

Eine Näherung zur Voraussage des Zusatzvolumens binärer nichtassoziierter Mischungen*

Von

Ernst Liebermann

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 16. September 1976)

Estimation of the Excess Volume of Binary Nonassociated Mixtures

The excess volume of simple binary liquid nonassociated mixtures is calculated from data of the excess *Gibbs* free energy and the enthalpy of mixing using a relationship between the excess volume and the excess entropy at constant pressure and at constant volume given by *Scatchard*¹. Estimation of the excess entropy at constant volume for component molecules of equal size is based on the *Scatchard—Hildebrand*^{2, 3} concept, differences in molecular size are taken into account by a separate *Flory—Huggins*^{4, 5} term.

The proposed correlation provides a reasonable estimate of the excess volume from easily obtainable macroscopic properties without any fitting parameters. The method was tested on 31 systems and only in two cases where the excess volume is very small, the sign is incorrectly predicted.

1. Einleitung

Die Theorie der regulären Mischungen war einer der ersten Versuche, das thermodynamische Verhalten von flüssigen, aus nichtassoziierenden Komponenten bestehenden Mischsystemen von Reinstoffdaten ausgehend zu beschreiben. Zunächst haben *Scatchard*² sowie *Hildebrand* und *Wood*³ einen Ausdruck für die mit dem Mischungsvorgang verbundene Energieänderung abgeleitet, danach wurden von *Hildebrand* und *Scott*⁶ auch andere Mischungseffekte berücksichtigt. In dieser erweiterten Fassung führt das Modell der regulären Mischungen zu dem Schluß^{7, 8}, daß das Zusatzvolumen V^E nicht negativ sein sollte, wenn die Mischungswärme H^E größer ist als die Freie Zusatzenthalpie G^E , was keineswegs immer zutrifft.

* Herrn Prof. Dr. *Hans Nowotny* zum 65. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

Den ersten bedeutenden Fortschritt in der Voraussage von V^E in Mischungen unpolarer Moleküle von annähernd kugelförmiger Gestalt und ähnlicher Größe brachte das Zellmodell⁹. Später wurde von *Flory* und Mitarb.¹⁰ eine Theorie entwickelt, in welcher die Eigenschaften einer Mischung mit denen der reinen Komponenten in Beziehung gesetzt werden über eine Zustandssumme, die sich auch zur Anwendung bei unterschiedlicher Gestalt und Größe der Moleküle eignet. Die Übereinstimmung der auf dieser Grundlage berechneten Volumseffekte mit den beobachteten Werten ist im Vergleich zu anderen Modellen ausgezeichnet. An Daten erfordert die Theorie von *Flory* Dichte, Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität der Reinstoffe, ferner einen Wechselwirkungsparameter, der gewöhnlich an die experimentelle Mischungswärme angepaßt wird. Der Einfluß der Form der Moleküle muß durch geometrische Betrachtungen in Rechnung gestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird in Anlehnung an das *Scatchard—Hildebrand*-Konzept der Versuch unternommen, für nichtideale Mischungen einfachster Art einen Zusammenhang zwischen den Zusatzgrößen G^E , H^E und V^E herzustellen. An Hand des gesammelten Materials kann gezeigt werden, daß die im folgenden beschriebenen Überlegungen Voraussagen des Zusatzvolumens ermöglichen, deren Genauigkeit durchaus vergleichbar ist mit jener aufwendigerer Modelle. Für 13 Mischsysteme konnten Berechnungen von V^E nach der Theorie von *Flory* sowie für 10 Mischungen Zellmodellrechnungen der Literatur entnommen und den in dieser Arbeit erhaltenen Resultaten gegenübergestellt werden. Dabei wurde in der Mehrzahl der untersuchten Fälle eine ebenso gute oder bessere Voraussage der experimentellen Werte gefunden.

2. Thermodynamische Grundlagen

Zur näherungsweise Berechnung des Zusatzvolumens V^E aus den Zusatzgrößen G^E und H^E wird von einem Modell einer nichtassozierten Mischung ausgegangen, über deren Eigenschaften aus mathematischen Gründen einige vereinfachende Annahmen getroffen werden müssen:

1. Die Freie Zusatzenthalpie soll darstellbar sein als Summe eines mit G^* bezeichneten Anteils, welcher den Beitrag der zwischenmolekularen Wechselwirkungen enthält, und eines *Flory—Huggins*^{4, 5} (FH -) Terms $RTf(\phi)$, der den Größenunterschied der Moleküle berücksichtigt

$$G^E = G^* + RTf(\phi), \quad (1)$$

wobei

$$f(\phi) = x_1 \ln(\phi_1/x_1) + x_2 \ln(\phi_2/x_2)$$

und

$$\phi_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2 V_2/V_1} \quad \phi_2 = 1 - \phi_1.$$

V_1 und V_2 sind die Molvolumina der reinen flüssigen Komponenten 1 und 2, x_1 und x_2 sind die Molenbrüche, ϕ_1 und ϕ_2 die Volumbrüche.

Der erste Schritt, um das Zusatzvolumen mit anderen Mischungseigenschaften in Beziehung zu setzen, besteht in der Bildung der Ableitung von Gl. (1) nach den Zustandsvariablen Druck und Temperatur

$$\left[\frac{\partial G^E}{\partial P} \right]_{T, x} = V^E = V^* + \frac{\partial}{\partial P} \left[RTf(\phi) \right]_{T, x} \quad (2 a)$$

$$\left[\frac{\partial G^E}{\partial T} \right]_{P, x} = -S_p^E = -S_p^* + \frac{\partial}{\partial T} \left[RTf(\phi) \right]_{P, x} \quad (2 b)$$

Wie von *Scatchard*¹ gezeigt wurde, hängt das Zusatzvolumen bei Drucken, die nicht viel größer sind als der normale Atmosphärendruck, von der Differenz der Zusatzentropie bei konstantem Druck S_p^E und derjenigen bei konstantem Volumen S_v^E ab. Die von *Scatchard* angegebene Formel ergibt für die in Gl. (2 a) definierte Größe V^* , wenn diese hinreichend klein ist¹¹

$$V^* = \frac{\beta_m}{\alpha_m} (S_p^* - S_v^*) \quad (3)$$

β_m ist die isotherme Kompressibilität, α_m der thermische Ausdehnungskoeffizient der Mischung. Den Zusammenhang zwischen S_p^* und S_p^E zeigt Gl. (2b), in Analogie dazu besteht auch ein entsprechender Zusammenhang zwischen S_v^* und S_v^E .

In Gl. (2 a) wird nun der *FH*-Term nach der Variablen P differenziert und ferner V^* durch Gl. (3) ausgedrückt. Nach einigen Umformungen erhält man das Zwischenergebnis

$$V^E = \frac{\beta_m}{\alpha_m} (S_p^* - S_v^*) + RT (\beta_1 - \beta_2) (\phi_1 - x_1), \quad (4)$$

wobei β_1 und β_2 die isothermen Kompressibilitäten der reinen Komponenten sind.

Die thermodynamische Relation $S_p^E = (H^E - G^E)/T$ wird sodann in Gl. (2 b) eingeführt und danach G^E mittels Gl. (1) eliminiert:

$$\frac{G^* - H^E}{T} + Rf(\phi) = -S_p^* + \frac{\partial}{\partial T} \left[RTf(\phi) \right]_{P, x} \quad (5)$$

2. Eine besonders einfache Gestalt erhalten die Gleichungen, wenn in der Mischung die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten einander gleich sind. Die Temperaturableitung des *FH*-Terms ist in diesem Fall $Rf(\phi)$, wodurch Gl. (5) reduziert wird zu

$$S_p^* = \frac{H^E - G^*}{T} \quad (6)$$

Der nächste Schritt erfordert einen möglichst guten Schätzwert für S_v^* . Die primitivste Lösung wäre, einfach $S_v^* = 0$ zu setzen, wie es in der Theorie der regulären Mischungen tatsächlich geschieht. Dies hätte aber zur Folge, daß keine negativen Werte von V^* möglich wären, wenn S_p^* positiv ist.

3. Um zu einem besseren Ausdruck für S_v^* zu gelangen, wollen wir G^* vorerst durch die *Scatchard—Hildebrand*-Gleichung⁶

$$G^* = \phi_1 \phi_2 V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (7)$$

approximieren, ohne dabei die übrigen Eigenschaften einer regulären Mischung mitzuübernehmen. Der Löslichkeitsparameter der Komponente i wird bezeichnet mit $\delta_i = \sqrt{\Delta U_i^v / V_i}$, wobei ΔU_i^v die molare Verdampfungsenergie der reinen Flüssigkeit ist; $V_m = x_1 V_1 + x_2 V_2$.

4. Wir nehmen nun an, V^* sei hinreichend klein, um — lediglich zum Zwecke einer Abschätzung von S_v^* — näherungsweise $V^* = 0$ oder nach Gl. (3) $S_v^* = S_p^*$ setzen zu können, wobei auf Grund von Gl. (1) und Gl. (2b)

$$S_p^* = - \left[\frac{\partial G^*}{\partial T} \right]_{P, x} . \quad (8)$$

Kombination der Gl. (3), (8) und (7) führt bei $V^* = 0$ zu

$$S_v^* = - \frac{\partial}{\partial T} \left[\phi_1 \phi_2 V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \right]_{P, x} . \quad (9)$$

5. Wenn der thermische Ausdehnungskoeffizient jeder Komponente gleichgesetzt wird mit demjenigen der Mischung α_m , so folgt daraus, wie an anderer Stelle¹² gezeigt

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\phi_1 \phi_2 V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \right]_{P, x} = - 1,5 \alpha_m . \quad (10)$$

Durch Zusammenfassen von Gl. (10) und Gl. (9) erhält man zunächst

$$S_v^* = 1,5 \alpha_m \phi_1 \phi_2 V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 . \quad (11)$$

6. Eine weitere Vereinfachung wird erreicht, wenn S_v^* nicht mit Hilfe der Löslichkeitsparametergleichung (11), sondern aus dem Wert von G^* ermittelt wird, der sich aus der experimentell bestimmten Freien Zusatzenthalpie ergibt. Aus einem Vergleich der obigen Formel mit Gl. (7) ist unmittelbar zu ersehen, daß

$$S_v^* = 1,5 \alpha_m G^* . \quad (12)$$

Damit ist die Möglichkeit geschaffen, das Zusatzvolumen V^E direkt als

Tabelle 1. *Thermischer Ausdehnungskoeffizient α (in K^{-1}) und isotherme Kompressibilität β (in bar^{-1}) der Reinstoffe bei 1 atm (1,013 bar), bezogen auf die Temperatur t (in $^{\circ}C$)*

Substanz	t	$10^3 \alpha$	$10^5 \beta$
Neopentan ¹¹	0	1,81	25,2
Hexan ¹³	20	1,39	16,4
Heptan ¹³	20	1,25	14,0
Isooctan ¹³	25	1,20	15,5
Dodecan ¹³	20	0,95	9,5
Hexadecan ¹³	20	0,90	8,4
Cyclopentan ¹⁴	25	1,33	13,5
Cyclohexan ¹⁵	20	1,18	10,7
Methylcyclohexan ¹⁴	25	1,13	11,6
Benzol ¹⁶	20	1,22	9,6
Benzol ¹⁶	0	1,19 ^a	7,9 ^a
Toluol ¹⁴	25	1,07	9,2
CCl ₄ ¹¹	25	1,23	10,8
CCl ₄ ¹¹	0	1,18	8,9
1,2-Dichloräthan ¹⁵	20	1,14	7,8
1,2-Dibromäthan ¹⁵	20	0,94	6,2
Brombenzol ^{17, 18}	20	0,91	6,5 ^a
1,2,4-Trichlorbenzol ¹⁹	20	0,82	5,4
CS ₂ ¹⁶	20	1,19	9,1

^a Extrapoliert.

eine Funktion von H^E und G^* auszudrücken. Einsetzen von Gl. (6) und Gl. (12) in Gl. (4) führt zu dem Endergebnis

$$V^E = \frac{\beta_m H^E - G^*}{\alpha_m T} - 1,5 \beta_m G^* + R T (\beta_1 - \beta_2) (\phi_1 - x_1). \quad (13)$$

7. Für den Zusammenhang zwischen α_m bzw. β_m und den entsprechenden Reinstoffgrößen wird additives Verhalten bezüglich der Volumbrüche angenommen:

$$\alpha_m = \alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2 \quad \beta_m = \beta_1 \phi_1 + \beta_2 \phi_2. \quad (14)$$

3. Zusammenstellung der Daten und Berechnungsergebnisse

Thermodynamische Daten von 31 Systemen standen zur Verfügung, um die Anwendbarkeit von Gl. (13) zu erproben. Tab. 1 zeigt die zur Auswertung benutzten thermischen Ausdehnungskoeffizienten und isothermen Kompressibilitäten der Reinstoffe; Literaturangaben hiezu konnten meistens nur für eine einzige Bezugstemperatur vorgefunden werden.

Tabelle 2. Freie Zusatzenthalpie G^E und Mischungswärme H^E der untersuchten Systeme (in J/Mol) bei äquimolaren Konzentrationen sowie das Verhältnis der Molvolumina V_1/V_2 der reinen Komponenten, bezogen auf die Temperatur t (in °C)

Nr.		t	G^E	H^E	V_1/V_2
1	Hexan + Dodecan ^{20, 13}	20	— 25	47	0,58
2	Hexan + Hexadecan ^{20, 13}	20	— 70	124	0,45
3	Heptan + Hexadecan ^{20, 13}	20	— 55	105	0,50
4	Isooctan + Hexadecan ²¹	25	12	220	0,56
5	Hexan + Cyclohexan ^{22, 23}	20	70	215	1,21
6	Heptan + Cyclohexan ²⁴	20	0	272	1,36
7	Isooctan + Cyclohexan ²⁵	25	50 ^a	176 ^b	1,53
8	Dodecan + Cyclohexan ²⁶	32	— 85	507 ^b	2,10
9	Hexadecan + Cyclohexan ²⁷	32	— 193	412 ^b	2,71
10	Hexan + Benzol ^{7, 23}	25	385	858 ^c	1,47
11	Heptan + Benzol ^{7, 23}	25	354	960 ^c	1,65
12	Isooctan + Benzol ⁷	25	409	992	1,86
13	Hexadecan + Benzol ²⁹	25	91	950 ^b	3,30
14	Cyclopentan + Benzol ^{7, 30}	25	291	630	1,06
15	Cyclohexan + Benzol ^{7, 30}	25	331	805	1,22
16	CS ₂ + Benzol ^{31, 32}	25	268	569	0,68
17	Heptan + Toluol ^{7, 23}	25	200	555 ^c	1,38
18	Isooctan + Toluol ⁷	25	354	740 ^b	1,55
19	Cyclohexan + Toluol ^{7, 30}	25	302	625	1,02
20	Methylecyclohexan + Toluol ⁷	25	205	542 ^b	1,20
21	Neopentan + CCl ₄ ^{33, 34}	0	317	314	1,25
22	Hexadecan + CCl ₄ ²⁹	25	— 118	500 ^b	3,03
23	Cyclopentan + CCl ₄ ³⁵	25	34	77	0,98
24	Cyclohexan + CCl ₄ ^{36, 37}	25	70 ^a	159 ^c	1,12
25	Benzol + CCl ₄ ^{38, 37}	25	82 ^a	129 ^c	0,92
26	Cyclohexan + 1,2-Dichloräthan ³⁹	25	773 ^c	1587	1,37
27	Benzol + 1,2-Dichloräthan ⁴⁰	20	33	83	1,13
28	Cyclohexan + 1,2-Dibromäthan ⁴¹	10	837	1360 ^c	1,25
29	Benzol + 1,2-Dibromäthan ^{41, 42}	10	144	293 ^c	1,03
30	Cyclohexan + Brombenzol ⁴³	25	453	753 ^b	1,03
31	Hexan + 1,2,4-Trichlorbenzol ⁴³	20	674	690 ^b	1,04

^a Extrapoliert.

^b Berechnet aus dem Temperaturgang von G^E .

^c Bei 20 °C.

Tab. 2 bringt die Freie Zusatzenthalpie zusammen mit der Mischungswärme der einzelnen Systeme beim Molenbruch 0,5 und das Verhältnis der Molvolumina der reinen Komponenten. Als Ersatz für fehlende kalorimetrische Messungen von H^E wurden aus dem Temperaturgang von G^E ermittelte Werte herangezogen.

Zur Gegenüberstellung der vorausgesagten und experimentell bestimmten Zusatzvolumina äquimolarer Mischungen in Tab. 3 ist zu

Tabelle 3. Das Zusatzvolumen V^E der untersuchten Systeme (in cm^3/Mol) bei äquimolaren Konzentrationen, bezogen auf die Temperatur t (in $^\circ\text{C}$) im Vergleich zu theoretischen Voraussagen

Nr.	System	t	Zusatzvolumen V^E			
			Exper. Wert	Gl. (13)	Flory-Modell ^{44, 45}	Zell-Modell ^{43, 46}
1	Hexan + Dodecan ⁴⁷	20	—0,31	—0,42	—0,34	
2	Hexan + Hexadecan ⁴⁷	20	—0,49	—0,57	—0,56	
3	Heptan + Hexadecan ⁴⁷	20	—0,31	—0,31	—0,40	
4	Isooctan + Hexadecan ¹³	25	—0,49	—0,04		
5	Hexan + Cyclohexan ²³	25	0,24	0,39	0,04	
6	Heptan + Cyclohexan ²³	25	0,34	0,87	0,21	
7	Isooctan + Cyclohexan ²⁵	25	0	0,18	0,20 ^a	
8	Dodecan + Cyclohexan ²⁶	25	0,51	1,16		
9	Hexadecan + Cyclohexan ²⁷	25	0,62	0,63		
10	Hexan + Benzol ²³	25	0,46	0,76	0,57	
11	Heptan + Benzol ²³	25	0,60	1,10	0,83	
12	Isooctan + Benzol ⁴⁸	25	0,52	0,90		
13	Hexadecan + Benzol ⁴⁹	25	1,03	0,57		
14	Cyclopentan + Benzol ³⁰	25	0,30	0,54		
15	Cyclohexan + Benzol ³⁰	25	0,64	0,81	0,65	0,39
16	CS ₂ + Benzol ⁵⁰	20	0,56	0,24		
17	Heptan + Toluol ²³	25	0,24	0,78		
18	Isooctan + Toluol ⁵¹	28	0,10	0,60		
19	Cyclohexan + Toluol ³⁰	25	0,57	0,51		
20	Methylcyclohexan + Toluol ⁵²	20	0,38	0,73		
21	Neopentan + CCl ₄ ³³	0	—0,50	—0,76	—0,75	—0,37
22	Hexadecan + CCl ₄ ⁴⁹	25	0,62	0,30		
23	Cyclopentan + CCl ₄ ³⁵	25	—0,04	0,07	0,02 ^b	
24	Cyclohexan + CCl ₄ ³⁶	25	0,16	0,13	0,12	0,16
25	Benzol + CCl ₄ ⁵³	25	0,01	—0,01	0,08	0,05
26	Cyclohexan + 1,2-Dichloräthan ¹⁵	20	1,03	1,09		1,43
27	Benzol + 1,2-Dichloräthan ⁵⁴	20	0,27	0,08		0,01
28	Cyclohexan + 1,2-Dibromäthan ¹⁵	20	0,74	0,40		0,06
29	Benzol + 1,2-Dibromäthan ⁵⁴	20	0,26	0,22		—0,08
30	Cyclohexan + Brombenzol ¹⁷	25	0,28	0,25		—0,04
31	Hexan + 1,2,4-Trichlorbenzol ¹⁷	25	—0,91	—1,03		—0,15

^a Nach Battino²⁵.

^b Nach Boublik et al.³⁵.

bemerken, daß bei den Systemen Nr. 23 und 25 (Cyclopentan bzw. Benzol mit Tetrachlorkohlenstoff), die einen verhältnismäßig geringen Volumseffekt aufweisen, Gl. (13) V^E mit falschem Vorzeichen wiedergibt, doch liegt die Abweichung vom Meßwert noch innerhalb der Unsicherheit der Korrelationsmethode. Nach Berechnungen von Boublik et al.³⁵ liefert im Falle des Systems Nr. 23 auch die Theorie von

Flory für V^E das falsche Vorzeichen. Die den Modellrechnungen verschiedener Autoren entstammenden Voraussagen der Zusatzvolumina sind, soweit verfügbar, ebenfalls in Tab. 3 angegeben.

4. Diskussion

Bekanntlich ist die Aufgliederung der Freien Zusatzenthalpie nach dem Schema von Gl. (1) in zwei formal unabhängige Anteile⁵⁵ nur dann gerechtfertigt, wenn G^* hinreichend klein ist^{56, 57}, doch wird mangels einer besseren Näherung diese Darstellungsweise auch noch beibehalten, wenn die molekularstatistischen Voraussetzungen des *FH*-Terms nicht mehr ganz zutreffen. Im Grenzfall $G^* = 0$ geht Gl. (1) in die Beziehung für athermische Lösungen über, während bei gleichem Molvolumen der Reinstoffe die Korrektur für den Größenunterschied der Moleküle verschwindet.

Die *FH*-Näherung ist in verschiedener Weise abgeleitet worden. *Flory* und *Huggins* haben unter Annahme einer „quasi-kristallinen Struktur“ der flüssigen Phase Polymermoleküle in einer Lösung wie Ketten behandelt, welche aus einer Anzahl von Segmenten bestehen, von denen jedes so groß ist wie ein Lösungsmittelmolekül. *Longuet-Higgins*⁵⁸ zeigte, daß auf die Annahme eines fiktiven Gitters verzichtet werden kann, wenn die Mischphase aus zwei Teilchenarten besteht, die lange Ketten mit ähnlich aufgebauten „Grundeinheiten“ darstellen. Zum Unterschied von den Segmentmodellen machte *Hildebrand*^{6, 59} einen Ansatz, der an keine strukturellen Bedingungen geknüpft ist. Der flüssige Zustand wird hier mit einem sehr dichten, nichtidealen Gas verglichen, in welchem die Bewegungsfreiheit der Moleküle auf ein sogenanntes „Freies Volumen“ beschränkt ist. Um zur *FH*-Gleichung zu kommen, müßte man unter anderem voraussetzen, daß das Verhältnis der Freien Volumina der flüssigen Komponenten gleich ist demjenigen ihrer Molvolumina. Thermodynamische Gründe sprechen aber dafür, daß diese Annahme im allgemeinen nur bei Gasen, nicht aber bei Flüssigkeiten zutrifft⁶⁰.

Wegen ihrer mathematisch leicht zu handhabenden Form wird die *FH*-Gleichung häufig auch für solche Mischungen benutzt, welche nicht ausschließlich aus Paraffinen oder einem Lösungsmittel und einem Paraffin bestehen, dessen Segmente in Gestalt und Größe weitgehend mit dem Lösungsmittelmolekül übereinstimmen. Die dadurch bedingte Unsicherheit konnte für die hier behandelten Systeme in Kauf genommen werden. Mit der Wahl der *FH*-Näherung ist die Gleichsetzung der Ausdehnungskoeffizienten beider Komponenten in der Mischung konsistent, da, der Definition athermischer Lösungen entsprechend, der Anteil $RTf(\phi)$ in Gl. (1) keinen Beitrag zur Mischungswärme liefern soll. Auf Grund des Quasigittermodells sollte dieser Term

auch zum Zusatzvolumen nicht beitragen, also in Gl. (2 a) $V^E = V^*$ sein, wogegen die auf allgemeineren Grundlagen beruhende Theorie von *Longuet-Higgins* ein solches Verhalten nicht zwingend vorschreibt.

Die Auswahl der in Betracht kommenden Systeme unterliegt neben den Überlegungen bezüglich der Beschaffenheit der Moleküle noch einer Reihe weiterer Beschränkungen. So verlangt die *Scatchard—Hildebrand*-Gleichung, daß G^* über den ganzen Konzentrationsbereich positiv sein soll. Auch S_p^* kann keine negativen Werte annehmen, denn dies wäre unter den gegebenen Voraussetzungen mit dem Temperaturgang der Löslichkeitsparameter in der Approximation von G^* durch Gl. (7) nicht verträglich. Wie aus Gl. (6) zu ersehen ist, hat die Bedingung $S_p^* > 0$ wiederum zur Folge, daß H^E ebenfalls nicht negativ sein kann. Schließlich geschieht das Einsetzen eines empirisch gefundenen, an Stelle des aus den Löslichkeitsparametern sich ergebenden Wertes für G^* unter der Annahme, daß der Unterschied von geringfügigem Einfluß auf das Ergebnis ist.

Bei Mischungen von Kohlenwasserstoffen mit Fluorkohlenstoffen versagt das Konzept der regulären Mischung aus Gründen, die noch nicht völlig geklärt sind. Da hier außerdem Volumseffekte auftreten, deren Größe weit über den Rahmen der eingeführten Näherungen hinausgeht, ist Gl. (13) auf solche Systeme nicht anwendbar.

Literatur

- ¹ *G. Scatchard*, Trans. Farad. Soc. **33**, 160 (1937).
- ² *G. Scatchard*, Chem. Rev. **8**, 321 (1931).
- ³ *J. H. Hildebrand* und *S. E. Wood*, J. Chem. Phys. **1**, 817 (1933).
- ⁴ *P. J. Flory*, J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942).
- ⁵ *M. L. Huggins*, Ann. N. Y. Acad. Sci. **43**, 1 (1942).
- ⁶ *J. H. Hildebrand* und *R. L. Scott*, The Solubility of Nonelectrolytes. New York: Reinhold. 1950.
- ⁷ *E. W. Funk* und *J. M. Prausnitz*, Ind. Engng. Chem. **62** (9), 8 (1970).
- ⁸ *E. Liebermann* und *E. Wilhelm*, Mh. Chem. **107**, 367 (1976).
- ⁹ *F. Kohler*, Mh. Chem. **88**, 857 (1957).
- ¹⁰ *P. J. Flory*, *R. A. Orwoll* und *A. Vrij*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3507 (1964); *P. J. Flory*, *ibid.* **87**, 1833 (1965).
- ¹¹ *R. L. Scott*, J. Phys. Chem. **64**, 1241 (1960).
- ¹² *E. Liebermann* und *V. Fried*, Ind. Engng. Chem., Fundam. **11**, 350 (1972).
- ¹³ *J. H. van der Waals*, Trans. Farad. Soc. **52**, 916 (1956).
- ¹⁴ *K. Shinoda* und *J. H. Hildebrand*, J. Phys. Chem. **65**, 183 (1961).
- ¹⁵ *E. Wilhelm*, *R. Schano*, *G. Becker*, *G. H. Findenegg* und *F. Kohler*, Trans. Farad. Soc. **65**, 1443 (1969).
- ¹⁶ *L. A. K. Staveley*, *W. I. Tupman* und *K. R. Hart*, Trans. Farad. Soc. **51**, 323 (1955).
- ¹⁷ *F. Kohler* und *E. Rott*, Mh. Chem. **85**, 703 (1954).
- ¹⁸ *R. E. Gibson* und *O. H. Loeffler*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2515 (1939).

- ¹⁹ *E. Wilhelm, E. Rott und F. Kohler*, Proc. 1st Internat. Conf. Calorimetry and Thermodynamics (Warsaw), p. 767 (1969).
- ²⁰ *J. N. Bronsted und J. K. Koefoed*, Danske Vidensk. Selsk. **22** (17), 1 (1946).
- ²¹ *J. H. van der Waals und J. J. Hermans*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **69**, 971 (1950).
- ²² *V. Mathot*, Bull. Soc. Chim. Belg. **59**, 111 (1950).
- ²³ *A. R. Mathieson und J. C. J. Thynne*, J. Chem. Soc. **1956**, 3708.
- ²⁴ *J. L. Crützen, R. Haase und L. Sieg*, Z. Naturforsch. **5 a**, 600 (1950).
- ²⁵ *R. Battino*, J. Phys. Chem. **70**, 3408 (1966).
- ²⁶ *J. D. Gomez-Ibanez, J. J. C. Shieh und E. M. Thorsteinson*, J. Phys. Chem. **70**, 1998 (1966).
- ²⁷ *J. D. Gomez-Ibanez und J. J. C. Shieh*, J. Phys. Chem. **69**, 1660 (1965).
- ²⁸ *C. P. Brown, A. R. Mathieson und J. C. J. Thynne*, J. Chem. Soc. **1955**, 4141.
- ²⁹ *D. V. S. Jain und B. S. Lark*, J. Chem. Thermodyn. **5**, 455 (1973).
- ³⁰ *A. E. P. Watson, I. A. McLure, J. B. Bennett und G. C. Benson*, J. Phys. Chem. **69**, 2753 (1965).
- ³¹ *J. Sameshima*, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1503 (1918).
- ³² *H. Hirobe*, J. Fac. Sci. Univ. Tokyo **1**, 155 (1925).
- ³³ *V. Mathot und A. Desmyter*, J. Chem. Phys. **21**, 782 (1953).
- ³⁴ *A. Englert-Chwoles*, J. Chem. Phys. **23**, 1168 (1955).
- ³⁵ *T. Boublik, V. T. Lam, S. Murakami und G. C. Benson*, J. Phys. Chem. **73**, 2356 (1969).
- ³⁶ *S. E. Wood und J. A. Gray, III*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3729 (1952).
- ³⁷ *G. Scatchard, L. B. Ticknor, J. R. Goates und E. R. McCartney*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3721 (1952).
- ³⁸ *G. Scatchard, S. E. Wood und J. M. Mochel*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 712 (1940).
- ³⁹ *G. Miksch, E. Liebermann und F. Kohler*, Mh. Chem. **100**, 1574 (1969).
- ⁴⁰ *L. Sieg, J. L. Crützen und W. Jost*, Z. Phys. Chem. **A 198**, 263 (1951).
- ⁴¹ *E. Liebermann und F. Kohler*, Mh. Chem. **99**, 2514 (1968).
- ⁴² *E. Baud*, Bull. Soc. Chim. France **17**, 329 (1915).
- ⁴³ *F. Kohler*, Chem. Technik **18**, 272 (1966).
- ⁴⁴ *A. Abe und P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1838 (1965).
- ⁴⁵ *R. A. Orvold und P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6822 (1967).
- ⁴⁶ *F. Kohler*, Mh. Chem. **100**, 1151 (1969).
- ⁴⁷ *A. Desmyter und J. H. van der Waals*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **77**, 53 (1958).
- ⁴⁸ *S. E. Wood und O. Sandus*, J. Phys. Chem. **60**, 801 (1956).
- ⁴⁹ *E. L. Heric und J. G. Brewer*, J. Chem. Engng. Data **12**, 574 (1967).
- ⁵⁰ *H. Dunken*, Z. Phys. Chem. **B 53**, 264 (1943).
- ⁵¹ *H. W. Prengle, E. G. Felton und M. A. Pike*, J. Chem. Engng. Data **12**, 193 (1967).
- ⁵² *D. Quiggle und M. R. Fenske*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1829 (1937).
- ⁵³ *S. E. Wood und J. P. Brusie*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1891 (1943).
- ⁵⁴ *G. H. Findenegg und F. Kohler*, Trans. Farad. Soc. **63**, 870 (1967).
- ⁵⁵ *E. A. Guggenheim*, Discuss. Farad. Soc. **15**, 24 (1953).
- ⁵⁶ *A. J. Ashworth und D. H. Everett*, Trans. Farad. Soc. **56**, 1609 (1960).
- ⁵⁷ *A. J. B. Cruickshank, B. W. Gaixney und C. L. Young*, Trans. Farad. Soc. **64**, 337 (1968).

⁵⁸ *H. C. Longuet-Higgins*, Discuss. Farad. Soc. **15**, 73 (1953).

⁵⁹ *J. H. Hildebrand*, Discuss. Farad. Soc. **15**, 9 (1953).

⁶⁰ *J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz und R. L. Scott*, Regular and Related Solutions, Kapitel 5. New York: Van Nostrand-Reinhold. 1970.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. E. Liebermann

Institut für Physikalische Chemie

Universität Wien

Währinger Straße 42

A-1090 Wien

Österreich