

193. Über das Verdampfungs-gleichgewicht des Systems Wasser-Pyridin

von N. Ibl, G. Dändliker und G. Trümpler.

(9. VIII. 54.)

A. Einleitung.

Der experimentellen Untersuchung von binären Flüssigkeitsgemischen, welche vom idealen Verhalten stark abweichen, ist neuerdings vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt worden¹⁾. Als Beispiel einer extremen Abweichung vom *Raoult'schen* Gesetz wird in vielen Lehrbüchern²⁾ das System Wasser-Pyridin angeführt. Das dabei wiedergegebene Dampfdruckdiagramm ist in Fig. 1 dargestellt. Es beruht auf den Messungen *Zawidzki's*³⁾.

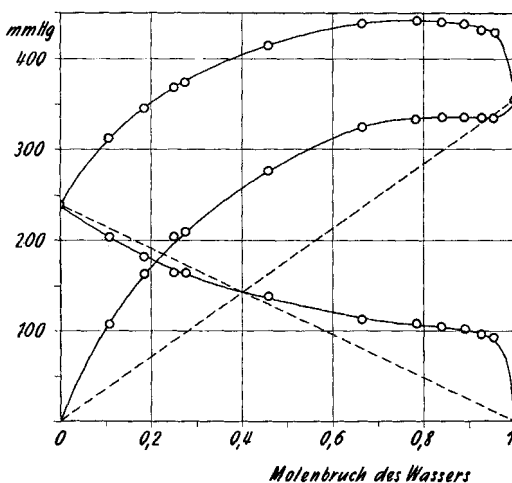


Fig. 1.

Dampfdruckdiagramm des Systems Wasser-Pyridin bei 80,05° (nach *Zawidzki*³⁾).

In diesem Dampfdruckdiagramm schneidet die Partialdruckkurve des Pyridins die Gerade, welche dem *Raoult'schen* Gesetz entsprechen würde, d. h. dass das Pyridin zum Teil positive, zum Teil

¹⁾ Vgl. z. B. L. Ebert, H. Tschamler & F. Kohler, M. **82**, 63 (1951); H. Tschamler & H. Krischak, M. **82**, 259 (1951).

²⁾ Vgl. z. B. A. Eucken, Grundriss der physikalischen Chemie, 6. Aufl. (Leipzig 1948), S. 249. — M. A. Paul, Principles of chemical thermodynamics (1951), S. 335. — K. Jellinek, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. 1 (1938), S. 261; Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. IV (Stuttgart 1933), S. 464–465.

³⁾ J. von Zawidzki, Z. physikal. Ch. **35**, 196 (1900).

negative Abweichungen vom idealen Verhalten aufweist. In der Darstellung mittels Aktivitätskoeffizienten (γ) ergibt dies für die Funktion $\gamma = f(x)$ eine Kurve, welche ein Minimum hat und die Gerade $\gamma = 1$ schneidet. Ein solches Verhalten kann auf Grund allgemeiner thermodynamischer Überlegungen nicht ausgeschlossen werden. Es ist mit der *Gibbs-Duhem*'schen Beziehung¹⁾

$$d \ln \gamma_1 / d \ln x = d \ln \gamma_2 / d \ln (1-x) \quad (1)$$

ohne weiteres vereinbar²⁾).

Unter bestimmten Voraussetzungen kann allerdings ein Extremwert der Funktion $\gamma = f(x)$ nicht auftreten. Namentlich im älteren Schrifttum wurde in der Regel davon ausgegangen, dass die *van der Waals*'sche Zustandsgleichung auch bei flüssigen Gemischen in grossen Zügen gültig ist, und dass das Verhalten der letzteren zumindest in qualitativer Hinsicht vorausgesagt werden kann, wenn man noch gewisse vereinfachende Annahmen macht, so namentlich, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Konstanten a und b der *van der Waals*'schen Gleichung gegeben ist durch die Beziehungen³⁾:

$$a = a_1 x^2 + 2a_{12} x(1-x) + a_2 (1-x)^2; \quad b = b_1 x + b_2 (1-x);$$

a_1 , a_2 , b_1 und b_2 sind die *van der Waals*'schen Konstanten der reinen Komponenten, a_{12} eine für das betrachtete binäre System charakteristische Konstante. Mit diesen Voraussetzungen hat *van Laar*⁴⁾ die nach ihm benannte Beziehung abgeleitet, welche sehr oft bei der Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit von Aktivitätskoeffizienten angewendet wird⁵⁾. In der Schreibweise von *Carlson & Colburn*⁶⁾ lautet diese Beziehung

$$\log \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A x}{B (1-x)} \right)^2, \quad (2)$$

$$\log \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B (1-x)}{A x} \right)^2, \quad (3)$$

¹⁾ Die verwendeten Symbole sind in Tab. 3 (S. 1665) zusammengefasst.

²⁾ Neuerdings ist versucht worden, auf Grund von Gl. (1) allein gewisse Kurventypen auszuschliessen. So leitet *Paris* (*La rectification dans l'industrie chimique*, 2. Aufl. 1951, S. 87–89.) aus Gl. (1) ab, dass die Kurven $\gamma_1 = f(x)$ und $\gamma_2 = f(x)$ symmetrisch sein müssen in bezug auf den Punkt $x = 0,5$, und dass die Partialdruckkurve einer Komponente die dazugehörige *Raoult*'sche Gerade nicht schneiden könne. Diese Schlussfolgerungen sind indessen nicht zulässig. Dasselbe gilt auch für die Aussage, dass eine Komponente stets positive Abweichungen vom idealen Verhalten aufweisen müsse, wenn dies für die andere Komponente zutrifft (*Glasstone*, *Thermodynamics for Chemists*, 1949, S. 331).

³⁾ Vgl. *J. P. Kuennen*, *Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen* (Leipzig 1906), S. 95, 122ff. — *J. J. van Laar*, *Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische* (1935), S. 149ff.

⁴⁾ *J. J. van Laar*, *Z. physikal. Ch.* **72**, 723 (1910).

⁵⁾ Vgl. *B. F. Dodge*, *Chemical Engineering Thermodynamics* (1944), S. 552ff.; *O. A. Hougen & K. M. Watson*, *Chemical process principles* (1947), S. 653ff.

⁶⁾ *H. C. Carlson & A. P. Colburn*, *Ind. Eng. Chem.* **34**, 581 (1942).

worin A und B Konstanten sind. Bei Gültigkeit dieser Gleichung können die γ -x-Kurven im Bereich $0 < x < 1$ keinen Extrempunkt aufweisen¹⁾ und die Gerade $\gamma = 1$ nicht schneiden.

Von der Annahme der Unmöglichkeit eines Schneidens der *Raoult'schen* Geraden ausgehend hat *Ewert*²⁾ das Dampfdruckdiagramm des Systems Wasser-Pyridin bei konstanter Temperatur neu bestimmt und dabei tatsächlich im Gegensatz zu *Zawidzki* keinen Extremwert der γ -Kurven mehr festgestellt. Die Untersuchung *Ewert's* erfolgte allerdings bei Temperaturen, welche von derjenigen *Zawidzki's* erheblich verschieden waren (20° bis 30° statt 80°). Auch wurde dabei nur der Gesamtdruck unmittelbar gemessen und die Partialdrucke aus dem letzteren berechnet. Neuerdings hat *Fowler*³⁾ das Azeotrop des Systems Wasser-Pyridin näher untersucht. Die Umrechnung seiner Werte auf Aktivitätskoeffizienten ergibt wieder wie bei *Zawidzki* ein Schneiden der Geraden $\gamma = 1$ durch die γ -Kurve des Pyridins, das bei Temperaturen von etwa 80° sehr ausgeprägt ist (vgl. Fig. 5).

In der vorliegenden Arbeit wurde das Dampfdruckdiagramm des Systems Wasser-Pyridin bei 50° und 80° neu bestimmt.

B. Versuchsergebnisse.

Die Messungen erfolgten in einer etwas modifizierten Umlaufapparatur nach *Sameshima*⁴⁾ (Fig. 2). Zur Vermeidung von Siedeverzügen wurde die siedende Flüssigkeit

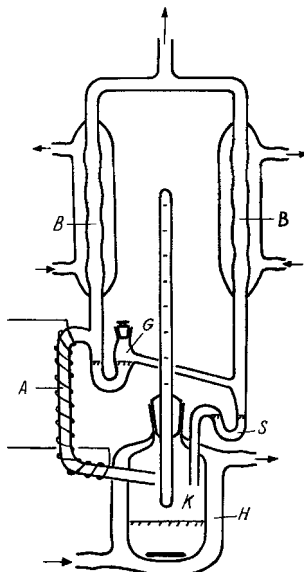


Fig. 2.

¹⁾ Vgl. auch *K. Wohl*, Trans. Am. Inst. Chem. Eng. **42**, 222 (1946).

²⁾ *M. Ewert*, Bl. Soc. chim. Belges **45**, 493 (1936).

³⁾ *R. T. Fowler*, J. Appl. Chem. (London) **2**, 246 (1952).

⁴⁾ *J. Sameshima*, Am. Soc. **40**, 1482 (1918).

in K elektromagnetisch gerührt. Die Temperatur des thermostatierten Wassers im Heizmantel H war um 1° höher als diejenige des siedenden Gemisches in K. Um Fraktionierung im Rohr A zu vermeiden, wurde dieses mit einer Heizwicklung überhitzt. Die Rückflusskühler B wurden mit einer Kühlsole auf ca. -10° gekühlt. Der Kreislauf ist durch den Überlauf im Siphon S geschlossen.

Die Temperatur wurde auf 0,05° konstant gehalten, der Druck wurde auf $\pm 0,1$ mm Hg genau gemessen. Die Proben der flüssigen Phase wurden dem Kolben K, die Proben der Dampfphase der Kondensatfalle G entnommen. Die Zusammensetzung der Gemische wurde durch Messung der Brechungsindizes mit einem *Zeiss*-Eintauchrefraktometer (bzw. einem *Abbé*-Refraktometer) bestimmt.

Als Versuchssubstanz wurde Pyridin „pro Analysis“ *Merck*¹⁾ verwendet, das über Kalk sorgfältig destilliert wurde, bis sich der Brechungsindex nicht mehr änderte (n_D^{21} des destillierten Pyridins: 1,50954). Die Prüfung mittels *Karl-Fischer*-Reagenz²⁾ ergab einen Wassergehalt von weniger als 0,1 Mol%.

Die wesentlichen Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 und Tab. 2 zusammengefasst³⁾. Das erhaltene Dampfdruckdiagramm ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Die Zusammensetzung des azeotropen Gemisches wurde ermittelt zu

$$x = 0,74 \text{ bei } 50^\circ (P = 115 \text{ mm}); \quad x = 0,75 \text{ bei } 80^\circ (P = 444 \text{ mm}).$$

Tabelle 1.

$t = 50^\circ$.

n_D^{21} Flüssig.	x	y	P (mm)	p_1 (mm)	p_2 (mm)	γ_1	γ_2
1,50954	0	0	72,1	0	72,1	—	1
1,50723	0,068	0,187	83,7	15,6	68,1	2,48	1,011
1,50544	0,115	0,275	89,3	24,6	64,7	2,31	1,012
1,50359	0,161	0,326	92,7	30,2	62,5	2,03	1,033
1,50192	0,198	0,370	95,4	35,3	60,1	1,93	1,039
1,49614	0,311	0,475	103,0	48,9	54,1	1,70	1,088
1,4891	0,418	0,558	108,9	60,7	48,2	1,57	1,145
1,4816	0,506	0,618	111,6	69,0	42,6	1,47	1,196
1,4745	0,570	0,654	113,2	74,0	39,2	1,40	1,26
1,4587	0,673	0,711	115,1	81,9	33,2	1,31	1,40
1,4363	0,776	0,750	115,1	86,3	28,8	1,20	1,77
1,4123	0,854	0,771	115,0	88,7	26,3	1,122	2,49
1,3808	0,926	0,792	113,4	89,8	23,6	1,049	4,40
1,3591	0,964	0,813	110,9	90,1	20,8	1,011	8,01
1,3411	0,989	0,883	103,6	91,5	12,1	1,000	15,3
1,3331	1,0	1,0	92,5	92,5	0	1,000	—

Das bei 50° aufgenommene Dampfdruckdiagramm wurde auch mit einer statischen Apparatur geprüft. Die mit der statischen Apparatur und mit der Umlauffapparatur erhaltenen Ergebnisse stimmten sehr gut miteinander überein; über diese Messungen wird noch an anderer Stelle berichtet werden⁴⁾.

¹⁾ Reinheit entsprechend den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches, Erg.-Bd., 6. Aufl. (min. 99,6%).

²⁾ *Smith, Bryant & Mitchell*, Am. Soc. **61**, 2407 (1939).

³⁾ Eine vollständigere Wiedergabe der Versuchsergebnisse sowie der nachfolgenden Diskussion findet sich bei *G. Dändliker*, Diss. ETH., Zürich (noch nicht gedruckt).

⁴⁾ Wird in Chem. Eng. Sci. erscheinen.

Tabelle 2.

t = 80°.

n_D^{21} Flüssig.	x	y	P (mm)	P ₁ (mm)	P ₂ (mm)	γ_1	γ_2
1,50954	0,0	0,0	244,0	0,0	244,0	—	1,00
1,5077	0,053	0,181	283,7	51,3	232,4	2,72	1,005
1,50271	0,180	0,410	344,0	141,0	203,0	2,20	1,013
1,50015	0,235	0,471	366,0	172,4	193,6	2,06	1,038
1,49596	0,313	0,547	391,0	213,9	177,1	1,92	1,057
1,4894	0,414	0,621	415,4	258,0	157,4	1,75	1,101
1,4800	0,511	0,666	428,1	285,1	143,0	1,57	1,200
1,4728	0,583	0,692	435,3	301,2	134,1	1,45	1,32
1,4608	0,660	0,722	439,5	317,3	122,2	1,35	1,47
1,4468	0,732	0,746	443,4	330,8	112,6	1,27	1,72
1,4300	0,800	0,760	441,7	335,7	106,0	1,178	2,17
1,4090	0,863	0,774	439,4	340,1	99,3	1,108	2,97
1,3876	0,913	0,784	436,7	342,4	94,3	1,053	4,44
1,3675	0,950	0,799	430,8	344,2	86,6	1,018	7,10
1,3510	0,976	0,829	420,5	348,6	71,9	1,003	12,3
1,3432	0,988	0,863	408,9	352,9	56,0	1,003	19,1
1,3331	1,0	1,0	356,0	356,0	0,0	1,000	—

Tabelle 3.

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen.

- x = Molenbruch des Wassers in der flüssigen Phase.
y = Molenbruch des Wassers in der Dampfphase.
 γ_1 = Aktivitätskoeffizient des Wassers.
 γ_2 = Aktivitätskoeffizient des Pyridins.
P = Gesamtdruck.
P₁ = yP = Partialdruck des Wassers.
P₂ = (1 - y) P = Partialdruck des Pyridins.
P₀₁ = Dampfdruck des reinen Wassers.
P₀₂ = Dampfdruck des reinen Pyridins.
A, B = Konstanten.

C. Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) Allgemeines. Die Aktivitätskoeffizienten wurden berechnet mittels der Beziehung:

$$\gamma_1 = yP/xp_{01}; \quad \gamma_2 = (1-y)P/(1-x)p_{02}. \quad (4)$$

Die in üblicher Weise¹⁾ berechnete Realgaskorrektur erwies sich im untersuchten Messbereich als vernachlässigbar klein. Die Messwerte

¹⁾ Vgl. z. B. G. Kortüm & H. Buchholz-Meisenheimer, Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten (1952), S. 64, 71.

wurden auf thermodynamische Konsistenz geprüft mittels der *Gibbs-Duhem'schen Beziehung*¹⁾²⁾

$$\Delta \log \gamma_1 = (\log \gamma_1)_B - (\log \gamma_1)_A = - \int_A^B \frac{1-x}{x} d \log \gamma_2, \quad (5)$$

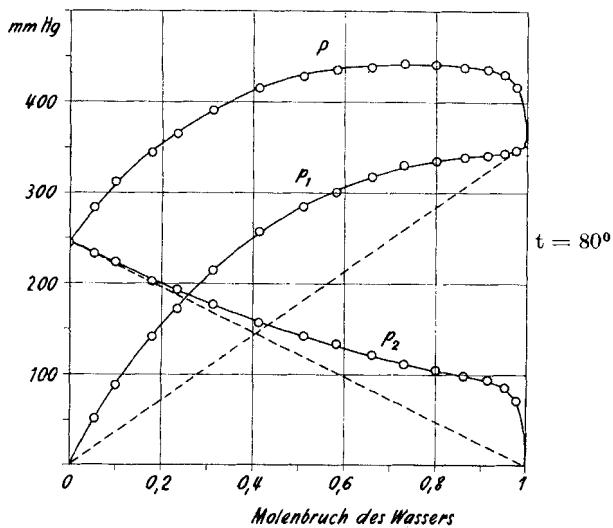
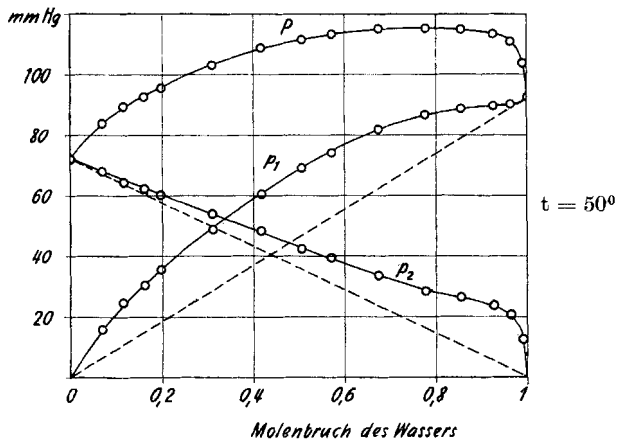


Fig. 3.

Dampfdruckdiagramm des Systems Wasser-Pyridin.

¹⁾ Vgl. z. B. G. Kortüm & H. Buchholz-Meisenheimer, op. cit., S. 129ff; B.F. Dodge, op. cit., S. 562.

²⁾ Gl. (1) und (5) sind in Wirklichkeit nicht exakt gültig wegen der Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten (vgl. N. Ibl & B. F. Dodge, Chem. Eng. Sci. 2, 120 (1953)). Der daraus resultierende Korrekturfaktor war bei unseren Versuchen ganz vernachlässigbar, mit Ausnahme vielleicht des Bereichs $x > 0,99$, wo dP/dx sehr gross wird.

wobei das Integral auf der rechten Seite dieser Gleichung graphisch ermittelt wurde. Ein Teil der so berechneten Werte von $\Delta \log \gamma_1$ ist in Tab. 5 wiedergegeben.

b) Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren. Die in der vorliegenden Arbeit gefundene Abhängigkeit der γ -Werte von der Flüssigkeitszusammensetzung ist für 50° in Fig. 4 und für 80° in Fig. 5 wiedergegeben (halb-logarithmische Darstellung). In diesen Figuren sind zum Vergleich auch die Aktivitätskoeffizienten eingezeichnet, welche sich aus den Messwerten von *Fowler*¹⁾ und *Zawidzki*²⁾ ergeben.

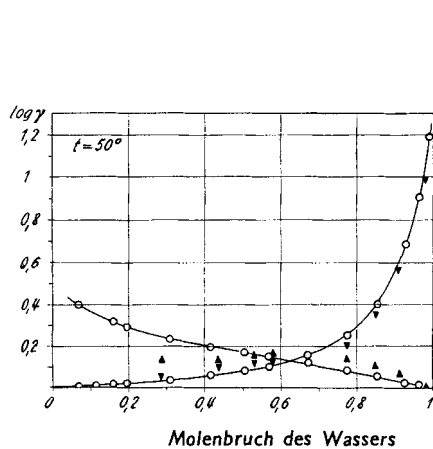


Fig. 4.

- ▲ $\log \gamma$ -Werte nach *Fowler*
- $\log \gamma$ -Werte dieser Arbeit

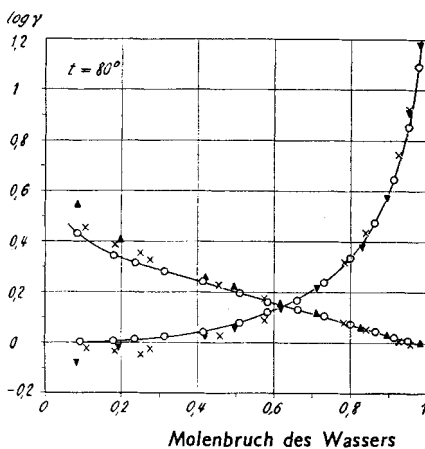


Fig. 5.

- ▲ $\log \gamma$ -Werte nach *Fowler*
- × $\log \gamma$ -Werte nach *Zawidzki*
- $\log \gamma$ -Werte dieser Arbeit

Die γ -Werte nach *Zawidzki* wurden aus den von diesem Autor angegebenen x - und y -Daten mittels Gl. (4) berechnet. Von den Ergebnissen *Fowler's* wurden für die Umrechnung auf Aktivitätskoeffizienten die von diesem Autor bei $P = 120$ mm (Temperaturbereich: $49,4-55,4^\circ$) und $P = 500$ mm (Temperaturbereich: $83-95^\circ$) gefundenen Messwerte verwendet. Die ersteren Messwerte ergaben die in Fig. 4, die letzteren die in Fig. 5 aufgeführten γ -Werte. Die Messungen von *Fowler* wurden im Gegensatz zu denjenigen von *Zawidzki* und denjenigen der vorliegenden Arbeit bei konstantem Druck und variabler Temperatur durchgeführt. Diesem Umstand wurde in der Weise Rechnung getragen, dass bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach Gl. (4) jeweils die Dampfdrucke der reinen Komponenten bei der von *Fowler* angegebenen Temperatur eingesetzt wurden. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes des reinen Pyridins wurde berücksichtigt gemäss der von *van der Meulen & Mann*³⁾ angegebenen Gleichung⁴⁾

$$\log p_{O_2} = 6,8827 - 1281,3/(205 + t).$$

¹⁾ *R. T. Fowler*, *J. Appl. Chem.* (London) **2**, 246 (1952).

²⁾ *J. v. Zawidzki*, *Z. physikal. Ch.* **35**, 129 (1900).

³⁾ *P. A. van der Meulen & R. F. Mann*, *Am. Soc.* **53**, 451 (1931).

⁴⁾ Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes des Wassers wurde dem *Handbook of Chemistry and Physics*, 30. Aufl. (1948), S. 1825 ff. entnommen.

Die so erhaltenen γ -Werte wurden auf eine gemeinsame Temperatur¹⁾ umgerechnet mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten von γ , der sich aus unseren Messungen bei 50 und 80° ergab. Diese Temperaturkorrektur war übrigens sehr gering.

Bei 50° (Fig. 4) sind erhebliche Unterschiede zwischen den von uns gefundenen Aktivitätskoeffizienten und denjenigen *Fowler's* vorhanden. Auch in Fig. 5 weichen die γ -Werte von *Fowler* und *Zawidzki* im Bereich $x < 0,4$ von den unsrigen ab, wobei beim ersteren Autor das γ des Pyridins bis auf 0,84 absinkt. In der vorliegenden Untersuchung wurde kein Minimum der γ_2 -Kurve beobachtet (bzw. kein Schneiden der *Raoult's*chen Geraden durch die Partialdruckkurve des Pyridins) (vgl. Fig. 3, 4 und 5). Das System weist keine negativen Abweichungen vom idealen Verhalten auf, wie sie von *Zawidzki* und *Fowler* gefunden worden sind.

Die von uns bei 80° festgestellte Zusammensetzung des azeotropen Gemisches stimmt befriedigend mit den Angaben anderer Autoren²⁾ überein. Bei 50° ist sie hingegen um 5 Mol% verschieden von derjenigen, welche von *Fowler* bei 49,3° und 120 mm gefunden wurde. Dabei vermag diese kleine Temperaturdifferenz den Unterschied in keiner Weise zu erklären wegen der beim System Wasser-Pyridin sehr geringen Temperaturabhängigkeit des Azeotrops. Die Lage des azeotropen Punktes verschiebt sich übrigens bei unseren Versuchen nicht in derselben Richtung wie bei *Fowler*. Der Wassergehalt des azeotropen Gemisches nimmt mit steigender Temperatur leicht zu (von $x = 0,74$ bei 50° auf $x = 0,75$ bei 80°), während er bei *Fowler* abnimmt ($x = 0,79$ bei 49,3° gegenüber $x = 0,76$ bei 83°). In diesem Zusammenhang sei bemerkt, dass *Andon, Cox & Herington*³⁾, welche neuerdings die thermodynamischen Eigenschaften sehr verdünnter Pyridinlösungen untersucht haben, eine Temperaturabhängigkeit der relativen Flüchtigkeit festgestellt haben, welche ebenfalls in entgegengesetzter Richtung zu der bei *Fowler* angegebenen verläuft.

In Anbetracht dieser wenig übereinstimmenden Versuchsergebnisse haben wir die Messwerte von *Fowler* und *Zawidzki* mittels Gl. (5) auf thermodynamische Widerspruchsfreiheit geprüft. Die γ -Werte von *Fowler*, welche in Fig. 5 wiedergegeben sind, erfüllen die *Gibbs-Duhem's*che Beziehung ziemlich gut im Bereich $x > 0,4$ ⁴⁾; bei kleinen H₂O-Konzentrationen treten aber stärkere Abweichungen auf. Das nach Gl. (5) zwischen $x = 0,417$ und $x = 0,083$ berechnete $\Delta \log \gamma_1$ ergab 0,572 gegenüber einem experimentellen Wert von 0,284. Vor allem aber die Messungen *Fowler's* bei $P = 120$ mm

¹⁾ Diese betrug 50° bei den γ -Werten von Fig. 4 und 85° bei den γ -Werten von Fig. 5.

²⁾ *R. T. Fowler*, l. c.; *J. v. Zawidzki*, l. c.; *E. Baud*, Bl. 5 [4], 1022 (1909); *W. J. Jones & J. B. Speakman*, Am. Soc. 43, 1867 (1921).

³⁾ *R. J. L. Andon, J. D. Cox & E. F. G. Herington*, Discuss. Faraday Soc. 15, 168 (1953).

⁴⁾ In diesem Konzentrationsbereich stimmen übrigens die γ -Werte von *Fowler*, von *Zawidzki* und diejenigen der vorliegenden Arbeit ziemlich gut miteinander überein.

(welche die in Fig. 4 eingezeichneten γ -Werte ergeben) sind fast im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich mit der *Gibbs-Duhem*'schen Beziehung nicht vereinbar. Die nach Gl. (5) aus den γ -Werten des Pyridins durch graphische Integration berechneten $\Delta \log \gamma_1$ -Werte sind in Tab. 4 den experimentellen gegenübergestellt. Als Ausgangspunkt der Integration wurde die Konzentration $x = 0,79$ gewählt. In Tab. 5 ist zum Vergleich dieselbe Integration mit den von uns gefundenen γ -Werten durchgeführt worden. Die Übereinstimmung ist hier gut. Im übrigen sei noch erwähnt, dass die Auswertung der Daten *Fowler's* bei $P = 120$ mm zum Teil Partialdrucke des Wassers liefert, welche höher sind als die Dampfdrucke des reinen Wassers bei derselben Temperatur.

Tabelle 4.

Prüfung der experimentellen Werte von *Fowler* (bei $P = 120$ mm) mittels der *Gibbs-Duhem*'schen Gleichung.

x	t (° C)	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_1$ korr. auf 50°	$\Delta \log \gamma_1$ experi- mentell	$\Delta \log \gamma_1$ berechnet nach Gl. (5)
0,285	55,4	0,132	0,122	-0,004	+0,156
0,437	53	0,117	0,113	-0,013	+0,066
0,532	51,4	0,142	0,140	+0,014	+0,050
0,759	49,9	0,126	0,126	0,000	+0,012
0,791	49,4	0,126	0,126	0	0
0,91	50	0,061	0,061	-0,065	-0,050
0,97	51,7	0,013	0,013	-0,113	-0,072
0,993	54,2	$\bar{1},993$	$\bar{1},993$	-0,133	-0,075

Tabelle 5.

Prüfung der experimentellen Werte dieser Arbeit (bei $t = 50^\circ$) mittels der *Gibbs-Duhem*'schen Gleichung.

x	$\log \gamma_1$	$\Delta \log \gamma_1$ experimentell	$\Delta \log \gamma_1$ berechnet nach Gl. (5)
0,115	0,3636	+0,284	+0,270
0,198	0,2856	+0,206	+0,208
0,311	0,2304	+0,151	+0,146
0,418	0,1959	+0,117	+0,108
0,570	0,1461	+0,067	+0,067
0,776	0,0792	0	0
0,854	0,0500	-0,029	-0,033
0,926	0,0208	-0,058	-0,067
0,989	0,0000	-0,079	-0,088

Bei den Messwerten *Zawidzki's* ist die *Gibbs-Duhem*'sche Beziehung im Bereich $x < 0,4$ auch qualitativ nicht erfüllt, da die γ -Kurve des Pyridins bei etwa $x = 0,25$ ein Minimum aufweist, ohne dass bei der γ -Kurve des Wassers ein Maximum vorkommen würde.

c) Vergleich mit den Ansätzen von *Margules*, *van Laar* und *Redlich-Kister*. Das System Wasser-Pyridin weist starke Abweichungen vom idealen Verhalten auf (bei unseren Versuchen wurden für das Pyridin γ -Werte bis zu 19 erhalten). Solche Systeme sind besonders geeignet, die Brauchbarkeit der üblichen Ansätze zur Darstellung von Aktivitätskoeffizienten zu prüfen. In Fig. 6 sind die von uns bei 80° experimentell bestimmten γ -Werte mit den nach der *Margules*'schen und der *van Laar*'schen Gleichung berechneten verglichen.

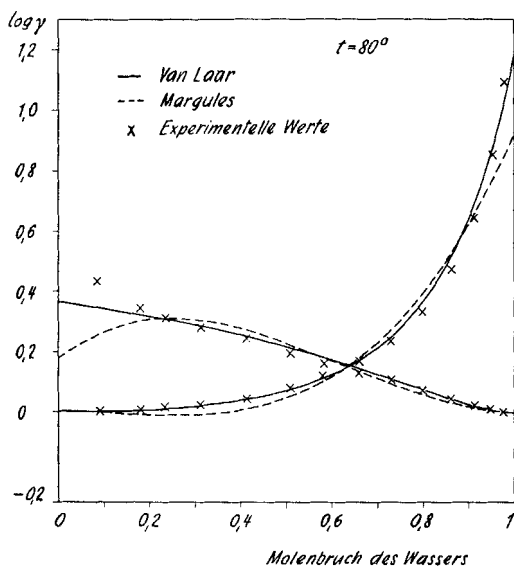


Fig. 6.

Die Konstanten des 2gliedrigen *Margules*'schen Ansatzes¹⁾

$$\log \gamma_1 = [A + 2(B - A)x](1 - x)^2 \quad \text{und} \quad \log \gamma_2 = [B + 2(A - B)(1 - x)]x^2$$

wurden aus den experimentellen Werten im mittleren Teil des Diagramms zu $A = 0,175$ und $B = 0,920$ berechnet. Die *Margules*'sche Beziehung sagt in unserem Fall einen Extremwert der γ -Kurven voraus, der in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Das System Wasser-Pyridin ist ein typisches Beispiel dafür, dass der *Margules*'sche Ansatz weitgehend versagen kann (auch qualitativ), was übrigens nach neueren Untersuchungen von *Ebert* und Mitarb.²⁾ ziemlich häufig vorkommt.

Im Fall der *van Laar*'schen Gleichung (Gl. (2) und (3)) wurden für A 0,364 und für B 1,185 eingesetzt (diese Werte wurden ebenfalls aus

¹⁾ Vgl. z. B. *O. A. Hougen & K. M. Watson*, op. cit., S. 652.

²⁾ *L. Ebert* u. Mitarb. *M.* **82**, 63 (1951); **81**, 551, 562 (1950).

dem mittleren Teil des Diagramms berechnet). Wie aus Fig. 6 ersichtlich ist, werden die experimentellen Werte viel besser durch die *van Laar*'sche als durch die *Margules*'sche Kurve wiedergegeben¹⁾.

Zum Schluss sei noch auf eine allgemeine Eigenschaft der *van Laar*'schen Gleichung hingewiesen, die bis jetzt scheinbar nicht diskutiert worden ist. Die 2. Ableitung von Gl. (2) und (3) liefert

$$\frac{d^2 \log \gamma_1}{dx^2} = \frac{2 B^2}{A} \frac{1 - 2 \left(\frac{B}{A} - 1 \right) (1-x)}{\left[1 + \left(\frac{B}{A} - 1 \right) (1-x) \right]^4}, \quad \frac{d^2 \log \gamma_2}{dx^2} = \frac{2 A^2}{B} \frac{1 - 2 \left(\frac{A}{B} - 1 \right) x}{\left[1 + \left(\frac{A}{B} - 1 \right) x \right]^4}.$$

Da $1 - x$ nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann, ergibt sich für das Auftreten eines Wendepunktes der $\log \gamma_1$ -Kurve die Bedingung

$$0 < \frac{1}{2 \left(\frac{B}{A} - 1 \right)} < 1 \quad \text{oder} \quad \frac{B}{A} > 1,5.$$

Die entsprechende Bedingung für die $\log \gamma_2$ -Kurve ist

$$0 < \frac{1}{2 \left(\frac{A}{B} - 1 \right)} < 1 \quad \text{oder} \quad \frac{A}{B} > 1,5.$$

Der *van Laar*'sche Ansatz verlangt somit das Vorhandensein eines Wendepunktes, wenn die „Unsymmetrie“ des Systems ein gewisses Mass überschreitet (A/B oder $B/A > 1,5^2$). Dabei weist dann aber nur *eine* der beiden $\log \gamma$ -Kurven einen Wendepunkt auf und zwar kommt letzterer bei derjenigen Komponente vor, welche am Rande des Diagramms den kleineren $\log \gamma$ -Wert aufweist. In unserem Fall sollte demnach die $\log \gamma$ -Kurve des H_2O einen Wendepunkt besitzen und zwar bei

$$x = 1 - 1 / \left[2 \left(\frac{B}{A} - 1 \right) \right] = 0,78.$$

Es scheint nicht, dass dieser Wendepunkt tatsächlich vorhanden ist (vgl. Fig. 4 und 5). In dieser Hinsicht versagt somit im Fall des Systems Wasser-Pyridin auch die *van Laar*'sche Gleichung qualitativ.

Im übrigen wurde auch noch versucht, die experimentellen $\log \gamma$ -Werte mit dem Ansatz von *Redlich-Kister*³⁾ darzustellen, der sich aber im vorliegenden Fall nicht gut bewährte.

¹⁾ An den Rändern des Diagramms treten allerdings auch beim *van Laar*'schen Ansatz Abweichungen auf, welche offenbar grösser sind als die möglichen Messfehler.

²⁾ A ist gleich dem Wert von $\log \gamma_1$ im Punkt $x = 0$, B ist gleich dem Wert von $\log \gamma_2$ bei $x = 1$, und A/B kann als Mass für die Unsymmetrie des Systems aufgefasst werden.

³⁾ O. Redlich & A. T. Kister, Ind. Eng. Chem. **40**, 345 (1948).

SUMMARY.

The vapor-liquid equilibrium of the system water-pyridine was studied at 50° and 80°. The diagram of this system is shown in various textbooks as an example of extreme deviation from ideal behaviour with a partial pressure curve crossing the straight line of *Raoult's* law. In the present study the results of previous investigations were not confirmed. The measurements of *Zawidzki* and *Fowler* are inaccurate, especially at low water concentrations. The new measurements were tested with the equations of *Margules*, *van Laar* and *Redlich-Kister*.

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

194. Untersuchungen in der Chinuclidin-Reihe.

I. Mitteilung.

Synthese und C-Alkylierung des 1-Methyl-4-cyano-piperidins

von C. A. Grob und E. Renk¹⁾.

(II. VIII. 54.)

Vom Chinuclidin (I), welches eine dreizählige Symmetrieachse besitzt, leiten sich drei Monosubstitutionsprodukte ab, wobei die 2- und 3-ständigen Derivate zudem in enantiomorphen Formen auftreten können. Obschon das Chinuclidin selbst seit längerer Zeit bekannt ist, sind seine Derivate noch relativ wenig untersucht.

Im Zusammenhang mit theoretischen und pharmakologischen Studien benötigten wir alle drei stellungsisomeren Chinuclidincarbonsäuren, von welchen erst die 2-ständige Säure in der Literatur beschrieben ist²⁾. Wir haben uns deshalb in letzter Zeit mit der Entwicklung von Verfahren zur Herstellung dieser Säuren bzw. deren Nitrile befasst und beschreiben in dieser und der folgenden Mitteilung die erste Synthese der bisher unbekanntenen 4-Chinuclidin-carbonsäure (IIa).

Zur Zeit des Abschlusses dieser Arbeit waren noch keine 4-ständigen Chinuclidinderivate in der Literatur beschrieben worden. Seither ist das 4-Methyl-chinuclidin (IIc), auf welches wir in der zweiten

¹⁾ Auszug aus der Dissertation *E. Renk*. Erscheint demnächst.

²⁾ *V. Prelog & E. Cerkovnikov*, A. **532**, 83 (1937); A. **545**, 259 (1940); *M. V. Rubtsov & M. I. Dorokhova*, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **88**, 843 (1953), zitiert nach Chem. Abstr. **48**, 3975 (1954).