

# Dampfdrucke binärer flüssiger Mischungen I.

(Stark positive Systeme.)

Von

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

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. Sept. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Die für eine binäre Mischung von Neutalmolekülen neben  $\Delta H$  wichtigsten thermodynamischen Größen, nämlich die molare freie Enthalpie  $\Delta G$  und die molare Mischungsentropie  $\Delta S$ , lassen sich bekanntlich in vielen Fällen am einfachsten und sichersten aus den *Partialdampfdruckkurven*  $p_1$  und  $p_2$  beider Komponenten und deren Temperaturabhängigkeit ermitteln. Eine genügend sichere direkte Messung verdient, insbesondere wenn man  $\Delta G$  und  $\Delta S$  über einen größeren Temperaturbereich darstellen will, zweifellos den Vorzug vor jeder indirekten Ermittlung der Partialdrucke. Speziell gegen eine Berechnung der Partialdrucke aus dem Totaldruck mit Hilfe der *zweikonstantigen* Formel von *M. Margules* bestehen ernste Bedenken, die bereits an früherer Stelle an einigen Beispielen eingehend dargelegt werden konnten<sup>1</sup>. In dieser Mitteilung wird weiteres Material durch neue Messungen, insbesondere in den *Randgebieten* beigebracht.

Die zweikonstantige Gleichung von *M. Margules* — übrigens auch die Gleichung von *J. J. van Laar* (vgl. S. 77) — ist zwar imstande, die Total- und Partialdruckkurven vieler vom idealen Verhalten schon merklich abweichender Systeme innerhalb der — allerdings oft erheblichen — Meßfehler annähernd wiederzugeben; daß dieser Ansatz aber schon bei der Darstellung bzw. Berechnung der Mischungsenthalpie praktisch vollständig versagt, wurde kürzlich eigens nachgewiesen<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> L. Ebert, H. Tschamler, O. Fischer und F. Kohler, Mh. Chem. 81, 557 bis 561 (1950).

<sup>2</sup> L. Ebert, H. Tschamler und H. Wächter, Mh. Chem. 81, 562 (1950).

Es schien deshalb von besonderem Interesse, experimentell ausdrücklich zu prüfen, ob bei ausgesprochen nichtidealen Mischungen die Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Partialdrücken soviel größer als die Meßfehler werden, daß eine sichere Entscheidung über den Wert der Rechenvorschriften möglich wird. Wir haben zunächst Systeme mit *stark positiver* Abweichung vom idealen Verhalten untersucht; *Systeme mit Mischungslücke* bieten speziell noch den zusätzlichen Vorteil, daß bei jeder Temperatur aus den zwei Sättigungskonzentrationen für den Lösungsansatz von *M. Margules* zwei Konstanten folgen (*L. Ebert*, vgl.<sup>3</sup>).

Schon früher<sup>1</sup> wurden im *mittleren* Konzentrationsbereich derartiger Systeme tatsächlich starke Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten Dampfdrücken gefunden, aber auch in den *Randgebieten* konnte keine befriedigende Übereinstimmung erreicht werden. So konnte schon damals die begründete Vermutung aufkommen, daß hier der *Margules*sche Lösungsansatz grundsätzlich nicht mehr imstande ist, die tatsächlichen Verhältnisse im gesamten Konzentrationsgebiet innerhalb der Fehlergrenzen wiederzugeben.

Zu unseren neuen Untersuchungen wählten wir folgende drei Systeme:  
System I: *Anilin—n-Hexan* (KLT: 59,6° C) bei 0, 10, 20 und 30° C;  
System II: *Anilin—Cyclohexan* (KLT: 31,2° C) bei 15, 25 und 40° C;  
System III: *Chlorex—Methylcyclohexan* (KLT: —9° C) bei 0, 10, 20 und 25° C.

An diesen Systemen lassen sich bei bequem zugänglichen Temperaturen die Totaldruckkurven sowohl ganz im Bereich der Mischungslücke (System I), als auch teilweise (System II) oder ganz oberhalb der Lücke (System III) studieren. Außerdem ist der Dampfdruck der jeweils erstgenannten Komponenten so klein, daß aus den gemessenen Totaldrücken mit Sicherheit auf den Partialdruck der zweiten Komponente geschlossen werden kann, auch in dem sonst schwer zugänglichen Gebiet des *Henry*-schen Grenzgesetzes ( $x_i \rightarrow 0$ ).

### I. Meßmethodik, Fehlerquellen, Meßgenauigkeit.

Die Dampfdruckmessung an Reinstoffen wurde bereits beschrieben<sup>4</sup>. Bei *Mischungen* mit einer Komponente, die im untersuchten Temperaturbereich einen nur *sehr* geringen Dampfdruck besitzt, wurde diese schwerflüchtige Komponente nicht wie sonst üblich zuerst gasfrei gemacht und dann in das Meßgefäß destilliert, sondern die gewünschte Menge (0,05 bis 3,00 ccm) wurde flüssig in das Meßgefäß eingebracht und dann unter oftmaligem Rühren entgast. War schließlich keine Entbindung

<sup>3</sup> Mh. Chem. 80, 731 (1949); insbes. Ziff. II, S. 732.

<sup>4</sup> H. Tschamler und F. Kohler, Mh. Chem. 81, 463 (1950).

von Luft mehr festzustellen, wurde die Verbindung zur Pumpe unterbrochen und mindestens 12 Stdn. im Hochvakuum stehengelassen, worauf noch einmal abgesaugt und dann die Apparatur endgültig gegen die Pumpe abgesperrt wurde. Jetzt wurde die Komponente 2, wie bei der Dampfdruckmessung für Reinstoffe beschrieben, entgast, in das Meßgefäß hindestilliert und weiter wie bei einem Reinstoff verfahren.

Zur Analyse wurde nach der Dampfdruckmessung die Mischung auf Zimmertemperatur gebracht, in das Meßgefäß Luft eingelassen, diesem die Mischung entnommen und zur Konzentrationsbestimmung die *Brechungszahl* so schnell wie möglich mit einem *Pulfrich-Refraktometer (Zeiß)* mit Eintauchthermostat (Natriumdampflampe,  $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ ) gemessen. Die Eichkurven wurden unter denselben Bedingungen (Überführung der Mischung vom Meßgefäß zum Refraktometer) aufgenommen, um etwaige Fehler durch Verdampfungsverluste auf ein Minimum herabzusetzen bzw. möglichst gleichzuhalten.

Liegen die zu messenden Dampfdrucke durchwegs unterhalb 50 Torr (wie z. B. beim System III), so verwenden wir ein vertikales Übersetzungsmanometer nach *Huygens*, das sonst nur selten für Dampfdruckmessungen herangezogen wurde<sup>5</sup>.

Da wir bei genauer Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln sehr gute Erfahrungen damit gemacht haben, geben wir im folgenden eine genaue Beschreibung.

Abb. 1 zeigt das Übersetzungsmanometer in seinen Ausmaßen, wie es zur Füllung mit einem Öl — wir benutzten Dibutylphthalat — vorbereitet wird. Sowohl das Quecksilber als auch das Dibutylphthalat müssen auf das sorgfältigste gereinigt sein, da sonst an der Grenzfläche Quecksilber/Öl schmierige Abscheidungen auftreten. Zur Füllung wird Hochvakuum angelegt und abgewartet, bis aus dem Dibutylphthalat im Kolben *K* keine sichtbare Luftentbindung mehr erfolgt. Dann wird das Quecksilber sowie die Kapillare (*Kap*) vorsichtig, dabei aber so hoch wie eben möglich, aus-

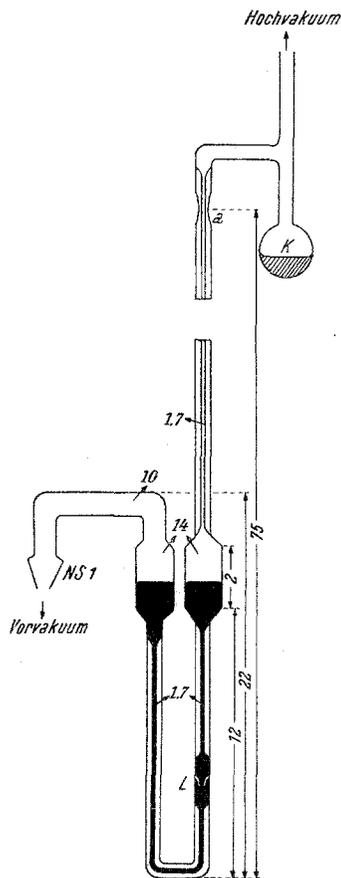


Abb. 1. Vertikales *Huygens*-Manometer.  
(Angaben von Längen in cm, von Durchmessern [kursiv] in mm.)

<sup>5</sup> A. Speranski, Z. physik. Chem. 46, 70 (1903). — C. Drucker, E. Jiménez und W. Kangro, ibid. 90, 513 (1915).

geheizt. Die dann noch verbleibenden Reste an Luft und Wasserdampf sind zu vernachlässigen. Durch vorsichtige Druckerhöhung im Vorvakuum wird das Quecksilber so hoch in die Kapillare gedrückt, daß es bei anschließender Druckerniedrigung im Vorvakuum alle Hg-Kondenströpfchen aus (*Kap*) mitnimmt. Nun wird bei dauernd arbeitender Hochvakuumpumpe (*K*) angeheizt; das Dibutylphthalat wird zur vollständigen Entgasung einige Zeit im Sieden gehalten und schließlich in der erforderlichen Menge in die Kapillare destilliert, die dann bei *a* abgeschmolzen wird. Vor einem Eindringen von Luft oder Dämpfen in das Dibutylphthalat, was zwischen Quecksilber und Wand erfolgen könnte, schützt der Luftfang (*L*). Ist das Manometer nicht in Gebrauch, muß es unter Vakuum aufbewahrt werden; hierbei wird auch das in (*L*) abgefangene Gas wieder abgezogen. Die Eichung erfolgte mit Hilfe eines geeichten Hg-Manometers. Das Übersetzungsmanometer befand sich dabei stets im Wasserthermostaten unter denselben Bedingungen wie bei den späteren Messungen, da infolge der Übersetzung die Wärmeausdehnung des Quecksilbers sehr merklich wird. Die Nullstellungen (Hochvakuum) unterschieden sich bei einer Temperaturdifferenz von 10° um 2,4 mm. Der Übersetzungsfaktor liegt in unserem Falle bei 8, zeigte keine merkbare Temperaturabhängigkeit und war zwischen 0 und 60 Torr (entsprechend einer Höhendifferenz des Ömeniskus von 480 mm) konstant, ein Beweis für die erfolgreiche Entgasung.

Als *Fehlerquellen* bei der Dampfdruckmessung von Reinstoffen gaben wir an<sup>4</sup>: Ablesefehler, Fehler der Temperaturmessung sowie Fehler, die durch Gashaltigkeit und Verunreinigung der Substanzen bedingt sind; wir schätzten unsere *Meßgenauigkeit* bei 50 Torr auf  $\pm 1\%$  bzw. bei 150 Torr auf  $\pm 0,5\%$ . Bei Mischungen kommen noch die Fehler aus der Konzentrationsbestimmung dazu, die wesentlich von der Natur des untersuchten Systems abhängig sind; der maximale Fehler liegt bei  $\pm 1,5$  Einheiten der dritten Dezimale im Molenbruch. Unter Berücksichtigung dieses zusätzlichen Konzentrationsfehlers beträgt die absolute *Meßgenauigkeit* unserer Dampfdruckmessungen an Mischungen mit dem normalen Hg-Manometer  $\pm 1$  Torr und mit dem Übersetzungsmanometer  $\pm 0,5$  Torr.

## II. Versuchsergebnisse.

### *System I: Anilin (1)—n-Hexan.*

*Anilin* (Merck, p. a.) wurde einmal fraktioniert destilliert (Sdp. 80,2 bis 80,6° C), zweimal fraktioniert kristallisiert und zeigte darnach den Schmp. — 6,2° C.

*n-Hexan* wurde einmal fraktioniert destilliert (Sdp. 67,8 bis 68,0° C), zweimal fraktioniert kristallisiert und über Na getrocknet (Schmp. — 93,2° C  $\pm 0,2^\circ$ ). Bei der Prüfung auf Reinheit und Gasfreiheit zeigte es bei 10° C (*P*  $\sim$  75 Torr) eine Differenz von 2,0 mm, davon 1,4 mm beruhend auf Verunreinigung.

Für die Konzentrationsbestimmung wurden folgende Brechungszahlen  $n_D^{20}$  gemessen:

$x_1$	0,000	0,036 <sub>5</sub>	0,041	0,937	0,966	1,000
$n_D^{20}$	1,37485	1,38015	1,38077	1,56853	1,57650	1,58582

$dn/dx = 0,20$ ; der mögliche Fehler in  $n_D$  ist  $\pm 0,00005$ . Dem entspricht unter Berücksichtigung etwaiger Verdampfungsverluste ein maximaler Fehler in  $x$  von der Größe  $\pm 0,0005$ .

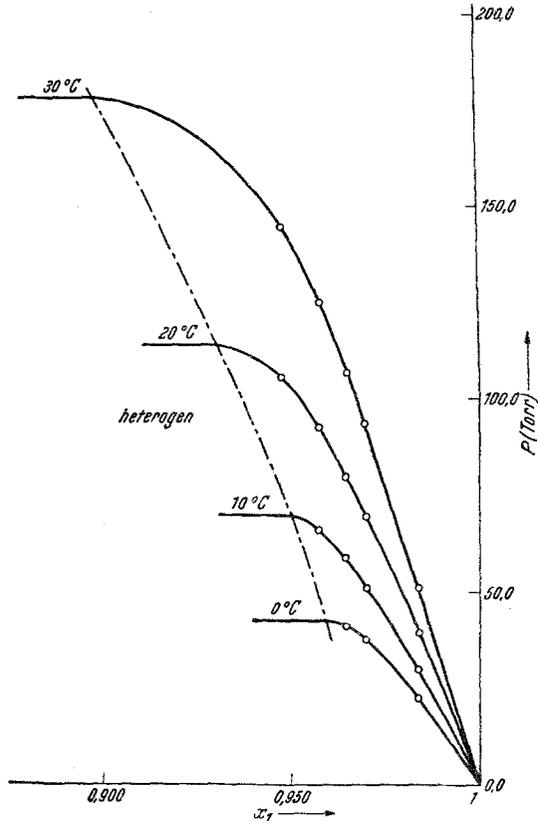


Abb. 2. Die Totaldampfdrucke des Systems Anilin (1)—n-Hexan bei 0, 10, 20 und 30° C auf der anilinreichen Seite.

Tabelle 1. Die Totaldampfdrucke des Systems Anilin (1)—n-Hexan bei 0, 10, 20 und 30° C.

$p_1$ -Werte für 30° C (kursiv) (vgl. S. 71); Werte mit \* extrapoliert aus Meßwerten zwischen 18 und 40° C.

$t$ (°C)	$x_1$ :								
	0,000	0,034	Mischungslücke	0,947	0,957 <sub>2</sub>	0,964 <sub>8</sub>	0,970	0,984	1,000
0	45,3	—	42,6	—	—	40,9	37,6	22,2	0,1*
10	75,4	73,8	70,0; 69,8; 70,3	—	66,1	59,3	51,1	29,7	0,3*
20	123,2	117,8	113,9; 113,7	105,8	92,7	79,9	69,9	39,3	0,6*
30	189,2	183,5	177,7	144,5	125,1	106,9	93,8	51,3	1,0*
30	—	—	—	0,9 <sub>5</sub>	0,9 <sub>5</sub>	0,9 <sub>5</sub>	0,9 <sub>5</sub>	1,0	1,0*

Tabelle 1 enthält die Totaldrucke bei den verschiedenen Versuchstemperaturen, Abb. 2 speziell die Dampfdrucke auf der anilinreichen Seite.

Oberhalb 20° C wurde die Lage der Mischungslücke von *D. B. Keyes* und *J. H. Hildebrand*<sup>6</sup> gemessen. Da unsere Dampfdruckmessungen bis 0° C reichen, wurden die Entmischungspunkte von uns selbst in der Apparatur von *H. Tschamler*<sup>7</sup> gemessen:

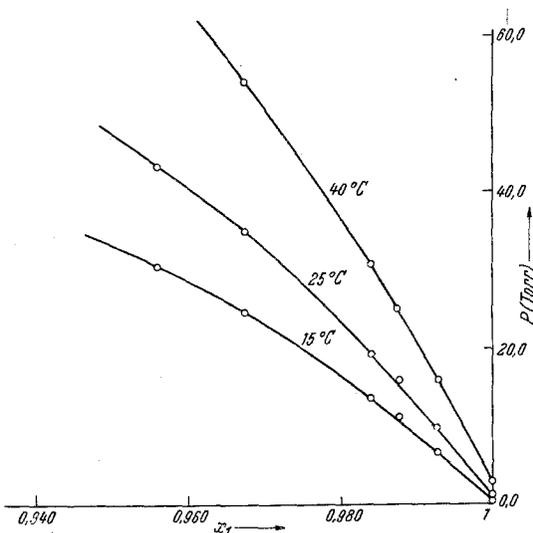


Abb. 3. Die Totaldrucke des Systems Anilin—Cyclohexan bei 15, 25 und 40° C auf der anilinreichen Seite.

$x_1$	0,034	0,041	0,079 <sub>6</sub>	0,903	0,938	0,947	0,957 <sub>2</sub>
Entmischungstemp. (° C)	3,2	11,0	29,6	28,0	15,5	12,5	2,5

Diese Werte ergeben eine etwas breitere Mischungslücke als die von *D. B. Keyes* und *J. H. Hildebrand*; wir möchten unter Bezug auf die besondere Reinheitsprüfung unserer schmelzpunktreinen Substanzen unseren Werten den Vorzug geben.

#### System II: Anilin (1)—Cyclohexan.

Für *Anilin* gilt dasselbe wie bei System I.

*Cyclohexan* wurde einmal fraktioniert destilliert (Sdp. 80,2 bis 80,6° C), zweimal fraktioniert kristallisiert, über Na getrocknet und hatte darnach

<sup>6</sup> J. Amer. chem. Soc. **39**, 2121 (1917).

<sup>7</sup> Mh. Chem. **78**, 297 (1948).

den Schmp. + 6,3° C. Bei der Prüfung auf Reinheit und Gasfreiheit im Differentialmanometer zeigte es bei 10° C ( $P \sim 45$  Torr) eine Differenz von 0,5 mm, beruhend auf Verunreinigung.

Für die Konzentrationsbestimmung wurden folgende  $n_D^{20}$ -Werte gemessen:

$x_1$	0,000	0,847	0,877	0,940	0,959 <sub>5</sub>	1,000
$n_D^{20}$	1,42625	1,55600	1,56155	1,57392	1,57794	1,58623

$dn/dx = 0,16$ ; ein möglicher Fehler in  $n_D$  von  $\pm 0,00005$  entspricht einem solchen in  $x$  von  $\pm 0,0003$ . Mit Rücksicht auf etwaige Verdampfungsverluste schätzen wir den tatsächlichen Fehler in  $x$  auf  $\pm 0,0006$ .

Die Totaldruckkurven dieses Systems bei 15, 25 und 40° C wurden bereits früher veröffentlicht<sup>1</sup>; wir geben daher in Abb. 3 und Tabelle 2 nur die neu gemessenen Werte im anilinreichen Gebiet wieder.

Tabelle 2. Die Totaldrucke des Systems Anilin (I)—Cyclohexan bei 15, 25 und 40° C auf der anilinreichen Seite.  $p_1$ -Werte für 40° C (kursiv) (vgl. S. 71); Werte mit \* extrapoliert aus Meßwerten zwischen 18 und 40° C.

$t$ (° C)	$x_1$ :							
	0,853	0,923	0,956	0,967 <sub>4</sub>	0,984	0,987 <sub>6</sub>	0,992 <sub>7</sub>	1,000
15	52,1	42,9	30,63	24,60	13,56	11,12	6,52	0,6*
25	—	—	43,50	35,00	19,38	15,84	9,58	1,1*
40	—	—	—	54,20	30,78	25,05	15,83	2,9
40	—	—	—	2,7 <sub>5</sub>	2,8	2,8 <sub>5</sub>	2,8 <sub>5</sub>	2,9

### System III: Chlorex (I)—Methylcyclohexan.

Chlorex, aus dem für andere Messungen geschaffenen Vorrat, wurde zweimal im Stickstoffstrom im Vakuum fraktioniert destilliert (Sdp. 66,0° C/11 mm; Schmp. — 46,9° C).

Methylcyclohexan wurde fraktioniert destilliert (Sdp. 100,3° C), fraktioniert kristallisiert und über Na getrocknet. Es zeigte bei der Prüfung auf Reinheit und Gasfreiheit bei 10° C ( $P \sim 23$  Torr) eine Differenz von 1,2 mm, davon 0,15 mm beruhend auf Verunreinigung. Es wurde noch weiter entgast, jedoch nicht mehr auf Gasfreiheit geprüft. Die mit diesem Methylcyclohexan durchgeführten Dampfdruckmessungen enthält Tabelle 3, Serie 1. Das Hochvakuumdestillat dieses Präparats über Na zeigte im Differentialmanometer keine meßbare Differenz mehr gegenüber dem Ausgangspräparat; die Dampfdruckmessungen mit diesem destillierten Methylcyclohexan sind in Tabelle 3, Serie 2 wiedergegeben.

Für die Konzentrationsbestimmung wurde folgende Eichkurve der  $n_D^{20}$ -Werte aufgenommen.

$x_1$	0,000	0,098	0,153 <sub>4</sub>	0,266 <sub>3</sub>	0,352	0,521
$n_D^{20}$	1,42295	1,42465	1,42605	1,42935	1,43216	1,43828

$x_1$	0,686	0,767	0,852	0,916	1,000
$n_D^{20}$	1,44431	1,44732	1,45052	1,45332	1,45722

$dn/dx = 0,034$ ; ein Fehler in  $n_D$  von  $\pm 0,00005$  entspricht einem Fehler in  $x$  von  $\pm 0,001_5$ . Verdampfungsverluste sind nicht zu befürchten.

Tabelle 3. Die Totaldrucke des Systems Chlorex (1)—Methylcyclohexan bei 0, 10, 20 und 25° C.

$p_1$ -Werte für 25° C (kursiv) (vgl. S. 71); Werte mit \* extrapoliert aus dem Meßwert  $P_1 = 1,3$  Torr bei 29° C und den Angaben von *D. Stull*<sup>8</sup>.

Serie 1.

$t$ (° C)	$x_1$ :										
	0,000	0,126	0,565	0,730	0,781	0,845	0,901	0,936	0,946	0,971	1,000
0	13,25	11,85	11,65	10,8	10,4	9,6	7,8	6,7	5,4	3,3	0,15*
10	23,1	20,8	19,85	18,1	17,35	15,7	12,7	10,4	8,7	5,2 <sub>5</sub>	0,3*
20	38,9	35,25	32,3	29,4	27,45	24,8	19,8	15,9	13,7	8,2	0,7*
25	49,5	44,85	40,5	36,55	34,05	30,45	24,35	19,3	16,7 <sub>5</sub>	10,0	1,0*
25	0,0	0,5 <sub>5</sub>	0,8	0,8 <sub>5</sub>	0,8 <sub>5</sub>	0,8 <sub>5</sub>	0,9	0,9 <sub>5</sub>	0,9 <sub>5</sub>	0,9 <sub>5</sub>	1,0*

Serie 2.

$t$ (° C)	$x_1$ :						
	0,000	0,047	0,085	0,110	0,372	0,945	1,000
0	12,75	12,5	12,1	11,7 <sub>5</sub>	11,5	5,0	0,15*
10	22,6	22,1	21,4 <sub>5</sub>	20,8 <sub>5</sub>	20,0 <sub>5</sub>	8,2	0,3*
20	38,2	37,1 <sub>5</sub>	36,0	35,1	33,2	12,9 <sub>5</sub>	0,7*
25	48,5	46,9	45,6 <sub>5</sub>	44,5 <sub>5</sub>	41,7 <sub>5</sub>	15,9 <sub>5</sub>	1,0*
25	0,0			0,5	0,8	0,9 <sub>5</sub>	1,0*

Abb. 4 enthält die Totaldruckkurven bei den verschiedenen Versuchstemperaturen, wobei auf die Werte der Tabelle 3, Serie 2, bezogen wurde.

### III. Auswertung der Ergebnisse.

Die theoretische Diskussion bezieht sich auf die *Partialdruckkurven*. Da jede unserer Totalkurven sich nur sehr wenig von der Partialkurve der jeweils flüchtigeren Komponente 2 unterscheidet, braucht man nur einen geringen Korrekturbetrag abzuziehen, um die  $p_2$ -Werte zu erhalten. Diese Korrektur läßt sich sicher genügend genau ermitteln, wenn man die Partialkurven der Komponenten 1 unter der Voraussetzung berechnet, daß die Aktivität  $a_1$  die gleiche Funktion von  $x_2$  ist wie  $a_2$  von  $x_1$  und daß man außerdem für die Werte der Partial-

<sup>8</sup> Ind. Engng. Chem. **39**, 517 (1947).

drucke 2 die jeweiligen Totaldrucke benützt. Die Zahlenwerte der Korrekturen  $p_1$  sind für die jeweils höchste Versuchstemperatur in Tabelle 1 bis 3 in der letzten Zeile angegeben. Wir besprechen im folgen-

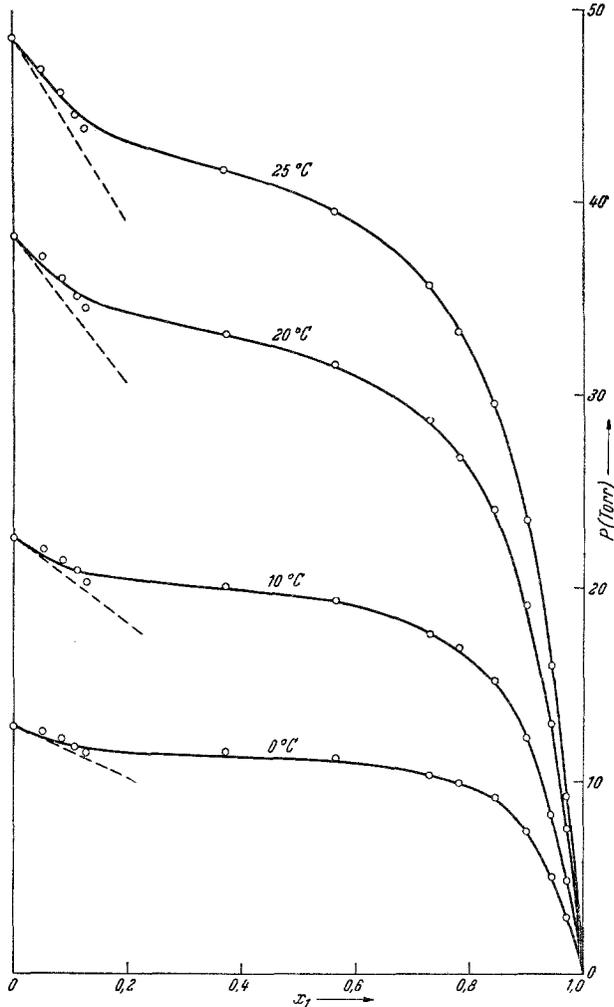


Abb. 4. Die Totaldrucke des Systems Chlorex (1)—Methylcyclohexan bei 0, 10, 20 und 25 °C; Raoult'sche Grenztangenten strichliert.

den nur die so erhaltenen Partialkurven der Komponenten 2. Auf weitere thermodynamische Folgerungen verzichten wir vorläufig, da man hierfür auch genügend genaue  $p_1$ -Werte braucht; ihre Berechnung mittels der Integration der *P. Duhemschen* Differentialgleichung erscheint uns einstweilen noch nicht sicher genug.

Einer Partialdruckkurve kommt nur dann theoretische Bedeutung zu, wenn sich der Dampf mit genügender Annäherung als ideales Gas verhält. Um den dadurch verursachten Fehler abzuschätzen, benützen wir für den Dampf die Zustandsgleichung:

$$p v = R T + p B.$$

Unter Zugrundelegung von  $B = -922$  ccm/Mol für n-Hexan ( $B = b - a/R T$ , mit Mittelwerten von  $a$  und  $b$ ) folgt für die Differenz ideale/reale Gasphase hieraus maximal 1%; man kann also in unseren Fällen von dieser Korrektur absehen.

Da sowohl Verdampfungsverluste bei der Konzentrationsbestimmung als auch eine Gashaltigkeit der Mischungskomponenten im Grenzgebiet der schwerflüchtigen Komponenten 1 die Partialdrucke  $p_2$  und damit auch die Werte  $a_2$  bzw.  $f_2$  der leichtflüchtigen Komponenten 2 nur *erhöhen* können, sind die von uns weiter unten speziell diskutierten  $\ln f_2$ -Werte für  $x_2 \rightarrow 0$ , trotz der besonderen Beachtung obiger Fehlermöglichkeiten, *eher noch zu hoch als zu nieder*.

*Die Konzentrationsabhängigkeit der Partialdrucke, bzw. der Aktivitätskoeffizienten der Komponenten 2.*

Zur Diskussion bilden wir aus den korrigierten Werten  $p_2 = p_{\text{total}} - p_1$  und den Werten  $P_2$  der entsprechenden Reinstoffe die Aktivitäten  $a_2 = p_2/P_2 = x_2 \cdot f_2$  und stellen  $\ln f_2$  als Funktion von  $x_1$  graphisch dar. Hierbei ergeben sich zwei Hauptgegenstände der Diskussion:

- a) der *Gesamtverlauf* von  $\ln f_2$  über den ganzen Bereich  $x_1$ ,
- b) der *Grenzverlauf* von  $\ln f_2$  für  $x_1 \rightarrow 1$ ,  $x_2 \rightarrow 0$  (Gebiet des *Henry*-schen Grenzgesetzes).

Zu a: *Gesamtverlauf von  $f_2$  als  $\varphi(x_1)$ .*

Hierfür kommen als *homogen* System III (nur oberhalb der KLT =  $-9^\circ\text{C}$  untersucht) und System II (bei  $40^\circ\text{C}$  oberhalb der KLT =  $31,2^\circ\text{C}$  untersucht) in erster Linie in Betracht.

Abb. 5 zeigt den typisch *doppelt* gekrümmten Verlauf von  $\ln f_2$  im System III bei  $0^\circ\text{C}$ . Außer den experimentellen Werten sind auch diejenigen Werte aufgetragen, die sich nach der von *A. Huber* angegebenen<sup>9</sup>, von *A. Musil* und *E. Schramke* benützten Interpolationsmethode mit Hilfe der *zweikonstantigen Margules-Formel* errechnen. Wie bei einer Ausgleichsrechnung zu erwarten, liegen die interpolierten teils unter-, teils oberhalb der experimentellen Werte, wobei aber die Differenzen in den gut meßbaren Bereichen des Mittelgebietes und auch des Gebietes zwischen  $x_1 = 0,8$  und  $0,96$  die Fehlergrenzen überschreiten.

Zu einem analogen Ergebnis kommen *C. B. Kretschmer*, *J. Nowa-*

<sup>9</sup> Wiedergegeben bei *E. Schramke*, Dissertation Wien (1945).

*kowska* und *R. Wiebe*<sup>10</sup> bei einem Vergleich der experimentellen  $\ln f$ -Werte mit den aus der Gleichung von *J. J. van Laar* berechneten.

Um einen umfassenden Vergleich zu ermöglichen, folgen in Tabelle 4 die Werte der *Margules*-Konstanten  $\beta_2$  und  $\beta_3$ , die für *homogene* Mischungen nach der oben zitierten Ausgleichsrechnung (A), für *heterogene* nach dem Rechenverfahren von *L. Ebert* (B) ermittelt wurden.

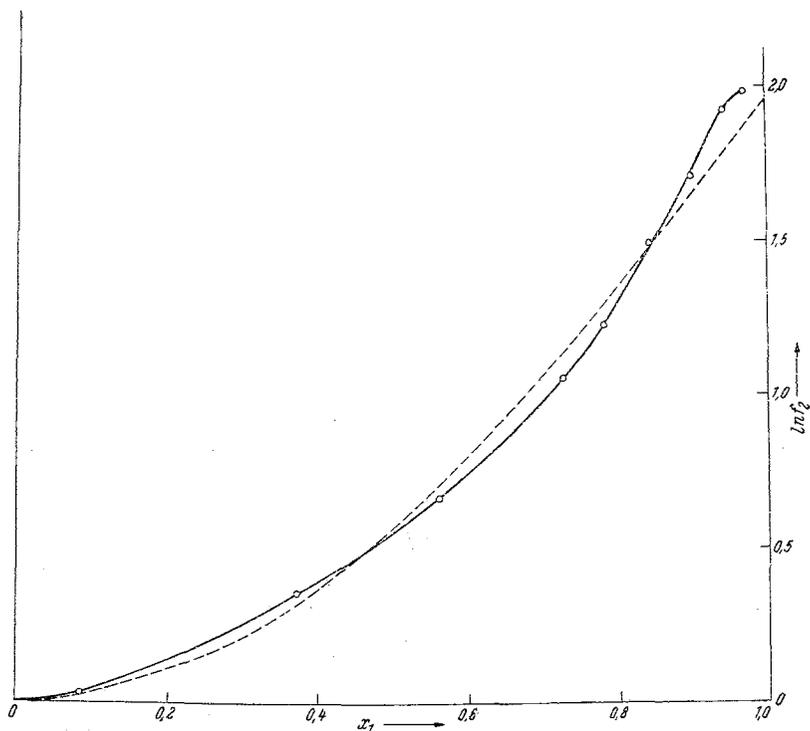


Abb. 5.  $\ln f_2$ -Werte des Systems Chloroform (1)—Methylcyclohexan bei 0° C.  
(— experimentelle Werte,  
- - - berechnete Werte aus zweikonstantigem *Margules*-Ansatz.)

Die stark positiven Zahlenwerte  $\beta_2$  entsprechen den positiven Abweichungen vom idealen Verhalten bzw. den Mischbarkeitsverhältnissen; die Werte  $\beta_3$  kennzeichnen die bei System I recht hohe, bei System II merklich niedrigere Symmetrie ( $\beta_3/6$  ist das *Unsymmetriemaß*, vgl.<sup>2</sup>, S. 563).

Wir gehen nun zur quantitativen Diskussion der  $f_2$ -Werte über. Differentiation der *zweikonstantigen Margules*-Formel:

$$\ln f_2 = \beta_2/2 \cdot x_1^2 + \beta_3/3 \cdot x_1^3 \quad (1)$$

<sup>10</sup> *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1785 (1948), Abb. 6.

Tabelle 4. Konstanten der *Margules*-Gleichung für unsere Systeme.

System	Temp. (°C)	Zustand	Berechnungs- methode			
			$\beta_2$	$\beta_3$	$x_1$ Wendepunkt	
I	0	heterogen	B	7,64	— 1,16	—
I	10	„	B	7,26	— 1,08	—
I	20	„	B	6,97	— 1,52	—
I	30	„	B	6,25	— 1,26	—
II	15	„	B	6,91	— 3,75	0,92
II	25	„	B	5,96	— 3,10	0,96
II	40	homogen	A	5,46	— 1,67	—
III	0	„	A	5,19	— 1,85	—

liefert:

$$\partial \ln f_2 / \partial x_1 = \beta_2 x_1 + \beta_3 x_1^2; \quad \lim_{x_1 \rightarrow 1} \partial \ln f_2 / \partial x_1 = \beta_2 + \beta_3 \quad (2)$$

und:

$$\partial^2 \ln f_2 / \partial x_1^2 = \beta_2 + 2 \beta_3 x_1; \quad \lim_{x_1 \rightarrow 1} \partial^2 \ln f_2 / \partial x_1^2 = 2 \beta_3; \quad (3)$$

das heißt, die zweikonstantige *Margules*-Formel kann *Extremwerte* zeigen nur für  $x_1 = 0$  (*Raoult'scher Grenzfall*, trivial und stets realisiert) und für  $x_1 = -\beta_2/\beta_3$  (das heißt nur dann, wenn  $\beta_2$  und  $\beta_3$  verschiedenes Vorzeichen haben und wenn außerdem  $0 < |\beta_2/\beta_3| < 1$  ist; letztere Bedingung trifft laut Tabelle 4 für *keines* unserer Systeme zu).

Gl. (3) zeigt weiter, daß die Kurve (1) einen *Wendepunkt* nur für  $x_1 = -\beta_2/2 \beta_3$  besitzen kann; das heißt, es muß sein:

$$0 \leq -\beta_2/2 \beta_3 \leq 1.$$

Man übersieht sofort, daß diese Bedingung wiederum *verschiedenes Vorzeichen* der  $\beta$ -Werte verlangt, außerdem aber ein *Mindestmaß* an Unsymmetrie des Systems:  $-\beta_3$  muß größer sein als  $\beta_2/2$ . Von unseren Systemen könnte hiernach  $\ln f_2$  nur im System II bei 15 und 25° bei sehr hohen  $x_1$ -Werten einen Wendepunkt haben (vgl. Tabelle 4, Spalte 7). Wie eng der Rahmen von Gl. (1), (2) und (3) zur Beschreibung des Kurvenverlaufes von  $\ln f_1$  und  $\ln f_2$  ist, zeigt noch die Feststellung, daß *beide Kurven gleichzeitig* einen *Wendepunkt* nur dann haben können, wenn das betreffende System eine *noch höhere Unsymmetrie* zeigt, wenn nämlich  $0 \leq -\beta_2/2 \beta_3 \leq 0,5$ ; hierfür müßte also  $-\beta_3 \geq \beta_2$  werden. Die Wendepunktskoordinate  $(x_1)_{\text{W.P.}}$  der  $\ln f_2$ -Kurve kann in einem solchen Falle nur zwischen 0 und 0,5 liegen, für  $(x_2)_{\text{W.P.}}$  auf der  $\ln f_1$ -Kurve gilt das gleiche; außerdem ergibt sich zwangsläufig:  $(x_1)_{\text{W.P.}} + (x_2)_{\text{W.P.}} = 0,5$ . Derart unsymmetrische Systeme dürften bestimmt nicht häufig vorkommen.

Wird umgekehrt in (1) die Konstante  $\beta_3$  klein, handelt es sich also um hoch symmetrische Systeme, und benützt man die sich dann aus (1) ergebende, heute noch immer von manchen Autoren<sup>11</sup> bevorzugte nur *einkonstantige* Lösung:  $\ln f_2 = \beta_2 \cdot x_1^2$ , so gibt es natürlich grundsätzlich weder einen zweiten Extremwert, noch einen Wendepunkt der so berechneten  $\ln f_2$ -Kurven.

In ausgesprochenem Gegensatz zu diesen und anderen wesentlichen Aussagen der Gl. (1), (2) und (3) zeigen *alle unsere experimentellen  $\ln f_2$ -Kurven völlig sichergestellte Wendepunkte* (siehe Abb. 5 und 6). Dieses Verhalten bedingt gegenüber der nach Gl. (1) ausgeglichenen Kurve einen *mehrfachen* Unterschied:

Erstens ist beim Wendepunkt die experimentelle  $p_2$ -Kurve *steiler* als die nach (1) ausgeglichene *Margules*-Kurve. So muß es *links* von ihm ein Konzentrationsgebiet geben, in dem die ausgeglichenen Werte systematisch höher als die experimentellen liegen. Beim Vorhandensein einer Mischungslücke bemerkt man dies besonders deutlich an den Winkeln, die einerseits die experimentellen, andererseits die berechneten Dampfdruckkurven mit der Horizontalen einschließen, die den Dampfdruck über der Mischungslücke wiedergibt (vgl. hierzu Abb. 5a und 5b in Arbeit II<sup>1</sup>); dieser grundsätzliche Fehler der nach (1) ausgeglichenen Teilkurven ist auch der Grund, warum diese oft noch oberhalb der KLT ein Maximum besitzen und damit fälschlicherweise Entmischung anzeigen (vgl. hierzu Abb. 5c und 6 in Arbeit II<sup>1</sup>).

Zweitens muß *rechts* vom Wendepunkt die experimentelle  $p_2$ -Kurve *flacher* werden als die nach (1) ausgeglichene *Margules*-Kurve. Dieses zur  $x_1$ -Achse konkav gekrümmte Stück der  $\ln f_2$ -Kurven zeichnet sich schon in Abb. 5 deutlich ab, besser noch bei den beiden anderen Systemen (siehe Abb. 6).

Dieser Verlauf würde sogar zulassen, daß die  $\ln f_2$ -Kurven für  $x_2 \rightarrow 0$  eine *horizontale Grenztangente* besitzen.

Stark positive Systeme besitzen die mit  $x_1$  am steilsten ansteigenden  $\ln f_2$ -Kurven. Gerade bei solchen Kurven ist die Feststellung eines deutlichen Abfalles ihrer Steilheit für den Grenzfall  $x_1 \rightarrow 1$ ,  $x_2 \rightarrow 0$  — eventuell bis zur Horizontaltangente — für die heute noch wenig geklärte Frage des Gültigkeitsbereiches des *Henryschen* Gesetzes von allgemeinem Interesse. Daher wurden mit entsprechender besonderer Sorgfalt  $p_2$ -Werte im  $x_1$ -Bereich zwischen 0,9 (bzw. der Mischbarkeitsgrenze) bis teilweise über 0,99 ermittelt.

<sup>11</sup> J. H. Hildebrand und S. E. Wood, J. chem. Physics 1, 817 (1933). — J. Chipman, Discussions Far. Soc. (London) IV, 23 (1948). — J. H. Hildebrand, Chem. Reviews 44, 37 (1949).

Zu b: Grenzverlauf von  $f_2$  als  $\varphi(x_1)$ .

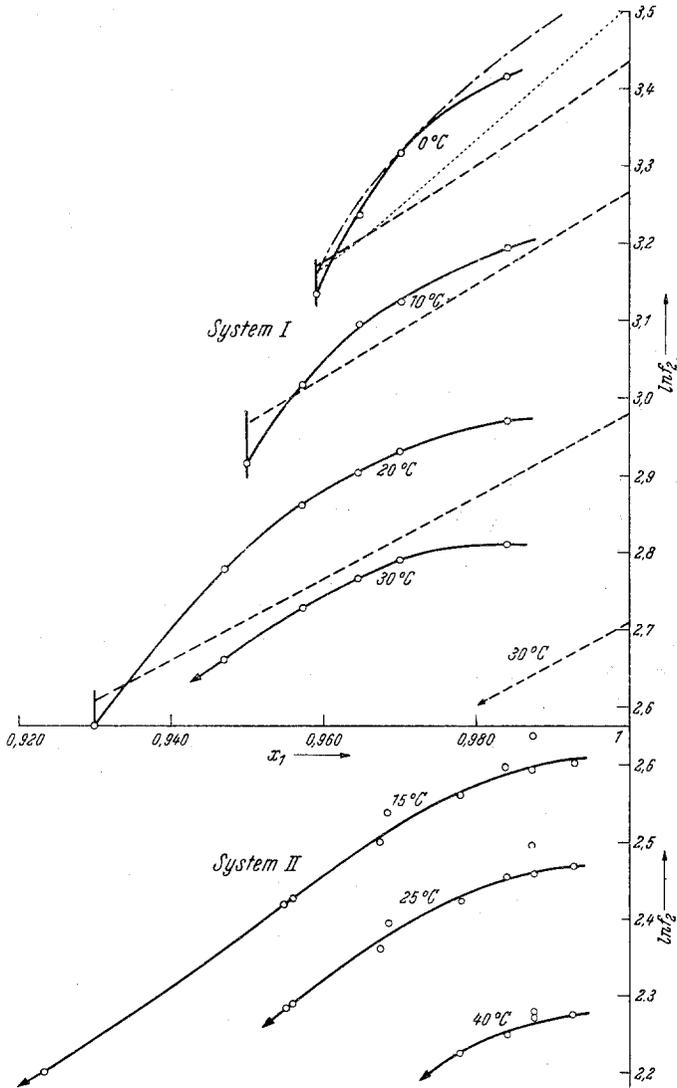


Abb. 6. in  $f_2$ -Kurven der Systeme I und II im anilinreichen Gebiet.

- (—) experimentell,
- (---) berechnet mit zweikonstanter Margules-Formel,
- (- - -) berechnet mit dreikonstanter Margules-Formel,
- (- · - ·) berechnet mit J. J. van Laar'scher Formel.)

Abb. 6 bringt in stark vergrößertem Maßstab  $\ln f_2$  nach unseren Messungen an den Systemen I (heterogen) und II (bei 15 und 25°

heterogen, bei 40° homogen). Die größeren Schwankungen im System II bei 15 und 25° dürften mit dem geringeren absoluten Betrag der zu messenden Dampfdrucke zusammenhängen. Alle Kurvenstücke zeigen eine deutliche Abflachung; außerdem ist jedes mit einer horizontalen Grenztangente für  $x_1 \rightarrow 1$  verträglich, in den meisten Fällen erscheint sie als die natürliche Fortsetzung der Meßwerte. Nach Gl. (2) und (3) würde dies im Rahmen der zweikonstantigen Formel bedeuten: a) daß  $\beta_2 + \beta_3 = 0$ ; b) daß  $\beta_3 < 0$ . Tabelle 4 zeigt, daß a) bei keinem unserer Systeme gilt.

Um die Konsequenzen sowohl der zweikonstantigen *Margules*-Formel als auch einiger anderer rechnerischer Darstellungen quantitativ zu prüfen, wurden für alle Temperaturen die  $\ln f_2$ -Kurven von System I mit den nach Methode B berechneten  $\beta$ -Werten ermittelt und strichliert in Abb. 6 eingetragen. Man erkennt den oben gekennzeichneten Verlauf; die berechneten Kurven werden, gegen die  $x_1$ -Achse *konvex* gekrümmt, nach rechts immer steiler, in drastischem Gegensatz zu den experimentellen Werten.

Speziell für 0° wurden am System I noch folgende Prüfungen vorgenommen:

1. Wurden die Konstanten für eine *dreikonstantige Margules*-Formel ermittelt. Hierfür wurden folgende drei Bedingungsgleichungen benützt: die zwei aus der Identität der  $a_i$ -Werte jeder Komponente für jede Gleichgewichtsphase folgenden Beziehungen (analog dem Ansatz von *L. Ebert*) und außerdem der experimentell gefundene  $p_2$ -Wert für  $x_1 = 0,970$ . Es ergaben sich die drei Konstanten:

$$\beta_2 = 11,64; \quad \beta_3 = -23,36; \quad \beta_4 = 22,11.$$

Die so berechnete Kurve ist tatsächlich *konkav* und schmiegt sich — wie leicht verständlich — von der Mischungsgrenze bis etwa  $x_1 = 0,98$  den Meßwerten ziemlich gut an; die Grenzneigung für  $x_1 = 1$  ist aber offenbar noch immer deutlich zu hoch.

2. Wurde eine Berechnung nach *J. J. van Laar*<sup>12</sup> versucht mit den Ansätzen:

$$\ln f_1 = \frac{\beta x_2^2}{(1 + r x_2)^2}; \quad \ln f_2 = \frac{\beta x_1^2}{(1 + r)(1 + r x_2)^2}.$$

Diese Rechnung gibt (vgl. die punktierte Kurve in Abb. 6) eine noch stärker konvexe  $p_2$ -Kurve als die zweikonstantige *Margules*-Formel.

Alle bisher vorgeschlagenen rechnerischen Ansätze liefern offenbar, wenn überhaupt, nur bei *ganz speziellen* Beziehungen zwischen ihren Konstanten, eine Grenzneigung Null für den Fall  $x_i \rightarrow 0$ . Im Gegensatz dazu zeigen *alle* unsere  $\ln f_2$ -Kurven eine starke Annäherung an

<sup>12</sup> Z. physik. Chem. 72, 722 (1910).

die Grenzneigung Null, für die bei Neutramolekülen auch anderes Material über den Geltungsbereich des *Henryschen* Gesetzes zu sprechen scheint.

Natürlich genügt das bisherige experimentelle Material in keiner Weise, um eine Aussage über ein *allgemeines* Auftreten der Grenzneigung Null für  $x_i \rightarrow 0$  zu machen. Man scheint gelegentlich schon früher an ein allgemeines Vorkommen der Grenzneigung Null von  $\ln f_i$  im *Henryschen* Fall gedacht zu haben; besonders deutlich spiegelt sich diese Ansicht, ohne experimentelle oder theoretische Begründung, in einem Bild „*typischer Aktivitätskoeffizienten*“ bei *H. A. Beatty* und *G. Calingaert*<sup>13</sup>. Es soll noch hervorgehoben werden, daß der dort wiedergegebene Fall, daß *beide*  $\ln f_i$ -Kurven doppelt gekrümmt sind und *beide* für  $x_i \rightarrow 0$  eine *Horizontaltangente* haben, mit der zweikonstantigen *Margules-Formel grundsätzlich unverträglich* ist. Man verifiziert leicht, daß die Bedingungen  $\alpha_2 + \alpha_3 = \beta_2 + \beta_3 = 0$  zwangsläufig das Nullwerden aller einzelnen Größen  $\alpha_2, \alpha_3, \beta_2, \beta_3$  nach sich ziehen.

Als allerdings teilweise noch zu ergänzendes und nachzuprüfendes Material dafür, daß auch für andere Neutramolekülsysteme

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \partial \ln f_2 / \partial x_2 \equiv 0$$

gilt, kann man die Systeme n-Butanol—Wasser<sup>14</sup>, Schwefelkohlenstoff—Aceton<sup>15</sup>, Schwefelkohlenstoff—Methylal<sup>15</sup>, besonders aber die von *A. Ninni*<sup>16</sup> mit großer Sorgfalt gemessenen Systeme: Methanol—Schwefelkohlenstoff, Methanol—Benzol und Methanol—Dioxan bzw. Äthanol—Tetrachlorkohlenstoff, Äthanol—Benzol und Äthanol—Dioxan anführen. Während bei diesen Systemen auf die Möglichkeit bzw. Wahrscheinlichkeit einer horizontalen Grenztangente für  $x_i \rightarrow 0$  nicht hingewiesen wird, betont *A. Ninni*<sup>17</sup> in seiner Arbeit über Aceton—Schwefelkohlenstoff, daß die  $\ln f_{\text{CS}_2}$ -Kurve „fast horizontal“ in den Grenzwert  $x_{\text{CS}_2} = 0$  einläuft. —

Wir werden uns bemühen, weiteres experimentelles Material zu dieser für den Verlauf, die mathematische Darstellung und die molekular-theoretisch-statistische Deutung von Teildruckkurven grundlegenden Frage beizubringen.

<sup>13</sup> Ind. Engng. Chem. **26**, 904 (1934), Abb. 2 auf S. 905.

<sup>14</sup> *M. Randall* und *H. P. Weber*, J. physic. Chem. **44**, 917 (1940).

<sup>15</sup> *J. v. Zawidzki*, Z. physik. Chem. **35**, 129 (1900).

<sup>16</sup> Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A **50**, Nr. 8 (1940).

<sup>17</sup> Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A **54**, Nr. 2 (1940).