

# Über die Margules'sche Lösung der Gleichung von Duhem II<sup>1</sup>. (Ergebnisse an beschränkt mischbaren binären Systemen.)

Von

L. Ebert, H. Tschamler, O. Fischer und F. Kohler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Nov. 1949.)

Mit Hilfe der zweigliedrigen Entwicklung für die Partialdrucke  $p_1$  und  $p_2$  nach *M. Margules*:

$$p_1/p_{1,0} = x_1 \cdot e^{\alpha_{2/2} x_2^2 + \alpha_{3/3} x_2^3}; \quad p_2/p_{2,0} = x_2 \cdot e^{\frac{(\alpha_2 + \alpha_3)}{2} x_1^2 - \alpha_{3/3} x_1^3} \quad (1a, 1b)$$

wird die freie Mischungsenthalpie einer binären Mischung:

$$\Delta G_{\text{ber}} = x_1 RT \ln(p_1/p_{1,0}) + x_2 RT \ln(p_2/p_{2,0}) \quad (2)$$

eine Funktion der  $x_i$  und der zwei Konstanten  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ .

Die dreigliedrige Entwicklung nach *M. Margules* (*O. Redlich* und *A. T. Kister*) sowie andere Lösungsansätze (*J. v. Laar*<sup>2</sup>; *G. Scatchard* und *W. J. Hamer*<sup>3</sup>) werden hier zunächst nicht diskutiert.

Im folgenden werden wir experimentelle Ergebnisse an *Systemen mit Mischungslücke* mitteilen, da nach älteren Überlegungen von *L. Ebert*<sup>4</sup> die  $\alpha_2$ - und  $\alpha_3$ -Werte einer zweigliedrigen *Margules*-Entwicklung in diesen Fällen *unabhängig* von Dampfdruckmessungen aus dem isothermen Zustandsdiagramm, das heißt aus den Sättigungskonzentrationen zugänglich sind. Die beschränkte Mischbarkeit bedingt in dieser Systemklasse verständlicherweise große Abweichungen vom idealen Verhalten bezüglich der Partial- und Totaldampfdruckkurven, der Mischungswärmen, deren Temperaturabhängigkeit usw.

<sup>1</sup> Arbeit I: *L. Ebert, H. Tschamler* und *H. Wächter*, Mh. Chem. **80**, 731 (1949) (Kurzz Mitteilung). Dort gegebene Zitate werden hier nicht nochmals wiederholt.

<sup>2</sup> Z. physik. Chem. **72**, 723 (1910).

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. **57**, 1805 (1935).

<sup>4</sup> Arbeit I, Abschn. II.

Die Anwendung des zweigliedrigen Ansatzes nach *M. Margules* wurde an drei von uns selbst gemessenen und an zwei von anderen Autoren gemessenen, binären beschränkt mischbaren Systemen geprüft. Die Ergebnisse werden hier in der gleichen Reihenfolge mitgeteilt, in der sie in der Arbeit I, Abschn. III geordnet sind.

### 1. Vergleich der gemessenen Mischungswärmen mit den nach *L. Ebert* aus der Mischungslücke und ihrer Temperaturabhängigkeit berechneten Werten.

#### a) Anilin—Cyclohexan (eigene Messungen).

Die Sättigungskonzentrationen sind in Arbeit I, Abschn. III/1 mitgeteilt<sup>5</sup>. Die hieraus für  $x_A = 0,900$  und alle Temperaturen von 5° bis 25° C berechneten  $\alpha$ -Werte finden sich in Tabelle 1, Spalten 2 und 3. Mit Gl. (1) und (2) werden die  $\Delta G$ -Werte (Tabelle 1, Sp. 4) berechnet. Hieraus folgen:  $\Delta S_{\text{ber}} = -\partial \Delta G_{\text{ber}} / \partial T$  (Sp. 5 und 6) und  $\Delta H_{\text{ber}} = \Delta G_{\text{ber}} + T \Delta S_{\text{ber}}$  (Sp. 7 und 8). Sp. 5 und 7 gelten für je 5° Temperaturdifferenz; Sp. 6 und 8 für die Differenz der beiden Grenztemperaturen.

Man überzeugt sich leicht, daß diese  $\Delta H_{\text{ber}}$ -Werte identisch sind mit den nach Gl. (5), Arbeit I, berechneten Werten. Wir geben die aus den jeweils kleinsten Temperaturintervallen ermittelten  $\Delta H_{\text{ber}}$ , sowie den Mittelwert über das ganze Temperaturgebiet an.

$\Delta H_{\text{exp}}^{25}$  und  $c_p^{25}$  wurden im homogenen Gebiet gemessen.  $\Delta C_p^{25}$  ist für  $x_A = 0,900$  gleich  $-0,4$  cal/Grad. Die Sp. 9 ist hiermit nach der *Kirchhoffschen* Gleichung berechnet.

Tabelle 1. Vergleich von  $\Delta H_{\text{ber}}$  mit  $\Delta H_{\text{exp}}$  beim System Anilin—Cyclohexan für  $x_A = 0,900$  zwischen 5° und 25° C.

Temperatur °C	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\Delta G_{\text{ber}}$	$\Delta S_{\text{ber}}$	$\Delta S_{\text{ber}}$	$\Delta H_{\text{ber}}$	$\Delta H_{\text{ber}}$	$\Delta H_{\text{exp}}$
25,0	2,77	3,23	-87,4	1,98	1,53	—	—	+184
22,5	—	—	-82,1			+504	—	+185
20,0	3,05	3,36	-77,5	1,84	1,53	—	—	—
17,5	—	—	-72,6			+462	—	+187
15,0	3,15	3,76	-68,3	1,34	1,53	—	+371	+188
12,5	—	—	-64,7			+318	—	+189
10,0	3,28	4,11	-61,6	0,94	1,53	—	—	—
7,5	—	—	-58,8			+205	—	+191
5,0	3,22	4,68	-56,9			—	—	—

Bei der Konzentration  $x_A = 0,900$  könnte also Übereinstimmung zwischen  $\Delta H_{\text{ber}}$  und  $\Delta H_{\text{exp}}$  nur bei noch tieferen Temperaturen als 7,5° C

<sup>5</sup> Vgl. die Berichtigung Mh. Chem. 81, 462 (1950)!

eintreten, das heißt bei Temperaturen, wo  $\Delta H_{\text{ber}}$  wegen der sehr geringen Sättigungskonzentrationen schon recht unsicher wird. Bei 25° C, wo die  $x$ -Werte durchaus sicher bekannt sind, ist die berechnete Mischungswärme ein *Mehrfaches* der experimentellen.

b) *Anilin—n-Hexan.*

Für dieses System wurden sämtliche für unsere Arbeit maßgebenden Größen von den gleichen Autoren<sup>6</sup> gemessen. Die Auswertung erfolgt wie unter a.

Tabelle 2. Vergleich von  $\Delta H_{\text{ber}}$  und  $\Delta H_{\text{exp}}$  beim System Anilin—n-Hexan für  $x_A = 0,916$  zwischen 20° und 50° C.

Temperatur °C	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\Delta G_{\text{ber}}$	$\Delta S_{\text{ber}}$	$\Delta S_{\text{ber}}$	$\Delta H_{\text{ber}}$	$\Delta H_{\text{ber}}$	$\Delta H_{\text{exp}}$	
50	4,54	0,09	— 72,0	} 1,27	}	—	—	—	
45	—	—	— 65,3			—	—	—	—
40	4,90	0,32	— 59,3	} 0,93	} 0,94	—	—	[52,7]	
35	—	—	— 54,2			—	—	—	—
30	4,93	1,06	— 50,0	} 0,61	}	—	—	—	
25	—	—	— 46,4			—	—	—	—
20	4,81	2,00	— 43,9			—	—	—	—

Nach den von den Autoren selbst als vorläufig bezeichneten Messungen der Mischungswärmen sollte bei  $x_A = 0,916$  sein:  $\Delta H_{\text{exp}}^{40} = 52,7$  cal/Mol Mischung; in diesem Falle wäre überhaupt keine Übereinstimmung zwischen  $\Delta H_{\text{ber}}$  und  $\Delta H_{\text{exp}}$  zu erhalten. Da uns dieser experimentelle  $\Delta H$ -Wert im Vergleich zu anderen ähnlichen Systemen sehr klein erschien, haben wir eine  $\Delta H$ -Messung bei 25° C ausgeführt und für  $x_A = 0,915$  den Wert  $\Delta H_{\text{exp}}^{25} = 126$  cal/Mol Mischung gefunden. Dies würde zwar bei 25° C eine annähernde Übereinstimmung bedeuten. Daß aber, zumindest bei höheren Temperaturen, wieder sehr große Abweichungen auftreten, läßt sich aus Tabelle 2 leicht ersehen; denn, wenn auch  $\Delta C_p$  hier nicht bekannt ist, dürfte ein derart starker positiver Temperaturgang des  $\Delta H_{\text{exp}}$ , wie er hier bei  $\Delta H_{\text{ber}}$  vorliegt, völlig ausgeschlossen sein (vgl. unten Abschn. 2).

c) *Chlorex—2,2,4-Trimethylpentan* (eigene Messungen<sup>7</sup>).

Tabelle 3 zeigt die wie bei a geführte Auswertung.  $\Delta H_{\text{exp}}^{25}$  ergab sich bei  $x_{\text{chl}} = 0,960$  zu 84 cal,  $\Delta C_p^{25}$  zu — 0,6 cal/Grad. Vorbehaltlich der Zulässigkeit einer linearen Extrapolation von  $\Delta H_{\text{exp}}^{25}$  nach

<sup>6</sup> D. B. Keyes und J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. **39**, 2126 (1917).

<sup>7</sup> H. Tschamler, F. Wettig und E. Richter, Mh. Chem. **80**, 572 (1949).

Tabelle 3. Vergleich von  $\Delta H_{\text{ber}}$  und  $\Delta H_{\text{exp}}$  beim System Chlorex—2,2,4-Trimethylpentan für  $x_{\text{Chl}} = 0,960$  zwischen  $+15^\circ$  und  $-45^\circ \text{C}$ .

Temperatur °C	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\Delta G_{\text{ber}}$	$\Delta S_{\text{ber}}$	$\Delta S_{\text{ber}}$	$\Delta H_{\text{ber}}$	$\Delta H_{\text{ber}}$	$\Delta H_{\text{exp}}$
+15	4,00	0,18	-51,9	0,74	0,68	—	—	+91
+10	4,22	0,24	-48,1			0,68	+161	—
+5	—	—	-44,5	0,61	0,56		—	—
0	4,66	0,36	-41,0			0,51	+145	—
-5	—	—	-37,7	0,45	+126		—	—
-10	5,06	0,54	-35,0		0,35	—	+113	+109
-15	—	—	-31,6	0,35		+99	—	—
-20	5,56	0,54	-29,1		0,35	—	—	—
-25	—	—	-26,5	0,35		+83	—	—
-30	—	—	-23,8		0,35	—	—	—
-35	—	—	-22,0	0,35		+61	—	—
-40	6,36	0,84	-20,2		0,35	—	—	—
-45	—	—	-18,5	0,35		—	—	—

Kirchhoff besteht hier in der Temperaturzone um  $-15^\circ \text{C}$  Übereinstimmung zwischen  $\Delta H_{\text{exp}}$  und  $\Delta H_{\text{ber}}$ .

Bei höheren Temperaturen wird  $\Delta H_{\text{ber}}$  zu groß, bei niedrigeren zu klein. Unsere Messungen<sup>7</sup> erlauben es uns, bei diesem System für  $+15^\circ \text{C}$  den Unterschied zwischen  $\Delta H_{\text{ber}}^{15}$  und  $\Delta H_{\text{exp}}^{15}$  über den ganzen Konzentrationsbereich zu zeigen (Abb. 1);  $\Delta H_{\text{exp}}^{15}$  wurde aus  $\Delta H_{\text{exp}}^{25}$  mit  $\Delta C_p^{25}$  errechnet.

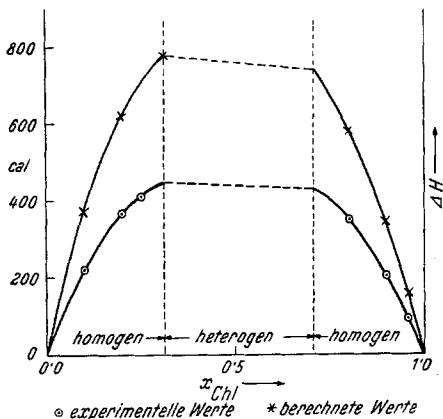


Abb. 1.  $\Delta H_{\text{ber}}^{15}$  und  $\Delta H_{\text{exp}}^{15}$  des Systems Chlorex—2,2,4-Trimethylpentan.

#### d) Chlorex—*n*-Octan (eigene Messungen<sup>7</sup>).

Dieses System ist dem System c sehr ähnlich, so daß einige Zahlenangaben genügen. Für  $x_{\text{Chl}} = 0,030$  beträgt  $\Delta H_{\text{exp}}^{25} = 84 \text{ cal/Mol}$  Mischung,  $\Delta C_p^{25} = -0,13 \text{ cal/Grad}$ . Bei  $15^\circ \text{C}$  erhalten wir  $\Delta H_{\text{ber}} = 145 \text{ cal/Mol}$ ;  $\Delta H_{\text{exp}} = 85 \text{ cal/Mol}$ .  $\Delta H_{\text{ber}}$  sinkt — wie bei c — sehr stark mit sinkender Temperatur, bei  $-45^\circ \text{C}$  beträgt es nur noch  $\sim 40 \text{ cal/Mol}$ . Die Temperaturgegend, wo sich die Kurven der beiden Werte  $\Delta H_{\text{exp}}$  und  $\Delta H_{\text{ber}}$  schneiden, liegt wiederum bei etwa  $-15^\circ \text{C}$ .

e) *n*-Hexan—Methanol (Messungen von V. Rothmund<sup>8</sup>, G. v. Elbe<sup>9</sup> und von K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage<sup>10</sup>).

Tabelle 4. Vergleich von  $\Delta H_{\text{ber}}$  und  $\Delta H_{\text{exp}}$  beim System *n*-Hexan—Methanol für  $x_{\text{H}} = 0,995$  zwischen 5° und 35° C.

Temperatur °C	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\Delta G_{\text{ber}}$	$\Delta S_{\text{ber}}$	$\Delta S_{\text{ber}}$	$\Delta H_{\text{ber}}$	$\Delta H_{\text{ber}}$	$\Delta H_{\text{exp}}$	
35	4,87	—0,66	—12,2	} 0,14	}	—	—	—	
30	—	—	—11,5			—	—	+ 29,7	—
25	5,90	—1,76	—10,9	} 0,10	} 0,10	—	—	+ 26	
20	—	—	—10,3			+ 19,0	+ 19,0	—	—
15	6,53	—2,29	—9,9	} 0,07	}	—	—	—	
10	—	—	—9,6			+ 9,2	—	—	—
5	6,67	—2,03	—9,2			—	—	—	—

Hier wurde eine *sehr nahe* dem reinen *n*-Hexan liegende Konzentration gewählt, um ausdrücklich zu prüfen, ob die bei den Beispielen a bis d für merkliche Konzentrationen gefundenen Diskrepanzen im Gebiet höchst verdünnter Lösungen verschwinden. Tabelle 4 gibt die Auswertung der offenbar sehr sorgfältigen Messungen wieder. Das Bild ist qualitativ noch das gleiche, nur liegt zufällig das Gebiet des Schnittes der  $\Delta H_{\text{ber}}$ - und  $\Delta H_{\text{exp}}$ -Kurven nahe (etwas oberhalb) 25° C. Nach tieferen Temperaturen zu sinkt  $\Delta H_{\text{ber}}$  auch hier sehr stark ab. —

Für alle untersuchten Systeme gibt die *zweigliedrige* Lösung der *Duhem-Margules'schen* Gleichung bestenfalls Werte der richtigen Größenordnung von  $\Delta H_{\text{ber}}$ . Stets sind die  $\Delta H_{\text{ber}}$ -Werte bei hohen Temperaturen (oft viel!) zu hoch und sinken mit fallender Temperatur sehr stark ab, in manchen Fällen auf Bruchteile von  $\Delta H_{\text{exp}}$ .

## 2. Die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme.

Nach H. Wächter (vgl. Arbeit I, Abschn. III/3) läßt sich Gl. (2) für  $\Delta G_{\text{ber}}$  im Rahmen der *Margules'schen* Lösung unter Verwendung der Koeffizienten  $h_1$  und  $h_2$

$$h_1 = \alpha_2/2 + \alpha_3/3; \quad h_2 = \alpha_2/2 + \alpha_3/6$$

umformen zu:

$$\Delta G_{\text{ber}} = R T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + R T x_1 x_2 (x_1 h_2 + x_2 h_1),$$

hiermit wird:

$$\partial(\Delta G_{\text{ber}}/T)/\partial T = -\Delta H_{\text{ber}}/T^2 = R x_1 x_2 (x_1 h_2' + x_2 h_1')$$

und

$$\Delta H_{\text{ber}} = -R T^2 x_1 x_2 (x_1 h_2' + x_2 h_1'), \quad (3)$$

wobei  $h_1' = \partial h_1/\partial T$  und  $h_2' = \partial h_2/\partial T$  bedeuten.

<sup>8</sup> Z. physik. Chem. 26, 455 (1898).

<sup>9</sup> J. chem. Physics 2, 73 (1934).

<sup>10</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 28, 1 (1934).

Wie aus der Tabelle in Arbeit I und aus unserer Tabelle I für das System Anilin—Cyclohexan ersichtlich ist, hängen die  $h$ -Werte annähernd linear von der Temperatur ab und werden mit steigender Temperatur kleiner; dies gilt auch für die anderen von uns geprüften Systeme. Demnach sind  $h_1'$  und  $h_2'$  in unseren Systemen durchwegs negativ und angenähert konstant. Somit wird nach Gl. (3)  $\Delta H_{\text{ber}}$  positiv und angenähert proportional  $T^2$ . Das heißt, daß  $\Delta H_{\text{ber}}$  mit steigender

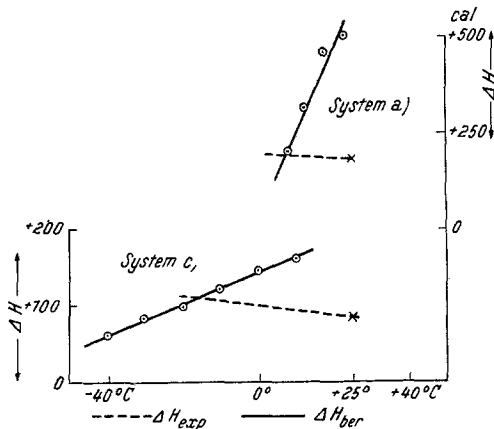


Abb. 2.  $\Delta H_{\text{ber}}$  von System a) (Anilin—Cyclohexan;  $x_A = 0,900$ ) und System c) (Chlorex—i-Octan;  $x_{\text{ChI}} = 0,960$ ) als Funktionen der Temperatur, im Vergleich zu den Werten von  $\Delta H_{\text{exp}}$ . [Maßstab von  $\Delta H$  für System a) rechts, für System c) links.]

Abb. 2 illustriert noch an zwei Beispielen diese fundamentale Diskrepanz.

Somit stimmt die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H_{\text{ber}}$  und  $\Delta H_{\text{exp}}$  an allen geprüften Systemen nicht einmal dem Vorzeichen nach überein.

### 3. Die Kurvenform von $\Delta H/x_1 x_2$ als $f(x)$ .

Nach der von H. Wächter formulierten Gl. (3) muß bei Anwendung der zweigliedrigen Lösung der Ausdruck:

$$\varphi_{\text{II}} = \Delta H/x_1 x_2 = -R T^2 (x_1 h_2' + x_2 h_1') = -R T^2 [x_1 (h_2' - h_1') + h_1']$$
 eine lineare Funktion des Molenbruches  $x_1$  sein;  $\varphi_{\text{exp}} = \Delta H_{\text{exp}}/x_1 x_2$  sollte also als  $f(x_1)$  aufgetragen, eine Gerade ergeben.

Wie die Abb. 3 und 4 zeigen, ist auch diese Konsequenz der zweigliedrigen Lösung keineswegs erfüllt. Insbesondere sind die beiden Anfangsteile ( $x_i \rightarrow 1$ ) der Kurven so stark nach oben gekrümmt, daß die zweigliedrige Lösung hier auch als erste rohe Annäherung endgültig fallen muß.

Temperatur zunehmen, bzw. mit fallender Temperatur abnehmen muß, ganz im Einklang mit unseren Tabellen 1 bis 4, Sp. 7; nach Kirchhoff muß also  $\Delta C_{p\text{ber}}$  überall stark positiv sein.

Im Gegensatz zu diesem Verhalten von  $\Delta H_{\text{ber}}$  sind aber alle gemessenen  $\Delta C_p$ -Werte negativ (Anilin—Cyclohexan; Chlorex—n-Octan und —i-Octan<sup>7</sup>). Auch aus den  $\Delta H_{\text{exp}}$ <sup>45</sup> und  $\Delta H_{\text{exp}}$ <sup>25</sup>-Werten des Systems n-Hexan—Methanol<sup>9,10</sup> ergibt sich eindeutig, daß  $\Delta H_{\text{exp}}$  mit fallender Temperatur anwächst.

Über die Auswertung der Funktion  $\psi$  an *homogenen* binären Mischungen wird gesondert berichtet werden.

4. Vergleich der berechneten Partialdampfdruckkurven mit den experimentellen.

Für eine Prüfung der Darstellung der Partialdampfdruckkurven nach Gl. (1) über den ganzen Mischungsbereich haben wir zwei Reihen von  $\alpha_2$ - und  $\alpha_3$ -Werten zugrunde gelegt, nämlich:

A. solche, die aus den experimentellen *Partialdampfdruckkurven* durch Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, bzw.

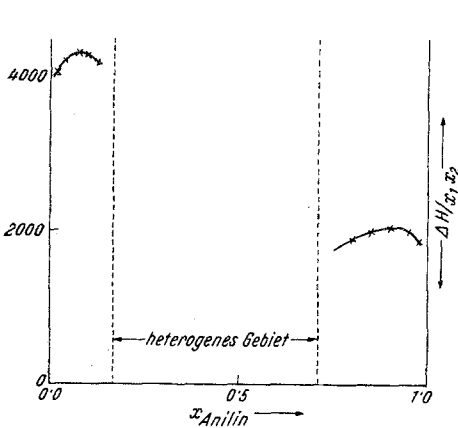


Abb. 3.  $\Delta H_{\text{exp}}^{25}/x_1 x_2$  als  $f(x_1)$  des Systems Anilin—Cyclohexan.

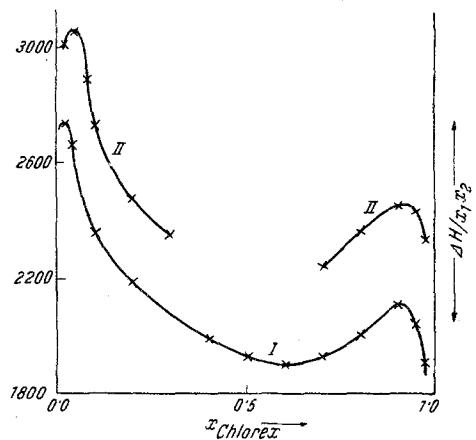


Abb. 4.  $\Delta H_{\text{exp}}^{25}/x_1 x_2$  als  $f(x_1)$  der Systeme Chloroform—i-Octan (I) und —n-Octan (II).

aus experimentellen *Totaldampfdruckkurven* auf Grund eines von *A. Musil* und *E. Schramke* benützten Ausgleichverfahrens von *A. Huber*<sup>11</sup> gewonnen wurden, und

B. solche, die aus der *Mischungslücke* nach dem in Arbeit I, Abschn. II geschilderten Rechnungsverfahren gewonnen wurden.

Die Abb. 5a, 5b, 5c und die Tabellen 5, 6 und 7 enthalten für das System Anilin (1)—Cyclohexan (2) die von uns gemessenen *Totaldampfdrucke*<sup>12</sup>. Wie man sieht, betragen die Dampfdrucke des reinen Anilins 0,4; 0,8 und 1,3 Torr bei 15°; 25° und 40° C. Die Größen  $p_1$  der Teildrucke des Anilins sind also in allen Fällen quantitativ sehr unbedeutend und spielen für unsere Diskussion keine Rolle, da die Differenzen zwischen

<sup>11</sup> *E. Schramke*, Dissert. Wien, 1946. *A. Musil* und *E. Schramke*, Acta Phys. Austr. **3**, 309 (1950).

<sup>12</sup> Methodik: *H. Tschamler* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **81**, 463 (1950); mittlerer Fehler:  $\pm 1$  Torr.

$(p_1 + p_2)_{\text{exp}}$  und  $(p_2)_{\text{ber}}$  wesentlich größer sind als  $p_1$ . — Tabelle 8 vergleicht den über der Mischungslücke gemessenen Teildruck von n-Hexan

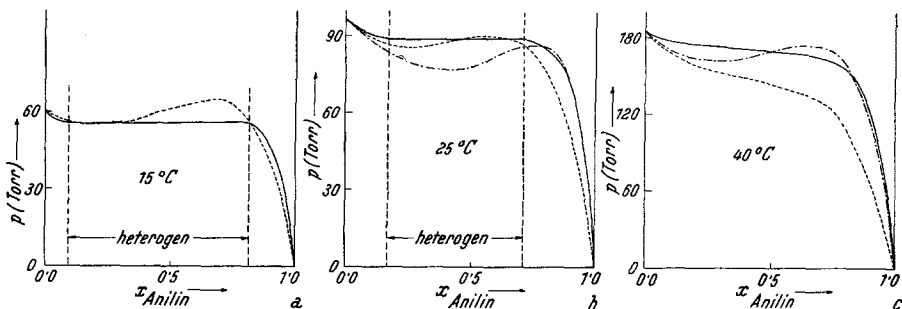


Abb. 5. Partialdampfdruckkurven von Cyclohexan über Anilin—Cyclohexan-Mischungen bei 15° (a) 25° (b) und 40° C (c).

[experimentell: ———; berechnet nach A): - · - · - · -; berechnet nach B): - - - - -.]

des Systems Anilin (1)—n-Hexan (2)<sup>6</sup> mit der Berechnung nach B. — Abb. 6 und Tabelle 9 geben den Vergleich der experimentell gemessenen Total- und Teildrucke des Systems Methanol (1)—n-Hexan (2)<sup>13</sup> mit den Berechnungen nach A und B knapp über der KLT.

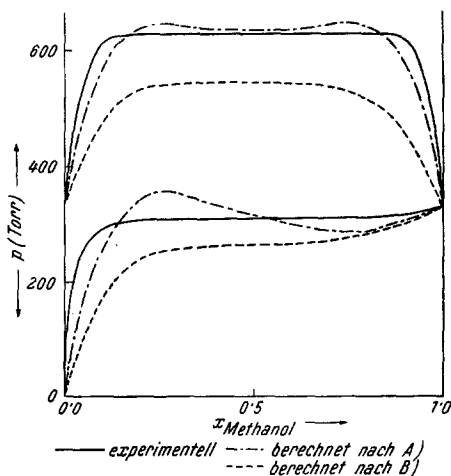


Abb. 6. Die Totaldampfdrucke und der Partialdampfdruck von Methanol im System Methanol—n-Hexan für 45° C.

Die in den Tabellen angegebenen experimentellen Werte für runde Molenbrüche wurden durch Interpolation gewonnen. Die nach B berechneten Kurven für die Systeme Anilin—Cyclohexan bei 40° C und n-Hexan—Methanol bei 45° C sind durch eine recht kurze Extrapolation der aus der Mischungslücke errechneten  $\alpha$ -Werte erhalten worden. In den Tabellen 5, 6 und 8 sind die Sättigungskonzentrationen durch stärkere Umrahmung hervorgehoben.

Zu A. Die aus den experimentellen Partialdampfdruckkurven nach dem zweigliedrigen Ansatz berechneten  $\alpha$ -Werte geben die Lage der Mischungslücke völlig falsch wieder (vgl. besonders Abb. 5 b und Tabelle 6); sie verlangen durchwegs noch merklich oberhalb der KLT

<sup>13</sup> J. B. Ferguson, J. phys. Chem. 36, 1125 (1932).



Tabelle 5. Dampfdrucke im System Anilin (1)—Cyclohexan (2) bei 15° C.

	$x_{\text{Anilin}}$															
	0,0	0,05	0,093	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,815	0,85	0,9	0,95	1,0
$(p_1 + p_2)$																
experimentell . . . . .	60,6	57,0	56,0				56,0					56,0	52,4	47,2	33,5	0,4
berechnet nach B . . .	60,6	58,0	56,6	56,5	55,3	56,1	58,4	61,5	63,7	64,4	58,2	56,6	51,1	40,3	23,2	0

Tabelle 6. Dampfdrucke im System Anilin (1)—Cyclohexan (2) bei 25° C.

	$x_{\text{Anilin}}$															
	0,0	0,1	0,170	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,708	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	1,0
$(p_1 + p_2)$																
experimentell . . . . .	96,7	90,3	89,0	—	—	—	89,0	—	—	89,0	87,5	84,5	80,8	70,8	47,2	0,8
berechnet nach A . . .	96,7	89,5	83,7	82,0	78,4	77,4	77,8	82,0	85,5	85,7	86,1	85,9	81,5	71,3	45,0	0
berechnet nach B . . .	96,7	89,5	87,0	86,2	86,0	87,4	89,5	89,3	87,4	87,0	82,9	76,4	65,9	50,9	29,0	0

Tabelle 7. Dampfdrucke im System Anilin (1)—Cyclohexan (2) bei 40° C.

	$x_{\text{Anilin}}$										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$(p_1 + p_2)$											
experimentell . . . . .	183	177	175	174	172,5	170,5	167	163	156,5	119,9	1,3
berechnet nach A . . .	183	169,5	163,0	161,5	164,5	168,6	172,2	173,1	158,0	111,2	0
berechnet nach B . . .	183	168,2	158,8	152,7	148,5	143,5	136,0	130,0	107,0	66,6	0

Tabelle 8. Partialdruck von n-Hexan über der Mischungstücke des Systems Anilin (1)—n-Hexan (2) bei 40° C (*D. B. Keyes* und *J. H. Hildebrand*<sup>6)</sup>).

	Anilin												
	0,0	0,1	0,138	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,860	0,9	1,0
( $p_2$ )													
experimentell . . . . .	290,5	—	277,1	—	—	—	277,1	—	—	—	277,1	—	0
berechnet nach B . . . . .	290,5	267,8	261	255,1	256,2	263,0	276,0	292,0	304,5	296,5	261	227	0

Tabelle 9. Die *Total-* und *Partialdampfdrucke* des Systems Methanol (1)—n-Hexan (2) bei 45° C (*J. B. Ferguson*<sup>12)</sup>).

	Methanol											
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	
( $p_1$ )												
experimentell . . . . .	0	296	308	310	311	311	312	312	313	315	328	
berechnet nach A . . . . .	0	263	342	351	335	320	300	291	292	304	328	
berechnet nach B . . . . .	0	172	241	256,6	261,5	262	264	270	281	300	328	
( $p_2$ )												
experimentell . . . . .	333	319	318	317	316	316	315	315	314	301	0	
berechnet nach A . . . . .	333	308	294	293	300	316	336	354	350	275	0	
berechnet nach B . . . . .	333	307	292	284	281,5	281	278	266	233,5	157	0	
( $p_1 + p_2$ )												
experimentell . . . . .	333	615	626	627	627	627	627	627	627	616	328	
berechnet nach A . . . . .	333	571	636	644	635	636	636	645	642	579	328	
berechnet nach B . . . . .	333	479	533	541	543	543	542	536	514	457	328	

eine der Entmischung entsprechende Kurvenform (vgl. Abb. 5c und 6, bzw. Tabelle 7 und 9), ein Verhalten, auf das bereits *A. F. Orlicek*<sup>14</sup> beim System n-Heptan—Äthanol gestoßen ist.

Die aus den *Totaldampfdruckkurven* berechneten  $\alpha$ -Werte führen zu noch unrichtigeren berechneten *Partialdampfdruckkurven* (vgl. Abb. 6 und Tabelle 9), da sich Fehler der *Teildruckkurven* bei der Summierung zur *Totaldampfdruckkurve* kompensieren können (ein Minimum der Fehlerquadrate bei der *Totaldampfdruckkurve* bedeutet nicht gleichzeitige Minima der Fehlerquadrate für beide *Partialdampfdruckkurven*!).

Zu B. Die aus den *Sättigungskonzentrationen* berechneten *Partialdampfdruckkurven* (Tabellen 5 bis 9) geben die experimentellen *Druckkurven* in ihrem gesamten Verlauf nicht richtig wieder. Im Bereich der *Mischungslücke* sind die Abweichungen relativ gering, was aus der Gewinnung dieser  $\alpha$ -Werte wohl verständlich ist. Speziell für das System *Anilin—Cyclohexan* ist aus den Abb. 5a, 5b und 5c ersichtlich, daß mit fallender Temperatur eine gewisse Annäherung der nach B berechneten an die experimentellen *Partialdampfdruckkurven* erfolgt, ein Ergebnis, das im Einklang mit den Befunden bei den *Mischungswärmen* steht. Doch darf diese Annäherung keinesfalls überschätzt werden, weil es durchaus naheliegend ist, daß nach Durchschreiten der *Temperaturzone* annähernder Übereinstimmung *Diskrepanzen* in der anderen Richtung auftreten können, ebenso wie dies bei dem Vergleich der  $\Delta H$ -Werte (vgl. Abb. 2) der Fall ist.

### Zusammenfassung.

Die in der Arbeit I (Kurzzmitteilung) angekündigten experimentellen Belege (Messungen von  $\Delta H$ ,  $\Delta C_p$ , *Partial- und Totaldrucke*) für die Kritik der *zweigliedrigen Margules'schen Lösung* der Gleichung von *Duhem* werden ausführlich mitgeteilt. An fünf binären Systemen mit *Mischungslücke* erweist sich die *zweigliedrige Lösung* durchwegs als quantitativ unbrauchbar; selbst bezüglich der Darstellung der Verhältnisse in den *Randgebieten* müssen ernste Bedenken erhoben werden.

<sup>14</sup> Österr. Chemiker-Ztg. 50, 86 (1949).