Fluidität und spezifisches Volumen von binären flüssigen Gemischen.

Von W. HERZ.

Mit 10 Figuren im Text.

In zwei Abhandlungen¹ habe ich zeigen können, daß die absoluten Fluiditäten und die spezifischen Volume wässriger Lösungen einen geradlinigen Zusammenhang besitzen, und es ließ sich die Richtigkeit dieser Beziehung teilweise bis zu recht hohen Konzentrationen nachweisen. Immerhin wird eine weitere Prüfung hochkonzentrierter Lösungen notwendig bleiben, und ich hoffe, später das entsprechende experimentelle Material nachliefern zu können.

Ich habe die analoge Betrachtungsweise nunmehr auf eine Reihe von binären Flüssigkeitsgemischen² ausgedehnt und dabei teilweise ebenfalls eine geradlinige Zusammengehörigkeit von Fluidität und spezifischem Volumen festgestellt³, wie die nachfolgenden Tabellen und Kurven aufweisen. Hierbei bedeuten wieder ϱ die in *CSG*-Einheiten ausgedrückten inneren Reibungen, $1:\varrho$ die Fluiditäten und v die spezifischen Volume. Die Versuchstemperatur betrug 25°.

Methylalkohol-Äthylalkoholgemische.

% Methyl- alkohol ⁴	ϱ	$1:\varrho$	v
0	0.01092	91.58	1.2711
4.37	0.01047	95.50	1.2708
10.4	0.009845	101.58	1.2703
41.02	0.007885	126.82	1.2694
80.69	0.006175	161.93	1.2695
84.77	0.006050	165.28	1.2692
91.25	0.005862	170.58	1.2690
100	0.005621	177.92	1.2692

Methylalkohol-Propylalkoholgemische.

% Propyl- alkohol	ϱ	$1:\varrho$	v
0	0.005621	177.92	1.2692
11.1	0.006077	164.55	1.2668
23.8	0.007097	140.90	1.2647
65.2	0.01074	93.10	1.2572
91.8	0.01638	61.06	1.2512
93.75	0.01772	56.43	1.2508
96.6	0.01844	54.24	1.2501
100	0.01915	52.21	1.2494

¹ Z. anorg. u. allg. Chem. 99 (1917), 132; 102 (1918), 173.

² Vgl. für reine Flüssigkeiten die wichtige Abhandlung von BATSCHESKY, Zeitschr. physikal. Chem. 84 (1913), 643.

³ Die in meiner letzten Abhandlung gebrachten Fälle von wässrigen Essigsäure- und Schwefelsäurelösungen gehören bereits hierher.

⁴ In Gewichtsprozenten.

Die Kurven 1 und 2, wo auf der Abszissenachse die Fluiditäten und auf der Ordinatenachse die spezifischen Volume eingetragen sind, zeigen einen geradlinigen Verlauf; die kleinen Abweichungen dürften wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen sein.

Fig. 1.

Fig. 2.

Ganz anders sieht dagegen die Kurve der Propylalkohol-Äthylalkoholgemische aus:

Propylalkohol-Äthylalkoholgemische.

% Propyl- alkohol	ϱ	1 : ϱ	v
0	0.01092	91.58	1.2711
8.1	0.01128	88.68	1.2681
17.85	0.01181	84.65	1.2655
56.6	0.01423	70.27	1.2627
88.6	0.01745	57.30	1.2542
91.2	0.01772	56.43	1.2533
95.2	0.01835	54.50	1.2522
100	0.01915	52.21	1.2494

Die Kurve 3, in der diese Werte wiedergegeben sind, ist keine gerade Linie, und die Abweichungen hierbei können keineswegs im Sinne von Versuchsfehlern gedeutet werden.

Einen ganz anderen Kurventypus zeigen die folgenden beiden Systeme.

Methylalkohol-Wassergemische

% Methyl- alkohol	ϱ	1 : ϱ	v
0	0.00895	111.73	1.003
10.60	0.01162	86.08	1.021
30.77	0.01490	67.11	1.055
37.21	0.01585	63.09	1.067
47.06	0.01558	64.18	1.088
64.00	0.01314	76.12	1.136
78.05	0.01060	94.37	1.178
98.90	0.00807	123.87	1.224
100	0.00562	177.92	1.269

Fig. 3.

Äthylalkohol-Wassergemische.

% Äthyl- alkohol	ϱ	1 : ϱ	v
0	0.00895	111.73	1.003
20.18	0.01778	56.23	1.035
40.69	0.02338	42.78	1.075
70.01	0.01985	50.38	1.158
100	0.01092	91.58	1.271

In diesen beiden Fällen gibt es ein Gemisch, das ein Minimum der Fluidität besitzt, und dieses kommt auch in der Zeichnung durch eine Umkehr der Kurvenlinie zum Ausdruck, wie es die Fig. 4 wiedergibt.

Fig. 4.

Dagegen liefern die folgenden drei Gemische wieder gerade Linien.

Trichloräthylen-Pentachloräthangemische.

% Pentachlor- äthan	ϱ	1 : ϱ	v
100	0.02171	46.06	0.5984
82.1	0.01439	69.48	0.6157
69.6	0.01159	86.28	0.6263
53.5	0.00950	105.31	0.6397
36.5	0.00765	130.68	0.6540
22.3	0.00663	150.75	0.6653
0	0.00549	182.15	0.6878

Fig. 5.

Tetrachloräthylen-Tetrachlorkohlenstoffgemische

% Tetrachlor- kohlenstoff	ϱ	1 : ϱ	v
100	0.00931	107.43	0.6315
79.7	0.00884	113.09	0.6300
66.4	0.00831	120.27	0.6289
49.7	0.00817	122.38	0.6271
33.0	0.00811	123.32	0.6255
19.9	0.00816	122.51	0.6247
0	0.00839	119.19	0.6219

Tetrachlorkohlenstoff-Tetrachloräthangemische.

% Tetrachlor- kohlenstoff	ϱ	1 : ϱ	ν
100	0.00931	107.43	0.6315
80	0.00986	101.39	0.6315
66.66	0.01018	98.18	0.6313
50	0.01107	90.33	0.6306
33.33	0.01221	81.92	0.6304
20	0.01375	72.70	0.6300
0	0.01614	61.96	0.6297

Die zu diesen Tabellen gehörigen geradlinigen Kurven aus Fluidität und spezifischem Volumen sind in Fig. 5 und 6 dargestellt.

Fig 6.

Ich habe schließlich den Zusammenhang zwischen Fluidität und spezifischem Volumen außer an den von mir experimentell untersuchten bisher erwähnten Gemengen noch an einigen Angaben geprüft, welche KREMAN, GUGL und MEINGAST¹ veröffentlicht haben. Ihre Daten konnten von mir leicht auf absolute Fluiditäten und spezifische Volume umgerechnet werden.

Propylazetat-Amylformiatgemische (12°).

% Amyl- formiat ²	ϱ	1 : ϱ	ν
100	0.00939	106.46	1.1298
70.1	0.00883	113.26	1.1268
25.8	0.00807	123.90	1.1233
0	0.00759	131.74	1.1217

Chlorbenzol-Brombenzolgemische (12°)

% Brom- benzol	ϱ	1 : ϱ	ν
100	0.01407	71.08	0.6662
67.4	0.01249	80.06	0.7340
20.2	0.01081	92.52	0.8347
0	0.01002	99.78	0.8976

¹ Monatshefte Chem. 35 (1914), 1365.

² In Mol-Prozenten.

Chlorbenzol-Brombenzolgemische (64°).

% Brombenzol	ϱ	1 : ϱ	v
100	0.006750	148.15	0.6978
67.4	0.006118	163.45	0.7734
20.2	0.005325	187.78	0.8784
0	0.004971	201.19	0.9437

Essigsäure-Ameisensäuregemische (11°).

% Essigsäure	ϱ	1 : ϱ	v
100	0.02524	39.62	0.9434
68.7	0.02386	41.91	0.9033
50.0	0.02297	43.54	0.8842
22.7	0.02233	44.78	0.8439
0	0.02137	46.80	0.8123

Der Zusammenhang zwischen 1 : ϱ und v ist wieder geradlinig, wie die Kurven 7—10 erweisen.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

Auch bei flüssigen Gemischen ist, wie die geschilderten Beispiele dartun, sehr häufig eine geradlinige Beziehung zwischen Fluidität und spezifischem Volumen zu konstatieren; doch können noch andere Kurvenarten auftreten, und zwar zeigen nahestehende Systeme hierbei ein recht verschiedenes Verhalten. Die Mannigfaltigkeit ist jedenfalls viel größer als bei wässrigen Lösungen und — nach BATSCHINSKY (l. c.) — reinen Flüssigkeiten. Das ist aber auch sehr einleuchtend. Fluidität und spezifisches Volumen sind zwei Eigenschaften, die sehr häufig von gleichen

Faktoren wie Temperatur und Konzentration in entsprechender Weise beeinflußt werden, und so lange dieses der Fall ist, wird der geradlinige Kurvenverlauf in mehr oder minder guter Annäherung vorhanden sein. Ergibt sich aber — was bei den Fluiditäten flüssiger Gemische nicht selten ist — ein von der Konzentration individuell abhängiger Wechsel, so werden die Abweichungen größer, bis schließlich auch der Kurventypus verändert ist. So findet dann die geradlinige Zusammengehörigkeit von Fluidität und spezifischem Volumen ihre Grenze.

Gegen einige meiner Beispiele könnte vielleicht eingewendet werden, daß sie zur Veranschaulichung der geradlinigen Fluiditäts-Volumenfunktion deshalb nicht besonders geeignet seien, weil die spezifischen Volume der beiden Mischungsgenossen und der Mischungen recht wenig voneinander abweichen. Aber einerseits treten die Abweichungen von dem geradlinigen Kurvenverlauf bereits bei geringen Differenzen der v -Werte deutlich in die Erscheinung und andererseits hielt ich es für richtig, alle von mir bestimmten Werte zu geben. Sobald es mir die Umstände erlauben, will ich noch weitere passende Beispiele für die von mir hier besprochenen Verhältnisse zur Veröffentlichung bringen.

Breslau, Pharmazeutisches Institut der Universität, den 22. Febr. 1918.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1918.