔG^E vernachlässigbar klein ist und auch der genaue Wert von $\alpha_{\mathbf{1C}}$ nicht viel Rolle spielt. Am meisten geht K , $\alpha_{\mathbf{1B}}$ und δ in die Rechnung ein. Die experimentellen Werte³⁰ von ΔG^E sind ebenfalls in Tab. 9 vermerkt. Wie zu erwarten, trägt auch hier die Verschiebung des Gleichgewichtes in der Mischung sowie die entropischen Terme wesentlich zu $\Delta G_{\text{ber.}}^E$ bei. Eine Zusammenstellung der thermodynamischen, dielektrischen und kernmagnetischen Eigenschaften der Mischungen von Phenol mit Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol ist in Vorbereitung.

³⁰ H. Brusset und J. Chevalley, Bull. Soc. Chim. France **1961**, 2249.