

compensated by a more advantageous entropy. Anyway it does not seem to be very useful to describe a highly associated system as pure methanol with the help of equilibrium constants, i.e. distinct associates [29].

### Concluding Remarks

The relation between the structure of an alcohol molecule and its hydrogen bonding properties seems rather delicate. The length of the alkyl chain has no appreciable influence on the formation of linear dimers and cyclic tetramers as it is shown above and with the exception of methanol and ethanol also the  $\alpha$ -multimerization is at least initially independent of it. The location of the hydroxyl group on the alkyl chain is more important, as the mainly dielectric data [9] indicate reduced dimerization, tetramerization and  $\alpha$ -multimerization but at low temperatures the  $g$ -factor of the pure fluid can attain values even higher than for pure primary straight chain alcohols [6]. Primary alcohols with a branched alkyl chain show also reduced association but if the substituted alkyl group is not in the immediate neighbourhood of the hydroxyl group  $g$ -factors can be attained at low temperatures pointing to an important  $\alpha$ -multimerization [6].

The hydrogen bonding properties are very sensitive to branching immediately around the hydroxyl group prohibiting the formation of  $\alpha$ -multimers if the hydroxyl group is surrounded by alkyl groups and reducing the dimerization and tetramerization as a function of the degree of branching [12, 13].

Tertiary alcohols can either associate appreciably (*t*-butyl-alcohol) or do not show appreciable  $\alpha$ -multimerization and a reduced dimerization and tetramerization (3-ethyl-3-pentanol [12], 2-3-4-trimethyl-3-pentanol [30] and presumably 3-methyl-3-heptanol [6]).

### References

- [1] M. Kunst, Thesis Leiden, 1979.
- [2] I. Prigogine and R. Defay, Chemical Thermodynamics, Chapter XXVI, London 1954.
- [3] I. Prigogine, The Molecular Theory of Solutions, Chapter XV, Amsterdam 1957.
- [4] T. H. Tjia, Thesis Leiden, 1974.
- [5] C. Campbell, Thesis Rhodestown, 1975.
- [6] C. J. F. Böttcher, Theory of Electric Polarization, 2nd. ed., Vol. I, Section 40, Amsterdam 1973.
- [7] P. Bordewijk, M. Kunst, and A. Rip, J. Phys. Chem. 77, 548 (1973).
- [8] C. Campbell, G. Brink, and L. Glasser, J. Phys. Chem. 79, 660 (1975).
- [9] C. Campbell, G. Brink, and L. Glasser, J. Phys. Chem. 80, 686 (1976).
- [10] R. H. Stokes and K. N. Marsh, J. Chem. Thermodyn. 8, 709 (1976).
- [11] R. Groot Wassink and P. Bordewijk, Adv. Mol. Rel. Interact. Proc. 13, 299 (1978).
- [12] M. Kunst, D. van Duijn, and P. Bordewijk, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 839 (1976).
- [13] M. Kunst, D. van Duijn, and P. Bordewijk, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1073 (1978).
- [14] M. Kunst, D. van Duijn, and P. Bordewijk, Z. Naturforsch. 34a, 369 (1979).
- [15] M. Kunst, D. van Duijn, and P. Bordewijk, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 262 (1979).
- [16] E. E. Tucker, S. B. Farnham, and S. D. Christian, J. Phys. Chem. 73, 3820 (1969).
- [17] E. E. Tucker and E. D. Becker, J. Phys. Chem. 77, 1783 (1973).
- [18] G. Brink and L. Glasser, J. Phys. Chem. 82, 1000 (1978).
- [19] C. Duboc, Spectrochim. Acta 30 A, 431 (1974).
- [20] C. Duboc, Spectrochim. Acta 30 A, 441 (1974).
- [21] F. Smith, Aust. J. Chem. 30, 23 (1977).
- [22] F. Smith, Aust. J. Chem. 30, 43 (1977).
- [23] R. Aveyard, B. J. Briscoe, and J. Chapman, J. Coll. Interf. Sci. 44, 282 (1973).
- [24] R. Aveyard, B. J. Briscoe, and J. Chapman, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 69, 1772 (1973).
- [25] H. A. Pohl, M. E. Hobbs, and P. M. Gross, J. Chem. Phys. 9, 408 (1941).
- [26] J. A. Walmsley, E. J. Jacob, and H. B. Thomson, J. Phys. Chem. 80, 2745 (1976).
- [27] J. A. Walmsley, J. Phys. Chem. 82, 2031 (1978).
- [28] F. Smith and I. Brown, Aust. J. Chem. 26, 705 (1973).
- [29] W. F. Passchier, Thesis Leiden, 1978.
- [30] G. Brink, C. Campbell, and L. Glasser, J. Phys. Chem. 80, 2560 (1976).

(Eingegangen am 4. April 1979) E 4304

## Zweite Virialkoeffizienten von HCl, DCl und Ar–HCl-Mischungen

B. Schramm und U. Leuchs

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 253, 6900 Heidelberg

*Gase / Isotopeneffekte / Zwischenmolekulare Wechselwirkungen*

Wir legen Meßwerte für die zweiten Virialkoeffizienten von HCl, DCl und Ar–HCl-Mischungen im Temperaturbereich von 190–480 K vor. Die Meßwerte von HCl lassen sich mit einem Stockmayer-Potential beschreiben. Eine simultane Beschreibung von Virialkoeffizienten und Viskositäten gelingt jedoch mit einem solchen Potentialmodell nicht. Die Virialkoeffizienten von HCl und DCl sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Dieser verschwindende Isotopieeffekt wird theoretisch gedeutet. Aus den Ar–HCl-Mischungen wurden die Misch-virialkoeffizienten errechnet, die Aussagen über das Ar–HCl-Wechselwirkungspotential gestatten. Mehrere neuere Potentialvorschläge wurden daraufhin überprüft, ob sie unsere Messungen zu beschreiben gestatten.

We present measurements of second virial coefficients of HCl, DCl, and Ar–HCl mixtures in the temperature range from 190 K to 480 K. The virial data of HCl can be described using a Stockmayer potential. But second virial coefficients and viscosities cannot be described simultaneously with this potential model. Virial coefficients of HCl and DCl are equal within experimental error. This vanishing isotopic effect is interpreted theoretically. From the Ar–HCl mixtures we calculated interaction virial coefficients that are connected with the Ar–HCl interaction potential. Several recently proposed Ar–HCl potentials were tested with our data.

### 1. Einleitung

Aus der Größe und dem Temperaturverlauf von zweiten Virialkoeffizienten lassen sich Kenntnisse über die zwischenmolekularen Kräfte gewinnen. Allerdings ist eine genaue Bestimmung von zwischenmolekularen Potentialen aus Meßdaten bisher nur für rein abstandsabhängige Wechselwirkungen, wie sie etwa bei den Edelgasen vorliegen, gelungen. Selbst für die einfachsten winkelabhängigen Potentiale, die bei der Wechselwirkung von einem Atom mit einem zweiatomigen Molekül nur vom Abstand und einem einzigen Winkel abhängen, ist eine solche Bestimmung bisher nicht möglich gewesen.

Als Beispiel für ein solches Potential wurde das System Ar–HCl in den letzten Jahren mehrfach untersucht. Es konnte bisher jedoch noch kein Potential gefunden werden, das alle experimentellen Daten befriedigend erklärt [1]. Ebenso wenig ist das HCl–HCl-Potential bekannt. Bisher wurde im wesentlichen die Bestimmung des isotropen Anteils aus Molekularstrahlexperimenten [2] und Viskositätsmessungen [6] vorgenommen.

In dieser Arbeit werden nun Messungen der zweiten Virialkoeffizienten von HCl, DCl und Ar–HCl-Mischungen vorgelegt, aus denen sich zusätzliche Information über das jeweilige Wechselwirkungspotential gewinnen läßt.

Das Potential zwischen zwei HCl-Molekülen  $\varphi(r, \theta_1, \theta_2, \phi_2 - \phi_1)$  hängt außer vom Abstand  $r$  noch von den drei Winkeln der gegenseitigen Orientierung ab. Hier lautet die Beziehung zwischen ihm und dem zweiten Virialkoeffizienten  $B(T)$  [6, 7]:

$$B(T) = \frac{N_A}{4} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \left( 1 - \exp \left( - \frac{\varphi(r, \theta_1, \theta_2, \phi_2 - \phi_1)}{kT} \right) \right) r^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d(\phi_2 - \phi_1) dr. \quad (1)$$

Dabei bedeuten  $N_A$  die Avogadrokonstante und  $k$  die Boltzmannkonstante.

Der zweite Virialkoeffizient einer binären Gasmischung  $B_m(T, x_1)$  ist eine Funktion der Temperatur und des Molenbruches  $x_1$  des Gases 1. Er steht in folgendem Zusammenhang mit den Virialkoeffizienten  $B_{11}(T)$  und  $B_{22}(T)$  der reinen Komponenten:

$$B_m(T, x_1) = x_1^2 B_{11}(T) + 2x_1(1 - x_1) B_{12}(T) + (1 - x_1)^2 B_{22}(T). \quad (2)$$

Der hierin vorkommende molenbruchunabhängige Mischvirialkoeffizient  $B_{12}(T)$  hängt vom Wechselwirkungspotential zweier unterschiedlicher Teilchen  $\varphi_{12}$  ab. Im Falle der Ar–HCl-Mischungen ergibt sich entsprechend Gleichung (1) die wegen der Kugelsymmetrie des Argonatoms etwas einfachere Beziehung:

$$B_{12}(T) = \pi N_A \int_0^\infty \int_0^\pi \left( 1 - \exp \left( - \frac{\varphi_{12}(r, \theta)}{kT} \right) \right) r^2 \sin \theta d\theta dr. \quad (1a)$$

### 2. Experimentelles

Die Messungen der zweiten Virialkoeffizienten wurden im Temperaturbereich von 200–480 K mit zwei sich ergänzenden Apparaturen durchgeführt, die schon an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden sind [3].

Der Meßwert bei Zimmertemperatur wurde mit Hilfe der Kompressionsmethode, die Werte bei den anderen Temperaturen mit Hilfe der Temperaturänderungsmethode gewonnen. Beide Methoden sind Relativmethoden, bei denen der Zustand eines Meßgases mit dem eines anderen Gases (in unserem Fall  $N_2$ ) verglichen wird, dessen Virialkoeffizient bekannt ist. Daher erhält man als Meßergebnis auch nur die Differenzen der Virialkoeffizienten von Meß- und Vergleichsgas.

Die verwendeten Meßgase HCl (Firma Messer, Griesheim, Reinheit nach Herstellerangaben 99,8 Vol-%) und DCl (Firma Merck, Sharp und Dohme, Deuterierungsgrad 99%) wurden zur Trocknung und Reinigung durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet und mehrfach umdestilliert.

Für die Ar–HCl-Mischungen wurden nur Molenbrüche um den Wert 0,5 herum benutzt, da sich dann gemäß Gleichung (2) der Mischvirialkoeffizient  $B_{12}(T)$  am genauesten aus den direkten Meßwerten  $B_m(T, x)$  berechnen läßt. Bei der Bestimmung des Molenbruches aus den Partialdrücken wurde die Korrektur berücksichtigt, die aufgrund der unterschiedlichen Virialkoeffizienten der Gas-komponenten notwendig ist [4].

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Meßwerte

Die gemessenen Virialkoeffizienten sind in den Spalten 2, 4, 6 und 8 der Tab. 1 zusammengefaßt. Wegen der Vielzahl von Einzelmessungen wurden jeweils glatte Kurven durch die Meßpunkte gelegt, deren Werte bei einigen Temperaturen (Spalte 1) hier wiedergegeben sind. Alle Einzelmessungen liegen jedoch innerhalb der im nächsten Kapitel diskutierten Fehlerbreiten dieser Kurven. Die zweiten Virialkoeffizienten von Ar (Spalte 3) wurden der Literatur entnommen [5].

Die aus den zweiten Virialkoeffizienten der verschiedenen Mischungen (Molenbruch des HCl:  $x = 0,4$ ;  $x = 0,5$  und  $x = 0,6$ )

Tabelle 1  
Meßwerte der Virialkoeffizienten von HCl und Ar–HCl-Mischungen ( $B$  in  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )

$T$ [K]	$B(\text{HCl})$	$B(\text{Ar})$	$B_{m(x=0,4)}$	$B_{12}$	$B_{m(x=0,5)}$	$B_{12}$	$B_{m(x=0,6)}$	$B_{12}$	$\overline{B_{12}}$
190	–456,0	–53,0	–139,0	–97,9	–177,8	–100,6	–218,7	–99,5	–99,3
200	–392,0	–47,6	–123,2	–90,4	–155,8	–91,4	–190,7	–90,4	–90,7
225	–287,0	–36,0	–92,5	–70,1	–116,8	–71,8	–141,5	–69,7	–70,5
250	–221,0	–28,0	–71,5	–54,3	–90,6	–56,5	–108,7	–53,0	–54,6
275	–175,0	–21,0	–55,7	–42,0	–70,4	–42,6	–85,7	–41,6	–42,1
295	–147,1	–16,7	–47,0	–36,4	–59,0	–35,9	–72,4	–36,0	–36,1
300	–142,0	–15,6	–45,0	–34,7	–56,5	–34,0	–69,7	–34,6	–34,4
330	–114,0	–9,8	–35,0	–27,3	–43,6	–25,5			–26,4
370	–90,0	–4,0	–24,7	–18,2	–32,1	–17,4			–17,8
400	–76,0	–0,9	–19,8	–15,0	–25,3	–12,3			–13,7
420	–68,5	1,0	–16,0	–11,0	–21,8	–10,0			–10,5
450	–59,0	3,6	–12,1	–8,1	–17,4	–7,2			–7,6
480	–53,0	5,0	–9,2	–5,1	–13,8	–3,7			–4,4

nach Gleichung (2) bestimmten Mischvirialkoeffizienten  $B_{12}(T)$  sind in den entsprechenden Spalten 5, 7 und 9 dargestellt. In der letzten Spalte stehen die daraus gemittelten  $B_{12}(T)$ -Werte.

Für die Messung des Virialkoeffizienten von DCl wurde HCl als Vergleichsgas verwendet, so daß als experimentelles Ergebnis direkt die Differenz der Virialkoeffizienten  $B_{\text{DCl}} - B_{\text{HCl}}$  erhalten wird. Dadurch wird eine größere Meßgenauigkeit von etwa  $\pm 2 \text{ cm}^3/\text{mol}$  erreicht, weil hier einige der im folgenden Abschnitt diskutierten Fehlerquellen wegfallen. Im Rahmen dieser Meßgenauigkeit fanden wir, daß die Virialkoeffizienten von DCl und HCl im gesamten Temperaturbereich von 190–500 K gleich sind. Wir haben daher Zahlenwerte für den Virialkoeffizienten von DCl nicht gesondert aufgeführt.

### 3.2. Fehler

Es gibt zahlreiche Fehlerquellen, die sowohl bei der einen als auch bei der anderen benutzten Apparatur die Meßwerte verfälschen können. Die wichtigsten davon sind die Löslichkeit der Meßgase in Quecksilber, die Unsicherheit im zweiten Virialkoeffizienten des Vergleichsgases und die Unsicherheit bei der Einstellung genauer Druckgleichheit in beiden Meßkolben. Weitere Fehlerquellen waren mangelhafte Temperaturkonstanz der Apparaturen und bei tiefen Temperaturen auch die mögliche Adsorption von HCl-Molekülen an der Glasoberfläche der Meßkolben. Eine Abschätzung aller dieser Fehlerquellen ergab als möglichen Fehler der gemessenen zweiten Virialkoeffizienten den Wert  $\pm 2 \text{ cm}^3/\text{mol}$  in dem Temperaturbereich um 300 K. Zu höheren wie zu tieferen Temperaturen wächst dieser Fehler an und erreicht bei 480 K etwa  $\pm 5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , während er bei 200 K sogar  $\pm 7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  beträgt. Der große Fehler bei tiefen Temperaturen hat seine Ursache hauptsächlich in der oben genannten Adsorption, die nur schwer abzuschätzen ist und die wir mit  $\pm 2,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  in dem Gesamtfehler berücksichtigt haben. Die bei zahlreichen (unter den verschiedensten äußeren Bedingungen durchgeführten) Wiederholungsmessungen beobachteten Schwankungen der Meßwerte liegen bei 50% der oben angegebenen Fehlerbreite.

Der mögliche Fehler der Mischvirialkoeffizienten  $B_{12}(T)$  errechnet sich gemäß Gleichung (2) zu etwas mehr als dem doppelten Betrag des Fehlers der direkt gemessenen  $B_m(T, x)$ -Werte.

Der wirkliche Fehler dürfte jedoch um einiges kleiner sein, wie die gute Übereinstimmung der aus verschiedenen Ar – HCl-Mischungen gewonnenen Werte vermuten läßt.

## 4. Diskussion

### 4.1. Das HCl – HCl-Potential

Für das zwischenmolekulare Potential zweier HCl-Moleküle haben wir das Stockmayer-Potential angesetzt [6]:

$$\varphi(r, \text{Winkel}) = \frac{\epsilon}{n-6} \left[ 6 \left( \frac{r_m}{r} \right)^n - n \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right] - \frac{\mu^2}{r^3} \cdot g(\text{Winkel}). \quad (3)$$

Dieser Ansatz berücksichtigt einerseits das Dipolmoment  $\mu$  des HCl-Moleküls ( $\mu = 1,08$  Debye), andererseits läßt sich mit ihm mittels Gleichung (1) noch relativ einfach der zweite Virialkoeffizient  $B(T)$  berechnen. Dabei beschreiben die freien Parameter  $r_m$  bzw.  $\epsilon$  die Lage bzw. Tiefe des Potentialminimums. Die Funktion  $g(\text{Winkel})$  enthält die Winkelabhängigkeit des Potentials [6].

Für den Exponenten  $n$  haben wir zunächst den Wert  $n = 12$  angenommen (12-6-3-Stockmayer-Potential). Das Dipolmoment  $\mu$  wird trotz des aus der Literatur bekannten Wertes als Parameter frei wählbar gelassen, da die in diesem

Potentialansatz noch nicht berücksichtigten Moleküleigenschaften, wie dessen längliche Form und die Existenz eines Quadrupolmomentes einen ähnlichen Einfluß auf die Virialkoeffizienten haben, wie eine Vergrößerung des Dipolmomentes sie hätte [7, 8].

Für die weiteren Rechnungen ist es zweckmäßig, zu dimensionslosen reduzierten Größen überzugehen:

$$r^* = \frac{r}{r_m}, \quad T^* = \frac{T}{\epsilon/k}, \quad t = \frac{\mu^2}{\epsilon r_m^3}. \quad (4)$$

Damit erhält man durch Einsetzen von Gleichung (4) in Gleichung (1) die Beziehung für den Virialkoeffizienten:

$$B(T) = b_0 \cdot F(T^*, t). \quad (5)$$

Hierbei ist  $b_0 = \frac{2}{3} \pi N_A r_m^3$  ein temperaturunabhängiger Vorfaktor; die Vierfachintegration ist in dem Ausdruck  $F(T^*, t)$  zusammengefaßt, der einen reduzierten Virialkoeffizienten darstellt. Im Falle des Stockmayer-Potentials ist die Funktion  $F(T^*, t)$  von Merz [8] berechnet worden und liegt tabelliert vor. Äquivalente Tabellen sind auch in [6] angegeben, beziehen sich dort jedoch auf etwas anders definierte Parameter  $r_m$  und  $t$ .

Die Ermittlung der Potentialparameter aus dem gemessenen zweiten Virialkoeffizienten geschieht folgendermaßen. Zunächst wählen wir einen beliebigen Wert des Dipol-Parameters  $t$  und ermitteln aus der  $F(T^*, t)$ -Tabelle die dazugehörige reduzierte Boyletemperatur  $T_B^*$ , für die gilt  $F(T_B^*, t) = 0$ .

Sodann wird durch Extrapolation der gemessenen Virialkoeffizienten die Boyletemperatur  $T_B$  des HCl abgeschätzt ( $B(T_B) = 0$ ), was aber nur mit einer relativ großen Unsicherheit möglich ist. Nehmen wir vorläufig an, eine bestimmte Boyletemperatur  $T_B$  des HCl sei genau richtig, dann haben wir mit Gleichung (4) sofort den Parameter  $\epsilon$  gefunden:  $\epsilon/k = T_B/T_B^*$ .

Nun wählen wir einen beliebigen Virialkoeffizienten  $B(T_x)$  aus der gemessenen Kurve aus. Am günstigsten ist hier ein  $T_x$ -Wert bei etwa Zimmertemperatur, weil dort die Meßgenauigkeit am größten ist. Mit Hilfe des schon gefundenen Parameters  $\epsilon$  und Gleichung (4) erhalten wir die entsprechende reduzierte Temperatur  $T_x^*$  und aus den Tabellen den zugehörigen reduzierten Virialkoeffizienten  $F(T_x^*, t)$ . Gemäß Gleichung (5) ergibt sich aus dem Quotienten  $B(T_x)/F(T_x^*, t)$  die Größe  $b_0$  und aus dieser der Parameter  $r_m$ .

Dieses Verfahren wird bei zunächst festgehaltenem  $t$ -Wert für verschiedene andere geschätzte Boyletemperaturen wiederholt. Alle so gewonnenen Parameterpaare  $\epsilon/k$  und  $r_m$  liegen auf einer leicht gekrümmten Linie, wenn man in einem Diagramm  $\epsilon/k$  gegen  $r_m$  aufträgt (Abb. 1). Für jedes dieser Parameterpaare kann mit Gleichung (5) und der  $F(T^*, t)$ -Tabelle eine vollständige Kurve für  $B(T)$  berechnet werden, die sowohl durch die jeweils geschätzte Boyletemperatur als auch durch den Punkt  $B(T_x)$  unserer Meßkurve gehen muß. Bei anderen Temperaturen weichen diese Kurven aber mehr oder weniger stark von den Meßwerten ab. In dem  $\epsilon/k - r_m$ -Diagramm werden nun die beiden Parameterpaare markiert, deren zugehörige  $B(T)$ -Kurven höchstens um  $\pm 5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  von der Meßkurve abweichen und damit noch innerhalb der Meßfehlergrenzen liegen.

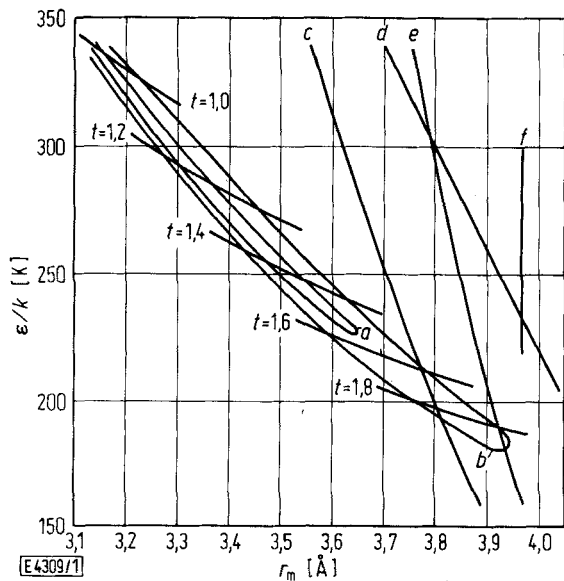


Abb. 1

Aus verschiedenen Meßgrößen berechnete Parameterkombinationen für ein 12-6-3-Stockmayer-Potential für HCl (siehe Text); a) aus Virialkoeffizienten (diese Arbeit) mit  $5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  Fehlergrenze; b) entsprechend a), mit  $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$  Fehlergrenze; c) aus Viskositätsdaten [11]; d) aus Viskositätsdaten [11], aber mit vorgemitteltem Potential; e) aus Viskositätsdaten [10]; f) aus Kristalldaten

Sodann wird das ganze Verfahren für andere Werte des Dipolparameters  $t$  wiederholt. Nur bei extremen  $t$ -Werten erhält man keine zu markierenden Punkte im  $\epsilon/k - r_m$ -Diagramm, weil dann selbst die  $B(T)$ -Kurve mit optimal geschätzter Boyletemperatur an mindestens einer Stelle um mehr als  $\pm 5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  von der Meßkurve abweicht. Damit sind wir am Ziel: Die markierten Punkte grenzen gerade den Bereich der Parameterpaare  $\epsilon/k$  und  $r_m$  ein, die aufgrund unserer Virialkoeffizienten des HCl möglich sind, wenn wir der Beschreibung des Stockmayer-Potential zugrunde legen. Dieser Bereich und derjenige, der sich bei der Annahme eines Meßfehlers von  $\pm 10 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ergibt, sind in Abb. 1 dargestellt.

Innerhalb dieser Bereiche errechnen sich für das Dipolmoment nach Gleichung (4) Werte, die zwischen 1,2 und 1,65 Debye liegen (Literaturwert: 1,08 Debye). Wegen der oben erwähnten Effekte, die das Dipolmoment scheinbar vergrößern, scheint uns dieser Wertebereich realistisch zu sein, so daß wir über das Dipolmoment den Bereich der Parameterpaare  $\epsilon/k$  und  $r_m$  nicht weiter einschränken können.

Wie bereits erwähnt, lassen sich Potentialparameter auch aus Meßdaten der Viskosität bestimmen. Die entsprechende Beziehung lautet [6]:

$$\eta(T) = 26,69 \frac{\sqrt{MT}}{r_m^2 \cdot \Omega^{(2,2)}(T^*, t)} [\mu\text{P}]. \quad (6)$$

$M$  ist die Molmasse des Gases. Das dimensionslose Stoßintegral  $\Omega^{(2,2)}(T^*, t)$  ist nämlich wie der reduzierte Virialkoeffizient eine Funktion der reduzierten Temperatur  $T^*$  und des Dipolparameters  $t$ . Da die Theorie der Transportphänomene für molekulare Gase mit winkelabhängigen Potentialen noch nicht genügend weit entwickelt ist, entnimmt man Gleichung (6) der Theorie für atomare Gase.

Die Berechnung des  $\Omega^{(2,2)}(T^*, t)$ -Integrals wird dabei zunächst für eine festgehaltene Orientierung der Moleküle durchgeführt; anschließend muß über die verschiedenen Orientierungen gemittelt werden. Diese Näherung wurde von Monchick und Mason [9] eingeführt und liegt auch den  $\Omega^{(2,2)}$ -Tabellen von Merz [8] zugrunde, die von uns benutzt wurden. Äquivalente Tabellen bei Monchick und Mason [9] beziehen sich auf anders definierte Parameter  $r_m$  und  $t$ .

Bei der Berechnung der Potentialparameter aus den Viskositätsmeßwerten gingen wir folgendermaßen vor: Ein beliebiger Wert für  $\epsilon/k$  wurde angenommen, womit wegen Gleichung (4) zu jeder Temperatur  $T$  auch die entsprechende reduzierte Temperatur  $T^*$  berechnet werden kann.

Nun werden in Gleichung (6) zwei Meßwerte  $\eta_1(T_1)$  und  $\eta_2(T_2)$  eingesetzt und man erhält zwei Gleichungen mit den beiden unbekannten Größen  $r_m$  und  $t$ , die nun einfach bestimmt werden können. Zu jedem angenommenen  $\epsilon/k$  läßt sich so der zugehörige  $r_m$ - und  $t$ -Wert ermitteln. Die sich ergebende Kurve ist für die Viskositätsmeßwerte zweier Autoren [10, 11] ebenfalls in das Diagramm (Abb. 1) eingezeichnet. Diese Kurven wären hier ebenfalls zu Streifen „aufgeweitet“, wenn man die Viskositätsmeßfehler berücksichtigte, was hier jedoch nicht geschehen soll. Die Breite dieser Streifen läßt sich leicht ungefähr abschätzen, wenn man den Unterschied der hier verwendeten Messungen als Meßfehler annimmt.

Auch aus Kristalldaten lassen sich Potentialparameter bestimmen [4]. HCl kristallisiert bei sehr tiefen Temperaturen in einem kubisch flächenzentrierten Gitter, dessen Einheitszelle die Kantenlänge  $a = 5,45 \text{ Å}$  hat [11]. Der Abstand zweier benachbarter HCl-Moleküle errechnet sich damit zu  $r_{m, \text{Kr}} = a/\sqrt{2} = 3,854 \text{ Å}$ . Im Kristall rückt die Wechselwirkung übernächster und weiterer Nachbarn die Moleküle jedoch näher aneinander, als es dem Gleichgewichtsabstand von nur zwei Molekülen entspricht. Dieser Effekt kann durch einen Korrekturfaktor  $1/0,9712$  berücksichtigt werden [4], so daß wir für  $r_m$  den Wert:  $r_m = 3,968 \text{ Å}$  erhalten. Diese Größe  $r_m$  sollte dem Parameter  $r_m$  des Stockmayer-Potentials sehr nahe kommen. Der Parameter  $\epsilon/k$  läßt sich nicht ganz so leicht ermitteln. Man berücksichtigt dazu die Sublimationswärme des HCl bei 0 K ( $L_0 = 20,1 \text{ kJ/mol}$ ) [11] und die Debyetemperatur ( $\theta_0 = 127,6 \text{ K}$ ) [11]. Damit ergibt sich nach [4] ein  $\epsilon/k$ -Parameter, dessen Wert etwa zwischen 300 K (ohne Berücksichtigung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) und 220 K (bei Annahme maximaler Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) liegt. Im letzteren Fall wurde für das effektive Dipolmoment der sehr große Wert  $\mu_{\text{eff}} = 1,6$  Debye und eine im Kristall nicht mögliche optimale Orientierung aller Dipole zueinander angenommen. Auch diese Parameter sind in Abb. 1 eingezeichnet.

Bei einem guten Potentialmodell müßten sich die durch die verschiedenen Methoden gewonnenen Potentialparameter in einem Bereich überlappen und dort zu einem gleichen Wert von  $t$  gehören. Dies ist hier jedoch auch nicht angenähert der Fall (Abb. 1). Während der Parameter  $\epsilon/k$  nach allen drei Bestimmungsmethoden zwischen 220 K und 300 K liegen könnte, widersprechen sich die  $r_m$ -Werte deutlich. Diese Diskrepanz kann mehrere Ursachen haben. Einmal können die Potentialparameter aus den verschiedenen Meßdaten un-

genau bestimmt worden sein. Das scheint uns am ehesten bei den Viskositäten möglich. Obwohl sich die Viskositätsmeßwerte verschiedener Autoren [10] und [11] in ihrem gemeinsamen Temperaturbereich nur geringfügig unterscheiden ( $<1\%$ ), wird dadurch ein relativ großer Unterschied des  $r_m$ -Parameters von etwa 4% verursacht, wenn  $\epsilon/k$  konstant gehalten und der Parameter  $t$  den Meßkurven angepaßt wird. Außerdem können die vereinfachenden Annahmen, die bei der Berechnung der  $\Omega^{(2,2)}$ -Integrale gemacht werden mußten, Fehler verursachen. Eine dieser Annahmen war, daß sich die Orientierung zweier HCl-Moleküle zueinander während eines Stoßes nicht ändert. Bei der gegenteiligen Annahme, daß ein HCl-Molekül während eines Stoßes sehr oft rotiert, würde ein um die Rotationsachse gemitteltes Potential wirksam. Wenn für dieses Potential näherungsweise ein über alle Raumrichtungen gemitteltes und damit kugelsymmetrisches Potential eingesetzt wird, so lassen sich auch in diesem Fall die  $\Omega^{(2,2)}$ -Werte berechnen [8]. Mit einem solchen „vorge-mittelten Potential“ ergeben sich um etwa 5% größere  $r_m$ -Werte, die ungefähr denen der Kristalldaten entsprechen (Abb. 1). Da HCl-Moleküle aber weder sehr schnell noch sehr langsam rotieren, verglichen mit einer Stoßzeit, werden bessere  $r_m$ -Werte wahrscheinlich irgendwo in der Mitte zwischen beiden Kurven zu finden sein. Eine weitere vereinfachende Voraussetzung bei der Berechnung der  $\Omega^{(2,2)}$ -Integrale liegt darin, daß inelastische Stöße von HCl-Molekülen nicht berücksichtigt werden. Der hierdurch verursachte Fehler der Potentialparameter ist unbekannt.

Auch die aus Kristalldaten ermittelten Potentialparameter sind nur eingeschränkt mit den anderen vergleichbar, da in einem Kristall kein reines Paarpotential vorliegt. Das Wechselwirkungspotential zweier benachbarter HCl-Moleküle kann durch weitere nächste Nachbarn im Kristallverband in noch unbekanntem Ausmaß verändert werden (Nichtadditivität der Potentiale).

Ein weiterer Grund für die mangelhafte Übereinstimmung zwischen den aus den verschiedenen Meßdaten bestimmten Potentialparametern könnte in dem zu einfachen Stockmayer-Potentialansatz liegen. Um zu sehen, wie sich eine Änderung des in Gleichung (3) bisher auf  $n = 12$  festgesetzten Exponenten des abstoßenden Potentialastes auf die Potentialparameter auswirkt, wurden diese auch für den Fall  $n = 24$  (24-6-3-Stockmayer-Potential) berechnet. Hierbei wurden wieder die entsprechenden reduzierten Virialkoeffizienten und  $\Omega^{(2,2)}$ -Integrale von Merz [8] benutzt. Die damit erhaltenen Potentialparameter sind in Abb. 2 dargestellt. Die Erhöhung des Exponenten  $n$  bewirkt im Fall der Virialkoeffizienten im wesentlichen eine Vergrößerung des  $\epsilon/k$ -Parameters.

Das ist auch verständlich, weil dadurch der Abstoßungsast des Potentials steiler und die gesamte Potentialmulde schmäler wird. Um dennoch dieselben Virialkoeffizienten erklären zu können, muß die Potentialmulde vertieft werden.

Bei den aus Viskositäten ermittelten Parametern ist eine beträchtliche Verkleinerung der  $r_m$ -Werte festzustellen, so daß sich sogar bei Verwendung eines vorgemittelten Potentials durch Erhöhung des  $n$ -Wertes Übereinstimmung mit den Parametern der Virialkoeffizienten erreichen ließe. Die Parameter

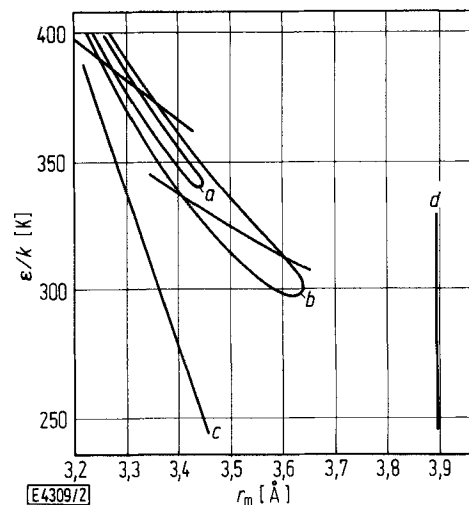


Abb. 2

Aus verschiedenen Meßgrößen berechnete Parameterkombinationen für ein 24-6-3-Stockmayer-Potential für HCl. Kurven a, b und c wie in Abb. 1, d) aus Kristalldaten

aus Kristalldaten liegen jedoch auch bei diesem Potentialmodell weit abseits.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl die Parameter eines (12-6-3)- als auch eines (24-6-3)-Stockmayerpotentials, die aus Meßdaten der Viskosität und der Virialkoeffizienten sowie aus Kristalldaten ermittelt werden können, große Unterschiede aufweisen. Eine wesentliche Ursache dafür ist in der Beschreibung des HCl–HCl-Wechselwirkungspotentials mit dem zu einfachen Stockmayer-Potentialansatz zu vermuten, da die Potentialparameter stark auf Änderungen des Potentialansatzes reagieren.

#### 4.2. Das Ar–HCl-Potential

Da beim Ar–HCl-Potential keine Dipol-Dipol-Wechselwirkung vorliegt, ist es möglich, die Mischvirialkoeffizienten  $B_{12}$  mit einem kugelsymmetrischen (12-6)-Lennard-Jones-Potential zu beschreiben. Die Wechselwirkung zwischen Dipol und induziertem Dipol verläuft proportional zu  $r^{-6}$  und wird deshalb mit dem Londonschen Anziehungsterm zusammengefaßt. Mit den Parametern  $r_m = 4,00 \text{ Å}$  und  $\epsilon/k = 149 \text{ K}$  gelingt die Beschreibung der Mischvirialkoeffizienten sehr gut. Information über die Winkelabhängigkeit des Potentials läßt sich daher auf diesem Wege nicht gewinnen, zumal die  $B_{12}$ -Meßwerte stärker fehlerbehaftet sind.

Eine weitergehende Auswertung wäre nur unter Berücksichtigung der zahlreich vorhandenen anderen Meßdaten sinnvoll, die Auskunft über das HCl–Ar-Wechselwirkungspotential geben können. Da bereits zahlreiche Potentialvorschläge aus solchen Messungen abgeleitet worden sind, haben wir geprüft, inwieweit diese Potentiale unsere Messungen zu beschreiben gestatten. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abb. 3 im Vergleich zu unseren Meßwerten zusammengestellt. Das Potential von Holmgren et al. [15] beschreibt unsere Messungen als einziges innerhalb der Fehlergrenzen. Das Potential von Buck und McGuire [16] wäre mit unseren Messungen verträglich, wenn in ihm der Parameter

$r_m$  um etwa 5% verkleinert würde. Die Abweichungen der Berechnungen mit den beiden anderen Potentialen [17, 18] sind so groß, daß sie nicht durch eine kleine Veränderung der Potentialparameter beseitigt werden können. In diesen Fällen müßte wahrscheinlich auch die Potentialform geändert werden.

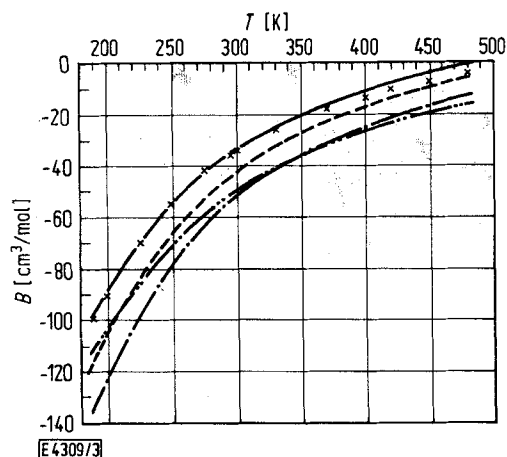


Abb. 3

Mischvirialkoeffizienten Ar-HCl. +++ Meßwerte, — berechnet mit Potential IIb aus [15], --- berechnet mit dem Potential aus [16], - · - · - berechnet mit dem Potential aus [17], · · · · · berechnet mit dem Potential aus [18]

#### 4.3. Der Isotopieeffekt HCl-DCl

Ein Isotopieeffekt der Virialkoeffizienten von HCl und DCl beruht auf den Unterschieden der Wechselwirkungspotentiale beider Gase. HCl bzw. DCl befinden sich bei den von uns untersuchten Temperaturen im wesentlichen im Schwingungsgrundzustand. Wegen der doppelten Masse des Deuterons liegt das Niveau seiner Nullpunktsschwingung tiefer in der Potentialmulde, was wegen der unsymmetrischen Form der Mulde dazu führt, daß die Bindungslänge des DCl kürzer ist als die des HCl. Die Verkürzung der Bindungslänge wurde experimentell bestimmt [12] und beträgt -0,35%. Dadurch werden verschiedene Moleküleigenschaften verändert, die das Wechselwirkungspotential bzw. die Parameter des Stockmayer-Potentials beeinflussen. Dieser Einfluß sei hier grob abgeschätzt [14]. Wir übertragen die Veränderung der Bindungslänge auf den Parameter  $r_m$ . Dieser dürfte sich aber nur um etwa 0,1% verkleinern, da sich die Änderung der Bindungslänge von 0,35% nur in eine der drei Raumrichtungen erstreckt. Messungen [12, 13] ergeben, daß die Änderung des Dipolmomentes in der Größenordnung von 0,004 Debye liegt und die mittlere Polarisierbarkeit  $\bar{\alpha}$  von HCl um etwa 0,2% größer ist als die des DCl.

Die Änderung des Parameters  $\epsilon$  kann damit durch Vergleich des anziehenden van der Waals-Terms des Stockmayer-Potentials  $\varphi_{anz} \sim (\epsilon r_m^6)/r^6$  mit dem wesentlichen anziehenden

Term der Londonschen Theorie  $\varphi_{anz} \sim \alpha^2/r^6$  berechnet werden. Der Vergleich ergibt:  $\Delta\epsilon = 2\Delta\alpha - 6\Delta r_m$ . Der Parameter  $t$  ändert sich entsprechend Gleichung (4). Der Einfluß dieser Parameteränderungen auf den Virialkoeffizienten des HCl wurde berechnet und ist in Abb. 4 dargestellt. Die einzelnen Parameteränderungen kompensieren sich zufällig gegenseitig, so daß sich insgesamt praktisch kein Isotopieeffekt errechnet. Diese theoretische Deutung erklärt unsere Messungen, die ebenfalls in Abb. 4 eingezeichnet sind.

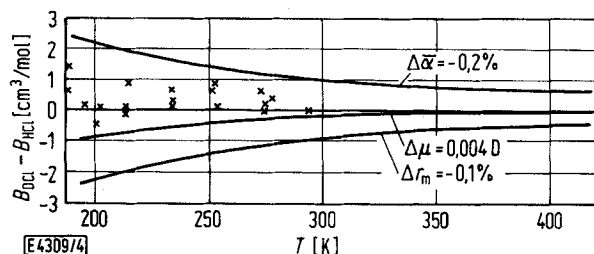


Abb. 4

Virialkoeffizienten-Isotopieeffekt DCl-HCl. x x x Meßwerte; die Kurven sind mit den angegebenen Änderungen der Parameter eines Stockmayer-Potentials berechnet

Wir möchten Herrn Professor Dr. K. Schäfer für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Ludwigshafen gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- [1] J. C. Polanyi und N. Sathyamurthy, Chem. Phys. 29, 9 (1978).
- [2] J. M. Farrar und Y. T. Lee, Chem. Phys. Lett. 26, 428 (1974).
- [3] R. N. Lichtenthaler, B. Schramm und K. Schäfer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 36 (1969).
- [4] R. N. Lichtenthaler und K. Schäfer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 42 (1969).
- [5] J. H. Dymond und E. B. Smith, The Virial Coefficients of Gases, Clarendon Press, Oxford 1969.
- [6] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss und R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley, New York 1967.
- [7] K. Schäfer, Statistische Theorie der Materie, Band 1, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1960.
- [8] T. Merz, Dissertation Heidelberg 1977.
- [9] L. Monchick und E. A. Mason, J. Chem. Phys. 35, 1676 (1967).
- [10] Handbook of Chemistry and Physics, 57th Edition, CRC-Press, Cleveland, Ohio 1976.
- [11] D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Aufl., Band 1, Springer-Verlag 1967.
- [12] R. P. Bell, Trans. Faraday Soc. 38, 422 (1942).
- [13] R. P. Bell, Trans. Faraday Soc. 34, 1209 (1938).
- [14] G. Adam, K. Schäfer und B. Schramm, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 912 (1976).
- [15] S. L. Holmgren, M. Waldman und W. Klemperer, J. Chem. Phys. 69, 1661 (1978).
- [16] U. Buck und P. McGuire, Chem. Phys. 16, 101 (1976).
- [17] J. G. Kircz, G. J. Q. van der Peyl und J. van der Elksen, J. Chem. Phys. 69, 4606 (1978).
- [18] W. B. Neilsen und R. G. Gordon, J. Chem. Phys. 58, 4149 (1974).

(Eingegangen am 9. April 1979) E 4309